

# Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN)

| Auftraggeber:  | Bundesministerium für Bildung und Forschung<br>Rahmenprogramm<br>Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft<br>(WING) |
|----------------|---|
| Projektträger  | Projektträger Jülich (PtJ)<br>Geschäftsbereich Neue Materialien und Chemie (NMT)  |
| Koordination:  | Jürgen Braun, VEGAS, Universität Stuttgart  |
| Berichtsstand: | Schlussbericht  |
| Oktober 2013   |   |

#### Inhaltsverzeichnis

| Partner  | Thema   | Seite |
|--|---|-------|
| Universität Stuttgart, VEGAS   | Koordination, großskalige Untersuchungen zum<br>Transport, Messtechnikentwicklung und<br>wissenschaftliche Begleitung einer Feldanwendung | 2     |
| Universität Stuttgart, ITE   | Entwicklung und Auslegung von Messsonden für die<br>in-situ Messung der Konzentration an Nanoeisen  | 32    |
| TU Berlin, Institut für Technischen<br>Umweltschutz Fachgebiet<br>Wasserreinhaltung  | Reaktivität und Stabilität von fein verteilten<br>Eisenpartikeln zur LCKW-Quellen- und -<br>Fahnensanierung                               | 49    |
| UVR-FIA  | Herstellung und Charakterisierung von<br>Nano-Fe-Partikeln  | 105   |
| DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-<br>Institut (KWI):   | Herstellung und Charakterisierung von<br>Nano-Fe-Partikeln  | 133   |
| DVGW-Technologiezentrum<br>Wasser (TZW)<br>und<br>RWTH Aachen2<br>Institut für Umweltforschung<br>Abteilung Ökosystemanalyse | Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und<br>abiotischer CKWDechlorierung – Synergien und<br>toxische Effekte                            | 176   |
| Christian-Albrechts-Universität zu<br>Kiel<br>Institut für Geowissenschaften<br>Abteilung Angewandte Geologie                | Charakterisierung des Transportverhaltens und<br>Aufbau eines numerischen Modells   | 234   |
| IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH  | Planung und Durchführung der wissenschaftlichen<br>Feldanwendung  | 399   |
| Fugro Consult GmbH   | Erkundung, Messtechnik, Planung und<br>Durchführung der wissenschaftlichen<br>Feldanwendung   | 416   |



Universität Stuttgart Institut für Wasserund Hydrosystemmodellierung

VEGAS -Leitung Jürgen Braun, PhD 685 - 67018 Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky 685 - 64716

Pfaffenwaldring 61 D - 70550 Stuttgart Telefon +49 (0) 711 685 - 64717 Telefax +49 (0) 711 685 - 67020

# Wissenschaftlicher Bericht Nr. WB 07/2014 (Veg 65)

# Abschlussbericht NAPASAN Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen Teilprojekt 1 (03X0097A)

Koordination, großskalige Untersuchungen zum Transport, Messtechnikentwicklung und wissenschaftliche Begleitung einer Feldanwendung

| Bearbeiter:        | DrIng. Norbert Klaas<br>DiplGeogr. André Matheis<br>DiplIng. Michael Schobeß<br>DiplGeoökol. Kai Germer                     |
|--------------------|---|
| Projektleiter:     | Jürgen Braun, PhD   |
| Auftraggeber:      | Bundesministerium für Bildung und Forschung<br>Rahmenprogramm<br>"Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft (WING) |
| Projektträger      | Projektträger Jülich (PtJ)<br>Geschäftsbereich Neue Materialien und Chemie (NMT)  |
| Förderkennzeichen: | 03X0097A  |
| Berichtsstand:     | Abschlussbericht  |
| April 2014         |   |

Dipl.-Geogr. André Matheis

Dr.-Ing. Norbert Klaas

Jürgen Braun, PhD

# Inhaltsverzeichnis

| 1.     | Kurzdarstellung Projektverbund NAPASAN                                       | 1 |
|--------|--|---|
| 1.1.   | Aurgabenstellung   | 1 |
| 1.2.   | Voraussetzungen  | 1 |
| 1.3.   | Planung und Ablauf des Vorhabens   | 2 |
| 1.4.   | Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Beginn des Vorhabens            | 2 |
| 1.4.1. | Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte                                   | 2 |
| 1.4.2. | Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste                       | 3 |
| 1.5.   | Zusammenarbeit mit anderen Stellen   | 3 |
| 2.     | Eingehende Darstellung der Arbeiten in TP1                                   | 4 |
| 2.1.   | Koordination   | 4 |
| 2.2.   | Untersuchungen zu Reaktivität und Langlebigkeit                              | 5 |
| 2.2.1. | Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit     |   |
|        | Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele                                     | 5 |
| 2.2.2. | wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises12                         | 2 |
| 2.2.3. | Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit                      | 3 |
| 2.2.4. | Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im |   |
|        | Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans                                 | 3 |
| 2.2.5. | Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen             |   |
|        | Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen                | 3 |
| 2.2.6. | Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses                   | 3 |
| 2.3.   | Großskalige Untersuchungen zum Transport13                                   | 3 |
| 2.3.1. | Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit     |   |
|        | Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele13                                   | 3 |
| 2.3.2. | wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises14                         | 1 |
| 2.3.3. | Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit                      | 1 |
| 2.3.4. | Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im |   |
|        | Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans14                               | 1 |
| 2.3.5. | Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen             |   |
|        | Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen                | 1 |
| 2.3.6. | Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses14                 | 1 |
| 2.4.   | Messtechnikentwicklung1  | 5 |
| 2.4.1. | Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit     |   |
|        | Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele18                                   | 5 |
| 2.4.2. | Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit                      | ) |
| 2.4.3. | Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im |   |
|        | Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans                                 | ) |
| 2.4.4. | Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen             |   |
|        | Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen                | ) |
| 2.4.5. | Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses                   | ) |
| 2.5.   | Wissenschaftliche Begleitung einer Feldanwendung                             | ) |

| 2.5.1. | Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, m      | nit |
|--------|---|-----|
|        | Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele                                    | 20  |
| 2.5.2. | Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit                     | 22  |
| 2.5.3. | Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses i | m   |
|        | Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans                                | 22  |
| 2.5.4. | Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene             | en  |
|        | Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen               | 22  |
| 2.5.5. | Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses                  | 22  |
| 3.     | Publikationen   | 23  |
| 4.     | Anhang  | 24  |
| 4.1.   | Mathlab-Code zur Auswertung der Sensorsignale                               | 24  |

# Abbildungsverzeichnis

| Abbildung 2:  | Fließbild der Säulenversuchsanlage6  |
|---------------|--|
| Abbildung 3:  | Schematischer Aufbau einer Säule mit Probenahmeport7                                     |
| Abbildung 4:  | Abbauleistung und spezifische Oberfläche verschiedener Fe(0)-<br>Partikel                |
| Abbildung 5:  | Batchreihe NAPASAN Partikel mit unterschiedlichen Massen an Fe(0)9                       |
| Abbildung 6:  | Säulenexperiment mit NAPASAN-Partikel – Konzentrationsverlauf von PCE, TCE und Chlorid10 |
| Abbildung 7:  | Abbauraten normiert auf Masse an Fe(0) – NAPASAN-Partikel vs.<br>Nanofer25S11            |
| Abbildung 8:  | Langzeitverhalten des NAPASAN-Partikels mit und ohne pH Erhöhung12                       |
| Abbildung 9:  | Entwicklungsstufen der Magnetspulen15  |
| Abbildung 10: | Aufbau Sensorlanzen (links) und Anordnung im Messfeld (rechts)16                         |
| Abbildung 11: | Konzept der Datenverarbeitung17  |
| Abbildung 12: | Arbeitsschritte bei der Installation der Messlanzen im Feld18                            |
| Abbildung 13: | Stromsignale der Eisensensoren am Standort Braunschweig19                                |
| Abbildung 14: | Konzentrationsmessungen von Nano-Eisen am AQUAREHAB<br>Pilotstandort                     |
| Abbildung 15: | Laboranlage in VEGAS für Mobilitäts- und Reaktivitätsuntersuchungen21                    |

# 1. Kurzdarstellung Projektverbund NAPASAN

## 1.1. Aufgabenstellung

Ziel des Vorhabens war es, Herstellungsprozesse von Nano-Partikeln aus nullwertigem Eisen unter Berücksichtigung von abzureinigenden Schadstoffen (Selektivität) und unter Berücksichtigung ökonomischer Gesichtspunkte weiter zu entwickeln. Die Partikel mussten dahingehend modifiziert werden, dass einerseits ein Transport in der gesättigten Bodenzone möglich ist (Coating der Oberfläche, Bildung stabiler Suspensionen) und andererseits die Partikel auch die Schadstoffe in Phase bevorzugt kontaktieren (Affinität). Diese Zielparameter waren in Strömungs-, Transport- und Reaktionsexperimenten auf verschiedenen Skalen nachzuweisen und ggf. zu adaptieren. Dabei waren strenge Anforderungen an die ökonomische Seite zu stellen, da die bislang verfügbaren Partikel für einen verbreiteten Einsatz zu teuer waren. Der auf Seiten der Produktion von Eisen(0)-Partikeln bestehende erhebliche Entwicklungsbedarf war aufzuholen.

Parallel zur (Weiter-) Entwicklung der Partikelsuspensionen musste eine Gefahrenabschätzung der Anwendung dieser Nanopartikel stattfinden sowie ein Nachweis der sicheren Anwendung im Hinblick auf den Sanierungserfolg geführt werden. Zur erfolgversprechenden Planung und Auslegung einer Feldanwendung war eine detaillierte Erkundung sowie numerische Modellierung der Strömungs- und Transportvorgänge am Standort notwendig. Das hierfür notwendige und zu entwickelnde numerische Modell basierte auf genauen Kenntnissen der im Rahmen des Vorhabens experimentell abgeleitenden konstitutiven Beziehungen. Zum Nachweis der Partikelausbreitung im Feld sowie zum Nachweis des Sanierungserfolgs ist die im Rahmen des Forschungsvorhabens entwickelnde Mess- und Monitoringtechnik dringend erforderlich.

Es war somit einerseits das Ziel, die Hersteller von Partikeln (KMU) bei deren Bereitstellung für eine neue, wirtschaftlich und gesellschaftlich hochrelevante Anwendung (Grundwassersanierung) zu unterstützen und andererseits den Sanierungsfirmen und Ingenieurbüros als Anwender (KMU) die notwendigen Werkzeuge für die Implementierung einer Grundwassersanierung zu liefern und somit einen direkten Zugang für Lieferanten und Anwendern zu schaffen.

#### 1.2. Voraussetzungen

Die beteiligten Partner brachten weitreichende und unterschiedliche Kompetenzen ein, die für die anspruchsvolle, interdisziplinäre Fragestellung notwendig waren:

- Partikelherstellung und -verbesserung (UVR-FIA, TUB, DECHEMA/KWI),
- Partikelcharakterisierung (VEGAS, TUB, CAU, DECHEMA/KWI)
- Transport- und Reaktivitätsuntersuchung im Labormaßstab (VEGAS, CAU, TUB)
- Messtechnik (ITE, Hermess, VEGAS)
- Entwicklung und Anwendung numerischer Modelle (CAU)

- Ökotoxische Untersuchungen (TZW, RWTH)
- Erkundung und Überwachung des wissenschaftlich begleiteten Feldstandortes (Fugro)
- Feldanwendung, Injektionstechnik (Fugro, IBL)

Alle Partner brachten Kernkompetenzen in einzelnen oder mehreren Schwerpunkten kooperativ und konstruktiv in die gemeinsame Forschungsarbeit ein. Insbesondere die Schwerpunktübergreifende Zusammenarbeit stellte sicher, dass die Kompetenzen der einzelnen Partner über deren genaues Interessenfeld hinaus erweitert wurden. Dies kam insbesondere den beteiligten KMU zugute.

#### 1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben war in fünf Arbeitspakete aufgeteilt, die eng miteinander vernetzt zusammenarbeiteten.

- AP 1: Herstellung und Charakterisierung von Nano-Fe-Partikeln (UVR-FIA, KWI, TU Berlin, TZW, RWTH)
- AP 2: Untersuchungen zur Einbringung und Ausbreitung von Nanopartikeln im Untergrund (VEGAS, Uni Kiel, TU Berlin, TZW, IBL)
- AP 3: Entwicklung und Bereitstellung von In-Situ-Messtechnik zum Nachweis von Schadstoffen und Nano-Partikeln im Aquifer (VEGAS, TU Berlin, Fugro, Hermess)
- AP 4: Modellerstellung und modellgestützte Konzipierung der Standorterkundung, der Partikelinjektion und des Monitoring-Systems (CAU, Fugro)
- AP 5: Planung und Durchführung Pilotanwendung (VEGAS, IBL, Fugro)

Jährliche Projekttreffen an unterschiedlichen Standorten und regelmäßige Telefonkonferenzen dienten der internen Projektabstimmung. Darüber hinaus fanden während der Feldkampagnen (Voruntersuchung, Injektion, Monitoring) ad-hoc Besprechungen zur Detailabstimmung der einzelnen Arbeiten statt.

#### 1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Beginn des Vorhabens

#### 1.4.1. Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

In Labor- sowie Felduntersuchungen war gezeigt worden, dass nullwertiges Eisen CKW-Fahnen effektiv reduziert und somit sanieren kann. Diese Technologie fand vor allem in so genannten Reaktionswänden oder "Permeable Reactive Barriers" (PRB) Anwendung, zu deren Installation quer zur Strömungsrichtung einer Schadstofffahne z.B. Gräben ausgehoben und diese mit Eisenspänen gefüllt wurden. Die Fahne wird hierbei "eingefangen" und in der Wand abgereinigt. Während diese Systeme kaum Betriebskosten aufweisen, sind sie relativ teuer in der Installation und sind vor allem auch nur zur Sanierung der Schadstofffahne (und nicht der Schadstoffquelle) einsetzbar.

Die Injektion nanoskaliger Eisenpartikel hätte gegenüber "konventionellen" PRB den Vorteil, dass kaum Baumaßnahmen erforderlich, die Zugänglichkeit verbessert und gleichzeitig die

Investitionskosten drastisch verringert wären. Eine Nano-Eisen-Suspension kann auch zur Quellensanierung direkt in den Schadstoffherd injiziert werden und die Reaktion würde auf Grund der hohen spezifischen Oberfläche des Nano-Eisens wesentlich schneller ablaufen. Dadurch wäre das Verfahren zukünftig nicht mehr auf den Fahnenabbau reduziert.

In Vorversuchen bei VEGAS und anderen Forschungseinrichtungen zeigte sich jedoch, dass auch die Nano-Eisen-Technologie verschiedene Herausforderungen an Forscher und Anwender stellt:

- Die Kolloide hatten, z. B. auf Grund von Konglomeratbildung, teilweise eine sehr eingeschränkte Mobilität, was die Reichweite einer Injektion und somit die Effizienz der Technologie verminderte.
- Die Lebensdauer und dadurch die Wirkung der Kolloide war begrenzt (Wochen oder Monate)
- Auf Grund der geringen Eisen-Konzentration in der Suspension hob sich die Erhöhung des Gesamteisengehalts im Boden nur sehr gering vom vorhandenen geogenen Eisen ab. Das heißt, mit herkömmlichen Methoden war die Ausbreitung des Nano-Eisens nur schwer nachweisbar. Es bestand also die Notwendigkeit an messtechnischen Verfahren, mit denen sowohl die Schadstoffquelle beobachtet als auch die Ausbreitung der Nanopartikel während der Injektion und das Vorhandensein der reaktiven Partikel im Verlauf der Zeit verfolgt werden konnte.

Ein weiteres Problem bei dieser Technologie war der Umstand, dass Laborergebnisse nur im bestimmten Umfang direkt auf eine Feldanwendung übertragbar sind (Upskalingproblematik). Somit mussten für die Nanopartikel spezielle Transferfaktoren (Kopplung von Transport und Reaktion) ermittelt und für die Bemessung einer Sanierung in einem numerischen Modell bereitgestellt werden.

# 1.4.2. Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste

Die Fachliteratur lieferte zu Projektbeginn keine systematisch in die Praxis umsetzbare Forschungsergebnisse. Forschung konzentrierte sich auf sektorale Fragestellungen. Aussagen zum Transport wurden basierend auf kurzen, eindimensionalen Säulenexperimente ohne räumliche Auflösung gemacht, zur numerischen Beschreibung von Transport- und Reaktionsvorgängen fehlten die konstitutiven Gleichungen, und Feldanwendungen wurden ohne Detailplanung und ohne einer Möglichkeit des Nachweises von Partikelausbreitung durchgeführt.

# 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb WING fand ein reger Informationsaustausch, z.B. im Rahmen von Seminaren und gemeinsamen Projekttreffen, mit den Vorhaben Nanosit (UFZ Leipzig) und Nanosan (Isodetect GmbH, München) statt.

Europäisch war NAPASAN durch die enge Zusammenarbeit mit dem Forschungsvorhaben AQUAREHAB (EU-FP7) eng vernetzt. Synergien zeigten sich hierbei insbesondere in der

Entwicklung von Mess- und Monitoringtechnologien und beim Austausch numerischer Elemente und Konzepte zur Weiterentwicklung des numerischen Moduls.

In der im Rahmen von NAPASAN bei VEGAS initiierte Jungwissenschaftlergruppe "YoungNano" (<u>http://www.youngnano.eu/</u>) trafen sich Studierende und Doktoranden (innerund außerhalb von WING) zu regelmäßigen Fach- und Diskussionsveranstaltungen.

Während der Schlussphase des Forschungsvorhabens NAPASAN organisierte sich aus oben genannten Kooperationen ein neuer Forschungsverbund der im 7. RP der EU erfolgreich das Forschungsvorhaben NanoRem beantragte, in dessen Rahmen die Ergebnisse weiter entwickelt und auf den europäischen Markt ausgedehnt werden sollen.

# 2. Eingehende Darstellung der Arbeiten in TP1

#### 2.1. Koordination

Um die bewilligten Personalmittel in vollem Umfang auf die Forschung zu konzentrieren, wurde die Koordination des Verbundes durch den wissenschaftlichen Leiter von VEGAS im Rahmen seiner Dienstaufgaben durchgeführt (Grundausstattung der Universität Stuttgart).

Schwerpunkte der Koordination waren:

- Abstimmung eines Kooperationsvertrags mit allen Partnern
- Organisation, Durchführung und Protokollierung von 7 Projekttreffen an unterschiedlichen Standorten.
- Außendarstellung von NAPASAN, z.B. im Rahmen vom "1st European Symposium Remediation Technologies and their Integration in Water Management" (25. + 26. September 2012 in Barcelona); Vorstellung der Ergebnisse bei WING, Abstimmung des Webauftritts mit DANA.
- Einrichtung der Website <u>http://www.napasan.de</u> mit einem Web-Content-Management-System (CMS) und der WYSIWYG-Architektur ("What you see is what you get") nach Anforderungen des BMBF. Die Seite bietet dem Besucher einen Überblick über das Gesamtprojekt NAPASAN. Ein passwortgeschützter interner Bereich ermöglicht den Partnern einen schnellen Informationsaustausch, Zugriff auf Datenblätter, Forschungs-, Projekt- bzw. AP-Ergebnisse. → mit Abschluss des Vorhabens wird die NAPASAN-Webseite in die DANA-Homepage integriert.
- Initiierung und Unterstützung des im Anschluss an das VEGAS-Kolloqium 2010 (Koschitzky und Braun, 2010) durchgeführten Young Scientists' Workshop im Bereich Nano-/Micro-Eisen Kolloide mit 18 internationalen Teilnehmern aus dem ein Young-Nano Netzwerk hervorging. Ziel des Netzwerks ist der Informationsaustausch unter (Jung)wissenschaftlern, die auf diesen Forschungsschwerpunkten arbeiten. (<u>http://www.youngnano.eu</u>)
- Die Arbeiten im Feld werden von den Partnern Fugro und IBL (Injektion) sowie VEGAS (Messtechnik) durchgeführt. Zur Abstimmung der Aufgaben insbesondere der notwendi-

• Mediation bei Meinungsunterschieden zwischen Projektpartnern und Kontaktpflege mit Grundstückseigner.

## 2.2. Untersuchungen zu Reaktivität und Langlebigkeit

2.2.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

## Ziele

Nachweisführung der Reaktivität von Nanoeisen gegenüber CKW mit Schwerpunkt auf dem Langzeitverhalten.

Ziel dieser Untersuchungen ist es, die im Projekt entwickelten Partikel in Bezug auf die Reaktivität und das Langzeitverhalten zu charakterisieren und mit bereits kommerziell verfügbaren Partikeln bzw. Formulierungen zu vergleichen. Die Untersuchungen bilden auch die experimentelle Grundlage für die Auslegung einer Feldanwendung und für den Aufbau eines numerischen Modells.

## Batchexperimente - Vergleich verschiedener nFe(0)-Partikel

Um eine gute Datenbasis für eine Vergleichbarkeit von nFe(0)-Partikeln zu erstellen, wurden verschiedene Partikel unter gleichen Rahmenbedingungen in einer Batchreihe mit Einzelansatz getestet. Dabei wurde für jeden Probennahmezeitpunkt ein eigenes Vial mit gleichen Experimentbedingungen angesetzt. Ziele waren die Vergleichbarkeit von verschiedenen Fe(0)-Partikeln hinsichtlich Abbauleistung, Einfluss der Stöchiometrie von Fe(0) zum Schadstoff und der Bildung von Zwischen- und Nebenprodukte beim Schadstoffabbau.

#### Säulenversuche – Langzeitverhalten von nFe(0) unter feldnahen Bedingungen

Ziel der Durchführung von Langzeit-Säulenversuchen war die Ermittlung der Reaktivität und Langzeitstabilität von Nano-Eisen Partikeln in einem simulierten naturnahen Grundwasserleiter. Hierbei wurden die grundsätzlich anderen Bedingungen in einem natürlichen Grundwasserleiter im Vergleich zu den Bedingungen in geschlossenen Batchversuchen nachgestellt. Es wurden Langzeitversuche mit Schadstoff in Lösung (Bestimmung von Abbauraten) und Langzeitversuche mit Schadstoff in Phase (Simulation einer Quellensanierung) durchgeführt. Zudem wurden Versuche mit pH Erhöhung mittels gelöschten Kalks (Ca(OH)<sub>2</sub>) durchgeführt, um die anaerobe Korrosion zu mindern. Zudem konnten die Daten vom Projektpartner CAU für eine numerische Modellierung genutzt werden.

# Aufbau und Modifizierung einer Säulenanlage für Langzeitexperimente

Für die Untersuchungen zur Langzeitstabilität und -reaktivität von nanoskaligen Eisenpartikeln hinsichtlich Schadstoffabbaus wurde eine Säulenversuchsanlage aufgebaut. Um einen Langzeitbetrieb (> 2 Monate) der Anlage zu gewährleisten wurden notwendige Modifizierungen anhand der Erfahrungen aus Testläufen durchgeführt und ein Wartungsplan erstellt. Der Ausschluss von Tageslicht sowie ein relativ konstantes Temperaturniveau, wie es auch in einem natürlichen Aquifer vorherrscht, konnte durch den Versuchsaufbau im Keller realisiert werden. Die mit Sand und nFe(0) gefüllten Säulen wurden kontinuierlich mit entgastem Wasser (O<sub>2</sub> gelöst  $\leq$  1 mg/L) durchströmt. In einem Mischbehälter konnte damit auch eine PCE-Lösung mit Konzentrationen in einer Schadstoffquelle produziert werden. Nach dem Durchströmen der Säulen gelangte das Wasser über die Probennahme-Hähne und Gasfallen in die Festpotentialbehälter (Constant-Head). Von dort aus strömte das Wasser weiter in Auffangflaschen (vgl. Abbildung 1).

Zu Beginn wurden Experimente mit Schadstoff in Lösung durchgeführt. Die Simulation einer Quellensanierung in einem künstlichen Aquifer erforderte zusätzliche technische Änderungen. Die Anlage wurde so umgestaltet, dass entgastes Wasser ( $O_2$  gelöst  $\leq$  1 mg/L) die Säulen durchströmte, da der Schadstoff als DNAPL zusammen mit den Fe(0)-Partikeln in den Säulen deponiert wurde.



#### Abbildung 1: Fließbild der Säulenversuchsanlage

Eine Spritzenpumpe wurde für eine konstante Durchströmung der Säulen (175 mL/d) verwendet, wobei die Problematik immer wieder auftretender Betriebsausfälle durch Verkanten der Spritzenkolben behoben werden musste. Hier wurden unterschiedliche Varianten im Aufbau der Pumpe getestet und schließlich der Betrieb mit vier von acht möglichen Spritzenkanälen gewählt. Ein ordnungsgemäßer Betrieb der Spritzenpumpe konnte letztendlich für vier Spritzen unter ständiger Schmierung mittels PTFE Spray gewährleistet werden. Die Schaltung der Magnetventile synchron zum Betrieb der Pumpe erfolgte über eine elektronische LOGO-Steuerungseinheit von Siemens. Die Zulaufleitungen (Inflow) zu den Versuchssäulen bestanden aus Edelstahlkapillaren (1/8 " AD x 2,0 mm ID). Später wurden auch die Abflussleitungen (Outflow) samt Armaturen für die dort erfolgten Probenahmen auf Edelstahl umgerüstet. Bei den Testläufen wurden erhebliche Minderbefunde zwischen Zu- und Ablaufkonzentrationen an gelöstem PCE anhand einer Blindwertsäule festgestellt. Diese Säule wurde lediglich mit einer angesetzten, gesättigten PCE-Lösung durchströmt. Hier ergaben sich Konzentrationsminderungen von bis zu 30 %, ohne dass ein reduktiver Abbau des PCE durch nZVI stattfand. Dieser Verlust wurde hauptsächlich darauf zurückgeführt, dass die leichtflüchtigen PCE-Moleküle durch die im Outflow verwendeten PTFE-Schläuche und Verbindungen hindurch diffundieren konnten. Ebenso wurde ein neues System zur Wasser- und Gasbeprobung im Outflow der Versuchssäulen entwickelt, welches gasdicht arbeitet, um die PCE-Verluste zu minimieren (vgl. Abbildung 2).



Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Säule mit Probenahmeport.

Für die Wasserbeprobung wurden 3-Wege-Kugelhähne aus Edelstahl verwendet. Diese hochwertigen Kugelhähne wurden am Probenahme-Ausgang mit Verbindern aus Edelstahl versehen, um daran eine passive Probenahme über ein Luer-Lock-System zu ermöglichen. Für die Gasbeprobung wurde eine Wasserstoffgasfalle, bestehend aus einer EPA-Gewindeflasche (40 mL) und einem eigens dafür angefertigtem Verschlusselement aus Edelstahl, konzipiert. Die eigentliche Gasbeprobung fand mittels gasdichten Glasspritzen (1,0 mL Vol.) statt. Die Spritzen wurden an 3-Wege-Kugelhähnen aus gasdichtem PTFE über ein Luer-Lock-System angeschlossen.



Von der Gasfalle aus führte ein PTFE-Schlauch weiter zu einem Überlaufbehälter mit konstantem Wasserspiegel (Constant Head), um die hydrostatischen Druckverhältnisse am Outflow festzulegen. Vom Constant-Head aus wurde letztendlich der Abfluss in Isoflaschen (1 L Vol.) aufgefangen. Der Inhalt der Auffangflaschen wurde in regelmäßigen Abständen beprobt, um den pH-Wert zu messen.

Es traten immer wieder Probleme durch aerobe Korrosion in den Säulen auf, zu erkennen an der braunen Färbung der Eisenhydroxide am Anfang der Säule. Der Grund hierfür lag in der Zufuhr von unzureichend entgastem Wasser aus der dafür vorgesehenen Entgasungsanlage ( $O_2$  gelöst = 1,2 mg/L). Um diese aerobe Korrosion zu unterbinden, musste das Wasser aus der Entgasungsanlage im Vorratsbehälter über eine Argonbegasung weiterhin aufbereitet werden. So konnten  $O_2$  Gehalte von < 0,3 mg/L erreicht werden.

#### Ergebnisse

#### Batch - Vergleich verschiedener Partikel

Die Batchexperimente ermöglichten einen Vergleich der Abbauleistung verschiedener Fe(0)-Partikel unter Laborbedingungen. Ein lineares Verhältnis zwischen Abbaurate und spezifischer Oberfläche der Partikel konnte nicht beobachtet werden. Effekte wie Agglomeration und die Stabilisierung der Partikeloberfläche, z.B. durch Coating, vermindern die zur Verfügung stehende reaktive Oberfläche. Der Partikel BASF-HQ (nicht stabilisierte Oberfläche) zeigt eine ähnliche Abbauleistung wie die beiden Nanopartikel Toda-RNIP und Nanofer25S. Die höchste Abbauleistung konnte beim NAPASAN Partikel bestimmt werden (vgl. Abbildung 3). Im Vergleich zu den anderen getesteten Partikeln ist dies auf die große spezifische Oberfläche zurückzuführen, welche beim NAPASAN Partikel nicht stabilisiert ist. Bei den Fe(0)-Suspensionen Toda-RNIP und Nanofer25S werden surfactants benutzt und zusätzlich ist die Oberfläche der Nanopartikel an oxidiert. Durch diese Stabilisierungsmethoden werden zwar Verbesserungen im Transportverhalten erzielt, allerdings verlieren dadurch die Partikel an reaktiver Oberfläche und somit an Reaktivität.





#### Batch – Einfluss der Stöchiometrie von Fe(0) zu Schadstoff

Um den Einfluss der Stöchiometrie (Fe(0) Masse im Verhältnis zur PCE Masse) zu untersuchen, wurden für jeden Partikel jeweils eine Batchreihe mit 2-, 5-, 10-, 20-fachen Überschuss an Fe(0) durchgeführt. Wie in Abbildung 4 zu sehen ist, führt der höchste Überschuss an Fe(0) nicht zum effektivsten Abbau von PCE. Gründe dafür sind Agglomeration und Sedimentation der Partikel im Batchvial, wodurch die verfügbare reaktive Oberflächenkonzentration ( $\rho_a$  [m<sup>2</sup>/L]) für den Schadstoffabbau vermindert wird.



Abbildung 4: Batchreihe NAPASAN Partikel mit unterschiedlichen Massen an Fe(0).

#### Batch - Zwischen- und Nebenprodukte beim Schadstoffabbau

Der NAPASAN Partikel zeigte bei einem 2-fachen stöchiometrischen Überschuss an Fe(0) eine TCE Produktion von 1,2 Mol-% (0,8 mg/L). Es kann auf eine vollständige Dechlorierung geschlossen werden, da keine anderen Metaboliten entstanden sind. Auch die Batchreihen mit höherem stöchiometrischem Überschuss an Fe(0) bestätigen dieses Ergebnis, wobei noch weniger TCE produziert wurde.

#### Säulenversuche

Zu Beginn wurden Experimente mit Schadstoff in Lösung durchgeführt. Im Gegensatz zu Experimenten mit Schadstoff in Phase, konnten mit diesen Experimenten Abbauraten verschiedener Partikel bestimmt werden. Bei Experimenten mit Schadstoff in Phase konnten zwar die Situationen in einer Schadstoffquelle naturnah simuliert werden, eine Bestimmung von Abbauraten war jedoch nicht möglich, da die Säulen mit Wasser durchströmt wurden und so lediglich im Outflow Messwerte erhoben werden konnten.

#### Säulenversuche mit Schadstoff in Lösung – Abbauleistung unter naturnahen Bedingungen

Um die Abbauleistung der nFe(0)-Partikel unter naturnahen Bedingungen zu bestimmen, wurden Säulenversuche durchgeführt. Eine Säule wurde mit einer PCE-Konzentration von 80 bis 120 mg/L durchströmt (175 mL/d,  $k_f = 1,0*10^{-3}$  m/s,  $v_a = 0,5$  m/d). Davor wurde die

Säule mit Sand befüllt und eine nFe(0)-Suspension mit Fe(0)<sub>tot</sub>-Masse von 7,3 g injiziert (Simulation einer reaktiven Zone), was einem 7-fachen stöchiometrischen Überschuss an Fe(0) entspricht. Die verwendete Glassäule hatte eine Länge von 200 cm und einen Innendurchmesser von 3,6 cm. Als poröses Medium wurde Quarzsand mit einer Korngröße von 0,3 - 0,8 mm benutzt. Nach der Befüllung mit Sand betrug die Porosität 0,36, das Porenvolumen (PV) lag bei ca. 700 mL.



Abbildung 5: Säulenexperiment mit NAPASAN-Partikel – Konzentrationsverlauf von PCE, TCE und Chlorid.

In den ersten 12 Tagen (3 Porenvolumen) zeigte der NAPASAN-Partikel die höchste Reaktivität, dabei wurden ca. 90 % (Inflow 95 mg/L, Outflow 9 mg/L) des gelösten Schadstoffs abgebaut. Nach Tag 12 verringerte sich die Abbauleistung auf ca. 50 % und blieb für die restliche Versuchslaufzeit konstant (vgl. Abbildung 5). Das Abbauprodukt Chlorid bestätigt dieses Ergebnis. Betrachtet man die Stöchiometrie kann von einem vollständigen Abbau gesprochen werden. Metabolite wurden keine gefunden, lediglich eine geringe Menge von 2,8 mg TCE wurde produziert. Die beobachtete Abbaurate erster Ordnung ( $k_{obs}$ ) für PCE betrug nach dem ersten Porenvolumen 1,1x10<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, nach 10 Porenvolumen lag die durchschnittliche Abbaurate noch bei 4,3x10<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>.

Die NAPASAN-Partikel zeigten über 40 Tage eine stabile Reaktion. Vermutlich bildete sich nach 12 Tagen eine Oxidschicht um die Partikel, wodurch die Reaktivität etwas verringert wurde.

#### Vergleich NAPASAN-Partikel mit kommerziell verfügbaren Produkten

Mit der vorhandenen Säulenanlage, welche gleich bleibende Rahmenbedingungen gewährleistet, konnten die NAPASAN-Partikel mit anderen, bereits verfügbaren, Produkten verglichen werden. Als Vergleichspartikel bei Säulenversuchen wurde u.a. Nanofer25S von der Firma Nanolron aus Tschechien verwendet. Es wurden 14 g nFe(0) in die Säule injiziert, alle anderen Säulenparameter waren gleich der Säulenversuche mit den NAPASAN-Partikeln. Beide Partikel wiesen zu Beginn der Versuche den höchsten Abbau auf. Nach zwei bis drei Porenvolumen verringerte sich die Abbauleistung. Vergleicht man die Abbauraten ( $k_m$ ) normiert auf die eingesetzte Masse an Fe(0) miteinander, so ist in Abbildung 6 zu erkennen, dass die NAPASAN-Partikel über die gesamte Versuchslaufzeit um eine Magnitude höhere Abbauraten zeigen als die Nanofer25S-Partikel. Im Durchschnitt betrugen die Abbauraten  $k_m$  bei den NAPASAN-Partikeln 4,1x10<sup>-3</sup> L/g\*h und 4,0x10<sup>-4</sup> L/g\*h bei den Nanofer25S.



Abbildung 6: Abbauraten normiert auf Masse an Fe(0) – NAPASAN-Partikel vs. Nanofer25S.

Eine Erklärung für die bessere Abbauleistung des NAPASAN-Partikels könnte die nicht stabilisierte und hoch reaktive Oberfläche sein. Die Nanofer25S-Partikel sind an der Oberfläche teilweise anoxidiert, wodurch reaktive Oberfläche verloren geht, die Partikel aber stabiler gegen Konkurrenzreaktionen wie anaerobe Korrosion sind.

#### Langzeitsäulenversuche mit Schadstoff in Phase

Bei diesen Langzeitversuchen (bis zu 150 Tage) wurde anhand von Säulen ein Ausschnitt einer Schadstoffquelle mit injizierter reaktiver Zone simuliert. Das PCE (2 g) wurde als DNAPL direkt ins poröse Medium der Säule platziert. Vorher wurde die Säule mit einer Sand-Fe(0)-Mischung befüllt, die Fe(0)<sub>tot</sub>-Masse betrug 13,4 g, was einem 5-fachen stöchiometrischen Überschuss entspricht. Nach der Befüllung wurde die Säule (PV ~700 mL, Porosität 0,37) mit Wasser durchströmt (190 mL/d, v<sub>a</sub>=0,5 m/d). Um die anaerobe Korrosion zu vermindern und somit mehr Fe(0) für den Schadstoffabbau verfügbar zu haben, wurden Säulenversuche mit pH Erhöhung durchgeführt. Wichtig dabei war es, eine anhaltende pH Erhöhung über die komplette Versuchslaufzeit zu erreichen, d.h. über mehrere Porenvolumen. Natronlauge verliert bereits nach ein bis zwei Porenvolumen den pH erhöhenden Effekt. Besser geeignet ist gelöschter Kalk (Ca(OH)<sub>2</sub>). Dieser könnte im Feld als pH erhöhendes Depot entweder zusammen mit dem Eisen oder separat vor die Fe(0)-Zone in die Schadstoffquelle eingebracht werden. Letzteres ist zu bevorzugen, da Ca(OH)<sub>2</sub> als Feststoff direkt in der nFe(0)-Suspension zur schnelleren Agglomeration der Partikel führt. Abbildung 7 zeigt die Abbauleistung einer Säule mit und einer Säule ohne pH Erhöhung. Bei dem Säulenversuch mit pH Erhöhung wurde eine Säule mit einem Sand-Kalk Gemisch (100 g Ca(OH)<sub>2</sub>/kg Sand) vor die Säule mit PCE in Phase und nFe(0)-Partikel geschaltet. Der Outflow der Kalksäule war der Inflow der Fe(0)-Säule.



Abbildung 7: Langzeitverhalten des NAPASAN-Partikels mit und ohne pH Erhöhung.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die NAPASAN-Partikel in einer simulierten Schadstoffquelle zu einem Abbau dieser führen und über 140 Tage reaktiv sind. Bei dem Säulenversuch ohne pH Erhöhung wurden ~320 mg Chlorid gebildet, welche auf einen PCE Abbau von ~1500 mg zurückzuführen ist. Das entspricht einer vollständigen Schadstoffreduktion von 75 % der ursprünglich eingesetzten PCE-Masse.

In Abbildung 7 ist zu sehen, dass bei der Säule ohne Kalk deutlich mehr PCE ausgetragen wurde als bei der Säule mit Kalk. Da bei der Kalksäule auch die entstandene Chlorid Masse dementsprechend höher ist, kann von einer besseren PCE Abbauleistung ausgegangen werden. Scheinbar wird aber durch die pH Erhöhung das Abbauverhalten der nFe(0)-Partikel verändert. Ohne Kalk wird weniger TCE produziert als mit Kalk. Andere Metabolite wurden allerdings keine gefunden. Die eingesetzte Kalkmenge reichte aus, den pH Wert für mehr als 100 Tage signifikant zu erhöhen (vgl. Abbildung 7). Eine pH Erhöhung reduziert zwar die Reaktivität der Nanopartikel, es wird aber weniger Fe(0) für die anaerobe Korrosion verbraucht. So steht mehr Fe(0) für die Dechlorierung zur Verfügung und die nFe(0)-Partikel können den Schadstoff effektiver abbauen.

#### 2.2.2. wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Personal: André Matheis, Elena Schön, Michael Menden, sowie wiss. Hilfskräfte

Verbrauchsmaterial: Spritzen, Kanülen, Filter, Vials, Schläuche, Kapillare, Kugelhähne, Fittings...

Investitionen: Messrechner, Dispergiergerät, Spritzenpumpen, Druckaufnehmer, Kamera

# 2.2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen, da wichtige Grundlagen für die untersuchte Sanierungsmethode geschaffen wurden. Insbesondere wurden hier erstmals grundlegende Untersuchungen zum Verhältnis der Korrosion als (unerwünschte) Konkurrenzreaktion und der angestrebten Reaktion der Eisenpartikel mit den Schadstoffen durchgeführt. Damit konnten nicht nur die wesentlichen Einflussfaktoren identifiziert, sondern auch Maßnahmen zum aktiven Eingriff in die Reaktion gefunden werden. Auf diese Weise kann die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlich verbessert werden.

2.2.4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die hier gewonnenen Erkenntnisse werden direkt im Folgevorhaben NANOREM weiterverwertet, das als europäisches Forschungsprojekt die Etablierung der Methodik in der Praxis zum Hauptziel hat. Die in NAPASAN beteiligten Firmen haben direkten Zugriff auf die Untersuchungen und werden die Erkenntnisse zur Steigerung der Ökonomie des Verfahrens nutzen.

2.2.5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen keine

2.2.6. Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses.

siehe (Gesamt-)Literaturliste im Anhang

# 2.3. Großskalige Untersuchungen zum Transport

2.3.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Ziel der 2D-Küvetten Versuche war die Ermöglichung einer kontrollierten Reaktion von Eisen mit einem Test-Schadstoff (PCE) innerhalb eines simulierten Grundwasserstroms. Um den Kontakt von Eisen und Schadstoff herstellen zu können, mussten die Fließeigenschaften und das Transportverhalten von Eisensuspension in dem vorhandenen Versuchsaufbau und dem verwendeten Kornmaterial bekannt sein. Die Versuche waren zweistufig durchzuführen, zuerst ohne Schadstoffphase und danach mit Schadstoffphase (Änderung der relativen Durchlässigkeit).

Die Experimente stellten sich viel aufwendiger heraus als ursprünglich geplant. So musste die Versuchsrinne auf Grund von unerwarteten Zwischenergebnissen mehrfach rück-, ausund umgebaut werden. Zusätzlich kam es wegen unerwarteten Drücken zum Bruch der Glasscheibe. Insgesamt waren durch diese Probleme mehrmonatige Verzögerungen des Versuchsablaufs zu konstatieren.

Mit entsprechender personeller Aufstockung und Zuarbeit der institutseigenen Werkstatt gelang es schließlich, die Versuche reproduzierbar aufzubauen und mehrere Transportversuche durchzuführen. Im Rahmen dieser Versuche konnten auch verschiedene kommerziell erhältliche Partikel den im Rahmen von NAPASAN produzierten gegenüber gestellt werden. Die Ergebnisse sind im Einzelnen auch in verschiedenen BSc- und Diplomarbeiten dokumentiert (s. Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Parallel zu den Küvettenversuchen wurde ein "Cascading Column System" entwickelt, gebaut und getestet. Bei Injektion von Nanopartikeln im Feld bildet sich ein radiales Strömungsfeld, d.h. die Geschwindigkeiten nehmen hyperbolisch mit der Entfernung vom Injektionspunkt ab. Dies hat direkte Implikationen auf den Partikeltransport. Dem Cascading Column System liegt eine angemessene Diskretisierung eines radial-symmetrisches Strömungsfeld dahingehend zugrunde, dass jedes Inkrement mit einem entsprechenden Säulenversuch abgebildet werden kann. Dieser neue Versuchsaufbau erbringt eine enorme Zeitersparnis und trägt somit zur wirtschaftlichen Überprüfung der Transporteigenschaften von Nanopartikeln bei. Die Cascading Column Ergebnisse wurden peer reviewed publiziert (Comba and Braun, 2012a, b).

2.3.2. wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Personal: Michael Schobeß, Kai Germer, Michael Menden sowie studentische Hilfskäfte

Sachmittel: Kleinteile, Schläuche, Glasplatten, Fittings, ...

Investmittel: Dispergierer, Kamera, Suspensionsvorlagebehälter, Druckaufnehmer

2.3.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten waren notwendig und angemessen.

2.3.4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Mit dem nunmehr zur Verfügung stehenden Versuchsaufbau der Küvette und dem inzwischen weiter verbesserten Cascading Columns System (Erhöhung der Lebensdauer und der Anwenderfreundlichkeit) steht jetzt bei VEGAS ein zweistufiger Testaufbau zur Verfügung mit dem mit überschaubarem Aufwand ein direkter Vergleich verschiedenster Partikel möglich ist. Dieser Versuchsstand ist Teil eines von VEGAS angestrebten "Nanopartikel TÜVs".

2.3.5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen keine

2.3.6. Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses.

Siehe Literaturliste im Anhang

#### 2.4. Messtechnikentwicklung

2.4.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

#### Ziele

Primäres Ziel der Entwicklung einer feldtauglichen Messtechnik für Nanoeisen war es, die Injektion der Partikel, bzw. ihre Ausbreitung während der Injektion direkt verfolgen zu können. Dieser völlig neuartige Ansatz (zuvor musste die Reichweite der Partikel über Bohrungen im Nachgang der Injektion überprüft werden) basiert auf der Installation von magnetischen Sensoren im Untergrund im Vorfeld der Eisenanwendung. Die Entwicklung dieser Messtechnik geschah in enger Kooperation mit dem ITE, der Universität Stuttgart, sowie der Firma Hermes Messtechnik, Stuttgart.

Ein weiteres Ziel war es die Reaktion der Partikel mit der Zeit zu verfolgen. Der Rückgang der Signale auf einen Wert vor der Injektion würde dabei den Moment für eine eventuelle Nachinjektion anzeigen.

Schließlich sollten die Installationen im Untergrund zusätzliche Messeinrichtungen wie Temperaturmessung oder Probennahmesysteme umfassen. Auf diese Weise würden die kostspieligen Bohrungen zur Installation im Untergrund besser genutzt.

#### Entwicklung einer feldtauglichen Messtechnik

#### Magnetischen Eisensensoren

Basierend auf numerischen Modellrechnungen des ITE wurden Magnetspulen produziert und in speziell gefertigte Kunststoffgehäuse eingegossen, um sie vor Zutritt von Wasser zu schützen. Die im Rahmen eines vom Land Baden-Württemberg finanzierten Forschungsvorhabens begonnene Entwicklung von geeigneten Spulenkombinationen konnte während der Laufzeit von NAPASAN abgeschlossen werden. Abbildung 8 zeigt die verschiedenen Entwicklungsstufen der Spulenentwicklung.



Endgültiges Design 2012

#### Abbildung 8: Entwicklungsstufen der Magnetspulen

Beginnend mit einer Spulenkonfiguration (zylinderförmige Rundspulen), die auf eine Durchströmung mit den Partikeln angewiesen waren, wurde schließlich eine Rechteckspulen-Anordnung (Racetrack-Spulen) gewählt, die Eisenpartikel außerhalb der Spulen erfassen kann. Hierzu musste neben der Geometrie auch eine Auswertungsmethode gefunden werden, mit der die Signale einer Konzentration zugeordnet werden können. Diese Auswertung basiert auf den Ergebnissen der Modellrechnungen und geht von einer homogenen Verteilung der Eisenpartikel um die Spule aus. Es wird dabei die Veränderung der Signale im Vergleich zu den Messungen aus einer Vorphase vor der Injektion der Partikel ausgewertet. Eine entsprechende Auswertelogik wurde zunächst in Mathlab codiert (siehe Anhang), später in eine Auswertesoftware mit graphischer Oberfläche integriert.

#### Auswerteelektronik

Zur Steigerung der Empfindlichkeit wurde die ursprüngliche Elektronik der Zylinderspulen dahingehend überarbeitet, dass eine Referenzspule eingeführt wurde und die Elektronik eine Differenz zwischen den Signalen auswertet. Auf diese Weise wurde eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit erreicht. Leider war diese Änderung auch mit einer Verschlechterung der Robustheit verbunden. Dies äußerte sich darin, dass die Messsysteme beim Feldeinsatz in Braunschweig bezüglich der erzeugten Spannungen in die Sättigung gerieten. Erst nach einer nochmaligen Überarbeitung der Verstärkung konnte ein stabiles Messsystem realisiert werden. Dieses konnte leider in der Pilotanwendung von Braunschweig nicht mehr zum Einsatz kommen, wurde aber in einem Pilotversuch im Rahmen des EU-Vorhabens AQUAREHAB verwendet und steht für zukünftige Einsätze damit zur Verfügung.

#### Entwicklung einer Gesamtstrategie

Eine Messstrategie wurde schließlich so konzipiert, dass verschiedene Messlanzen in einem Messfeld verteilt im Untergrund eingebaut werden, die jeweils mehrere Eisensensoren in verschiedenen Tiefen besitzen. Dadurch kann ein dreidimensionales Messfeld realisiert werden, das zusätzlich die Messung der Temperatur im Untergrund erlaubt sowie die Möglichkeit zur räumlich hochaufgelösten Probennahme eröffnet. Während die Temperatursensoren an die Elektronik angeschlossen werden können, werden die Probennahmesysteme mit einer batteriebetriebenen Drucksteuerung betrieben (siehe Abbildung 9 und Abbildung 10).



Abbildung 9: Aufbau Sensorlanzen (links) und Anordnung im Messfeld (rechts)



Abbildung 10: Konzept der Datenverarbeitung

Für die Probenahme werden spezielle Low-Flow-Systeme eingesetzt, die aus einer speziellen Ventilkombination bestehen und die wie auch die anderen Sensoren als verlorene Systeme im Untergrund eingebaut werden und dort verbleiben.

Die für jede Feldanwendung bezüglich Zahl und Anordnung der Sensoren und Probennahmeports maßgeschneiderten Messlanzen werden zunächst im Labor vorkonfektioniert (I) (die Ziffern beziehen sich auf die Darstellungen in Abbildung 11, siehe unten). Dabei werden sämtliche Sensoren und die Probennahmesysteme zunächst entlang von Einzoll-Rohren angeordnet. Die Leitungen und Kabel werden an diesen Rohren fixiert, wobei alle drei Meter ein Verbindungsstück eingesetzt wird, das leicht aus der Anordnung entfernt und später im Feld wieder eingesetzt werden kann. Auf diese Art ist ein Transport der Lanzen in einem Standardtransporter möglich (II). Die zerlegten Lanzen werden dann auf dem Standort endmontiert (III), mit einem direct-push-System in den Untergrund eingebaut (IV), das zugehörige Hüllrohr wird gezogen und über die Kabel und Leitungen gefädelt (V), die Elektronik wird angeschlossen (VI) und in einer Schutzkiste untergebracht (VII).



Abbildung 11: Arbeitsschritte bei der Installation der Messlanzen im Feld

Abbildung 12 zeigt Stromsignale vom Standort Braunschweig. Man erkennt, dass die Änderungen der Stromsignale der verschiedenen Tiefen zeitlich exakt mit der Änderung der Temperatursignale (gelb) zusammenfallen, was die Ankunft der wärmeren Suspension am Sensor anzeigt. Wie schon erwähnt gingen die Spannungssignale in die Sättigung, weshalb den Signalen keine Eisenkonzentrationen zugeordnet werden können. Man erkennt aber auch, dass nicht alle Messlanzen und nicht alle Tiefen Signale zeigen. Allerdings sind bei diesen Sensoren auch keine Temperaturänderungen beobachtet worden und die Signale stehen in sehr guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen aus den Bohrungen und Bodenprobennahmen der Firma FUGRO im Nachgang zur Injektion (siehe Bericht FUGRO).



Abbildung 12: Stromsignale der Eisensensoren am Standort Braunschweig

Auf Grund des Ausfalls der Spannungsmessung wurde die Elektronik komplett überarbeitet, wobei die konventionelle Verstärkung der Signale durch eine Lock-In-Technik ersetzt wurde. Um die Funktion dieser Lösung sicherzustellen, wurden im Rahmen einer Bachelor-Arbeit eines Elektrotechnik-Studenten umfangreiche Simulationen mit der Schaltung durchgeführt. Details dazu sind den Berichten des ITE sowie der Fa. Hermes zu entnehmen.

Die überarbeitete Elektronik wurde dann im Rahmen des EU-Forschungsvorhabens AQUA-REHAB an einem Pilotstandort in Belgien eingesetzt. Dort konnte die Funktion der Messtechnik erfolgreich unter Beweis gestellt werden. Abbildung 13 zeigt den Verlauf der aus den Strom- und Spannungssignalen berechneten Eisenkonzentrationen während der Injektion.



Abbildung 13: Konzentrationsmessungen von Nano-Eisen am AQUAREHAB Pilotstandort

Am Ende konnte also das primäre Ziel während der Laufzeit von NAPASAN, nämlich die Entwicklung von feldtauglichen Messsystemen für Eisen-Nanopartikel im Untergrund, erreicht werden. Auch die Ausstattung der Messlanzen mit zusätzlichen Sensoren (Temperatur) sowie Probennahmetechnik konnte realisiert werden.

In wie weit das nachgeordnete Ziel, die Festlegung des Zeitpunkts für eine Reinjektion mit den Messeinrichtungen, möglich ist, werden geplante zukünftige Einsätze der Technik zeigen.

# 2.4.2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Erreichung des von vorne herein sehr ambitionierten Ziels dieses Arbeitspakets erforderte erwartungsgemäß erhebliche Anstrengungen und war auch mit Rückschlägen verbunden. Dennoch ist es eine wesentlich Grundlage für die Kommerzialisierung der Technik, die Ausbreitung der Partikel im Feld nachweisen zu können. Es ist also erforderlich eine messtechnische Begleitung während der Injektion der Partikel zur Verfügung zu haben, idealerweise gekoppelt mit der Möglichkeit, die Abnahme der Partikelkonzentration mit der Zeit verfolgen zu können.

2.4.3. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die hier entwickelte Messtechnik zusammen mit der Messstrategie wird direkt im EU-Vorhaben NANOREM (FP7/2007-2013, grant agreement No. 309517) weiterentwickelt und an mehreren Feldstandorten eingesetzt. Die beteiligten Firmen haben ein ausgesprochenes Interesse an den Systemen.

2.4.4. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen keine

2.4.5. Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses.

(siehe Literaturliste im Anhang)

# 2.5. Wissenschaftliche Begleitung einer Feldanwendung

2.5.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

# Ziele

Ziele der Begleitung einer Feldanwendung war es die beteiligten Ingenieurbüros bei der Auswahl eines geeigneten Standorts, der Planung des Mess- und Injektionsfeld, der Einrichtung derselben sowie, basierend auf den Laboruntersuchungen, bei der Auswahl der bestimmenden Messparameter zu unterstützen.

#### Standortauswahl

Hauptkriterien bei der Auswahl des Standorts waren die Anwesenheit einer definierten Schadstoffquelle, eine möglichst gute Vorerkundung sowie das Einverständnis des Eigentümers des Geländes und der zuständigen Behörden. Es wurden mehrere Standorte nach diesen Kriterien in Betracht gezogen und schließlich der Standort Breite Straße, Braunschweig, als am besten den Kriterien entsprechend identifiziert.

Dort wurden dann weitere Erkundungsaktionen durchgeführt (siehe Bericht FUGRO) und zwei Teilareale ausgewählt, eines für eine Testinjektion, eines für den eigentlichen Pilotversuch. Die Testinjektion sollte dazu dienen, die Reichweite der Partikel unter den Bedingungen des Standorts abzuschätzen und die Injektionsbedingungen entsprechend anzupassen. Des Weiteren sollte der Einfluss einer veränderten Viskosität der Injektionssuspension auf den Partikeltransport untersucht werden.

Mit den hier gewonnenen Erkenntnissen wurde das Testfeld für den Pilotversuch ausgelegt und die Lage der Mess- und Injektionsstellen festgelegt. VEGAS war hier maßgeblich bei den Mess- und Probennahmeeinrichtungen beteiligt, aber auch bei der Festlegung des Parameterumfangs sowie der Probennahmefrequenz. Dabei haben sich die Erfahrungen aus den Säulenversuchen in VEGAS als sehr wertvoll herausstellt, gerade auch im Hinblick auf die Interpretation der Befunde. VEGAS war bei allen wesentlichen Feldaktivitäten vor Ort präsent und hat auch Anlagenteile, die von den großskaligen Laboruntersuchungen vorhanden waren (siehe Abbildung 14), für die Pilotanwendung zur Verfügung gestellt.



Abbildung 14: Laboranlage in VEGAS für Mobilitäts- und Reaktivitätsuntersuchungen

Beim Einbau und dem Betrieb der Messeinrichtungen war VEGAS ebenfalls aktiv beteiligt, wobei die Wartung der Messelektronik hauptsächlich durch FUGRO, als vor Ort sitzendem Ingenieurbüro übernommen wurde.

#### 2.5.2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Eine wesentliche Grundlage dieses Vorhabens stellte die enge Kooperation zwischen Hochschulen und Ingenieurbüros dar. Die Entwicklung einer neuen Sanierungstechnik und deren Überführung in den Markt erfordert stets eine vertrauensvolle Kooperation zwischen den universitären Entwicklern und den späteren Anwendern. Genau diese Konstellation wurde bei der Zusammenstellung des Projektkonsortiums beabsichtigt, wobei auf frühere Kontakte und Kooperationen zwischen den Beteiligten zurückgegriffen werden konnte.

2.5.3. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Trotz der weitgehend gelungenen Umsetzung der vorhandenen Erkenntnisse in einer Pilotanwendung, bleiben noch eine Reihe von Fragen offen. Insbesondere ökonomische Fragen müssen für eine dem Potential der Technik angemessene Marktpräsenz beantwortet werden, aber auch genehmigungsrechtliche Bedenken auf Grund von ökologischen Risiken müssen ausgeräumt werden. Diese Hürden konnten im Rahmen von NAPASAN nur an einem konkreten Fall überwunden werden, sollen aber im Rahmen des EU-Vorhabens NA-NOREM systematisch ausgeräumt werden, wozu die in NAPASAN geleisteten Arbeiten wertvolle Impulse liefern werden. Dadurch, dass VEGAS in beiden Verbünden maßgeblich beteiligt ist, bzw. war, ist ein reibungsloser Informationsfluss gewährleistet.

2.5.4. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen keine

2.5.5. Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses.

(siehe Anhang)

# 3. Publikationen

- Klaas N., H. Li, C. De Boer, H. Hermes (2013): Assessment of the distribution of micro-scale iron in Field Studies via an in-situ susceptibility sensor. Proceedings of the 2nd European Symposium, 20-21 November 2013, Leuven, Belgium.
- Luna M., Gastone F., Tosco T., Sethi R., Velimirovic M., Bastiaens L., Gemoets J., Muyshondt R., Sapion H. and Klaas N. (2013): Low pressure injection of guar gum stabilized microscale zerovalent iron particles: a pilot study. Proceedings of the 2nd European Symposium, 20-21 November 2013, Leuven, Belgium.
- Velimirovic M., Bastiaens L., Muyshondt R., Gemoets J., Sterckx H., Klaas N., Gastone F., Sethi R., Sapion H., Larsson P.-O. (2013): Injection of Guar Gum Stabilized Micro-sized Zero-valent iron via direct push – field study. Proceedings of the 2nd European Symposium, 20-21 November 2013, Leuven, Belgium.
- Velimirovic M., de Boer C., Tosco T., Klaas N., Larsson P.O., Carniato L., Schoups G., Luna M., Gastone F., Sethi R., Blaha L., Sapion, H., Simons Q., Uyttebroek M., Bastiaens L., Bosch J., Meckenstock R.U., Eisenmann H. and Braun J. (2013): Development of Groundwater Rehabilitation Technologies with Injectable Fe-based Materials – AQUAREHAB WP5. Proceedings of the 2nd European Symposium, 20-21 November 2013, Leuven, Belgium.
- Martí V., Calderer M., Velimirovic M., Haest P.J., Decorte L., Broekx S., Seuntjens P., Springael D., Vandermeeren P., Johnson A.R., Aamand J., Engesgaard P., Carniato L., Schoups G., Slobodnik J., Sapion H., Luna M., Gastone F., Tosco T., Sethi R., Klaas N., Braun J., Boucard P., Blaha L., Larsson P.-O. and Bastiaens L. (2013): Extrapolation and transference of Remediation Technologies and generic approaches to new selected test locations -AQUAREHAB WP8. Proceedings of the 2nd European Symposium, 20-21 November 2013, Leuven, Belgium.
- Masner P., Vašíčková J., Larsson P.-O., Bastiaens L., Braun J. and Bláha L. (2013): Ecotoxicity assessment of small-sized reactive iron particles. Proceedings of the 2nd European Symposium, 20-21 November 2013, Leuven, Belgium.
- Comba, S., Braun, J. (2012): An empirical model, developed from numerous 1D column experiments, to predict the distribution of iron micro-particles in a radial flow domain. Journal of Contaminant Hydrology (in press).
- Comba, S., Braun, J. (2012): A new physical model based on cascading column experiments to reproduce the radial flow and transport of micro-iron particles. Journal of Contami-nant Hydrology (in press).
- De Boer, C. (2012): Transport of Nano Sized Zero Valent Iron Colloids During Injection into the Subsurface, Promotionsschrift, Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, Universität Stuttgart, 2012. ISBN: 3-933761-23-9
- Köber, R., H. Hollert, G. Hornbruch, M. Jekel, A. Kamptner, N. Klaas, H. Maes, K.-M. Mangold, E. Martac, A. Matheis, H. Paar, A. Schäffer, H. Schell, A. Schiwy, K. R. Schmidt, T. J. Strutz, S. Thümmler, A. Tiehm, J. Braun (2014): Nanoscale zero-valent iron flakes for groundwater treatment. Environ Earth Sci, April 2014, 1-14.
- Buchau, André, Wolfgang M. Rucker, Cjestmir de Boer, Norbert Klaas (2010): Inductive detection and concentration measurement of nZVI in the subsurface. IET Science, Measurement and Technology, vol. 4, no. 6, pp. 289-297.
- Hua Li, Remus Banucu, Wolfgang M. Rucker, Norbert Klaas (2014): Concentration Measurement for Nanoparticle by Using Numerical Simulation. IET Science, Measurement and Technology, (in preparation).
- Cox Oettinger, Christobal: "Effects if pH-control techniques in transport of zero valent iron nanoparticles", MSc-Thesis, WAREM, Universität Stuttgart, 14.11.2012
- Pešková, Kristýna: "Vergleich des Transportverhaltens flacher und runder, nullwertiger Nano-Eisen-Partikel bei der Injektion in eine Schadstoffquelle", Diplomarbeit Hochschule Zittau/Görlitz, 04.12.2013
- Späth, Beatrice: "Transportverhalten von nullwertigen Nano-Eisen-Partikeln bei der Injektion in eine Schadstoffquelle", BSc-Arbeit, Universität Stuttgart, 30.06.2013

# 4. Anhang

#### 4.1. Mathlab-Code zur Auswertung der Sensorsignale

```
% Differenzmessung der MS
R1 r = 3.24;
R_r = 33;
L_r = 31.1e-3;
C_r = 7.74e-9;
R1 m = 3.26;
R_m = 33.05;
L_m = 31.43e - 3;
C_m = 10.71e-9;
Ck = 0.42e - 9i
%______%
fa = 2000; % 2kHz
Spannung_o = A11(1:5);
Strom_o = B11(1:5);
Spannung_Speicher = 0;
Strom_Speicher = 0;
for i = 1:length(Spannung_o)
   Spannung_Speicher = Spannung_Speicher + Spannung_o(i);
   Strom_Speicher = Strom_Speicher + Strom_o(i);
end
Spannung_oo = Spannung_Speicher/5;
Strom_oo = Strom_Speicher/5;
%______%
Spannung_m1 = A11(6:160); % ? g/kg
Strom_m1 = B11(6:160);
%______%
M_r = 0.0901; %0.130; Koppelinduktivitaet von Referenzspule
M_m = 0.0904; %0.130; Koppelinduktivitaet von Messspule
§_____$
Spannung_Speicher1 = 0;
sus1 = 0;
for i = 1: length(Strom_m1)
   Mo = Spannung_oo/(2*pi*fa);
   Mml(i) = Spannung_ml(i)/(2*pi*fa);
   Io_r1 = Strom_oo/((1-(2*pi*fa)^2*L_r*C_r)^2+(2*pi*fa*R_r*C_r)^2)^0.5;
   Io_ml = Strom_oo/((1-(2*pi*fa)^2*L_m*(C_m+Ck))^2+(2*pi*fa*R_m*(C_m+Ck))^2)^0.5;
   Im_rl(i) = Strom_ml(i)/((1-(2*pi*fa)^2*L_r*C_r)^2+(2*pi*fa*R_r*C_r)^2)^0.5;
   Im_ml(i) = Strom_ml(i)/((1-(2*pi*fa)^2*L_m*(C_m+Ck))^2+(2*pi*fa*R_m*(C_m+Ck))^2)^0.5;
   Xml(i)
                        [(Spannung_m1(i)-Spannung_oo)/(2*pi*fa)+M_m*Io_m1+M_r*(Im_r1(i)-
                =
Io_r1)]/(M_m*Im_m1(i))-1;
   Spannung_Speicher1 = Spannung_Speicher1 + Spannung_m1(i);
end
%______%
          ------
a = 0.813; % Kalibrationsfaktor
K = 3.16; % 4.5 für Zylinder kisten% Geometriesfaktor von numerischer Simulation COMSOL
Xm = a*K*Xm1/0.0035*8.5; %!!! Einheit(g/kg): gram nanoeisen pro kilo Nass boden
[AX,H1,H2] = plotyy((1:155),Xm,(1:155),C11(6:160),'plot');
grid
ylim(AX(1),[0 2])
ylim(AX(2),[18 35])
```

```
% set(AX(1),'YTick',[0;0.25;0.5;0.75;1;1.25;1.5;1.75;2])
% set(AX(1),'YTickLabel',{'0';'0.25';'0.5';'0.75';'1';'1.25';'1.5';'1.75';'2'});
set(AX(1),'xticklabel',[]);
set(AX(2),'xticklabel',[]);
a={'0','0.125','0.25','0.375','0.5','0.625','0.75','0.875','1'};
set(gca,'xticklabel',transpose(a));
set(AX(1),'YTick',[0;0.25;0.5;0.75;1;1.25;1.5;1.75;2])
set(AX(1),'YTickLabel',{'0';'0.25';'0.5';'0.75';'1';'1.25';'1.5';'1.75';'2'});
set(AX(2),'YTick',[18;20;22;24;26;28;30;32])
set(AX(2),'YTickLabel',{'18';'20';'22';'24';'26';'28';'30';'32'});
set(AX(1),'XColor','k','YColor','r');
set(AX(2),'XColor','k','YColor','b');
HH1=get(AX(1),'Ylabel');
set(HH1,'String','Concentration of nZVI (g/kg)','FontSize',12);
set(HH1,'color','r');
HH2=get(AX(2), 'Ylabel');
set(HH2,'String','Temperature (°C)','FontSize',12);
set(HH2,'color','b');
set(H1, 'LineStyle', '*');
set(H1,'color','r');
set(H2,'LineStyle','+');
set(H2,'color','b');
% plot(Xm2,'r','LineWidth',3)
% plot(Xm3, 'r', 'LineWidth',3)
% plot(Xm4, 'r', 'LineWidth',3)
legend([H1,H2],{'Concentration fo nZVI','Temperature'})
xlabel('Injected pore volumes','FontSize',12)
%title('Racetrack coil-Container experiment','FontSize',12)
title('')
% (1.71-(Spannung_Speicher1 - Spannung_oo))/1.71
% (1.71*2-(Spannung_Speicher2 - Spannung_oo))/(1.71*2)
% (1.71*5-(Spannung_Speicher3 - Spannung_oo))/(1.71*5)
% (1.71*10-(Spannung_Speicher4 - Spannung_oo))/(1.71*10)
%K = 2.57;
%(0.00035-Xm1*K)/0.00035
```





# Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN)

Teilprojekt 6 (03X0097A), abgewickelt über Teilprojekt 1 (VEGAS)

# Entwicklung und Auslegung von Messsonden für die in-situ Messung der Konzentration an Nanoeisen

Universität Stuttgart Institut für Theorie der Elektrotechnik Pfaffenwaldring 47 70569 Stuttgart ite@ite.uni-stuttgart.de Telefon: +49 711 685 67252 Fax: +49 711 685 67222

| Bearbeiter:        | M. Sc. Hua Li  |
|--------------------|--|
| Projektleiter:     | Prof. Dr. techn. Wolfgang M. Rucker<br>DrIng. André Buchau   |
| Auftraggeber:      | Bundesministerium für Bildung und Forschung<br>Rahmenprogramm<br>"Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft (WING)" |
| Projektträger:     | Projektträger Jülich (PtJ)<br>Geschäftsbereich Neue Materialien und Chemie (NMT)   |
| Förderkennzeichen: | 03X0097A   |
| Berichtsstand:     | Endbericht 2013 (Berichtszeitraum 01.05.2010 bis 31.10.2013)   |
| Dezember 2013      |  |

M. Sc. Hua Li

Prof. Dr. techn. Wolfgang M. Rucker

Dr.-Ing. André Buchau





# 1. Zielsetzung

In diesem Teilprojekt sollte eine Messsonde für die Ermittlung der Konzentration von Nanoeisen entwickelt werden. Mithilfe numerischer Simulationen war eine miniaturisierte Version einer Messsonde für den Feldeinsatz zu entwickeln, die mittels Bohrungen einfach in den Untergrund eingebracht werden kann. Zudem sollte diese Messsonde einen großen Messbereich und eine gute Empfindlichkeit für das Nanoeisen haben. Entsprechend wurde das Messsystem einschließlich Auswertealgorithmen für die Berechnung der Konzentration von Nanoeisen entwickelt. Der Einfluss parasitärer Kapazitäten der Spulen oder der Einfluss weiterer Fehlerquellen war in den Algorithmen zu berücksichtigen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Monitoring-Messsonde für die zuverlässige Langzeitüberwachung im Feld. Entsprechend ergeben sich die Anforderungen an diese Sonde und an das dazugehörige Messsystem. Die Messergebnisse der Feldversuche in Braunschweig und Belgien sollten durch die entwickelten Algorithmen ausgewertet werden.

Ergänzend sollte untersucht werden, inwieweit das Messsystem für die Detektion von Nichteisenmetallen eingesetzt werden kann. Nanoeisen hat gegenüber Nichteisenmetallen wie Aluminium oder Magnesium die Nachteile der Korrosionsanfälligkeit und der niedrigen Mobilität. Deshalb wurde die entwickelte Messtechnik für die Messung von Nichteisenmetallen durch Materialeigenschaften wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit untersucht.

Alle Arbeiten waren in enger Absprache mit den Projektpartnern VEGAS und Hermes durchgeführt worden.

# 2. Arbeiten im Berichtszeitraum

Im Rahmen der Arbeiten wurden zunächst verschiedene Spulenanordnungen und Spulenformen mithilfe numerischer Simulation untersucht. Dadurch wurde eine dünne rechteckförmige Spule, die die gewünschten Anforderungen gut erfüllt, gefunden. Ein Großteil des von der Erregerspule erzeugten Magnetfeldes befindet sich außerhalb des Bohrlochs, wodurch die Konzentration von Nanoeisen in der Umgebung des Bohrlochs erfasst werden kann. Eine zweite Spule, die Messspule, ist dabei so positioniert, dass insbesondere Änderungen in einer horizontalen Schicht um die Spule herum durch die Messung sichtbar werden.

Ausgehend von den grundlegenden Untersuchungen wurde die gefundene sogenannte Race-Track-Spule weiter optimiert. Hierfür wurden zunächst zusammen mit den Projektpartnern VEGAS und Hermes die Anforderungen an die Messsonde auf Basis der bisherigen Ergebnisse präzisiert. Mithilfe numerischer Simulationen wurde die Messsonde, die vom grundlegenden Aufbau am geeignetsten erschien, entsprechend skaliert und die geometrischen Details sowie der konkrete Aufbau der Messsonde





ausgearbeitet. Das Bild 1 zeigt die optimierte miniaturisierte Messsonde mit 52 mm Breite und 100 mm Länge.



Bild 1: Miniaturisierte Messsonde mit Gehäuse

Der maximal mögliche Messbereich der Messsonde wurde über die numerische Simulation des Magnetfeldes der Erregerspule der Sonde sowie die Änderung des magnetischen Flusses in der Messspule aufgrund des Nanoeisens außerhalb des Bohrloches bestimmt. Das Bild 2 stellt die Variierung des Messbereiches dar.



Gemessene  $\chi_D$  durch Messsonde

Bild 2: Analyse des Messbereiches durch Variation des 10 cm breiten Hohlzylinders mit dem Intervall 1 cm

Der blaue Bereich mit 10 cm Breite wurde zunächst in 10 Ringe mit 1 cm Breite zerlegt. Die Auswirkung der 1 cm breiten Ringe mit Nanoeisen bzw. die induzierte Spannung wurde von innen nach außen durch numerische Simulation ermittelt. Mit der Messplatine von Herrn Hermes konnte die Messsonde einen Messbereich bis 10 cm erreichen. Da die berechnete Suszeptibilität einen durchschnittlichen Wert ( $\chi_d$ ) im ganzen Gebiet darstellte, wurde ein Geometrie-Faktor  $k_{sim}$  mithilfe numerischer Simulationen ermittelt, mit dem die durchschnittliche magnetische Suszeptibilität außerhalb des Bohrloches berechnet werden konnte. Der Geometrie-Faktor war keine Konstante sondern von der Nanoeisenkonzentration abhängig. da der





Feldlinienverlauf bei höheren Konzentrationen eine Krümmung aufwiest. Das Bild 3 beschreibt diesen Faktor.



Bild 3: Die Polynomfunktion  $k(\chi_d)$  des Geometrie-Faktors

Um die Kapazitäten zwischen den Windungen der Spule während des Experimentes konstant zu halten sowie um Positionsänderungen der Messspule in Bezug auf die Erregerspule zu vermeiden, wurde die gesamte Messsonde mit Harz vergossen.

Anhand des beschriebenen Aufbaus wurde das Verfahren zur Kalibrierung der Messsonde weiter verbessert. Wegen der parasitären Kapazität der Spule wurde der Strom  $I_1$  statt der Strom I zur Berechnung der Konzentration von Nanoeisen angewendet. Der Widerstand R und die Induktivität der Spule L können durch das vorhandene Messgerät gemessen werden, aber die Ersatzkapazität C wird durch die Kennlinie der Spule ermittelt. Das Ersatzschaltbild der Messsonde beschreibt das Bild 4.



ErregerspuleMessspuleBild 4: Ersatzschaltbild der Messsonde





Die Impedanz der Erregerspule wird wie folgt beschrieben:

$$Z = \frac{U}{I} = \left| \frac{R + j2\pi fL}{1 - (2\pi f)^2 L^2 C^2 + j2\pi fRC} \right|$$
(1)

Durch Messungen über einen großen Frequenzbereich, ein überarbeitetes Ersatzschaltbild und eines rechnergestützten Optimierungsprozesses war es möglich, selbst kleine Effekte mit sehr hoher Genauigkeit zu bestimmen. Die Spannung U und der Strom I wurden abhängig von der Frequenz f im Bereich 100 Hz bis 3 kHz gemessen und daraus wurde die Impedanz Z berechnet. Basierend auf diesen Messpunkten und (1) konnte das Curve Fitting Tool von MATLAB eine optimierte Kurve zur Anpassung der Messpunkte erzeugen. Dabei wurden die Parameter R, L und C ermittelt, wobei R und L auf einen kleinen Bereich um die gemessenen Werte eingeschränkt wurden, C wurde dagegen für einen großen Bereich freigegeben. Das Bild 5 zeigt den Optimierungsprozess für die Ermittlung der Kapazität durch MATLAB-Curve Fitting Tool.



Bild 5: Ermittlungen der Kapazität durch MATLAB-Curve Fitting Tool

Mit der Ausgangsspannung  $U_1$ , dem berechneten Strom  $I_1$  und der festgelegten Frequenz 2 kHz wurde die Koppelinduktivität  $M_{mi}$  berechnet.

$$M_{mi} = \frac{U_1}{2\pi f I_1} \tag{2}$$

Da die Änderungen im Messsignal aufgrund der Änderung der Konzentration von Nanoeisen sehr gering sind, stellt der Einsatz der miniaturisierten Messsonde sehr hohe Anforderungen an das nachgeschaltete Messgerät, das vom Projektpartner Hermes entwickelt wurde. Die erforderliche Genauigkeit der Messplatine 0,2 mV/V ist leider für einen Feldeinsatz nicht erreichbar. Daher wurde das Messkonzept, insbesondere im Hinblick auf die zu entwickelnde Monitoring-Messsonde, überarbeitet. Anstatt den Wert der induzierten Spannung in Höhe von ca. 5 V und




Änderungen von 1 mV in der Messspule zu messen, wurde nun eine Differenzmessung durchgeführt. Dabei wurden zwei gleiche Messsonden verwendet, die entgegengesetzt in Reihe geschaltet waren. Eine Messsonde misst die Konzentration von Nanoeisen und die andere Messsonde, die als Referenz dient, befindet sich im Bohrloch mehrere Meter darüber in einem Gebiet ohne Nanoeisen. Dadurch kann direkt die Spannungsänderung, die proportional zur Konzentration von Nanoeisen ist, abgegriffen werden. Damit reicht eine wesentlich geringe Genauigkeit des Messgerätes 5 mV/V für die gleiche Gesamtgenauigkeit der Messung aus.

Anhand von der berechneten Kapazität der Messsonde wurde der durch die Spule fließende Strom berechnet. Das komplette Ersatzschaltbild vom Messsystem wird in Bild 6 dargestellt.





#### Messspulen

Bild 6: Ersatzschaltbild des Messsystems

Die linke Seite sind die zwei seriellen geschalteten Erregerspulen, die das magnetische Feld erzeugen. Die Ströme  $I_1$  und  $I_2$  werden mithilfe der ermittelten Parameter berechnet. Dabei wird zusätzlich die Kapazität  $C_k$  und Widerstand  $R_k$  von dem Kabel berücksichtigt. In der rechten Seite sind die zwei entgegengesetzt verbundenen Messspulen, wobei eine als Referenz ein Gebiet ohne Nanoeisen misst und die andere ein Gebiet mit Nanoeisen misst. Zudem wird nur die Spannungsdifferenz  $U_{21}$  durch die Messplatine ermittelt.

Der Auswertealgorithmus bzw. die Formulierungen zur Berechnung der Konzentration von Nanoeisen werden im Folgenden beschrieben. Der durch die Spule fließende Strom kann mithilfe der ermittelten Parameter berechnet werden:



$$I_{1} = \left| \frac{1}{(1 - (2\pi f)^{2} L_{1}C_{1}) + j2\pi f R_{1}C_{1}} \right| I$$
(3a)

$$I_{1}' = \left| \frac{1}{(1 - (2\pi f)^{2} L_{1}C_{1}) + j2\pi f R_{1}C_{1}} \right| I'$$
(3b)

$$I_{2} = \left| \frac{1}{\left(1 - (2\pi f)^{2} L_{2}(C_{2} + C_{k})\right) + j2\pi f R_{2}(C_{2} + C_{k})} \right| I$$
(4a)

$$I_{2}' = \left| \frac{1}{\left(1 - (2\pi f)^{2} L_{2}(C_{2} + C_{k})\right) + j2\pi f R_{2}(C_{2} + C_{k})} \right| I'$$
(4b)

Dabei gelten die Ströme mit dem Strich für den Fall, wenn Nanoeisen um die Messsonde fließt. Die Spannungsdifferenzen der zwei Messsonden für den Fall ohne und mit Nanoeisen sind im Folgenden dargestellt:

$$U_{21} = U_2 - U_1 = j2\pi f \left( M_{mi2} I_2 - M_{mi1} I_1 \right)$$
(5)

$$U_{21}' = U_2' - U_1' = j2\pi f \left( M_{mi2} I_2' - M_{mi1} I_1' \right)$$
(6)

Durch die Gleichungen (2)-(6) kann die magnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  von Nanoeisen berechnet werden, wobei  $\alpha_{exp}$  der Korrekturfaktor und  $k_{sim}$  der Geometrie-Faktor sind:

$$\chi_{m} = \alpha_{\exp} k_{sim} \left( \frac{\frac{|U_{21}' - U_{21}|}{2\pi f} - M_{mi1}(I_{1} - I_{1}')}{M_{mi2}I_{2}'} + \frac{I_{2}}{I_{2}'} - 1 \right)$$
(7)

Im Labor wurden mithilfe von präzisen Labormessgeräten und den genannten Referenzmessungen verschiedene Konzentrationen von Nanoeisen nachgewiesen. Somit wurden die simulierten Ergebnisse mithilfe eines Laborexperimentes verifiziert (Bild 7).







Bild 7: Miniaturisierte Messsonde und das Nanoeisen in dem Hohlzylinderbehälter mit dem Radius 10 cm am Beispiel 10 g Nanoeisen je kg Nassboden

Basierend auf dem Versuchsaufbau wurde Nanoeisen mit den Konzentrationen 1 g/kg, 2 g/kg, 5 g/kg und 10 g/kg in den Hohlzylinderbehälter eingefüllt. Anhand von dem ermittelten Geometrie-Faktor  $k_{sim}$  und dem Auswertealgorithmus wurde die Suszeptibilität von jeder Konzentration berechnet. Durch den Vergleich zwischen den Simulations- und Messungsergebnissen wurde die Funktionsfähigkeit der miniaturisierten Messsonde bewiesen. Außerdem wurde ein Korrekturfaktor  $\alpha_{exp}$  für die Kalibrierung des Auswertealgorithmus ermittelt. Dies ist nötig, weil bei der Messung im Feld im Gegensatz zur Simulation keine idealen Bedingungen herrschen. Durch die Multiplikation des Korrekturfaktors 0,813 mit der von dem Algorithmus ermittelten Suszeptibilität wurde die berechnete Konzentration von Nanoeisen an den realen Wert angepasst. Das Ergebnis wird im Bild 8 dargestellt.



Bild 8 Die Suszeptibilität des Nanoeisens mit den Konzentrationen 1 g/kg, 2 g/kg, 5 g/kg und 10 g/kg

Die Tabelle 1 beschreibt den Vergleich der Suszeptibilität zwischen numerischer Simulation und der Messung. Bei 1 g/kg hat zwar die Messsonde einen großen prozentualen Fehler 25,71%, aber ab 2 g/kg werden die Fehler weniger als 7,2% und bei 10 g/kg ist der Fehler nur 0,28%. Bei 1 g/kg ist es sehr schwierig eine homogene





Verteilung von Nanoeisen zu erzeugen, dadurch wird der große Fehler in der Messung verursacht. Je höher die Konzentration von Nanoeisen ist, desto gleichmäßiger ist die Nanoeisenverteilung.

| Konzentration von<br>Nanoeisen (g/kg) | Suszeptibilität in<br>Simulation | Suszeptibilität<br>durch Messung | Fehler (%) |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------|
| 1                                     | 3,5e-4                           | 2,6e-4                           | 25,71      |
| 2                                     | 7,0e-4                           | 6,5e-4                           | 7,14       |
| 5                                     | 17,5e-4                          | 18,5e-4                          | 5,71       |
| 10                                    | 35,0e-4                          | 34,9e-4                          | 0.28       |

Tabelle 1: Auswertung der Messgenauigkeit des Messsystems

Ausgehend von den Untersuchungen (Spulenform, Messbereich, Geometrie-Faktor für die Simulation, Kapazität durch Curve Fitting in MATLAB, Auswertealgorithmus und Korrekturfaktor) kann man die Aussage treffen, dass die miniaturisierte Messsonde ab der Konzentration von Nanoeisen 2 g/kg einen Messfehler von weniger als 7,2% besitzt.

Diese entwickelte miniaturisierte Messsonde ist prinzipiell auch für einen Einsatz als Monitoring-Messsonde geeignet. Ihr Aufbau ist relativ einfach, was eine kostengünstige Fertigung ermöglicht. Für die Messung wurde dabei die Spannung, die in der Sekundärspule induziert wird, gemessen. Diese ändert sich unter dem Einfluss des Nanoeisens nur gering, sodass eine entsprechend aufwendige Messtechnik notwendig ist, um eine hohe Genauigkeit und Empfindlichkeit zu erreichen. Durch die Anwendung der Differenzmessung war das gesamte Messsystem so zu optimieren, dass die gewünschte Genauigkeit auch mit einem einfacheren und kostengünstigeren Messsystem erreicht werden konnte. Zwar hat die Differenzmessung auch Nachteile, weshalb sie ursprünglich nicht betrachtet wurde, eine Messung des Absolutwertes erwies sich aber in der Praxis, insbesondere im Feldeinsatz mit vielen Messpunkten, als nicht durchführbar. Da die Messsonden mit den nicht vernachlässigbaren Toleranzen gefertigt werden und ein Abgleich zu aufwendig ist, berücksichtigt das Messsystem diese Toleranzen und ist entsprechend ausgelegt.





Der Einfluss der Kabel wurde dadurch verringert, dass für die eigentliche Messsonde sowie die Referenzmesssonde der Differenzmessung gleich lange Kabel verwendet wurden.

Ausgehend von diesen Weiterentwicklungen der Messsonden und des Messsystems wurde ein Container-Versuch im Labor durchgeführt (Bild 9).



Bild 9: Container-Versuch zur Verifikation des Messsystems

In diesem Versuch wurde die Messsonde in einen Brunnen, ähnlich wie im geplanten Feldversuch, eingebaut. Der Behälter, in dem sich der Brunnen befindet, wurde anschließend mit Bodenmaterial gefüllt, das während des Versuchs von einer Suspension mit Nanoeisen durchströmt wurde. Diese war deutlich wärmer als die Raumtemperatur, ihre Ausbreitung sodass im Brunnen mithilfe eines Temperaturfühlers erfasst werden konnte. Die Konzentration von Nanoeisen wurde mit der oben beschriebenen Messsonde gemessen. Beide Messsignale sind in Bild 10 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die Suspension sich schneller ausbreitet als das Nanoeisen. Zudem ist zu erkennen, dass die entwickelte Monitoring-Messsonde zusammen mit dem Messsystem und den Auswertealgorithmen sehr gut die Änderung der Konzentration an Nanoeisen erfasst. Die gemessene Konzentration an Nanoeisen am Ende des Versuchs konnte durch eine chemische Analyse bestätigt werden.







Bild 10: Gemessene Temperaturänderung und Konzentration von Nanoeisen

Nach dem Container-Versuch wurde ein Feldversuch in Braunschweig durchgeführt. Da die Messsonden mit der Toleranz von 5% gewickelt waren, sollte zunächst ein Test in VEGAS durchgeführt werden. Dabei wurden die zusammenpassenden Messsonden ausgesucht, wodurch eine kleine Spannungsdifferenz (Offset) der ausgewählten Messsondenpaare erzielt werden konnte. Nach der Installation der Messsonden in Braunschweig wurden alle Messsonden nochmals durch präzise Laborgeräte geprüft und das Ergebnis hat gezeigt, dass alle Messsonden in Betrieb genommen werden konnten. Wegen der zu hohen Versorgungsspannung der Messplatine lagen die meisten Spannungssignale im Sättigungsbereich, deswegen war die Auswertung der Messergebnisse leider nicht möglich.

Vor dem Feldversuch in Belgien wurden die aufgebauten Monitoring-Messsonden auch im VEGAS getestet. Zudem wurde eine neue Messplatine mit dem Lock-in Verfahren von Herrn Hermes entwickelt. Die Spannungsdifferenz sollte bei allen Spulen konstant sein. Somit sollte die Spannungsänderung aufgrund des Nanoeisens genau ermittelt werden können. Wegen Fertigungstoleranzen und den 15 Meter langen Kabeln wurden in einem Vorversuch zusammenpassende Messsonden ausgesucht, wodurch ein kleinerer Offset der ausgewählten Messsondenpaare erzielt werden kann. Dies ist sinnvoll, da ein kleiner Offset besser zu dem Messbereich der neu entwickelten Messplatine passt. Der Offset liegt in der gleichen Größenordnung wie die durch das Nanoeisen induzierten Spannungsänderung und somit wird die Anforderung an die Messgenauigkeit der neuen Messplatine heruntergesetzt. Mithilfe kommerzieller Labormessgeräten wurde der Offset aller Messsonden vor und nach der Installation überprüft.

Während des Feldversuchs in Belgien wurde das Nanoeisen in den Boden injiziert. Die Temperatur war deutlich wärmer als die Wassertemperatur, sodass ihre





Ausbreitung im Boden mithilfe eines Temperaturfühlers erfasst werden sollte. Die Konzentration von Nanoeisen wurde mit den aufgebauten Messsonden gemessen. Während des Feldversuchs wurden alle Messdaten auf eine Speicherkarte Basierend auf den vorangegangenen Messungen geschrieben. konnte die Konzentration von Nanoeisen durch den Auswertungsalgorithmus ermittelt werden. Beide Messsignale (Temperatur und Konzentration von Nanoeisen) sind in Bild 11 dargestellt. Es ist leider durch die Temperatur nicht erkennbar, dass die Suspension an den Messsonden vorbeigeflossen ist. Da der Temperaturfühler nur die Temperaturänderung durch den direkten Kontakt mit der Suspension messen kann, zeigt er keine Änderung, weil das Nanoeisen in einigem Abstand an ihm vorbeigelaufen ist. Aber es ist deutlich zu erkennen, dass die entwickelte Monitoring-Messsonde zusammen mit dem Messsystem und den Auswertealgorithmen sehr gut die Änderung der Konzentration von Nanoeisen erfasst.



Bild 11: Gemessene Temperaturänderung und Konzentration von Nanoeisen aus einer der Messsonden

Das Bild 12 ist das Messergebnis von einer zweiten Messsonde. Diese Messdaten haben deutlich gezeigt, dass diese Messsonde sehr gut die Suspension mit dem Nanoeisen gemessen hat. Die Konzentration von Nanoeisen steigt von 0 bis 45 g/kg und es stimmt mit der Temperaturänderung überein. Die Sprünge der Temperatur und der Konzentration von Nanoeisen könnten durch einen hohen Druck der Injektion und inhomogene Nanoeisenverteilung verursacht worden sein. Nach der Injektion gab es keine große Änderung der Temperatur um die Messsonde mehr, entsprechend ist die Konzentration von Nanoeisen fast konstant geblieben. Der Unterschied der Temperatur zwischen Bild 11 und Bild 12 entspricht den unterschiedlichen Verteilungen der Konzentration von Nanoeisen, wodurch die gesamte Verteilung von Nanoeisen in jedem Niveau durch die entwickelte Messsonde nachgebildet werden konnte.



Universität Stuttgart Institut für Theorie der Elektrotechnik Professor Dr. techn. Wolfgang M. Rucker





Bild 12: Gemessene Temperaturänderung und Konzentration an Nanoeisen aus einer zweiten Messsonde

Typischerweise hat es sich bei einigen Messergebnissen gezeigt, dass ihre Arbeitspunkte der Messplatine ungewünscht in den Sättigungsbereich gegangen sind. Um zu überprüfen, ob die Monitoring-Messsonde und die neue Messplatine zusammenarbeiten, wurden die beiden in der Schaltungssimulation betrachtet und simuliert. Durch den Vergleich zwischen den Simulations- und Messergebnissen im Feld wurden die Stabilität und die Zuverlässigkeit der Messplatine für die Langzeitmessung bestimmt.

Das neue Messverfahren der Messplatine ist die Lock-in Methode, die durch die Kreuzkorrelation zwischen dem Mess- und dem Referenzsignal für eine feste Phasenverschiebung das Rauschen herausfiltern kann. Der Messbereich der Messplatine wird von 0 bis 50 mV festgelegt und der Offset wird durch ein Potentiometer auf ungefähr 20 mV umgestellt.

Um die kleine Spannungsänderung zu messen, wird das Messsignal durch einen Instrumentenverstärker INA 114 (Precision Instrumentation Amplifier 114) erhöht. Aufgrund der unterschiedlichen Feldbedingungen soll der durch die Auswahl passender Spulenpaare vorkompensierte Offset nach der Installation nochmal eingestellt werden. Dies ist notwendig, da sich der Offset durch die Installation der Messsonden nicht abschätzbar verändert. Die Einstellung des Offsets kann durch den Einsatz eines Potentiometers mit geerdetem Mittelanschluss erreicht werden. Das Bild 13 zeigt die Schaltung des Instrumentenverstärkers mit drei OPs und dem geerdeten Potentiometer.







Bild 13: Instrumentenverstärker INA 114 mit dem geerdeten Potentiometer

Der wesentliche Punkt ist die durch das Nanoeisen verursachte Spannungsänderung durch einen bestimmten Faktor zu verstärken und gleichzeitig den Offset durch das Potentiometer abzugleichen. Aber es gibt den unerwarteten Effekt, dass der Verstärker schnell zum Sättigungsbereich geht und auch abhängig von den Eingangsspannungen (induzierte Spannungen von den Messspulen) ist. Um die Messplatine zu charakterisieren, wurde hierzu der Verstärkungsfaktor mit Berücksichtigung des Sättigungsbereichs von INA 114 systematisch untersucht. Die Voraussetzung war, dass die Ausgangsspannungen der zwei OPs kleiner als 12 V sind.

Ausgehend vom Bild 14 kann man die Aussage treffen, dass der Verstärkungsfaktor durch das Potentiometer, den Offset und die Eingangsspannungen zusammen beeinflusst wird. Der Verstärkungsfaktor ist nicht konstant und stark abhängig von dem Potentiometer und den Eingangsspannungen, wodurch die Toleranz der Messplatine durch den Instrumentenverstärker 4.3% beträgt. Der Einfluss des Offsets für den Verstärkungsfaktor ist relativ klein und kann hier vernachlässigt werden. Des Weiteren wird der Arbeitsbereich der Messplatine durch die oben genannten drei Parameter beschränkt. Je höher die Eingangsspannung ist, desto kleiner ist der einstellbare Arbeitsbereich des Potentiometers. Der Einfluss des Offsets auf den Arbeitsbereich soll hier berücksichtigt werden. Alle anderen Einstellungen können den Messbereich der Messplatine in die Sättigung führen, obwohl in der Vorbereitung das Offset umgestellt worden ist.







Bild 14: Das Verhältnis zwischen dem Verstärkungsfaktor, dem Offset, dem Potentiometer und der Eingangsspannung

Die Messung der Konzentration von unmagnetischen Nanometallen durch die Materialeigenschaften z. B. Leitfähigkeit wurde weiter untersucht. Da die Größe der Nanometallpartikel sehr klein ist, ist eine Ausnutzung des Wirbelstroms in jedem Partikel insbesondere im Feldeinsatz nicht möglich. Zudem ist die Simulation der extrem großen Menge der Nanometallpartikel auch nicht durchführbar.

#### 3. Ergebnisse im Berichtszeitraum

Das wesentliche Ergebnis der durchgeführten Arbeiten ist, dass mithilfe numerischer Simulationen eine feldtaugliche miniaturisierte Messsonde mit dem Messumfang 10 cm entwickelt wurde und somit die Konzentration von Nanoeisen im Aquifer unter zum Feldversuch vergleichbaren Bedingungen ermittelt werden konnte. Durch das Spulenmodell in Form eines Ersatzschaltbildes werden alle für die Messsonde relevanten Einflüsse berücksichtigt. Zudem funktioniert auch die Messmethode zur Bestimmung der Größen in diesem Ersatzschaltbild unter realen Bedingungen mit der notwendigen Genauigkeit. Die Differenzmessung ermöglicht die Vermeidung der hohen Anforderung für die Messplatine und somit kann das gesamte Messsystem die Nanoeisen Konzentration von genau ermitteln. Die Genauigkeit der Auswertealgorithmen wurde durch die Polynomfunktion des Geometrie-Faktors zur Berechnung der tatsächlichen Suszeptibilität erhöht.

Ein weiteres Ergebnis ist, dass die miniaturisierte Messsonde als Monitoring-Messsonde angewendet werden kann. Der Hohlzylinderbehälter-Versuch hat gezeigt, dass die vorgestellte Messsonde mit dem entwickelten Algorithmus die Suszeptibilität von Nanoeisen berechnen kann. Zudem wurde der Korrekturfaktor zur





Berechnung der tatsächlichen Suszeptibilität bzw. der Konzentration von Nanoeisen ermittelt. Durch den Container-Versuch wurde bewiesen, dass die Monitoring-Messsonde eine höhere Empfindlichkeit bezüglich der minimal messbaren Konzentration an Nanoeisen erreichen kann und die Fähigkeit zur Langzeitmessung besitzt.

Der Feldversuch in Braunschweig konnte leider nicht ausgewertet werden, weil die Versorgungsspannung der Messplatine zu hoch eingestellt wurde. Aber die Messsonden sind nach der Installation nachgeprüft worden und alle sind funktionsfähig. Das andere Ergebnis in Belgien ist, dass die unerwarteten Messdaten in Belgien durch INA 114 der neuen Messplatine verursacht wurden. Da das einstellbare Potentiometer den Verstärkungsfaktor von INA 114 stark beeinflusst, soll dieser Einfluss berücksichtigt werden. Der Arbeitsbereich der Messplatine ist durch die Schaltungssimulation systematisch untersucht worden, in dem ein unerwartetes Sättigungsproblem durch die Zusammenwirkung aus der Eingangsspannung, dem Potentiometer und dem Offset verursacht werden kann. Ohne Berücksichtigung des Sättigungsproblems der Messplatine können keine vernünftigen Signale aus der Messplatine erfasst werden.

Schließlich ist die Messung der Konzentration von unmagnetischen Nanometallpartikeln mit der entwickelten Messtechnik noch nicht durchführbar.

#### 4. Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Mithilfe der numerischen Simulation ist es gelungen, eine miniaturisierte Messsonde für eine präzise Bestimmung der Konzentration von Nanoeisen zu entwickeln. Durch das präzise Ersatzschaltbild der Messsonde bzw. die Parameter der Messsonde sowie numerische Simulation ermittelte der durch Geometrie-Faktor und der Korrekturfaktor sind die Algorithmen zur Berechnung der Konzentration von Nanoeisen optimiert worden. Durch den Ansatz der Differenzmessung konnten die Anforderungen an das Messgerät soweit reduziert werden, dass auch eine Monitoring-Messung durchführbar wird. Durch das Laborexperiment sind sowohl die Zuverlässigkeit als auch die Handhabbarkeit der miniaturisierte Messsonde sowie der Monitoring-Messsonde nachgewiesen worden.

Die Messsonden für zwei Feldversuche sind vor und nach der Installation durch präzise Labormessgeräte nachgeprüft worden und haben sich als vollständig funktionsfähig erwiesen. Die Messdaten aus Belgien, die in dem Sättigungsbereich der Messplatine liegen, können durch die Schaltungssimulation erklärt werden. Der Verstärkungsfaktor ist ungewünscht nicht konstant, sondern abhängig von der Eingangsspannung und dem Potentiometer. Um die Messplatine in ihrem Arbeitsbereich in Betrieb zu nehmen, muss das Potentiometer für jeden Offset und jede Eingangsspannung entsprechend umgestellt werden. Da die Messplatine diesen Effekt nicht berücksichtigt hat, sind die Messdaten zu einem großen Teil unbrauchbar.





Die Messung mit dem entwickelten Messsystem für Nichteisenmetalle ist noch nicht durchführbar. Falls die Größe der Nanometallpartikel in der gleichen Größenordnung wie die Eindringtiefe und die Frequenz keiner als die Resonanzfrequenz wäre, dann könnten sie durch den Wirbelstrom detektiert werden.

Als Fazit kann man sagen, dass das Projektziel für das ITE vollständig erreicht worden ist.

#### 5. Literaturveröffentlichungen

[1]: Hua Li, Cjestmir de Boer, Hubert Hermes, André Buchau, Norbert Klaas, Wolfgang M. Rucker. "Development of an inductive concentration measurement sensor of nano sized zero valent iron". Systems, Signals and Devices (SSD), 2012 - 9th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices, Chemnitz, Germany, pp. 1-7, 2012



# NAPASAN – Einsatz von Nanopartikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen

Teilprojekt 2: Reaktivität und Stabilität von fein verteilten Eisenpartikeln zur LCKW-Quellen- und -Fahnensanierung

# Abschlussbericht

Förderkennzeichen:03X0097GProjektleitung:Prof. Dr.-Ing. Martin JekelProjektbearbeitung:Dipl.-Ing. Hendrik PaarLaufzeit:01.05.2010 – 31.10.2013

Technische Universität Berlin Institut für Technischen Umweltschutz Fachgebiet Wasserreinhaltung Sekr. KF4, Strasse des 17. Juni 135 D-10623 Berlin **GEFÖRDERT VOM** 



Bundesministerium für Bildung und Forschung

Das NAPASAN-Projekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 03X0097G im Rahmen der Bekanntmachung 'NanoNature: Nanotechnologien für den Umweltschutz – Nutzen und Auswirkungen' im Rahmenprogramm 'Werkstoffinovationen für Industrie und Gesellschaft – WING' gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

## Inhaltsverzeichnis

#### I. KURZDARSTELLUNG

| 1. | Aufgabenstellung                         | 1 |
|----|--|---|
| 2. | Voraussetzungen                          | 2 |
| 3. | Planung und Ablauf                       | 2 |
| 4. | Wissenschaftlicher und technischer Stand | 2 |
| 5. | Zusammenarbeit mit anderen Stellen       | 4 |

#### II. EINGEHENDE DARSTELLUNG

| 1. Ergebnisse  | 5     |
|--|-------|
| 1.1. Lagerung von Fe <sup>0</sup> -Nanopartikeln/Fe <sup>0</sup> -Kolloiden        | 5     |
| 1.2. Anaerober Batchreaktor, Materialtest  | 7     |
| 1.2.1. Dehalogenierung von lopromid  | 8     |
| 1.2.2. Reaktivität gemahlenen Versuchspartikel                                     | 12    |
| 1.2.3. Dechlorierung von TCE   | 13    |
| 1.3. Untersuchungen der Reaktivität von Fe <sup>0</sup> -Partikeln im Differential | -     |
| kreislaufsystem  | 15    |
| 1.4. Säulenversuche zur Grundwassersimulation                                      | 18    |
| 1.4.1. Untersuchungen zur Gasbildung im Porenraum der Säule                        | 20    |
| 1.4.2. Säulenversuche mit Modelllösungen ohne Schadstoff                           | 22    |
| 1.4.3. Säulenversuche mit Modelllösungen mit Schadstoff                            | 29    |
| 1.5. Stabilisierung von Fe <sup>0</sup> -Partikelsuspensionen                      | 36    |
| 1.5.1. Integration der Stabilisierungschemikalien in den Mahlprozess               | 40    |
| 1.6. Zusammenfassung   | 42    |
| 2. Voraussichtlicher Nutzen  | 45    |
| 3. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen                   | 45    |
| 4. Veröffentlichung der Ergebnisse   | 45    |
| 5. Literatur   | XLVII |

# Abbildungsverzeichnis

| Abbildung 1:  | Fe <sup>0</sup> -Gehalt einer Partikelsuspension bezogen auf die                |        |
|---------------|---|--------|
|               | Gesamteisenmenge der Suspension in Abhängigkeit von der                         | -      |
| Abbildung 2:  | Lagerungsdauer.   | 5<br>7 |
| Abbildung 2:  | Stoffmangan an galästam Eiran Jadid sowia kumuliartar Zugaba                    | /      |
| Abbildung 5.  | Stormengen an gelöstern Eisen, förda sowie kunnaherter Zugabe                   |        |
|               | Partikeln (Nanofer25) im anaerohen Batchreaktor hei a) nH 3 h)                  |        |
|               | nH 7 c) nH 8 und d) nH 9  | Q      |
| Abbildung 4:  | Zeitlicher Verlauf des Ausgangs- und Endprodukts sowie der                      | 0      |
| Abbildung 4.  | Zwischenprodukte (einfach- und zweifach-deiodiertes                             |        |
|               | Iopromidmolekül) bei der vollständige Deiodierung von Iopromid                  |        |
|               | mit nullwertigem Fisen im Batchreaktor  | ٩      |
| Abbildung 5   | Reaktionskonstanten (nseudo-erster-Ordnung) für die Deiodierung                 | 5      |
|               | von lopromid als Funktion (a) des nH-Werts und der (b)                          |        |
|               | Fisenoherfläche   | 11     |
| Abbildung 6:  | Normalisierter Umsatz von Jopromid in Batchversuchen mit                        |        |
|               | unterschiedlichen Partikelchargen der UVR-FIA GmbH sowie                        |        |
|               | Nanofer25 in Reinstwasser bei pH 7.   | 12     |
| Abbildung 7:  | a) Komplett dechlorierte Abbauprodukte sowie b) der                             |        |
| 5             | Gesamteisenumsatz über die Versuchszeit während                                 |        |
|               | Batchexperimenten mit TCE und Fe <sup>0</sup> -Nanopartikeln;                   | 14     |
| Abbildung 8:  | a) Relative Abnahme von TCE und b) relative Stoffmenge an                       |        |
| U             | Kohlenstoffverbindungen im Batchsystem (Kohlenstoffbilanz) über                 |        |
|               | die Versuchslaufzeit.   | 14     |
| Abbildung 9:  | Versuchsaufbau Differentialkreislaufsystem                                      | 15     |
| Abbildung 10: | Stoffmenge an Iodid in Lösung während der Umsetzung von                         |        |
|               | Iopromid im Differentialkreislaufsystem bei verschiedenen Fe <sup>0</sup> -     |        |
|               | Ausgangsstoffmengen in der Säule und Partikelprodukten. a)                      |        |
|               | Nanofer25, b) NAPASAN-Partikel.   | 16     |
| Abbildung 11: | Stoffmenge an Eisen und Iodid in Lösung während der Umsetzung                   |        |
|               | von lopromid im Diffentialkreislaufsystem bei a) 3,2 mmol Fe <sup>0</sup> - und |        |
|               | b) 7,8 mmol Fe <sup>0</sup> -Ausgangsstoffmenge in der Säule                    | 17     |
| Abbildung 12: | Versuchsaufbau der Säulenversuche zur Grundwassersimulation                     | 18     |
| Abbildung 13: | a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Filtersand-                     |        |
|               | körnern nach der Beladung mit Fe <sup>0</sup> - Partikeln; Aufnahme vor         |        |
|               | Versuchsbeginn.   | 19     |

| Abbildung 14   | Tracersignal im Ablauf der Säule gegenüber dem durchgesetzten<br>Volumen nach Injektion des Tracers am Säuleneingang Kaliumiodid |    |
|----------------|--|----|
|                | wurde als Tracer verwendet wobei das Jodid am Säulenausgang  |    |
|                | detektiert wurde   | 20 |
| Abbildung 15   | Brozontuale Abnahme der Säulengewichte über die Versuchszeit   | 20 |
| Applicating 15 | aufgrund von Gashildung im Poropraum der Sandräulen  | 21 |
| Abbildung 16   | Kumulierte Menge en Wessersteff über die Versuchszeit mit  | 21 |
| Appliquig 10   | Rumunerte Menge an Wasserston über die Versuchszeit mit  | 22 |
|                | Reinstwasser + HCO3 als zulaufwasser.  | 23 |
| Abbildung 17:  | Kumulierte Stoffmengen an Wasserstoff über die Versuchszeit in   | 24 |
|                | versuchen mit  | 24 |
| Abbildung 18:  | Gemittelte taglich Wasserstoffentwicklungsrate innerhalb der   |    |
|                | ersten 30 Tage Versuchszeit in Abhangigkeit der Eisenoberfläche in   |    |
|                | der Säule in Korrosionsexperimenten mit unterschiedlichen  |    |
|                | Versuchswässern und Fe <sup>°</sup> -Beladungen (Nanofer25)  | 25 |
| Abbildung 19:  | Oberflächennormierte Korrosionsraten in Säulenexperimenten mit   |    |
|                | Nanofer25, Nanofer25S sowie NAPASAN-Partikeln (UVR-FIA), die   |    |
|                | mit verschiedenen Modellwässern (siehe Tabelle 1) beschickt  |    |
|                | worden sind  | 26 |
| Abbildung 20:  | Zeitlicher Verlauf der Eisen(II)-Konzentrationen und des pH-Werts  |    |
|                | am Säulenausgang in Säulenexperimenten mit a) ausschließlich   |    |
|                | Hydrogencarbonat im Versuchswasser sowie b) Hydrogencarbonat   |    |
|                | und Kalzium im Versuchswasser, (A=24 mmol Fe <sup>0</sup> , B=46 mmol Fe <sup>0</sup> )  | 27 |
| Abbildung 21:  | a) Stabilitätsdiagramm von Siderit, Chukanovit und Eisenhydroxid   |    |
|                | im Wasser-CO <sub>2</sub> -Eisen-System in einer Fe <sup>0</sup> -Schüttung (Reaktive  |    |
|                | Wand) in Abhängigkeit von der Fe(II)- und HCO <sub>3</sub> -Konzentration  |    |
|                | sowie vom pH-Wert (Lee and Wilkin 2010)  | 27 |
| Abbildung 22:  | (a) Hydrogenkarbonat- und (b) Kalziumkonzentrationen im  |    |
|                | Säulenablauf über die Versuchslaufzeit   | 28 |
| Abbildung 23:  | Kumulierte Stoffmenge an Eisen, Karbonat und Kalzium, die über   |    |
|                | die Versuchszeit in der Säule ausfällt, a) 24 mmol Fe <sup>0</sup> , b) 46 mmol  |    |
|                | Fe <sup>0</sup>  | 29 |
| Abbildung 24:  | Kumulierte Mengen an a) Wasserstoff und b) Iodid bei   |    |
|                | unterschiedlichen Konzentrationen an Hydrogencarbonat im   |    |
|                | Zulaufwasser zur Säule   | 30 |
| Abbildung 25:  | Umsatz Fe <sup>0</sup> in Prozent bezogen auf die Gesamteisenmenge (Fe <sup>0</sup> ) vor  |    |
|                | Versuchsstart in Abhängigkeit von den verwendeten  |    |
|                | Versuchswässern  | 31 |
| Abbildung 26:  | Fe <sup>0</sup> -Umsatz durch vollständige Dechlorierung von TCE und   |    |
|                | anaerober Korrosion in der Säule bezogen auf die   |    |

VI

|               | Gesamteisenoberfläche sowie den Durchsatz der Versuchslösung als            |    |
|---------------|---|----|
|               | Funktion der Zeit   | 33 |
| Abbildung 27: | Anteil am Fe <sup>0</sup> -Gesamtumsatz in der Säule durch vollständige     |    |
|               | Dechlorierung von TCE in Säulenexperimenten mit Nanofer 25 und              |    |
|               | NAPASAN-Partikeln, aufgetragen über die Versuchszeit                        | 33 |
| Abbildung 28: | Stoffmengenanteile der Abbauprodukte in Säulenexperimenten mit              |    |
|               | TCE und PCE als Schadstoff bei Verwendung der Partikelprodukte              |    |
|               | (a) Nanofer25 und der (b) NAPASAN-Partikel.                                 | 34 |
| Abbildung 29: | a) Umsatz des nullwertigen Eisens (Nanofer25) in                            |    |
|               | Säulenexperimenten mit und ohne Schadstoff (TCE) sowie b)                   |    |
|               | dazugehörige pH-Werte am Säulenausgang, aufgetragen über die                |    |
|               | Versuchszeit  | 35 |
| Abbildung 30: | Durchbruchverhalten von Fe <sup>0</sup> -Nanopartikeln, stabilisiert mit    |    |
|               | Glucopon 600 CS UP (APG, Akylpolyglykosid)                                  | 38 |
| Abbildung 31: | Durchbruchverhalten von Fe <sup>0</sup> -Nanopartikeln, stabilisiert mit a) |    |
|               | Carboxylmethylcellulose (CMC, 5 g/L) und b) Polysulfonsäure (PSS, 5         |    |
|               | g/L).   | 39 |
| Abbildung 32: | Durchbruchverhalten von Nanofer25S-Partikeln im Sandfilter                  | 40 |
| Abbildung 33: | Foto einer Säule nach einem Transportversuch mit gemahlenen                 |    |
|               | Partikeln, bei denen a) Glucopon 600 CS UP (5,6 g/L in der                  |    |
|               | Mahlsuspension) sowie b) Poly-(natrium -4-styrol-sulfonat)                  |    |
|               | verwendet wurden.   | 41 |
|               |   |    |

# Tabellenverzeichnis

| Tabelle 1: | Zusammensetzungen der Modellwässer in Säulenexperimenten mit |    |
|------------|--|----|
|            | unterschiedlichen Partikeltypen                              | 22 |
| Tabelle 2: | Verwendete Stabilisierungschemikalien                        | 36 |

## I. KURZDARSTELLUNG

## 1. Aufgabenstellung

Die Entwicklung von neuartigen, kostengünstigen, nullwertigen Eisenpartikeln im Top-Down-Verfahren für den Einsatz in der Grundwassersanierung stellt ein zentrales Ziel des Projektverbundes NAPASAN dar.

Im Rahmen des Teilprojekts an der TU Berlin sollte aufbauend auf Batch- und Säulenexperimenten ein mehrstufiges Testverfahren entwickelt werden, das nullwertige Eisennanopartikel hinsichtlich ihrer Reaktivität detailliert charakterisiert. Das Verfahren soll einen Vergleich verschiedener Partikelprodukte untereinander ermöglichen und Basis für die Eignungsprüfung der Partikelprodukte für den konkreten Sanierungsfall sein. Insbesondere die Reaktivität gegenüber dem Schadstoff ist entscheidend für den Einsatz der Eisennanopartikel im Sanierungsfall. Für die Charakterisierung der Partikel sollen dabei folgende Teilaspekte untersucht werden:

- Untersuchung der Dehalogenierungskinetik in Batchsystemen: Das Batchsystem soll den Vergleich verschiedener Partikelprodukte abhängig von ihrer reaktiven Oberfläche erlauben. Im Rahmen der Partikelentwicklung im NAPASAN-Projekt soll das Batchsystem als Materialtest für Suspensionen gemahlener Partikel genutzt werden.
- Untersuchung der Reaktion der Partikel unter realitätsnahen Versuchsbedingungen: Säulenexperimente unter Bedingungen ähnlich denen in Aquiferen sollen den Einfluss Wechselwirkungen realen von mit Wasserinhaltsstoffen (unter Bildung von Deckschichten durch Ausfällungen) auf den Eisenumsatz untersuchen.
- Quantifizierung des reaktiven Eisenanteils unter aquifernahen Versuchsbedingungen: In Säulenexperimenten soll eine Redoxbilanz bei vollständigem Fe<sup>0</sup>-Umsatz unter Einbeziehung der anaeroben Wasserstoffbildung als Konkurrenz zur Dehalogenierung für die Schadstoffumsetzung aufgestellt werden.

Als weiterer Aufgabenbereich in der Partikelentwicklung sollte im Rahmen dieses Teilprojekts das Aggregationsverhalten der hergestellten Partikel durch Zugabe von "Stabilisierungschemikalien" gesteuert werden, um die Partikelabscheidung bei der Injektion in den Aquifer zu minimieren.

#### 2. Voraussetzungen

Die Projektleitung oblag dem Leiter des Fachgebiets für Wasserreinhaltung am Institut für Technischen Umweltschutz Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel. Für die Organisation und wissenschaftliche Bearbeitung des Teilprojekts wurde Dipl.-Ing. Hendrik Paar als wissenschaftlicher Mitarbeiter vom 01.09.2010 bis zum Projektabschluss eingestellt. Die Durchführung der chemischen Analysen übernahm die chemisch-technische Mitarbeiterin Elke Profft, die vom 01.07.2010 bis zum 30.04.2013 in dem Projekt angestellt war. Zur Unterstützung für die Betreuung der Experimente waren Josefine Filter, Jan Benecke, Elisa Rose sowie Lena Heinrich in unterschiedlichen Zeiträumen als studentische Mitarbeiter über das Projekt angestellt.

## 3. Planung und Ablauf

Für Untersuchungen der Reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln wurde zu Beginn der Projektlaufzeit ein Batchsystem aufgebaut. Begleitend zur Entwicklung von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln im Top-Down-Verfahren ermöglichte das Testen unterschiedlicher Partikelchargen im Batchsystem, wie geplant, zeitnah eine Aussage über den jeweiligen Mahlerfolg. In Säulenversuchen zur Simulation von Fließbedingungen von Grundwasser wurde die Reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln gegenüber dem Schadstoff in Konkurrenz zur anaeroben Korrosion untersucht. Weiter wurden klein skalierte Säulenexperimente zur Untersuchung des Einflusses von Ausfällungen auf den Gesamteisenumsatz beim Einsatz von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln geplant und durchgeführt.

#### 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Mit DNAPL (dense-non-aqueous-phase-liquids) kontaminierte Altlastenstandorte sind häufig durch tief liegende und/oder unter bebautem Gebiet liegende Schadstoffquellen charakterisiert. Die Sanierung solcher Altlastenstandorte, insbesondere die Sanierung direkt an der Quelle, stellt dadurch eine große Herausforderung dar.

Als Suspension über Injektionsbrunnen in den Untergrund eingebracht, könnten mikrooder nanoskalige Fe<sup>0</sup>-Partikeln, dem Altlastenstandort angepasst, im Aquifer verteilt werden und damit auch eine direkte Sanierung der Schadstoffquelle realisieren. Aufgrund von Agglomerationen und der Ablagerung der Partikel im Untergrund ist ihre Transportreichweite bei der Injektion allerdings limitiert (Schrick, Hydutsky et al. 2004; Crane and Scott 2012). Damit verbunden ist auch die Gesamteisenmenge, die im Sanierungsfall pro Kilogramm Boden in den Aquifer eingebracht werden kann, begrenzt. Bei hohen Eisenbeladungen steigt während der Injektion der Gegendruck im Untergrund durch Verblocken des porösen Mediums stark an.

Die Injektion der Partikelsuspension in den Untergrund direkt an dem Schadensherd ist nur durch die Zugabe von geeigneten Zusatzstoffen und der damit verbundenen Stabilisierung der Partikelsuspension möglich (Schrick, Hydutsky et al. 2004; Hydutsky, Mack et al. 2007; Saleh, Sirk et al. 2007; Raychoudhury, Tufenkji et al. 2012). Die Stabilisierungsstoffe adsorbieren an der Eisenoberfläche, wirken der Partikelaggregation entgegen und erhöhen die Mobilität der Partikel für den Transport durch das poröse Medium. Abhängig von den Eigenschaften der eingesetzten Dispergierchemikalien (u.a. Tenside, Polyelektrolyte, hoch/nieder-molekulare Polymere) erfolgt die Stabilisierung zwischen den Partikeln aufgrund von elektrostatischen, sterischen oder elektro– sterischen Wechselwirkungen.

Hohe Schadstoffkonzentrationen im Bereich des Schadenherds sowie die große reaktive Eisenoberfläche, die pro Volumeneinheit im Aquifer erzeugt wird, lassen einen schnellen Kontaminanten Aquifer erwarten. Oberflächennormierte Abbau der im Reaktionskonstanten für chlorierte Kohlenwasserstoffe zeigen für Nano- und Mikro-Fe<sup>0</sup>-Partikel vergleichbare Reaktionsraten (Nurmi, Tratnyek et al. 2005). Zur Dechlorierung der LCKW sind mehrere Schritte notwendig (Matheson and Tratnyek 1994). Dazu gehören der Übergang des Schadstoffes aus der DNAPL-Phase in die flüssige Phase, der diffusive Transport und die Adsorption an der Eisenoberfläche. Danach erfolgen der Elektronenübergang und die eigentliche Dechlorierungsreaktion. Zuletzt desorbieren die Reaktionsprodukte von der Eisenoberfläche.

Liu et al. (2005) untersuchten in ihren Experimenten das Alterungsverhalten von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln u.a. anhand der Veränderung der Partikelgröße durch die Abreaktion des nullwertigen Eisens. In Bezug auf den Korrosionsprozess beschreiben sie ein allmähliches Schrumpfen des nullwertigen Eisenkerns während der Reaktion des Eisens. Nach Interpretation des sogenannten "Core-Shell-Modells" erfolgt der Elektronentransfer durch eine anwachsende Oxid-/Hydroxid-Schicht (Nurmi, Tratnyek et al. 2005). Weiter betrachtet beschreiben Reardon et al. (2008) die Diffusion möglicher Reaktionspartner für Präzipitationsprozesse mit dem freigesetzten Eisen(II) durch die Oxid-/Hydroxid-Schicht.

In Versuchen mit granuliertem Fe<sup>0</sup> wird in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Grundwassers durch das Anwachsen der Oxidschicht aufgrund von Präzipitaten die Reaktivität der Fe<sup>0</sup>-Partikel herabgesetzt, da der Elektronenfluss von der Eisenoberfläche zum Elektronenakzeptor inhibiert wird (Jeen, Mayer et al. 2007; Weber, Ruhl et al. 2013). Insbesondere steigenden Konzentrationen von Hydrogencarbonat im Zulaufwasser wird aufgrund von Carbonatausfällungen ein zunehmender passivierender

Effekt in Korrosionsexperimenten unter realitätsnahen Versuchsbedingungen mit nullwertigem granuliertem Eisen zugesprochen (Kohn, Livi et al. 2005; Jeen, Gillham et al. 2006; Ruhl, Weber et al. 2012; Weber, Ruhl et al. 2013). In Säulenexperimenten mit granuliertem Fe<sup>0</sup> und carbonathaltigem Versuchswasser führten Schichten aus Eisenhydroxidcarbonat mit einer Dicke im Mikrometerbereich zu einer vollständigen Inhibierung von Reaktionen (Ruhl, Kotre et al. 2011).

#### 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die TU Berlin (Fachgebiet Wasserreinhaltung) übernahm im Projektverbund die Koordination des Arbeitspakets 1 (AP1). Ein intensiver Austausch fand mit den Projektpartnern der DECHEMA (DECHEMA Forschungsinstitut) und der UVR-FIA GmbH im Rahmen der Partikelentwicklung (AP1) statt.

Das DECHEMA Forschungsinstitut unterstützte die TU Berlin bei der Durchführung der Fe<sup>0</sup>-Nanopartikelsynthese für Untersuchungen zur Partikelstabilität. Das DECHEMA Forschungsinstitut führte Voruntersuchungen zur Stabilisierung von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln auf Basis von Tensiden durch, die an der TU Berlin weitergeführt wurden. In regelmäßigen Abständen wurden Fe<sup>0</sup>-Partikelsuspensionen (Mahlproben) der UVR-FIA GmbH an der TU Berlin in Bezug auf ihre Reaktivität untersucht. Hinsichtlich des Einsatzes von Stabilisierungschemikalien für einen verbesserten Transport der Partikel im Untergrund wurde in Kooperation mit der UVR-FIA GmbH die Einbindung verschiedener Chemikalienzusätze in den Mahlprozess untersucht.

Mit dem Projektpartner VEGAS fand ein intensiver Austausch von Versuchsergebnissen Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln von zur Reaktivität sowie eine Diskussion der Versuchsdurchführungen statt. Ebenfalls bestand ein intensiver Austausch von Untersuchungsergebnissen mit Mitarbeitern des Fachgebiets Umweltgeowissenschaften der Universität Wien. Das Fachgebiet Umwelt-Geowissenschaften ist Projektpartner im Forschungsverbund verwandten NANOSAN, welches vom österreichischen Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft finanziert wird.

Im Rahmen des Teilprojekts fanden Kooperationen mit unterschiedlichen Einrichtungen der Technischen Universität statt. In der Zentraleinrichtung für Elektronenmikroskopie (ZELMI) wurden Festphasenuntersuchungen am Rasterelektronenmikroskop mit EDX durchgeführt. Die notwendige Probenpräparation für die Untersuchung am Elektronenmikroskop fand ebenfalls an der ZELMI statt. Am Fachgebiet Bodenkunde wurden Partikelgrößenbestimmungen auf Basis der dynamischen Lichtstreuung sowie Messungen des Zeta-Potentials der Partikeloberfläche durchgeführt.

#### II. EINGEHENDE DARSTELLUNG

#### 1. Ergebnisse

#### 1.1. Lagerung von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln/Fe<sup>0</sup>-Kolloiden

Für den Einsatz von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln in der Feldanwendung ist ihre Lagerung in der Stammsuspension ohne signifikante Verringerung der Reduktionskapazität durch vorzeitige Oxidation des nullwertigen Anteils über einen längeren Zeitraum notwendig.

Im NAPASAN-Projekt festigte sich während der ersten Entwicklungsphase der Partikel ein Herstellungsprozess bestehend aus einem zweistufigen Mahlprozess. Dabei ist der Mahlprozess eine Kombination aus einem Vormahlungsschritt (Trockenmahlung) sowie einer Nassmahlung (Feinmahlung) in einem organischen Medium (Ethylenglykol). Ethylenglykol schützt im Herstellungsprozess sowie während der späteren Lagerung das nullwertige Eisen vor der Oxidation.



 Abbildung 1: Fe<sup>0</sup>-Gehalt einer Partikelsuspension bezogen auf die Gesamteisenmenge der Suspension in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer (Lagerbedingung: Kühlschrank, 5°C, geschlossener Behälter)
 Partikelprodukt: a) UVR-FIA-Partikel, Produktionscharge für die Feldanwendung, b) Nanofer25

Der Fe<sup>0</sup>-Gehalt einer Partikelsuspension wird anhand der Wasserstoffmenge, die sich unter sauren Bedingungen nach vollständigem Auflösen der Eisenpartikel bildet, ermittelt. In Abbildung 1 sind die Ergebnisse eines Eisen-Screenings über 180 Tage für UVR-FIA-Partikel sowie über 100 Tage für das kommerzielle Partikelprodukt Nanofer25 zusammengefasst. Eine frisch gemahlene Partikelsuspension der UVR-FIA-Partikel hat einen Fe<sup>0</sup>-Gehalt von 85 % (±2; n=3). Untersuchungen bezüglich der Lagerungsstabilität der Fe<sup>0</sup>-Partikel in Ethylenglykol zeigen über einen Zeitraum von sechs Monaten eine Reduzierung des Gehalts an nullwertigem Eisen um 20 %. Die Verringerung des Gehalts an nullwertigem Eisen ist vermutlich auf den Sauerstoffeintrag bei regelmäßiger Entnahme von Partikeln aus der Suspension zurückzuführen. Obwohl die Entnahme aus der Stammsuspension unter einem umgedrehten Trichter, der kontinuierlich mit Stickstoff gespült wurde, erfolgte, kann ein Eindringen von Sauerstoff in die Stammsuspension nicht ausgeschlossen werden.

Der Gehalt an nullwertigem Eisen der Suspension des Nanopartikelproduktes Nanofer25 schwankte zwischen 72 % und 94 % und betrug im Mittel 80 % ( $\sigma$  = 6,7). Über den gesamten Zeitraum des Screenings war keine signifikante Abnahme des Fe<sup>0</sup>-Gehaltes der Nanopartikel zu erkennen. Die kommerziellen Partikel besitzen eine sogenannte "coreshell-Struktur", die durch Einbringen von Sauerstoff während des Herstellungsprozesses im Ofen bei hohen Temperaturen erzeugt wird. Die bestehende Oxidschicht könnte möglicherweise den Fe<sup>0</sup>-Kern gegenüber anaerober Korrosion durch Sauerstoff inder Stammsuspension schützen.

#### 1.2. Anaerober Batchreaktor, Materialtest

Für die Bestimmung der Reaktivität von mikro- oder nanoskaligen Fe<sup>0</sup>-Partikeln wurde im Rahmen dieses Teilprojekts ein anaerober Batchtest in einem vollständig durchmischten Reaktor aufgebaut. Parallel zur Entwicklung der Fe<sup>0</sup>-Nanopartikel im Top-Down-Verfahren beim Projektpartner UVR-FIA GmbH (bzw. im späteren Projektabschnitt parallel zur Weiterentwicklung der Partikel) ermöglichte der Test die zeitnahe Beurteilung der Reaktivität verschiedener Partikelchargen und damit den Mahlerfolg in Bezug auf die Reaktion mit dem Schadstoff.



Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines anaeroben Batchreaktors.

Der geschlossene Plexiglas-Reaktor hat ein Fassungsvermögen von ca. 600 ml und bietet die Möglichkeit, Messelektroden (pH- und Sauerstoffelektrode) durch den Deckel unter Luftabschluss in der Versuchslösung zu platzieren (Abbildung 2). Der Rührer wird über eine nahezu gasdichte Wellendurchführung in den Reaktor geführt. Außerdem wird die Gasphase im Reaktor während der gesamten Versuchszeit kontinuierlich mit Stickstoff gespült, um anaerobe Bedingungen sicherzustellen. Die pH-Elektrode ist mit einem Titrator verbunden, der bei pH-Anstieg (bedingt durch die Reaktion mit Wasser oder Schadstoff) durch Säurezugabe den pH-Wert über den Versuchszeitraum konstant hält. Dadurch wird die Aufnahme einer Reaktionskinetik unter konstanten pH-Wertbedingungen gewährleistet. Um den Einfluss von Stofftransportprozessen an die Eisenoberfläche zu minimieren, wurden die Reaktivitätsversuche im vollständig durchmischten Reaktor durchgeführt. Die Dehalogenierungsleistung der an Partikeloberfläche wird anhand der Deiodierung von Iopromid (dreifach iodiertes Röntgenkontrastmittel) sowie der Dechlorierung von TCE untersucht.

#### 1.2.1. Dehalogenierung von lopromid

Zur Untersuchung der Reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln für die Dehalogenierung von Grundwasserkontaminanten wurden unter anaeroben Bedingungen Abbautests bei unterschiedlichen pH-Werten (jeweils über die Versuchszeit konstant) sowie mit variierenden Fe<sup>0</sup>/Schadstoff-Verhältnissen durchgeführt.



Abbildung 3: Stoffmengen an gelöstem Eisen, Iodid sowie kumulierter Zugabe and H<sup>+</sup>-Ionen während der Umsetzung von Iopromid mit Fe<sup>0</sup>-Partikeln (Nanofer25) im anaeroben Batchreaktor bei a) pH 3, b) pH 7, c) pH 8 und d) pH 9. Stoffmenge an H<sup>+</sup>-Ionen, die während des Versuchs dosiert wird, ist stöchiometrisch zur Stoffmenge an gelöstem Fe<sup>2+</sup> gemäß anaerober Korrosion (Fe<sup>0</sup> + 2 H<sup>+</sup>→Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>) aufgetragen. Versuchsbedingungen: Fe<sup>0</sup><sub>start</sub>: ≈7,8 mmol; c<sub>0, Iopromid</sub>: ≈1,26 mmol entspricht c<sub>Iodid,max</sub>: ≈3,8 mmol

In Abbildung 3 ist die Stoffmenge an gelöstem Eisen, Iodid sowie die Zugabe von H<sup>+</sup>-Ionen bei der Dehalogenierung von Iopromid im volldurchmischten Reaktor dargestellt. Die Stoffmengen wurden über eine Versuchszeit von 90 Minuten aufgenommen. Die Menge an gelöstem Fe<sup>2+</sup> verhält sich bei einem pH-Wert von 3 über die gesamte Versuchszeit stöchiometrisch zur dosierten Menge an H<sup>+</sup>-Ionen. Die Freisetzung von Iodid verläuft im Anfangsbereich gleichermaßen. Innerhalb der ersten fünf Minuten laufen die Reaktion von Fe<sup>0</sup> mit Wasser sowie die Dehalogenierung von Iopromid nebeneinander ab, wobei alle Elektronen vom Eisen über den Wasserstoff auf das Iodid übertragen werden. Die Elektronen werden dabei vermutlich auf indirektem Wege über ein an der Eisenoberfläche adsorbiertes Wasserstoffatom übertragen (Matheson and Tratnyek 1994).

Der niedrige pH-Wert führt zu einer hohen Oberflächenkonzentration an adsorbiertem Wasserstoffatomen (Wang and Farrell 2003). Die Konzentration von gelöstem organischen Kohlenstoff über die Versuchszeit (konstant und vergleichbar mit dem Kohlenstoffgehalt von lopromid zu Beginn des Versuchs) deuten darauf hin, dass adsorptive Effekte nicht signifikant sind. Dies zeigte sich in allen Batchexperimenten innerhalb des untersuchten pH-Wert-Bereichs. Weiter findet die vollständige Deiodierung von lopromid sequentiell statt (Abbildung 4).





a) Absolute Darstellung der jeweiligen Produkte als integrierte Fläche bei der Bestimmung mittels LC/MS;

b) Relative Flächenanteile der jeweiligen Produkte bezogen auf die Gesamtfläche (Summe aller Flächen alle Produkte zum jeweiligen Versuchszeitpunkt)

Versuchsbedingung: Nanofer25, 1 g  $Fe^{0}/L$ , Iopromid (IOP) = 1 mmol/L, pH = 7

Da die Elektronen zunächst auf Wasserstoff und anschließend nahezu vollständig auf den Schadstoff übertragen werden, erfolgt in der Anfangsphase keine Bildung von molekularem Wasserstoff. Nach fünf Minuten Versuchszeit kommt die Dehalogenierung bei einem pH-Wert von 3 fast vollständig zum Erliegen, obwohl noch nicht das gesamte lopromid vollständig deiodiert ist (n<sub>iodid</sub>≠3,8 mmol). Die ablaufende Wasserstoff-

korrosion reagiert ab diesem Zeitpunkt mit einer geringen Rate. Die Bilanzierung der vollständigen Deiodierung über die Bestimmung der jeweiligen Produkte (inklusive der Zwischenstufen) lässt allerdings nicht auf eine unvollständige Deiodierung schließen (Abbildung 4). Die vorliegende Bilanzierungslücke in Bezug auf die Iodidbilanz konnte im Rahmen der Untersuchung nicht weiter aufgeschlüsselt werden, wobei die Bildung von Polyiodidketten unter sauren Bedingungen nach der Probenahme einen möglichen Grund für den Unterbefund an Iodid darstellen könnte.

Werden die Elektronen nicht mehr auf das Iopromidmolekül übertragen, reagiert der adsorbierte atomare Wasserstoff weiter zu einem Wasserstoffmolekül, wobei dieser Schritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Dies lässt sich an der Verringerung der Korrosionsreaktion bei ausbleibender Dehalogenierung ablesen und deckt sich mit der Beschreibung von Wang und Farrell (2003). Sie beschreiben die Bildung von Wasserstoff als Reaktion bestehend aus zwei Teilreaktionen (Bildung von adsorbiertem Wasserstoffatomen sowie Weiterreaktion zu einem Wasserstoffmolekül), wobei letzterer Reaktionsschritt unter sauren Bedingungen als die Geschwindigkeit bestimmend angesehen wird.

Bei neutralem pH-Wert werden weiterhin fast alle Elektronen vom elementaren Eisen auf das lopromid übertragen (pro Menge an freigesetztem Fe<sup>2+</sup> wird die gleiche Menge an lodid freigesetzt). Das Absinken der Deiodierungsrate im Laufe des Versuchs ist vermutlich auf die unterschiedliche Bindungsstärke der am lopromidmolekül noch verbleibenden lodatome zurückzuführen.

Bei pH-Werten von 8 und 9 verdeutlichen die Bilanzierungen von Iodid und gelöstem Fe<sup>2+</sup> die mit ansteigendem pH-Wert sinkende Löslichkeit von Fe<sup>2+</sup> und das damit verbundene Ausfallen von Eisen(II)hydroxiden (die Menge an freigesetztem Iodid liegt oberhalb der Menge an gelöstem Fe<sup>2+</sup>). Der Verbrauch an H<sup>+</sup> wird vermutlich durch die Ausfällung von OH<sup>-</sup> kompensiert, so dass effektiv keine Säure dosiert wird. Das bei der Reaktion gebildete Fe<sup>2+</sup> lagert sich bei pH 9 nach der Reaktion fast vollständig als Hydroxid, vermutlich in einer Deckschicht auf den Eisenpartikeln, wieder ab.



Abbildung 5: Reaktionskonstanten (pseudo-erster-Ordnung) für die Deiodierung von Iopromid als Funktion (a) des pH-Werts und der (b) Eisenoberfläche; Bestimmung der Reaktionskonstanten über exponentielle Regression über den Versuchszeitraukm (R<sup>2</sup> > 0,97). In den Experimenten aus (b) liegt konstant pH=7 vor

Abbildung 5 stellt die ermittelten Reaktionskonstanten (pseudo-erster-Ordnung) für die Deiodierung von lopromid in Abhängigkeit des pH-Werts (pH 7-9) und der angebotenen Eisenoberfläche dar. Die Reaktionskonstanten als Funktion des pH-Werts sind oberflächennormiert, um Ungenauigkeiten bei der Zugabe der Eisensuspension über eine Spritze auszugleichen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Iopromid sinkt logarithmisch mit ansteigendem pH-Wert und ist daher proportional zur Aktivität der H<sup>+</sup>-Ionen in der Versuchslösung. Übertragen auf die Dehalogenierung von TCE, bei der der Elektronentransfer in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert zwischen direktem und indirektem Transfer wechselt bzw. sich die jeweiligen Anteile verschieben (Wang and Farrell 2003), läuft die Deiodierung auch bei hohen pH-Werten vermutlich vollständig über an der Eisenoberfläche adsorbierte Wasserstoffatome ab.

Die Erhöhung der Reaktionsoberfläche, daher die Erhöhung der eingesetzten Eisenmenge, führt zur erwarteten Beschleunigung des Umsatzes von Iopromid (Abbildung 5b). Die Deiodierungsrate von Iopromid ist im gerührten Batchsystem oberflächenlimitiert und steigt nahezu linear mit ansteigender Reaktionsoberfläche. Experimente bei konstanter Eisenoberfläche und unterschiedlichen Anfangskonzentrationen des Schadstoffs deuten nicht auf eine Abhängigkeit der Umsatzrate von Schadstoffkonzentration hin (Daten der nicht dargestellt). Eine höhere Anfangskonzentration führt lediglich zu einer längeren Reaktionszeit für die Umsetzung, in der entsprechend mehr lodid freigesetzt wird.

#### 1.2.2. Reaktivität gemahlenen Versuchspartikel

Während der ersten Entwicklungsphase der Partikel im Top-Down-Verfahren im Arbeitspaket 1 etablierte sich ein Herstellungsprozess bestehend aus einem zweistufigen Mahlprozess (Vor- und Feinmahlung, siehe Abschnitt 1.1). Beim Projektpartner UVR-FIA GmbH wurden in dieser Phase verschiedene Parameter im Mahlprozess variiert. Daher unterscheiden sich die verschiedenen Testpartikelchargen unter anderem in Bezug auf die durchgeführte Mahlprozedur, das verwendete Ausgangsmaterial und die dosierte Dispergierchemikalie. Begleitend zur Partikelentwicklung wurden im Rahmen der Experimente an der TUB ausgewählte Testpartikelsuspensionen hinsichtlich der Deiodierung von Iopromid im anaeroben Batchreaktor untersucht (Abbildung 6).



Abbildung 6: Normalisierter Umsatz von Iopromid in Batchversuchen mit unterschiedlichen Partikelchargen der UVR-FIA GmbH sowie Nanofer25 in Reinstwasser bei pH 7. Bestimmung der Reaktionskonstanten über exponentielle Regression, gemäß einer Reaktion pseudo-erster Ordnung

Bei der Partikelherstellung ist die Kombination aus Vor- und Feinmahlung für die Partikelgröße und entsprechend daher für ihre Reaktivität entscheidend (Abbildung 6a). Der Verzicht einer Vormahlung führt vermutlich aufgrund der zu geringen Mahldauer zu einer deutlich verminderten Reaktivität.

Abbildung 6b stellt beispielhaft den normalisierten Umsatz von Iopromid in Reaktorversuchen mit der Partikelcharge, die für den Feldversuche hergestellt wurde, dar. Im gerührten Reaktor und somit unter minimiertem Stofftransportlimitierung zeigen die gemahlenen Partikel im Vergleich zum kommerziellen Partikelprodukt Nanofer25 eine vergleichbare Umsatzrate von Iopromid.

#### 1.2.3. Dechlorierung von TCE

Aufgrund der höheren Anforderungen an das Versuchsystem bezüglich Materialbeständigkeit und Gasdichtigkeit wurde für Untersuchungen zur Dechlorierung von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen ein Glasreaktor mit Magnetrührkopplung eingesetzt.

In Bezug auf die Reaktion an der Eisenoberfläche unterscheiden sich Iopromid und TCE bedingt durch das unterschiedliche Adsorptionsverhalten u.a. hinsichtlich der Übertragung der Elektronen auf den Schadstoff (siehe 1.2.1). In den vorliegenden Reaktorexperimenten reagiert TCE mit nullwertigem Eisen unter Bildung von der vollständig dechlorierten Abbauprodukte Ethen und Ethan(Abbildung 7). Unvollständig dechlorierte Zwischenprodukte (z.B. Vinylchlorid oder cis-Dichlorethen) wurden in den durchgeführten Reaktorversuchen nicht detektiert. Orth und Gillham (1996) leiten daraus eine starke Chemisorption der Ausgangprodukte an der Eisenoberfläche ab, so dass der Schadstoff lange genug an der Oberfläche gebunden wird, um vollständig zu dechlorieren.

Unter neutralen pH-Wertbedingungen entstehen im vollständig durchmischten Reaktor Versuchszeit 0,2 mmol dechlorierte nach 20 h Abbauprodukte bei einem Gesamteisenumsatz von etwa 27 mmol  $Fe^0$  innerhalb dieses Zeitraums (Abbildung 7). Während der Reaktion der chlorierten Kohlenwasserstoffe an der Eisenoberfläche steht der Schadstoff in starker Konkurrenz mit Wasserstoffionen. Innerhalb der Versuchszeit reagiert der überwiegende Anteil des nullwertigen Eisens mit Wasser. Im Vergleich zur Deiodierung von Iopromid, bei der unter neutralem pH-Wert die Elektronen noch nahezu vollständig auf den Schadstoff übertragen wurden, verläuft die Dechlorierungsreaktion deutlich langsamer.



Abbildung 7: a) Komplett dechlorierte Abbauprodukte sowie b) der Gesamteisenumsatz über die Versuchszeit während Batchexperimenten mit TCE und Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln; C<sub>TCE, start</sub> = 122 mg/L (11 mmol Fe0) bzw. 100 mg/L

Abbildung 7 stellt die Entstehung von Ethan und Ethen in Experimenten mit unterschiedlichen Fe(0)-Konzentrationen im Reaktor dar. Die entsprechende Verdopplung der Eisenoberfläche führt gemäß einer oberflächenlimitierten Reaktion (maximaler Stofftransport durch volldurchmischten Reaktor) zu einer schnelleren Entstehung der Abbauprodukte. Im gleichen Maße steigt auch die Rate der anaeroben Korrosion.



Abbildung 8: a) Relative Abnahme von TCE und b) relative Stoffmenge an Kohlenstoffverbindungen im Batchsystem (Kohlenstoffbilanz) über die Versuchslaufzeit

Die schnelle Reaktion des vorhandenen nullwertigen Eisens (Gesamteisenumsatz) führt zu einer Überlagerung der Abbaukinetik von TCE (pseudo-erster-Ordnung u.a. (Liu, Majetich et al. 2005; Song and Carraway 2005)) durch den mit vorschreitender Versuchszeit auftretenden Limitierung von Fe0. Die Ermittlung der Reaktionskonstante für die Dechlorierung von TCE ist daher auf Basis dieser Versuche nicht möglich.

Zur Kontrolle von Undichtigkeiten im Versuchssystem und der Differenzierung zwischen Verlusten durch Entweichen des Schadstoffs und dem tatsächlichen Abbau von TCE ist in Abbildung 8 die Bilanzierung der Kohlenstoffprodukte (Summe aus TCE, Ethen und Ethan) über den Versuchszeitraum dargestellt. Die Bilanzierung zeigt eine relativ konstante Stoffmenge an Kohlenstoffverbindungen über die Versuchszeit.

## 1.3. Untersuchungen der Reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Partikeln im Differentialkreislaufsystem

Die Kreislaufversuche wurden bei einem Zirkulationsvolumenstrom von 10 ml/min und einem Volumen der Versuchslösung von 570 ml durchgeführt (30 ml wurden vor Versuchsbeginn verworfen, um das Schlauchsystem zu spülen). Die Säule (Durchmesser: 26 mm, Höhe: 50 mm) wurde mit technischem Sand (Korngrößenverteilung: 0,3-0,8 mm; Porosität: 0,36) befüllt und unter alkalischen Bedingungen (pH 12,5) im Kreislauf mit Fe<sup>0</sup>- Partikeln beladen. Die Beladung der Säulen unter alkalischen Bedingungen verhinderte das vorzeitige Abreagieren der Fe<sup>0</sup>-Partikel. In den Kreislaufversuchen wurde das Partikelprodukt Nanofer25 sowie die NAPASAN-Partikel (UVR-FIA) verwendet. Der pH-Wert der Versuchslösung wurde auf pH 7,0-7,5 stabilisiert. Zur Stabilisierung des pH-Werts wurde der organische Puffer HEPES (2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure) verwendet. Der pH-Wert in der Versuchslösung wurde kontinuierlich über eine pH-Elektrode im Vorlagetank gemessen.



Abbildung 9: Versuchsaufbau Differentialkreislaufsystem

In Abbildung 10 ist die Stoffmenge an Iodid nach der anaeroben Dehalogenierung von Iopromid im Differentialkreislauf bei verschiedenen Fe<sup>0</sup>-Ausgangsbeladungen des Filterelements (Säule) als Freisetzung von Iodid über die Versuchszeit dargestellt. Eine Erhöhung der Fe<sup>0</sup>-Stoffmenge entspricht einer Steigerung der zur Verfügung stehenden Reaktionsoberfläche aufgrund der höheren Partikelanzahl, die sich im Filterelement während der Beladung abscheidet.

Ausgehend von einer Fe<sup>0</sup>-Ausgangsstoffmenge im Filterelement von 1,4 mmol Fe<sup>0</sup> führt eine Erhöhung der Reaktionsoberfläche bzw. der Fe<sup>0</sup>-Ausgangsstoffmenge zu einer Beschleunigung der Umsatzrate von Iopromid (Anstieg von Iodid), die durch eine maximale Deiodierungsrate bei einer Stoffmenge von 7,8 mmol Fe<sup>0</sup> begrenzt ist. Eine weitere Steigerung der Fe<sup>0</sup>-Ausgangsstoffmenge von 7,8 mmol Fe<sup>0</sup> auf 13,4 mmol Fe<sup>0</sup> führt zu keinem schnelleren Stoffumsatz.



Abbildung 10: Stoffmenge an Iodid in Lösung während der Umsetzung von Iopromid im Differentialkreislaufsystem bei verschiedenen Fe<sup>0</sup>-Ausgangsstoffmengen in der Säule und Partikelprodukten. a) Nanofer25, b) NAPASAN-Partikel (Iodidanstiege in Versuchen mit N25 sind zu Vergleichszecken in der Abbildung noch mal dargestellt) Versuchsbedingungen: Volumenstrom 10 ml/min, n<sub>HEPES</sub>: 12 mmol n<sub>Iopromid,Start</sub>: ≈0,57 mmol entspricht n<sub>Iodid,max</sub>: ≈1,7 mmol Iodid

In Differentialkreislaufversuchen mit NAPASAN-Partikeln steigt analog zu Experimenten mit Nanofer25 die Deiodierungsrate mit steigender Oberfläche an (die Oberflächen der Partikelprodukte sind vergleichbar). Ein Vergleich beider Partikelprodukte zeigt allerdings, dass der Anstieg der Deiodierungsrate beim Einsatz von NAPASAN-Partikeln geringer ist. Bei einer Beladung von 9,2 mmol Fe<sup>0</sup> scheint noch nicht die maximale Umsatzrate erreicht zu sein.

In Abbildung 11 sind die Stoffmengen von Iodid und Eisen in der Versuchslösung während der Kreislaufversuche mit 3,2 mmol und 7,8 mmol Fe<sup>0</sup>-Ausgangsmenge in der
Säule dargestellt. Die Reaktion von 1 mol Fe<sup>0</sup> kann maximal 1 mol Iodid vom Iopromidmolekül abspalten.

Bei einer Fe<sup>0</sup>-Ausgangsstoffmenge von 3,2 mmol Fe<sup>0</sup> zeigen die Kurvenverläufe von Eisen und Iodid, dass fast jedes Elektron, welches bei der Oxidation von Fe<sup>0</sup> frei wird, für die Dehalogenierung des Iopromids verwendet wird (Abbildung 11a). Begrenzt durch die maximale Deiodierungsrate (vgl. Abbildung 10, 7,8 mmol Fe<sup>0</sup>) reagiert bei einer Fe<sup>0</sup>-Ausgangsstoffmenge von 7,8 mmol Fe<sup>0</sup> das überschüssig vorliegende Fe<sup>0</sup> mit Wasser. Innerhalb der ersten 120 Minuten des Versuchs wird dadurch mehr Eisen im Verhältnis zum Iodid freigesetzt (Abbildung 11b). Beide Bilanzen lassen auf die bevorzugte Übertragung der Elektronen vom Fe<sup>0</sup> auf den Schadstoff schließen.



Abbildung 11: Stoffmenge an Eisen und Iodid in Lösung während der Umsetzung von Iopromid im Diffentialkreislaufsystem bei a) 3,2 mmol Fe<sup>0</sup>- und b) 7,8 mmol Fe<sup>0</sup>-Ausgangsstoffmenge in der Säule Nanopartikelprodukt: Nanofer25 Versuchsbedingungen: Volumenstrom 10 ml/min, n<sub>HEPES</sub>: 12 mmol

Versuchsbedingungen: Volumenstrom 10 ml/min, n<sub>HEPES</sub>: 12 mmol n<sub>lopromid,Start</sub>: ≈0,57 mmol entspricht n<sub>lodid,max</sub>: ≈1,7 mmol lodid

## 1.4. Säulenversuche zur Grundwassersimulation

Gemäß dem Versuchsaufbau in Abbildung 12 wurden die Säulen unter einer grundwassertypischen Fließgeschwindigkeit (~ 100 ml/d) mit unterschiedlichen Versuchslösungen beschickt. Für die Ermittlung der entstandenen Wasserstoffmenge wurde der Säule eine Gasauffangflasche nachgeschaltet. Die Gasmenge wird dabei gravimetrisch erfasst und die äquivalente Stoffmenge an entstandenem Wasserstoff ermittelt (korrigiert durch den gelösten Anteil im Wasser und dem Eintrag von gelöstem Stickstoff mit der Zulauflösung (Ruhl et al., 2012)).



Abbildung 12: Versuchsaufbau der Säulenversuche zur Grundwassersimulation

Die Beladung der Säulen mit Fe<sup>0</sup>-Partikeln wurde analog zu den Säulenexperimenten mit Kreislaufführung bei einer Filtergeschwindigkeit von 2,7 m/h durchgeführt. Um einem vorzeitigen Abreagieren von Fe<sup>0</sup> entgegenzuwirken, wurde der pH-Wert der Lösung mit Natronlauge auf 12,5 angehoben. Über eine Dauer von 120 min wurden Fe<sup>0</sup>-Partikel in der Säule abgeschieden. Nach 60 min wurde die Säule umgedreht und mit erneuerter Fe<sup>0</sup>-Suspension in entgegengesetzter Richtung weiter durchströmt, um die Säule möglichst homogen zu beladen. Anhand der Eisenkonzentration in der Zirkulationslösung vor sowie nach der Beladung wurde die Eisenmenge, die für Reaktionen in der Säule zur Verfügung steht, ermittelt.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Sandkörner nach der Beladung mit Eisennanopartikeln (Nanofer25, Fa. NanoIron und NAPASAN-Partikel der UVR-FIA) zeigen eine Abscheidung der Fe<sup>0</sup>-Partikel auf dem Sandkorn (Abbildung 13). Unter anderem bestimmt durch das jeweilige örtliche Strömungsprofil bei der Beladung der Säule, lagern sich die Eisenpartikel in unterschiedlich dicken, porösen Schichten auf dem

Sandkorn ab. Die Partikelschicht in Abbildung 13a weist beispielsweise an der markierten Stelle eine Stärke von ca. 10  $\mu$ m auf (nach Trocknung der beladenen Sandschüttung unter Stickstoffatmosphäre). In Bezug auf Partikel des Typs Nanofer25 ist zu beachten, dass die Partikel in der Suspension bei der Beladung Agglomerate größer 1  $\mu$ m bilden (gemessen über dynamische Lichtstreuung; Herstellerangabe der Partikelgröße beträgt 50 nm).

Die NAPASAN-Partikel ("Flakes") bilden hingegen Agglomerate, in dem die Partikel flach aufeinander liegen. Dies geschieht auch schon während des Mahlprozesses, wodurch die Partikel aus mehreren Schichten kleinerer Partikel, die bei der Mahlung aufeinandergepresst werden, bestehen können. Abbildung 13b stellt eine NAPASAN-Partikelschicht, angelagert an einem Sandkorn, im Querschnitt dar. Nach der Ablagerung der Partikel auf dem Sandkorn entsteht eine unregelmäßige Schicht aus plättchenförmigen Partikeln. Aufgrund der unregelmäßigen Anordnung der Partikel können sich teilweise größere Freiräume in der Schicht bilden.





Abbildung 13: a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Filtersandkörnern nach der Beladung mit Fe<sup>0</sup>- Partikeln; Aufnahme vor Versuchsbeginn. Beladung der Filterkörner mit ca. 5 g Fe<sup>0</sup>/kg Sand

Bemaßung beträgt 9,55 µm

Flächen auf dem Sandkorn, die nicht mit Eisenpartikeln bedeckt sind, zeigen Punkte, an denen die Sandkörner in der Schüttung aneinander lagen (die Schüttung konnte bei der Probenpräparation nicht erhalten werden) sowie Flächen, an denen die Partikelschicht durch die Probenpräparation beschädigt wurde.

b) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Säulenmaterial aus Säulenversuchen mit UVR-Partikeln;

Die Materialprobe wurde in ein Harz eingebettet und angeschliffen. Unscharfe Bereiche auf den Bildern liegen unterhalb der Schliffkante im Harz und können daher nicht scharf dargestellt werden.

### 1.4.1. Untersuchungen zur Gasbildung im Porenraum der Säule

Für Untersuchungen zum Einfluss der Gasbildung und –akkumulation im Porenraum der Sandschüttung auf die Durchströmung der Säule sowie die Verweilzeit des Schadstoffs in der Säule wurden Tracerversuche durchgeführt. Dazu wurde die Verweilzeit des Tracers in einer Sandsäule vor und nach der Beladung mit Fe<sup>0</sup>-Partikeln (Nanofer25) sowie nach 48 h Versuchszeit bestimmt (Abbildung 14).



Abbildung 14 Tracersignal im Ablauf der Säule gegenüber dem durchgesetzten Volumen nach Injektion des Tracers am Säuleneingang. Kaliumiodid wurde als Tracer verwendet, wobei das Iodid am Säulenausgang detektiert wurde

Die Beladung der Säule mit Fe<sup>0</sup>-Partikeln verkürzt die Aufenthaltszeit des Tracers in der Säule. Das Peakmaximum verschiebt sich von 35 auf 30 mL. Des Weiteren zeigt der Tracer ein ausgeprägteres Dispersionsverhalten in der Säule, wodurch es zu einer Peakverbreiterung kommt. Dies kann auf die Retention des Tracers in der porösen Eisenpartikelschicht, die sich bei der Beladung auf dem Sandkorn bildet, zurückzuführen sein.

Nach einem zweitägigen Betrieb der Säule (entspricht ca. 7 Porenvolumen) mit Hydrogencarbonat enthaltendem Wasser verschiebt sich der Peak des Tracers, d.h. die Retentionszeiten verkürzen sich. Die Verschiebung der Peakmaxima entspricht einer Verringerung des Porenvolumens um ca. 20 %. Über die Versuchszeit wurde ebenfalls das Gewicht der Säule in regelmäßigen Abständen gemessen, um das Gasvolumen der Säule zusätzlich gravimetrisch zu bestimmen. Die Abnahme des Säulengewichts entspricht einer Verringerung des Porenraums in der Säule um 31 %. Der Unterschied zeigt das Verhältnis zwischen absoluter und durchflusswirksamer Porosität.

Säulenversuche über mehrere Wochen zeigen, dass das Gasvolumen im Porenraum (bestimmt über die Änderung des Säulengewichts) nach einer Anfangsphase von

wenigen Tagen auf eine im Mittel konstante Gasmenge ansteigt. In Abbildung 15 ist der Verlauf der Säulengewichte als prozentuale Änderung des Gewichts über die Versuchszeit bei Versuchen mit dem Partikelprodukt Nanofer25 sowie den UVR-Partikeln dargestellt. Beide Kurven setzen sich aus Mittelwerten von jeweils vier parallel laufenden Säulen zusammen. In allen Fällen ist eine unmittelbar nach Versuchsstart eintretende Reduzierung des Säulengewichtes aufgrund der hohen Gasbildungsrate in den beladenen Säulen zu beobachten. Im Vergleich zeigt sich bei Versuchen mit UVR-Partikeln eine stärkere Gewichtsabnahme ( $\approx$  50 % im Vergleich zu  $\approx$  30 % in Versuchen mit Nanofer25). Demnach wird in diesen Säulen ein größerer Anteil des Porenvolumens durch Gas eingenommen.



Abbildung 15 Prozentuale Abnahme der Säulengewichte über die Versuchszeit aufgrund von Gasbildung im Porenraum der Sandsäulen
 Die dargestellten Gewichtsabnahmen sind berechnete Mittelwerte von jeweils vier parallel betriebenen Säulenversuchen. Die parallelen Säulen unterscheiden sich untereinander allerdings in der Fe<sup>0</sup>-Beladung vor Versuchsbeginn sowie in Bezug auf die Zusammensetzung des Zulaufwassers. Die Fehlerbalken spiegeln die Standardabweichung der Mittelwerte wider.

Nach der Anfangsphase ändert sich das Säulengewicht nur noch wenig und zeigt bis zum Versuchsende einen leichten Aufwärtstrend. Die stetige Gewichtszunahme ist auf die Bildung von Ausfällungsprodukten in der Säule zurückzuführen. Die geringen Gewichtsschwankungen während der Versuchslaufzeit lassen sich durch Gasmengen erklären, die in unregelmäßigen Abständen aus der Säule gespült werden (ähnliche Effekte wurden in Säulenversuchen mit Graugussgranulat beobachtet (Ruhl, Franz et al. 2014). Aufgrund der geringen Korngrößen in der Sandschüttung kommt es jedoch eher zum Austrag kleiner Gasblasen in häufigeren Abständen und daher nicht zu großen Schwankungen.

In Bezug auf die Verweilzeit des Schadstoffs in der Säule bedeutet dies, dass nach zwei bis drei Tagen Anfangsphase von einer konstanten Verweilzeit über die Versuchslaufzeit ausgegangen werden kann.

## 1.4.2. Säulenversuche mit Modelllösungen ohne Schadstoff

In Säulenversuchen sollte der Einfluss von Carbonat sowie zweiwertigen Kationen auf die Reaktivität und den Gesamteisenumsatz von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln untersucht werden. In den Experimenten wurde die Wasserstoffbildungsrate über die Versuchszeit in Abhängigkeit von der Konzentration an Hydrogencarbonat und Kalzium sowie der Fe<sup>0</sup>-Beladung der Säule bestimmt. Nach Versuchsende wurde der Gesamteisenumsatz bilanziert, um Aussagen über den Einfluss von Ausfällungsprodukten auf die vollständige Inhibierung der Eisenoberfläche zu treffen. In den Säulenversuchen wurden die Partikelprodukte Nanofer25 (N25), Nanofer25S (N25S) sowie die NAPASAN-Partikel, die im Rahmen des Projekts hergestellt wurden, eingesetzt. In Tabelle 1 sind die durchgeführten Säulenexperimente hinsichtlich der eingesetzten Modellwässer und des Partikelprodukts zusammengefasst.

| Partikeltyp                           |                                 | HCO <sub>3</sub> [mg/L] | Ca <sup>2+</sup> [mg/L] |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| N25,<br>N25S und<br>NAPASAN (UVR-FIA) | Reinstwasser ohne<br>Schadstoff | _                       | _                       |
|                                       |                                 | 150                     |                         |
|                                       |                                 | 550                     | _                       |
|                                       |                                 | 150                     | 60                      |

Tabelle 1:Zusammensetzungen der Modellwässer in Säulenexperimenten mit unterschiedlichen<br/>Partikeltypen



Abbildung 16 Kumulierte Menge an Wasserstoff über die Versuchszeit mit Reinstwasser + HCO3<sup>-</sup> als Zulaufwasser, Partikelprodukt Nanofer25 Die Wasserstoffentwicklung in der Säule ist durch den Anteil an Wasserstoff, der durch die Schikorr-Reaktion (Transformation von Eisenhydroxid zu Magnetit) parallel zur anaeroben Korrosion in der Säule entsteht, korrigiert.

In den Säulenexperimenten zur Korrosion ist ein charakteristischer Verlauf der Wasserstoffentwicklung in Korrosionsversuchen in drei Phasen eingeteilt (Abbildung 16). Nach kurzer Anfangsphase (Phase I) mit geringer Wasserstoffentwicklung verläuft die Korrosion im zweiten Versuchsabschnitt weitestgehend gleichmäßig. Im Bereich der abklingenden Wasserstoffentwicklung findet der Korrosionsprozess unter Fe<sup>0</sup>-limitierten Bedingungen statt.

Für die Bestimmung der jeweiligen mittleren Korrosionsrate (in Phase II) in den unterschiedlichen Säulenexperimenten wurde der Bereich konstanter Wasserstoffentwicklung (linearer Bereich, Phase II) verwendet. Mit Hilfe der linearen Regression ist innerhalb dieses Bereichs die durchschnittliche Wasserstoffentwicklung pro Tag berechnet worden. Weiterhin ist die Wasserstoffentwicklung in der Säule durch den Anteil an Wasserstoff, der durch die Schikorr-Reaktion (Transformation von Eisenhydroxid zu Magnetit) parallel zur anaeroben Korrosion in der Säule entsteht, korrigiert (Odziemkowski, Schuhmacher et al. 1998; Liu and Lowry 2006; Reardon, Fagan et al. 2008). In Säulenexperimenten mit Modellwässern, die neben Eisenhydroxid auch weitere eisenhaltige feste Phasen ermöglichen, wurde für die Schikorr-Korrektur nur der Eisenumsatz einbezogen, der als Eisenhydroxid (gemäß Bilanz) ausgefallen ist.



Abbildung 17: Kumulierte Stoffmengen an Wasserstoff über die Versuchszeit in Versuchen mit
a) Reinstwasser und 550 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> im Versuchswasser (vergleichbare Eisenbeladungen, 23 bzw. 25 g Fe/kg) sowie
b) 150 mg/L HCO3<sup>-</sup> und 60 mg/L Ca<sup>2+</sup> im Versuchswasser (unterschiedliche Eisenbeladungen)

In beiden Säulenexperimenten reagiert das Fe<sup>0</sup> in der Säule in vergleichbaren Raten (Bestimmung anhand der Wasserstoffentwicklung). Die Pufferung des pH-Werts, der aufgrund der anaeroben Korrosion in der Säule ansteigt, durch die Hydrogencarbonationen führt zu keiner höheren Korrosionsrate. Das Vorhandensein von Hydrogencarbonat führt lediglich zu einer kürzeren Anfangsphase.

Die hohe Reaktivität der Fe<sup>0</sup>-Nanopartikel führt nach der Anfangsphase zu einer schnellen Bildung von Hydroxidionen im Porenraum der Sandsäule und zu einer hohen Wasserstoffbildungsrate. Die Bildung von Hydroxidionen ist vermutlich im Verhältnis zur Konzentration des Puffers deutlich überlegen. Der erwartete Puffereffekt durch die vergleichsweise hohe Hydrogencarbonatkonzentration scheint daher bei gleichzeitig hoher Eisenumsatzrate vernachlässigbar zu sein. Der Puffer ist nur in der Anfangsphase (kleine Korrosionsrate) gegenüber der Bildung an Hydroxidionen überlegen, was zu einer kürzeren Anfangsphase führt. Des Weiteren ist eine Verringerung der Korrosionsrate durch die Ablagerung von Ausfällungsprodukten auf der Eisenoberfläche im Säulenversuch mit Hydrogencarbonat nicht zu beobachten.

Abbildung 17b stellt die Wasserstoffentwicklung in Gegenwart von Kalzium und Hydrogencarbonat für zwei unterschiedliche Fe<sup>0</sup>-Beladungen der Sandsäule dar. Bei einer Fe<sup>0</sup>-Menge von 24 mmol in der Sandsäule knickt die linear verlaufende Wasserstoffentwicklung erst nach fast vollständigem Verbrauch der Eisenmenge gegen Ende des Experiments ab. Bei einer höheren Beladung der Säule (46 mmol Fe<sup>0</sup>) lässt sich die Korrosionsrate hingegen durch zwei Abschnitte beschreiben. Innerhalb der ersten 30 Tage führt die Verdopplung der eingesetzten Fe<sup>0</sup>-Menge zu einer fast doppelt so großen

Wasserstoffentwicklungsrate. Im weiteren Verlauf kommt es vermutlich aufgrund von Ausfällungen auf der Eisenoberfläche zu einer Verringerung der Korrosionsrate. Die Wasserstoffentwicklung verringert sich dabei um ein Drittel der anfänglichen Korrosionsrate (Abschätzung durch lineare Regression). In beiden Säulenversuchen wird jedoch die eingesetzte Eisenmenge nahezu vollständig umgesetzt. Die Menge der Ausfällungsprodukte reicht nicht aus, um die Eisenoberfläche vollständig zu passivieren.



Abbildung 18: Gemittelte täglich Wasserstoffentwicklungsrate innerhalb der ersten 30 Tage Versuchszeit in Abhängigkeit der Eisenoberfläche in der Säule in Korrosionsexperimenten mit unterschiedlichen Versuchswässern und Fe<sup>0</sup>-Beladungen (Nanofer25)

Die Korrosionsrate in den Säulenexperimenten mit unterschiedlichen Hydrogencarbonatkonzentrationen sowie dem Vorhandensein von Kalzium im Versuchswasser wird innerhalb der ersten 30 Tage Versuchszeit hauptsächlich von der zur Verfügung stehenden Eisenoberfläche bestimmt (Abbildung 18). Die Erhöhung der Eisenoberfläche in der Säule führt im gleichen Maße zu einer Erhöhung der Wasserstoffbildungsrate.

Zusammenfassend für die Korrosionsexperimente mit den Partikelprodukten Nanofer25, dem stabilisierten Partikelprodukt Nanofer25S (stabilisiert vom Hersteller mit Polyacrylsäure, PAA) sowie den NAPASAN-Partikeln (UVR-FIA) stellt Abbildung 19 die ermittelten oberflächennormierten Korrosionsraten aus den Säulenexperimente vergleichend dar. Die Korrosionsrate von Nanofer25S ist unabhängig von dessen Oberflächencoatings auf der Partikeloberfläche. Die Vermutung von lokalen pH-Wertänderungen in der Nanopartikelschicht ("Schatteneffekte" bei hohen Fe<sup>0</sup>-Beladungen) und einer verringerten, relativen Korrosionsrate bei hohen Fe<sup>0</sup>-Beladungen der Säule konnte anhand der Versuche nicht bestätigt werden. Jedoch zeichnet sich in Experimenten mit geringeren Eisenoberflächen in der Säule (< 40 m<sup>2</sup>) tendenziell die Erhöhung zu größeren, oberflächennormierten Raten ab, allerdings ist der Effekt für eine klare Aussage zu unscharf.



Abbildung 19: Oberflächennormierte Korrosionsraten in Säulenexperimenten mit Nanofer25, Nanofer25S sowie NAPASAN-Partikeln (UVR-FIA), die mit verschiedenen Modellwässern (siehe Tabelle 1) beschickt worden sind

Die NAPASAN-Partikeln reagieren in Säulenversuchen mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff mit einer deutlich geringeren Rate. Neben ihrer Form unterscheiden sich die beiden Partikeltypen in der Zusammensetzung ihrer Ausgangsmaterialien. Je nach Art und Anteilen an Verunreinigungen wirkt sich dies auf die Wasserstoffentwicklungsrate aus. Ausgangsmaterial der NAPASAN-Partikel ist ein Graugussgranulatpulver mit einem Gehalt an nullwertigem Eisen von 94 %.

### Untersuchungen zur Präzipitatbildung in der Säule

Die anaerobe Korrosion führt zu einem Anstieg des pH-Werts sowie zur Freisetzung von Fe(II) an der Eisenoberfläche, wobei sich das Eisen direkt nach der Reaktion wieder als feste Phase in der Säule ablagert. Abbildung 20 stellt für die Säulenexperimente mit beiden Modellwassersystemen (Hydrogencarbonat sowie Kalzium + Hydrogencarbonat) die Eisen(II)-Konzentrationen sowie die vorliegenden pH-Werte im Säulenablauf dar.

Der pH-Wert am Säulenausgang liegt in allen drei Säulenexperimenten innerhalb der ersten 30 Tage bei Werten zwischen 9 und 10 mit stetig fallender Tendenz bei steigender Versuchslaufzeit (Abbildung 20). Auf Basis von Experimenten mit nullwertigen Eisenschüttungen (Reaktive Wand) für die Grundwassersanierung haben Lee und Wilkin et al. (2010) das Auftreten von Siderit, Chukanovit und Eisenhydroxid sowie ihre Dominanz als feste Phase in Abhängigkeit von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sowie Fe(II) berechnet (Abbildung 21a).



Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der Eisen(II)-Konzentrationen und des pH-Werts am Säulenausgang in Säulenexperimenten mit a) ausschließlich Hydrogencarbonat im Versuchswasser sowie b) Hydrogencarbonat und Kalzium im Versuchswasser, (A=24 mmol Fe<sup>0</sup>, B=46 mmol Fe<sup>0</sup>)



Abbildung 21: a) Stabilitätsdiagramm von Siderit, Chukanovit und Eisenhydroxid im Wasser-CO<sub>2</sub>-Eisen-System in einer Fe<sup>0</sup>-Schüttung (Reaktive Wand) in Abhängigkeit von der Fe(II)- und HCO<sub>3</sub>-Konzentration sowie vom pH-Wert (Lee and Wilkin 2010)

b) Hydrogencarbonatkonzentrationen im Säulenablauf über die Versuchslaufzeit. Die gestrichelte Linie im Diagramm markiert die Zulaufkonzentration

In Säulenexperimenten mit Hydrogencarbonat im Versuchswasser ist die Hydrogencarbonatkonzentration im Ablauf der Säule trotz hoher Zulaufkonzentration und ablaufender Reaktion des nullwertigen Eisens in der Säule nahezu unverändert (Abbildung 21b). Die an der Eisenoberfläche freigesetzte Menge an Eisen(II) fällt scheinbar in der Säule fast vollständig als Eisenhydroxid wieder aus. Das Ausfallen von Eisen(II) als Hydroxid findet bei hohen pH-Werten und gleichzeitig Hydrogenkarbonatlimitierten Bedingungen statt. Die Reaktion am einzelnen Fe<sup>0</sup>-Partikel beschreiben Liu et al. (2005) in ihren Experimenten zum Alterungsverhalten von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln als allmähliches Schrumpfen des nullwertigen Eisenkerns (Modell der "core-shell"-Struktur) mit fortschreitender Reaktion des Eisens. Die möglichen Reaktionspartner für das freigesetzte Eisen(II) müssen nach diesem Modell durch die wachsende Oxid/Hydroxid-Schicht diffundieren, um mit dem Eisen(II) zu reagieren (Reardon, Fagan et al. 2008). Im Vergleich zu den hohen Hydrogenkarbonatkonzentrationen in der "bulk"-Phase kommt es vermutlich durch den behinderten Stofftransport an der Fe<sup>0</sup>-Oberfläche zu carbonatlimitierten Bedingungen, die die Bildung der Präzipitate bestimmen.

Das Modellwassersystem, bestehend aus Kalzium, Hydrogencarbonat und Fe(II), führt neben den in Abbildung 21a dargestellten möglichen Präzipitaten zur Ausfällung von CaCO<sub>3</sub>. Im Ablauf der Säule zeigt sich eine deutliche Reduzierung der Kalzium- und Karbonationen gegenüber der Zulaufkonzentration.



Abbildung 22: (a) Hydrogenkarbonat- und (b) Kalziumkonzentrationen im Säulenablauf über die Versuchslaufzeit Die gestrichelten Linien in den Diagrammen markieren die Zulaufkonzentration

Der Vergleich beider Säulen zeigt jedoch, dass trotz unterschiedlicher Korrosionsraten und daher unterschiedlicher freigesetzter Fe(II)-Stoffmengen an der Eisenoberfläche, vergleichbare Stoffmengen an Carbonat und Kalzium ausfallen. Abbildung 23 setzt die entfernten Stoffmengen an Kalzium und Carbonat mit der Menge an Eisen(II), die über die Versuchslaufzeit in der Säule ausgefallen sind (Differenz aus Eisenumsatz (Wasserstoffbildung) und gelöstem Eisen im Säulenablauf) stöchiometrisch ins Verhältnis.



Abbildung 23: Kumulierte Stoffmenge an Eisen, Karbonat und Kalzium, die über die Versuchszeit in der Säule ausfällt, a) 24 mmol Fe<sup>0</sup>, b) 46 mmol Fe<sup>0</sup>

Im vorliegenden simulierten Grundwassersystem aus Kalzium, Carbonat und Eisen(II) ist für Kalzium unter den pH-Wertbedingungen in der Säule Kalziumcarbonat, vermutlich als Aragonit vorliegend (Ruhl, Weber et al. 2012), die dominierende feste Phase. Hydrogenkarbonat fällt demnach zu einem großen Anteil zusammen mit Kalzium auf der Eisenoberfläche aus. Nur ein geringer Anteil bildet zusammen mit zweiwertigem Eisen eine feste Phase (Eisenhydroxidkarbonat, Chukanovit (Ruhl, Weber et al. 2012)). Dieses zeigt sich insbesondere bei hohen Eisenbeladungen in der Säule (Abbildung 23b). Analog zu den Säulenversuchen mit Carbonatlösungen ohne Kalzium lagert sich der überwiegende Anteil des freigesetzten Eisen(II) direkt nach der Reaktion wieder als Eisenhydroxid (bzw. im zeitlich Verlauf als Magnetit (Odziemkowski, Schuhmacher et al. 1998)) in der Säule ab.

### 1.4.3. Säulenversuche mit Modelllösungen mit Schadstoff

### Untersuchungen mit Iopromid als Modellschadstoff

In den verwendeten Modelllösungen wurde die Konzentration von Hydrogencarbonat (0 - 200 mg/L) bei gleichbleibender Schadstoffkonzentration variiert. Die reduktive Dehalogenierung wurde in den Versuchen anhand der Deiodierung von lopromid (dreifach iodiertes Röntgenkontrastmittel, siehe Abschnitt 1.2.1 ...) gemessen. Bezogen auf die benötigte Fe<sup>0</sup>-Menge für eine vollständige Deiodierung von lopromid entspricht die eingesetzte Konzentration (0,791 g/L lopromid) einer vollständigen Dechlorierung PCE-Konzentration von PCE bei einer (124 mg/L) dicht an der der Sättigungskonzentration, die in Nähe des Schadenherds im Grundwasser zu erwarten ist. Durch die Verwendung von lopromid konnten aus der gravimetrisch erfassten Gasmengen direkt die äquivalenten Stoffmengen an entstandenem Wasserstoff ermittelt werden (korrigiert durch den gelösten Anteil im Wasser und dem Eintrag von gelöstem Stickstoff mit der Zulauflösung (Ruhl, Weber et al. 2012). Alle Versuchslösungen wurden entgast und vor Versuchsbeginn mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt.

Abbildung 24 stellt die Wasserstoffentwicklung (a) der Deiodierung (b) in Säulenversuchen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Hydrogencarbonat gegenüber. Beide Parameter sind als kumulierte molare Mengen über die Versuchszeit aufgetragen. Bedingt durch die Umwandlung von Eisenhydroxid zu Magnetit (Schikorr-Reaktion) wird zusätzlicher Wasserstoff gebildet. Der entstandene Wasserstoff sammelt sich zunächst im Porensystem der Säule, so dass die Ausbreitung einer Gasphase in der Gasauffangflasche erst verzögert beobachtet wurde. Daher lässt das Diagramm (Abbildung 24a) fälschlicherweise einen verzögerten Start der Wasserstoffentwicklung vermuten.



Abbildung 24: Kumulierte Mengen an a) Wasserstoff und b) Iodid bei unterschiedlichen Konzentrationen an Hydrogencarbonat im Zulaufwasser zur Säule

Die Wasserstoffbildung ist deutlich von der Konzentration des Hydrogencarbonats abhängig. Je nach Hydrogencarbonatgehalt wird der pH-Wertanstieg, bedingt durch die Reaktion des Eisens mit dem Wasser oder dem Schadstoff, gepuffert. Dies resultiert in einer größeren Wasserstoffbildungsrate bei steigender Pufferkapazität. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Säulenexperimenten ohne Schadstoff.

Abbildung 24a zeigt dagegen für alle vier Hydrogencarbonatkonzentrationen in den ersten 200 h Versuchszeit vergleichbare Dehalogenierungsraten. Innerhalb der ersten 200 h Versuchszeit findet in allen Säulen eine vollständige Deiodierung des

lopromidmoleküls statt. Die Säulen simulieren demnach eine Abstromsanierung mit einer Begrenzung der Deiodierungsrate durch die Zulaufkonzentration des Schadstoffs. Im Vergleich zur Wasserstoffbildung wird das Fe<sup>0</sup> bevorzugt für die Dehalogenierung verwendet. Während die Wasserstoffentwicklung nach und nach abnimmt, ist die Deiodierungrate noch deutlich größer.

Die Dehalogenierungsrate wird nach etwa 200 Versuchsstunden von der Oberfläche des noch verfügbaren nullwertigen Eisens in der Säule bestimmt. Insbesondere im Versuch mit 200 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in der Versuchslösung ist das frühe Abknicken der Iodidfreisetzung vermutlich auf die Fe<sup>0</sup>-limitierten Bedingungen (nahezu vollständiger Verbrauch) in der Säule zurückzuführen. Dies deckt sich mit dem hohen Umsatz an Fe<sup>0</sup> aufgrund der Sekundärreaktion mit dem Wasser. Bezogen auf die Gesamteisenmenge (Fe<sup>0</sup>) beträgt dieser Anteil fast 40 % (Abbildung 25). Außerdem führen die leicht unterschiedlichen Fe<sup>0</sup>-Mengen in den Säulen vor Versuchsbeginn zu Unterschieden bei der Gesamtiodidmenge am Versuchsende.



Abbildung 25: Umsatz Fe<sup>0</sup> in Prozent bezogen auf die Gesamteisenmenge (Fe<sup>0</sup>) vor Versuchsstart in Abhängigkeit von den verwendeten Versuchswässern

Wird die im Ablauf der Säule gelöst vorliegende Menge an Eisen(II) kumuliert über die Versuchszeit aufgetragen, steht sie nicht im stöchiometrischen Verhältnis zum Fe<sup>0</sup>-Umsatz in der Säule (Daten nicht dargestellt). Der Anstieg des pH-Wertes aufgrund der Reaktionen in der Säule führt zur direkten Ausfällung des gelösten Eisens(II) und zur Deckschichtbildung auf den Eisenpartikeln. Die Bildung der Korrosionsprodukte ist dabei abhängig von der Zusammensetzung der Versuchslösungen. Die Säulenversuche wurden so lange durchgeführt, bis keine Anzeichen von Wasserstoffbildung oder noch stattfindender Deiodierung mehr zu detektieren waren. In Abbildung 25 sind die Eisenumsätze für die unterschiedlichen Versuchswässer bilanziert, um den möglichen Einfluss einer Deckschichtbildung auf die Passivierung der Eisenoberfläche zu untersuchen.

### Untersuchungen mit Trichlorethylen und Perchlorethylen

Die Untersuchungen mit TCE und PCE wurden analog zu den Säulenexperimenten mit dem Modellschadstoff lopromid durchgeführt und simulieren ebenfalls eine quellennahe Fahnensanierung. Die Säulen wurden mit Reinstwasser beschickt, in dem der Schadstoff (TCE/PCE) gelöst vorlag. In den Experimenten wurden die mit Fe<sup>0</sup>-Partikeln beladenen Säulen bis zur vollständigen Abreaktion des nullwertigen Eisens betrieben. Für Untersuchungen der Eisennutzung zur Dechlorierung der Schadstoffe gegenüber der parallel stattfindenen Reduktion von Wasser wurden Säulenexperimente mit Nanofer25 sowie den NAPASAN-Partikeln (UVR-FIA) durchgeführt. Die injizierte Eisenmenge stand im entsprechende Verhältnis zur Schadstoffkonzentration des Zulaufwassers. Über den gesamten Versuchszeitraum wurden im Ablauf der Säule Konzentrationen an TCE/PCE gemessen, so dass nicht von einem vollständiger Umsatz der Schadstoffs in der Säule ausgegangen werden kann. Daher werden keine den Schadstoff limitierenden Bedingungen in der Säule erwartet.

Abbildung 26a) stellt den Fe<sup>0</sup>-Stoffmengenumsatz differenziert nach anaerober Korrosion und vollständiger Dechlorierung des Schadstoffs (TCE) für zwei unterschiedliche Eisenbeladungen in der Säule da. Die Umsatzraten sind hierbei oberflächennormiert abgebildet. In vergleichbaren Säulenexperimenten ohne Schadstoff führt die Beladung der Säule mit unterschiedlichen Eisenmengen zu einer konstanten oberflächennormierten Eisenumsatzraten. Dies scheint auch in Experimenten mit Schadstoff, insbesondere für die Dechlorierung, Gültigkeit zu haben. Aus der Erhöhung der Eisenoberfläche resultiert eine Steigerung des Eisenumsatzes für die Reaktion mit dem Schadstoff wie für die Konkurrenzreaktion mit Wasser gleichermaßen. Werden beide Reaktionen ins Verhältnis gesetzt ist in Versuchen mit Nanofer25 die Dechlorierungreaktion jedoch deutlich von der anaeroben Korrosion übertroffen (Abbildung 27). Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen werden in der Elektronenbilanz nur etwa 20 % der Elektronen für den Schadstoffabbau verwendet.



Abbildung 26: Fe<sup>0</sup>-Umsatz durch vollständige Dechlorierung von TCE und anaerober Korrosion in der Säule bezogen auf die Gesamteisenoberfläche sowie den Durchsatz der Versuchslösung als Funktion der Zeit

 a)Nanofer25-Partikel; TCE-Zulauf: 140 ± 22,3 mg/L;
 b)NAPASAN-Partikel; TCE-Zulauf: 110 ± 20 mg/L; Eisenoberfläche = 47 m<sup>2</sup>

Im Vergleich dazu wird das nullwertige Eisen der gemahlenen NAPASAN-Partikel in der Säule langsamer umgesetzt (Abbildung 26b). Dies zeigt sich insbesondere für die Übertragung der Elektronen auf das Wassermolekül. In Bezug auf das Verhältnis zwischen Dehalogenierung und Wasserstoffentwicklung resultiert die geringere Reaktionsrate der anaeroben Korrosion in einer effektiveren Ausnutzung der Eisenmenge für den Schadstoffumsatz (Abbildung 27). In den dargestellten Versuchen wird teils deutlich über 50 % des Eisens für die Dechlorierung von TCE verbraucht.



Abbildung 27: Anteil am Fe<sup>0</sup>-Gesamtumsatz in der Säule durch vollständige Dechlorierung von TCE in Säulenexperimenten mit Nanofer 25 und NAPASAN-Partikeln, aufgetragen über die Versuchszeit

Abbildung 28 zeigt die mittleren prozentualen Stoffmengenanteile der nachweisbaren Abbauprodukte von PCE und TCE in Durchflussversuchen mit Nanofer25 und den NAPASAN-Partikeln. Sowohl bei Versuchen mit TCE als auch mit PCE sind hauptsächlich die vollständig dechlorierten organischen Produkte Ethan und Ethen detektierbar. Als unvollständig dechlorierte Abbauprodukte sind bei Durchflussversuchen mit TCE *trans*und *cis*-Dichlorethen nachweisbar. Der Stoffmengenanteil der Isomere von Dichlorethen (DCE) bzw. von TCE an der Gesamtstoffmenge der organischen Produkte liegt bei ca. 15 %. In Säulenexperimenten mit den NAPASAN-Partikelen liegen die unvollständig dechlorierten wernachlässigbaren Konzentrationsbereich.



Abbildung 28: Stoffmengenanteile der Abbauprodukte in Säulenexperimenten mit TCE und PCE als Schadstoff bei Verwendung der Partikelprodukte (a) Nanofer25 und der (b) NAPASAN-Partikel.

Die geringen Stoffmengenanteile der unvollständig dechlorierten organischen Produkte zeigen, dass die Desorption der Schadstoffe von der Oberfläche der Fe<sup>0</sup>-Partikel zu einem Großteil erst nach deren vollständiger Dechlorierung erfolgt.

Das Auftreten von Ethan und Ethen als Hauptabbauprodukte könnte auf die Dechlorierung über den Mechanismus der reduktiven  $\beta$ -Eliminierung zurückzuführen sein (Arnold and Roberts 2000). Dabei treten reaktive chlorierte Acetylene als Zwischenprodukte auf, die vermutlich sehr schnell zu Ethen weiter reagieren (Arnold and Roberts 2000; Liu, Majetich et al. 2005). Ethen kann in Folge einer Hydrierung weiter zu Ethan reagieren.

In Säulenexperimenten mit Nanofer25 entsteht über den gesamten Versuchszeitraum betrachtet ein Mol Ethan auf zwei Mol Ethen bei TCE bzw. PCE als Ausgangsschadstoff. Dieses Verhältnis ist vergleichbar mit Ergebnissen von Orth et al. (1996), die aus Experimenten mit granuliertem Fe<sup>0</sup> ermittelt wurden. Ist der technische Sand in den



Säulen mit NAPASAN-Partikeln beladen, reagiert das entstandene Ethen fast vollständig durch Hydrierung weiter zu Ethan, welches Hauptabbauprodukt in diesen Versuchen ist.

Abbildung 29: a) Umsatz des nullwertigen Eisens (Nanofer25) in Säulenexperimenten mit und ohne Schadstoff (TCE) sowie b) dazugehörige pH-Werte am Säulenausgang, aufgetragen über die Versuchszeit

Die Reaktionsgeschwindigkeiten an der Eisenoberfläche werden vom vorliegenden pH-Wert an der Oberfläche beeinflusst. Dieser stellt sich je nach stattfindender Reaktion des nullwertigen Eisens (Bildung von Hydroxydionen) und Ausfällungen von Eisenhydroxid an der Oberfläche ein. In den vorliegenden Versuchen wurde der pH-Wert am Säulenausgang bestimmt. Parallel stattfindende Dechlorierungsreaktionen beeinflussen ebenfalls den pH-Wert am Säulenausgang (Abbildung 29) und entsprechend auch die Aktivität der Hydroniumionen an der Eisenoberfläche.

In Abbildung 29 sind der Eisenumsatz in Säulenexperimenten mit und ohne Schadstoff sowie die entsprechenden, am Säulenausgang vorliegenden pH-Werte abgebildet. Insbesondere in den ersten 30 Tagen des Säulenexperiments ist der oberflächennormierte Umsatz des nullwertigen Eisens in Versuchen mit Schadstoff signifikant höher. Resultierend aus der ablaufenden Dechlorierungsreaktion liegt der pH-Wert am Säulenausgang im Vergleich um etwa vier Einheiten niedriger (Log-Stufen).

# **1.5. Stabilisierung von Fe<sup>0</sup>-Partikelsuspensionen**

Für die Stabilisierungsversuche wurden Fe<sup>0</sup>-Nanopartikel durch Reduktion von Fe<sup>2+</sup> mit Natriumborhydrid im Labormaßstab synthetisiert. Dadurch ließ sich die Stabilisierung der Partikel während oder direkt nach der Synthese realisieren, bevor der überwiegende Teil der Partikel bereits agglomeriert war. Diese Methode wurde im Rahmen von Vorversuchen genutzt, um geeignete Zusätze für die spätere Verwendung im Mahlprozess (Top-Down-Verfahren) zu identifizieren. Folgende Zusätze wurden für die Veränderung der Partikeloberfläche getestet:

| Tabelle 2: | Verwendete Stabilisierungschemikalien |
|------------|---------------------------------------|
|------------|---------------------------------------|

| Stabilisierungszusatz                 | Details  |
|---------------------------------------|--|
| Natriumdodecylbenzolsulfonat, SDBS    | Anionisches Tensid, 348,5 g/Mol; CMC: 1,2 mmol/L   |
| Glucopon 600 CS UP                    | nicht-ionisches Alkylpolyglykosid (APG), APG-Gemisch mit Alkylketten<br>von C <sub>12-14</sub> ; CMC <sub>abgeschäzt</sub> : 0,02-0,2 mmol/L |
| Natriumcarboxylmethylcellulose, CMC   | Polymer, 90.000 g/Mol  |
| Poly-(natrium -4-styrolsulfonat), PSS | anionischer Polyelektrolyt, 70.000 g/Mol   |

Für die Synthese wurde die ursprüngliche Methode des DECHEMA-Forschungsinstituts gemäß Liu et. al (2005) angepasst. Die Synthese fand in einer alkalischen Wasser-Methanol-Lösung (30 % Methanol) statt. Natriumborhydrid wurde in zweifachem stöchiometrischen Überschuss in Bezug auf Fe<sup>2+</sup> zur Syntheselösung dosiert (Goldstein and Greenlee 2012).

Aufgrund starker Schaumbildung in der Syntheselösung konnte die Stabilisierung der Fe<sup>0</sup>-Partikel mit Tensiden sowie PSS nicht während der Synthese erfolgen. Daher wurden die Stabilisierungszusätze nach Beendigung der Synthesereaktion, jedoch ohne vorangegangene Waschschritte, in die Partikelsuspension dosiert. Auf die Verwendung eines Entschäumers sollte verzichtet werden. Nach Zugabe der Chemikalien wurde die Suspension für 60 Minuten weiter gerührt, 30 Minuten davon im Ultraschallbad. Im Anschluss erfolgte ein Waschschritt, um die Syntheselösung gegen Reinstwasser (pH 11, NaOH) auszutauschen.

Das Transportverhalten synthetisierter Fe<sup>0</sup>-Nanopartikel im Sandfilter wurde jeweils am Tag nach der Synthese betrachtet. Zum Vergleich wurden ebenfalls Versuche mit dem kommerziellen Partikelprodukt Nanofer25S (N25S; vom Hersteller mit Polyacrylsäure stabilisiert) durchgeführt. Die Verdünnung der Partikelsuspensionen wurde kurz vor dem Versuch in einer Glovebox unter Argonatmosphäre vorbereitet.

Die Filterversuche (in horizontal gelagerten Säulen) wurden bei Durchflüssen von 1,8 l/h (30 ml/min) unter weitestgehend sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt. Die Säulen (Durchmesser: 36 mm, Höhe: 70 mm) wurden mit technischem Sand (Dorsolit Nr. 8, Korngrößenverteilung: 0,3 - 0,8 mm; Porosität: 0,36) nass befüllt. Der Sand wurde vor jedem Versuch etwa 20 Stunden in HCl (1 Mol) eingelegt und anschließend mit Reinstwasser gespült. Säulendurchmesser und Sandtyp wurden in Anlehnung an Transportversuche der Projektpartner VEGAS und CAU gewählt, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse herzustellen.

Die Transportversuche wurden mit Reinstwasser (pH 12,5, NaOH) als Versuchslösung durchgeführt, um die Reaktion von Fe<sup>0</sup> mit Wasser während des Versuchs zu inhibieren. Nur so konnten konstante und reproduzierbare pH-Wertbedingungen erreicht werden.

In Versuchen mit frisch synthetisierten, jedoch nicht stabilisierten Fe<sup>0</sup>-Partikeln wurde innerhalb von 30 Porenvolumina kein Partikel-Durchbruch im Filter erreicht (Daten hier nicht gezeigt). Die Mobilität der nicht modifizierten Nanopartikel betrug demnach in dem 1-dimensionalen Versuch trotz hoher Volumenströme weniger als 70 mm.

### Tenside

Die Stabilisierung von synthetisierten Fe<sup>0</sup>-Partikeln mit dem Alkylpolyglykosid (APG) Glucopon 600 CS UP zeigt dagegen einen deutlichen Effekt auf das Abscheideverhalten der Partikel in der Säule (Abbildung 30a). In der Graphik (sowie allen weiteren Graphiken) ist die Eisenkonzentration im Ablauf der Säule normiert auf die Zulaufkonzentration über die durchgesetzten Porenvolumen dargestellt. In den Versuchen mit unterschiedlichen Glucopon-Konzentrationen brechen etwa 30-40 % der Partikelmasse (bestimmt als Eisenkonzentration nach Säureaufschluss) innerhalb des ersten Porenvolumens durch den Filter. Die Erhöhung der APG-Konzentration führt jedoch zu keiner weiteren Verringerung der Abscheidung im Filter. In Tracerversuchen mit NaCl bezüglich der Durchströmung der Säule lag das Peakmaximum von NaCl im Ablauf der Säule bei 1,2-1,6 Porenvolumen (ermittelt aus 4 Versuchen)

Die Stabilisierung mit dem APG konnte nur nachträglich im Anschluss an die Synthese erfolgen. Dadurch liegt vermutlich ein Teil der Partikel schon in größeren Aggregaten in der Suspension vor und ist für die einzelne Umhüllung mit Tensidmolekülen nicht mehr erreichbar. Der noch zugängliche Teil der Partikel wird demnach schon bei 2,8 g/L APG weitestgehend stabilisiert. Die bereits vorliegenden Aggregate werden dann trotz äußerer Anlagerung von Tensidmolekülen an den Partikeloberflächen im Filter abgeschieden.

In Bezug auf das Alterungsverhalten der mit Glucopon stabilisierten Partikelsuspension zeigt sich nach fünf Tagen eine Zunahme (etwa 30%) der Partikelabscheidung im Filter durch das fortschreitende Aggregieren der Partikel in der Suspension (Abbildung 30b).



Abbildung 30: Durchbruchverhalten von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln, stabilisiert mit Glucopon 600 CS UP (APG, Akylpolyglykosid)

a) Einfluss der APG-Konzentration auf die nachträgliche Stabilisierung der frisch synthetisierten Fe<sup>0</sup>-Partikel;

b) Einfluss der Alterung der Partikelsuspension (Zusatz von 2,8 g/L APG) auf die Eisenkonzentration im Säulenzulauf: 0,4-0,6 g Fe/L; Versuchslösung: Reinstwasser (pH 12,5, NaOH)

Die Stabilisierungsversuche mit dem anionischen Tensid Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) führen zu keinem verbesserten Transport der synthetisierten Fe<sup>0</sup>-Partikel (Daten sind daher hier nicht dargestellt). Dieses Verhalten entspricht jedoch nicht den Erwartungen. Die verwendeten Tenside besitzen ähnliche Molgewichte, unterscheiden sich jedoch in der Ladung ihrer Kopfgruppen (anionisch und nicht-ionisch). Das betrachtete Verhalten könnte eventuell auf eine umgedrehte Anlagerung - daher mit der negativen Kopfgruppe in Richtung der Partikeloberfläche des Tensidmoleküls - hindeuten. Die umgekehrte Anlagerung der Tensidmoleküle würde dann eher zur Aggregation der Partikel führen. Der alkalische pH-Wert während der Synthese (pH 9), bei der Zugabe der Tensidlösung (pH 11) und vor allem während des Versuches (pH 12,5) lassen allerdings eine negative Oberflächenladung der Partikel erwarten.

### Hochmolekulare Polymere

Der Einfluss von Carboxylmethylcellulose (CMC) und Polystyrolsulfonat (PSS) auf das Durchbruchverhalten der Partikel im Sandfilter ist in Abbildung 31 dargestellt.



Abbildung 31: Durchbruchverhalten von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln, stabilisiert mit a) Carboxylmethylcellulose (CMC, 5 g/L) und b) Polysulfonsäure (PSS, 5 g/L); Versuchslösung Reinstwasser (pH 12,5, NaOH)

Erfolgt die Zugabe des langkettigen Polymers CMC direkt zur Syntheselösung, wird eine nahezu stabile Partikelsuspension erzeugt, die zu ca. 90 % innerhalb des ersten Porenvolumens durch den Sandfilter bricht (Abbildung 31a). Die Ergebnisse stimmen mit Ergebnissen aus Transportuntersuchungen von CMC-stabilisierten Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln von Raychoudhury et al. (2012) überein. CMC ließ sich als einziger Zusatz direkt in der Syntheselösung verwenden. Die Verwendung von CMC und PSS bei einer nachträglichen Stabilisierung der synthetisierten Partikel führt dagegen zu einer größeren Abscheidung im Testfilter (Abbildung 31).

### Nanofer25S

Für den Vergleich mit dem Transportverhalten der selbst synthetisierten Partikel wurden Durchbruchversuche mit dem kommerziellen Nanopartikelprodukt Nanofer25S (vom Hersteller mit Polyacrylsäure stabilisiert) unter verschiedenen Versuchs-bedingungen durchgeführt (Abbildung 32a).

In den Versuchen zeigte sich bei Verwendung der alkalischen Versuchslösung (pH 12,5) eine stärkere Abscheidung der Partikel in der Säule, was vermutlich auf die höhere Ionenstärke der alkalischen Versuchslösung durch die Natronlauge zurückzuführen ist. Aufgrund Partikelstammsuspension der alkalischen liegt der pH-Wert der Versuchslösung bei einem Wert von 10. Der Einfluss einer höheren

Partikelkonzentration aufgrund einer möglichen höheren Aggregationsrate der Partikel während der Injektion zeigte sich im Konzentrationsbereich von 0,2 g Fe/L und 1,5 g Fe/L als gering.



Abbildung 32: Durchbruchverhalten von Nanofer25S-Partikeln im Sandfilter
a) Einfluss der Versuchslösung (Reinstwasser pH 12,5) sowie der Partikelkonzentrationen; pH-Wertanstieg auf pH 10 bedingt durch die alkalische Partikelstammsuspension des Herstellers
b) Einfluss von Leitungswasser (LW) im Porenraum der Säule beim Versuchsstart, Versuchslösung Reinstwasser (pH 12,5, NaOH)

Leitungswasser im Porensystem der Säule beim Versuchsstart führt beim Transport der Fe<sup>0</sup>-Partikel zu einer deutlich stärkeren Abscheidung der Partikel im Filter (Abbildung 32b). Dieser Versuch soll das Verdrängen von Grundwasser bei der Injektion der Partikelsuspension in den Aquifer simulieren. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Reinstwasser mit einer Ablaufkonzentration von ca. 60 % passieren nach der Spülung der Säule mit Leitungswasser nur noch etwa 20–30 % der Partikel (gemessen als Eisenkonzentration) die Säule. Außerdem steigt der Anteil der Partikel, die nicht von der Säule zurückgehalten werden, erst schrittweise (vor allem innerhalb der ersten 7 Porenvolumina) an. Der schrittweise Anstieg der Eisenkonzentration im Ablauf zu Beginn der Versuche mit Leitungswasser könnte auf den Einfluss von Calcium und Magnesium und die resultierende Aggregation der Partikel zurückzuführen sein.

### 1.5.1. Integration der Stabilisierungschemikalien in den Mahlprozess

In Koorperation mit dem Projektpartner UVR-FIA GmbH wurden Mahlversuche mit ausgewählten Stabilisierungszusätzen durchgeführt, um die Integration dieser Stoffe in den Herstellungsprozess zu untersuchen. Dafür wurden Mahlungen mit dem Zusatz des Alkylpolyglykosids Glucopon 600 CS UP und des anionischen Polyelektrolyten PSS durchgeführt. Carboxylmethylcellulose löst sich nicht im verwendeten Mahlmedium und eignet sich daher nicht für die Integration in den Herstellungsprozess.

Im Rahmen der Testmahlungen wurden die Dispergierzusätze erst für die letzte 15 Minuten der Mahldauer zu der Partikelsuspension hinzugefügt. Insbesondere die hochmolekularen Stoffe werden vermutlich über die verhältnismäßig lange Mahldauer nach und nach zerkleinert und die Stabilisierende Wirkung bleibt dadurch aus.





Abbildung 33: Foto einer Säule nach einem Transportversuch mit gemahlenen Partikeln, bei denen a) Glucopon 600 CS UP (5,6 g/L in der Mahlsuspension) sowie b) Poly-(natrium -4-styrolsulfonat) (5,0 g/L in der Mahlsuspension) verwendet wurden. Partikelkonzentration in der Versuchslösung: 2,5 g Fe/L

Zu den Transportversuchen parallel durchgeführte BET-Oberflächenmessungen der UVR-FIA GmbH lassen auf einen vergleichbaren Mahlerfolg hinsichtlich der entstanden Partikelgröße schließen. Abbildung 33 zeigt Säulen nach Transportversuchen mit gemahlenen Partikeln, um beispielhaft die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsmahlungen in Bezug auf das Abscheideverhalten darzustellen.

Die aufgenommenen Durchbruchskurven für die Eisenpartikel zeigen, dass nur ein sehr geringer Anteil der Partikel die verwendete Sandsäule passiert (Daten nicht dargestellt). Bei Verwendung des nicht-ionischen Tensids Glucopon 600 CS UP zeigt die Säule nach 30 Porenvolumen eine deutlich ungleichmäßige Beladung der Sandschüttung. Der überwiegende Teil der Partikel ist scheinbar schon im Anströmbereich der Säule (verläuft konisch) sedimentiert und bewegt sich vorwiegend am Boden der Glassäule (bei horizontaler Ausrichtung der Glassäule während des Versuchs) durch die Sandschüttung. Der Einsatz von PSS als Zusatzstoff zur Partikelherstellung führt zu einer relativ gleichmäßigen Beladung der Sandschüttung. Allerdings liegt auch hier die Reichweite der Partikel unterhalb der 70 mm Länge der Versuchssäule.

## 1.6. Zusammenfassung

Zentrales Ziel des Teilprojekts war die detaillierte Charakterisierung von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln hinsichtlich ihrer Reaktivität. In Form eines abgestuften Testsystems wurden Untersuchungen zur Dehalogenierungskinetik unter konstanten Versuchsbedingungen (Batchexperimente) sowie Experimente unter aquifernahen Bedingungen (Säulenexperimente) durchgeführt.

Untersuchungen zur Reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Partikeln im anaeroben Rührreaktor zeigten, dass die Dehalogenierung des Modellstoffs Iopromid nur von der für die Reaktion angebotenen Oberfläche abhängig ist (pH-Wert konstant). Eine Erhöhung der Reaktionsoberfläche führt zu einer schnelleren Umsatzrate. Die Übertragung der Elektronen auf das Iopromidmolekül findet dabei vermutlich vollständig über an der Eisenoberfläche adsorbierte Wasserstoffatome statt (indirekter Weg) und steht in Abhängigkeit zur Oberflächenkonzentration adsorbierter Wasserstoffatome (pH-Bereich 7-9). In Bezug auf die konkrete Anwendung des Materialtests im Rahmen dieses Projekts konnte die Dehalogenierungsrate von Iopromid für die zeitnahe Beurteilung des Mahlerfolgs unterschiedlicher Partikelchargen genutzt werden.

Im Vergleich zum volldurchmischten Reaktor (anaerober Rührreaktor) liegen die Eisenpartikel nach ihrer Injektion in den Aquifer immobilisiert, an den Sand angelagert, vor. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von technischem Sand nach der Beladung mit Eisennanopartikeln demonstrieren eine Umhüllung der Sandkörner mit einer Partikelschicht. Die Fe<sup>0</sup>-Partikel scheiden sich während der Beladung in unterschiedlich dicken, porösen Schichten auf der Sandkornoberfläche ab.

In Säulenexperimenten zur Grundwassersimulation wurden Korrosionsexperimente Partikelprodukten Nanofer25, dem stabilisierten ohne Schadstoff mit den Partikelprodukt Nanofer25S (stabilisiert vom Hersteller mit Polyacrylsäure, PAA) sowie den NAPASAN-Partikeln (UVR-FIA) durchgeführt. Die Partikelprodukte Nanofer25 und Nanofer25S zeigen unabhängig von den verwendeten Modellwässern (bestehend aus Reinstwasser, Hydrogenkarbonat sowie Kalzium) eine konstante oberflächennormierte Korrosionsrate. Diese ist ebenfalls unabhängig vom Oberflächencoating auf der Partikeloberfläche der stabilisierten Partikel. Die verwendeten NAPASAN-Partikel hingegen zeigen eine geringe Korrosionsrate unter vergleichbaren Versuchsbedingungen. Die Vermutung von lokalen pH-Wertänderungen in der Nanopartikelschicht ("Schatteneffekt" bei hohen Fe<sup>0</sup>-Beladungen) und eine verringerte relativen Korrosionsrate bei hohen Fe<sup>0</sup>-Beladungen der Säule konnte anhand der Versuche nicht bestätigt werden.

Die durchgeführten Säulenversuche unter aquifernahen Bedingungen mit Schadstoff bilden eine quellenahe Fahnensanierung ab. Die Experimente wurden sowohl mit Iopromid als auch mit TCE/PCE als Schadstoff durchgeführt. Die Experimente fanden u.a. bei vergleichbaren molaren Konzentrationen des Schadstoffs in der Versuchslösung statt.

Bei der Umsetzung von Iopromid in Säulenexperimenten werden auch unter den vorliegenden aquifernahen Stofftransportbedingen nahezu alle Elektronen vom Eisen auf das Iopromidmolekül übertragen. Im Falle hoher Fe<sup>0</sup>-Beladungen der Säule kommt es daher an der Eisenoberfläche zu Bedingungen, die den Schadstoff limitieren. Überschüssiges Eisen reagiert dementsprechend unter Wasserstoffbildung dem Hydroniumion.

Die Reaktion von nullwertigem Eisen mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (TCE/PCE findet im Vergleich zu Iopromid deutlich langsamer statt. Im Säulenexperiment spiegelt sich dieses Verhalten in einer stärkeren Konkurrenz zwischen anaerober Korrosion und der Übertragung der Elektronen vom Eisen auf den Schadstoff wider. Parallel zur Schadstoffumsetzung kommt es an der Eisenoberfläche zur Reduktion des Wassers. Anders als Iopromid findet die Übertragung der Elektronen auf den Schadstoff nach Adsorption von TCE/PCE an die Eisenoberfläche statt. Zu einem hohen Anteil desorbiert der Schadstoff erst nach erfolgter vollständiger Dechlorierung wieder von der Eisenoberfläche.

NAPASAN-Partikel zeigen in Säulenversuchen ohne Schadstoff eine im Vergleich zum Partikelprodukt Nanofer25 geringere Korrosionsrate (Wasserstoffbildungsrate). Im Hinblick auf die Konkurrenz zwischen anaerober Korrosion und Schadstoffumsetzung wirkt sich dies in der Gesamtelektronenbilanz positiv auf den Materialeinsatz zur Dehalogenierung der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen aus.

In Bezug auf die Eignung von Iopromid als Modellschadstoff für die Charakterisierung der Reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln muss für die Anwendung in Batch- und differenzierte Säulenexperimenten eine Aussage getroffen werden. Die Dehalogenierungsleistung von lopromid im Batchreaktor konnte gut als Basis für den Vergleich unterschiedlicher Partikelprodukte im Rahmen der Partikelentwicklung genutzt werden. In Säulenversuchen zeigt lopromid aufgrund der relativ schnell verlaufenden Deiodierung ein anderes Konkurrenzverhalten zur anaeroben Korrosion als die leichtflüchtigen chlorierten Verbindungen TCE/PCE. Eine schnelle Umsetzung führt deutlichen Verschiebung der Elektronenbilanz zu einer zugunsten der Schadstoffumsetzung.

In Versuchen zur Stabilisierung der Partikelsuspension für einen verbesserten Transport von Fe<sup>0</sup>-Partikeln in porösen Medien wurden zwei Tenside (SDBS, anionisch und Glucopon 600 UP CS, nicht-ionisch) sowie zwei hochmolekulare Polymere (CMC, nicht-ionisch und PSS, anionisch) als Stabilisierungszusätze getestet. Für die Stabilisierung im Labormaßstabe musste auf die Synthese von Fe<sup>0</sup>-Partikeln mit der Borhydrid-Methode zurückgegriffen werden. Die Wirkung der Oberflächenveränderung der Partikel durch den Zusatz der Chemikalien wurde anhand ihres Durchbruchs im Sandfilter betrachtet.

Die Dosierung des Alkylglykosid Glucopon 600 UP CS bewirkt, dass etwa 40 % der Partikelmasse nicht im Sandfilter abgeschieden werden (uns somit eine eindimensionale Transportstrecke von 70 mm überwinden). Die Verwendung des anionischen Tensids SDBS zeigt entgegen der Erwartungen keine positiven Auswirkungen auf das Transportverhalten der Partikel.

Erfolgt die Zugabe des langkettigen Polymers CMC direkt zur Syntheselösung, wird eine nahezu stabile Partikelsuspension erzeugt, die zu ca. 90 % innerhalb des ersten Porenvolumens durch den Sandfilter bricht. Die Verwendung von CMC und PSS bei einer nachträglichen Stabilisierung der synthetisierten Partikel führt dagegen zu deutlich geringeren positiven Effekten auf das Transportverhalten. Von den verwendeten Chemikalien eignet sich CMC nicht, da sich Carboxylmethylcellulose nicht in Monoethylenglykol (Mahlmedium) löst. Für die Integration in den Mahlprozess bei der mechanischen Partikelherstellung wurden daher Mahlungen mit dem Zusatz des Alkylpolyglykosids Glucopon 600 CS UP und des anionischen Polyelektrolyts PSS durchgeführt.

Durchgeführte Transportversuche mit gemahlenen Partikeln zeigen entgegen der Ergebnisse aus den Voruntersuchungen kaum positive Auswirkungen der Dispergierchemikalien auf das Transportverhalten der Partikel. Sowohl die Verwendung des Alkylpolyglykosids als auch des anionischen Polyelektrolyten PSS im Mahlprozess führte zu Transportreichweiten unterhalb der Säulenlänge. Die Integration von alternativen Stabilisierungszusätzen im mechanischen Herstellungsprozess stellt daher Anknüpfungspunkte für weitergehende Untersuchungen im Rahmen der Entwicklung von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln im Top-Down-Verfahren dar.

# 2. Voraussichtlicher Nutzen

Im Teilprojekt wurde die Reaktivität unterschiedlicher Partikelprodukte auf Basis der Dehalogenierungsleistung im Batchtest verglichen. Im Rahmen der Partikelentwicklung konnten diese Ergebnisse begleitend zur Weiterentwicklung der Partikelsuspension genutzt werden, um den jeweiligen Mahlerfolg zu beurteilen. Die im Teilprojekt aufgebaute Untersuchungsmethodik könnte von Firmen aus der Partikelherstellung oder im Zuge einer Weiterentwicklung der NAPASAN-Partikel verwendet werden. Darüber hinaus sind u.a. die im NAPASAN-Projekt entwickelten nanoskaligen Fe<sup>0</sup>-Nanopartikel im Rahmen des aktuellen internationale Forschungsprojekt NanoRem (finanziert durch die Europäische Union, FP7) Untersuchungsgegenstand.

Säulenexperimente unter aquifernahen Versuchsbedingungen erzielten sehr gut verwendbare Ergebnisse in Bezug auf das Konkurrenzverhalten von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln im Untergrund zwischen der Schadstoffumsetzung und Sekundärreaktionen sowie dem Einfluss von Ausfällungen auf der Eisenoberfläche auf den Gesamteisenumsatz. Sie bieten ebenfalls gute Anknüpfungspunkte für weitere Untersuchungen und dienen dem allgemeinen Verständnis hinsichtlich der Reaktion von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln im Aquifer.

# 3. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die im Projektzeitraum erschienenen Veröffentlichungen und relevanten Konferenzbeiträge zu den Themen des Forschungsprojektes wurden gesichtet und im Hinblick auf die Planung der Versuche berücksichtigt. Darüber hinaus sind im Projektzeitraum keine Publikationen oder sonstige Informationen veröffentlicht worden, die für das Vorhaben relevante Konsequenzen hatten.

# 4. Veröffentlichung der Ergebnisse

Ergebnisse des Teilprojektes wurden bei mehreren Konferenzteilnahmen einem Fachpublikum vorgestellt und diskutiert. Auf der internationalen Messe "Wasser Berlin International 2013" wurden die Forschungstätigkeiten der interessierten Öffentlichkeit präsentiert. Die präsentierten Ergebnisse wurden in schriftlicher Form in Konferenzproceedings und Zeitschriften abgedruckt.

Teilergebnisse der jeweiligen Projektpartner wurden vor dem Hintergrund der Entwicklung neuartiger nanoskaliger Fe<sup>0</sup>-Partikel in Form einer Gemeinschaftspublikation unter der Koordination des Projektpartners CAU in einer extern begutachteten Fachzeitschrift veröffentlicht.

Darüber hinaus haben Studenten im Rahmen der Forschungsarbeiten des Teilprojekts ihre Studienabschlussarbeiten angefertigt.

### Veröffentlichungen:

- Paar, H.; Filter, J.; Jekel, M.:. Reaktivität nullwertiger Eisen-Nanopartikel für die anaerobe Dehalogenierung. In: Wasser 2012, Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Seiten 428 bis 432, Neu-Ulm, 2012
- Paar, H.; Rose, E.; Ruhl, A. S.; Jekel, M.: Stöchiometrische Untersuchung der Konkurrenzreaktionen Schadstoffumsetzung und anaerobe Korrosion bei der Grundwassersanierung mit Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln. Vom Wasser, 3: 86–88, 2013.

### Co-Autorenschaft:

Köber, R., Hollert, H., Hornbruch, G., Jekel, M., Kamptner, A, Klaas, N, Maes, H, Mangold,
K.-M., Martac, E., Matheis, A., Paar, H., Schäffer, A, Schell, H., Schiwy, A., Schmidt, K.
R., Strutz, T. J., Thümmler, S., Tiehm, A, Braun, J. (2014). Nanoscale zero-valent iron flakes for groundwater treatment. Environmental Earth Sciences (in press).

### Abschlussarbeiten

- Christmann, Arne: "Aufbau eines Differentialkreislaufsystems zur Untersuchung der Reaktivität von elementaren Eisen-Nanopartikeln für die Grundwassersanierung". Bachelorarbeit
- Heinrich, Lena: "Untersuchungen zur Dechlorierung von leichtflüchtigen, chlorierten Kohlenwasserstoffen in Konkurrenz zur anaeroben Korrosion bei der Grundwassersanierung mit Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln". Bachelorarbeit
- Rose, Elisa: "Untersuchungen zum Einfluss von hydrogencarbonathaltigen Grundwässern auf die Effektivität der Grundwassersanierung mit nullwertigen Eisen-Nanopartikeln". Bachelorarbeit

# 5. Literatur

- Arnold, W. A. and A. L. Roberts (2000). "Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(O) particles." <u>Environmental Science</u> <u>& Technology</u> **34**(9): 1794-1805.
- Crane, R. A. and T. B. Scott (2012). "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology." <u>Journal of Hazardous Materials</u> **211**: 112-125.
- Goldstein, N. and L. F. Greenlee (2012). "Influence of synthesis parameters on iron nanoparticle size and zeta potential." Journal of Nanoparticle Research **14**(4).
- Hydutsky, B. W., E. J. Mack, et al. (2007). "Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures." <u>Environmental Science &</u> <u>Technology</u> **41**(18): 6418-6424.
- Jeen, S. W., R. W. Gillham, et al. (2006). "Effects of carbonate precipitates on long-term performance of granular iron for reductive dechlorination of TCE." <u>Environmental</u> <u>Science & Technology</u> **40**(20): 6432-6437.
- Jeen, S. W., K. U. Mayer, et al. (2007). "Reactive transport modeling of trichloroethene treatment with declining reactivity of iron." <u>Environmental Science & Technology</u> **41**(4): 1432-1438.
- Kohn, T., K. J. T. Livi, et al. (2005). "Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Corrosion product development." <u>Environmental Science &</u> <u>Technology</u> 39(8): 2867-2879.
- Lee, T. R. and R. T. Wilkin (2010). "Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability." Journal of Contaminant Hydrology **116**(1-4): 47-57.
- Liu, Y. Q. and G. V. Lowry (2006). "Effect of particle age (Fe-o content) and solution pH on NZVI reactivity: H-2 evolution and TCE dechlorination." <u>Environmental Science</u> <u>& Technology</u> **40**(19): 6085-6090.
- Liu, Y. Q., S. A. Majetich, et al. (2005). "TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties." <u>Environmental</u> <u>Science & Technology</u> **39**(5): 1338-1345.
- Matheson, L. J. and P. G. Tratnyek (1994). "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal." <u>Environmental Science & Technology</u> **28**(12): 2045-2053.
- Nurmi, J. T., P. G. Tratnyek, et al. (2005). "Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics." <u>Environmental</u> <u>Science & Technology</u> **39**(5): 1221-1230.

- Odziemkowski, M. S., T. T. Schuhmacher, et al. (1998). "Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: Raman spectroscopic studies." <u>Corrosion Science</u> **40**(2-3): 371-389.
- Orth, W. S. and R. W. Gillham (1996). "Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe-O." <u>Environmental Science & Technology</u> **30**(1): 66-71.
- Raychoudhury, T., N. Tufenkji, et al. (2012). "Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media." <u>Water Research</u> **46**(6): 1735-1744.
- Reardon, E. J., R. Fagan, et al. (2008). "Anaerobic corrosion reaction kinetics of nanosized iron." <u>Environmental Science & Technology</u> **42**(7): 2420-2425.
- Ruhl, A. S., G. Franz, et al. (2014). "Corrosion product and precipitate distribution in twocomponent Fe(0) permeable reactive barriers." <u>Chemical Engineering Journal</u> 239: 26-32.
- Ruhl, A. S., C. Kotre, et al. (2011). "Identification, quantification and localization of secondary minerals in mixed Fe-0 fixed bed reactors." <u>Chemical Engineering</u> <u>Journal</u> **172**(2-3): 811-816.
- Ruhl, A. S., A. Weber, et al. (2012). "Influence of dissolved inorganic carbon and calcium on gas formation and accumulation in iron permeable reactive barriers." <u>Journal</u> <u>of Contaminant Hydrology</u> **142**: 22-32.
- Saleh, N., K. Sirk, et al. (2007). "Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media." <u>Environmental Engineering Science</u> 24(1): 45-57.
- Schrick, B., B. W. Hydutsky, et al. (2004). "Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater." <u>Chemistry of Materials</u> 16(11): 2187-2193.
- Song, H. and E. R. Carraway (2005). "Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: Kinetics, pathways, and effects of reaction conditions." <u>Environmental Science & Technology</u> **39**(16): 6237-6245.
- Wang, J. and J. Farrell (2003). "Investigating the role of atomic hydrogen on chloroethene reactions with iron using tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy." <u>Environmental Science & Technology</u> **37**(17): 3891-3896.
- Weber, A., A. S. Ruhl, et al. (2013). "Investigating dominant processes in ZVI permeable reactive barriers using reactive transport modeling." <u>Journal of Contaminant</u> <u>Hydrology</u> 151: 68-82.



### Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 03X0097E

Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen

NAPASAN

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium für Bildung und Forschung





| Ausführende Stelle      | UVR-FIA Verfahrensentwicklung-<br>Umweltschutztechnik-Recycling GmbH<br>Chemnitzer Straße 40<br>09599 Freiberg/Sachsen  |
|-------------------------|---|
| Bearbeiter:             | DrIng. Andre Kamptner (Projektleiter)<br>Prof. Dr. Hanspeter Heegn<br>DiplIng. Silke Thümmler<br>DiplChem. Anett Paleit   |
| Projektpartner:         | Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung<br>(VEGAS)<br>Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen<br>Institut für Theorie der Elektrotechnik, Universität Stuttgart<br>Institut für Technischen Umweltschutz, TU Berlin<br>Institut für Geowissenschaften, CAU Kiel<br>IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH<br>Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.<br>TZW: DVGW - Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe<br>Hermes Messtechnik, Stuttgart<br>Fugro Consult GmbH |
| Bearbeitungszeitraum:   | 1.5.2010 – 31.10.2013   |
| Freiberg, den 30.4.2014 |   |

Dr.-Ing. Andre Kamptner Projektleiter Dipl.-Ing. Silke Thümmler Bearbeiterin

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

UVR-FIA GmbH Chemnitzer Str. 40 09599 Freiberg 
 Tel
 +49 3731 16212 20

 Fax
 +49 3731 16212 99

 Mail
 info@uvr-fia.de

 Web
 www.uvr-fia.de

Bankverbindung Sparkasse Mittelsachsen IBAN: DE32870520003115014553 BIC: WELADED1FGX

**Geschäftsführung** Dr.-Ing. Andre Kamptner Dr.-Ing. Henning Morgenroth

Amtsgericht Chemnitz, HRB 13450 USt-IdNr. DE 184 559 397



## Inhaltsverzeichnis

| Inha    | Itsverzeichnis   | Seite   |
|---------|--|---------|
| I       | Kurzdarstellung  | 4       |
| 1       | Aufgabenstellung   | 4       |
| 2       | Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens   | 4       |
| 3       | Planung und Ablauf des Vorhabens   | 5       |
| 4       | Stand von Wissenschaft und Technik   | 5       |
| 5       | Zusammenarbeit mit anderen Stellen   | 5       |
| II      | Eingehende Darstellung   | 6       |
| 1       | Zielstellung und Ergebnisse  | 6       |
| 1.1     | Präzisierung der Versuchsprogramme   | 6       |
| 1.2     | Analysen- und Prüfvorschriften   | 6       |
| 1.2.1   | Methoden zur Bestimmung der Partikelgröße und/ oder der Partikelgrößenverteilun  | g7      |
| 1.2.2   | Methoden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche  | 8       |
| 1.2.3   | Untersuchungen zur Reaktivität von Nanopartikeln   | 8       |
| 1.3     | Herstellung von Labormustern   | 11      |
| 1.4     | Herstellung von Testmaterial für die Verbundpartner  | 13      |
| 1.4.1   | Mechanische Zerkleinerung im Top-Down-Mahlverfahren  | 13      |
| 1.4.1.1 | Materialauswahl  | 13      |
| 1.4.1.2 | Vorversuche  | 13      |
| 1.4.1.3 | Externe Versuche   | 15      |
| 1.4.2   | Entwicklung eines zweistufigen Top-Down-Verfahrens in Kugelmühlen  | 17      |
| 1.5     | Herstellung von Material für den Feldversuch   | 19      |
| 1.6     | Schlussfolgerungen   | 21      |
| 1.6.1   | Ergebnisse   | 21      |
| 1.6.2   | Vergleich zu den Zielstellungen  | 24      |
| 2       | Zahlenmäßiger Nachweis   | 25      |
| 3       | Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit  | 26      |
| 4       | Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse   | 26      |
| 5       | Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte auf der Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen | m<br>26 |
| 6       | Veröffentlichungen   | 26      |
| 7       | Literaturverzeichnis   | 27      |



# Abbildungsverzeichnis

| Abbildung 1: Desktop-REM Phenom7  |
|---|
| Abbildung 2: Messapparatur zur Bestimmung des Anteils an reaktivem Eisen9                               |
| Abbildung 3: Reaktionskinetische Auswertung11   |
| Abbildung 4: Scheibenschwingmühle (links); Mahlgarnitur aus gehärtetem Stahl (Mitte); Attritor (rechts) |
| Abbildung 5: Verschmorter Präparateträger der Röntgendiffraktometrie (Eisen in Ethanol)15               |
| Abbildung 6: Labormühle LabStar der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH16                                      |
| Abbildung 7: Schaum- und Gasbildung während des LabStar-Versuches (Mahlung in wässriger Umgebung)       |
| Abbildung 8: REM-Aufnahmen (links: Mahlung in Wasser; rechts: Mahlung in MEG)17                         |
| Abbildung 9: Kolonnenkugelmühle KKM (Labor UVR-FIA GmbH)  |
| Abbildung 10: Grundfließbild der zweistufigen Herstellung von Fe <sup>0</sup> -Partikeln                |
| Abbildung 11: Trommelmühle Typ ZAB (Labor UVR-FIA GmbH)19   |
| Abbildung 12: Modellmahlanlage mit Trommelmühle MMA (Technikum UVR-FIA GmbH) 20                         |
| Abbildung 13: Vergleich Nanofer 25 - Nanofer 25S - Mahlprodukte   |
| Abbildung 14: TEM-Aufnahme Nanofer 25S [15]23   |
| Abbildung 15: REM-Aufnahmen ATOMET 57 (links Ausgangsmaterial, rechts FerMEG12, UVR-<br>FIA GmbH)       |

## Tabellenverzeichnis

| Tabelle 1: Bereitstellung von Labormusterproben   | 12 |
|---|----|
| Tabelle 2: Versand von Testmaterial für Großversuche an Projektpartner                  | 13 |
| Tabelle 3: Übersicht Versuchsbedingungen Scheibenschwingmühle (Trockenmahlung)          | 14 |
| Tabelle 4: Übersicht Versuchsbedingungen Scheibenschwingmühle (Nassmahlung)             | 14 |
| Tabelle 5: Übersicht Versuchsbedingungen Attritor (Nassmahlung)                         | 14 |
| Tabelle 6: Parameter der Kolonnenkugelmühle   | 18 |
| Tabelle 7: Übersicht der Varianten V1 bis V4 für die Mahlung mit der Kolonnenkugelmühle | 18 |
| Tabelle 8: Parameter der Trommelmühle Typ ZAB   | 19 |
| Tabelle 9: Parameter der Trommelmühle (Modellmahlanlage UVR-FIA GmbH)                   | 21 |
| Tabelle 10: Vergleich Nanofer 25 - Nanofer 25S – Mahlprodukte (Fe-Gehalte)              | 22 |
| Tabelle 11: Vergleich Nanofer 25 – Nanofer 25S – Mahlprodukte (spezifische Oberfläche)  | 24 |
| Tabelle 12: Vergleich der Arbeitspakete Projektantrag - Projektbearbeitung              | 24 |



## I Kurzdarstellung

## 1 Aufgabenstellung

Ziel des Vorhabens NAPASAN ist die Weiterentwicklung der Herstellungsprozesse von Nano-Partikeln (Eisen und Nichteisenmetalle) unter Berücksichtigung abzureinigender Schadstoffen und ökonomischer Gesichtspunkte. Die Partikel müssen so modifiziert werden, dass ein Transport in der Bodenzone ermöglicht und ein Kontakt mit den Schadstoffen und damit deren Abbau gewährleistet wird.

Das von der UVR-FIA GmbH zu bearbeitende Teilprojekt "Herstellung und Charakterisierung von Nano-Fe-Partikeln" war die kostengünstige Herstellung von Fe<sup>0</sup>-Partikeln in stabilen Dispersionen für den Einsatz bei der Sanierung von LCKW-Grundwasserschäden. Bevorzugt durch Beanspruchung in Feinstzerkleinerungsmaschinen soll die Dispergierung, die Erzeugung atomarer Fehlstellen, Gitterstörungen, Gitterdeformationen und Versetzungen, das mechanisches Legieren und die gezielte Dotierung mit Legierungselementen erreicht werden. Als ökonomisch günstigere Alternative gegenüber durch chemische Reduktion gewonnenem Nano-Eisen soll preiswertes kommerziell verfügbares Eisenpulver eingesetzt werden. Die Partikel müssen dahingehend modifiziert werden, dass einerseits ein Transport in der kontaminierten Bodenzone möglich ist (Coating der Oberfläche, Bildung stabiler Suspensionen) und andererseits die Partikel auch die Schadstoffe in Phase bevorzugt kontaktieren (Affinität). Dazu soll die Stabilität der Fe<sup>0</sup>-Suspensionen durch umweltverträgliche Zusatzstoffe (Poly-Phosphate, Huminstoffe, Pflanzenöle etc.) gezielt gesteuert werden.

### 2 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens

Grundwassersanierungsverfahren lassen sich allgemein in "in situ" - und "ex situ" - Methoden einteilen [20]; [21]; [31]. Nachteil aller bislang bekannten Verfahren ist der immense Kostenaufwand. Dieser entsteht entweder durch hohe Betriebskosten (Energiekosten), durch sehr lange Laufzeiten (> 10 Jahre), durch Wartungskosten und Kosten der Sondermüllentsorgung. Die Verfahren sind zum Teil ineffektiv und erreichen nicht die Sanierungsziele [30]; [31]. Das Ziel des Vorhabens bestand darin, durch Feinstzerkleinerung und mechanische Aktivierung von Eisen eine kostengünstige Präparation von stabilen Dispersionen für die Grundwassersanierung zu erreichen.

Die UVR-FIA GmbH ist eine Nachfolgeeinrichtung des ehemaligen Forschungsinstituts für Aufbereitung der Akademie der Wissenschaften der DDR sind. Das 1954 gegründete Forschungsinstitut für Aufbereitung Freiberg war bis zur Abwicklung im Jahre 1991 das führende Zentrum auf dem Gebiet der Aufbereitung von Primär- und Sekundärrohstoffen, von chemischen Produkten und zur Umweltschutztechnik in der DDR und beschäftigte sich mit Grundlagenforschung und angewandter Forschung sowie Dienstleistungen auf diesen Gebieten. Die UVR-FIA GmbH hat die Schwerpunkte ihrer Arbeit insbesondere in Forschung, Entwicklung, Planung, Beratung, Information und Erbringung von Dienstleistungen aller Art auf den Gebieten der Umwelttechnik und des Umweltschutzes, der Aufbereitung, des Recycling, der Veredlung und der Verarbeitung von Roh-, Bau- und Hilfsstoffen, weiterhin zu verfahrenstechnischen Prozessen einschließlich hierzu angewandter Untersuchungsmethoden und der Charakterisierung von Stoffen.

Die UVR-FIA GmbH verfügt über alle gängigen Ausrüstungen zur Aufbereitung und zum Recycling vom Labormaßstab bis zum technischen Maßstab. Dazu gehören Versuchsausrüstungen zur Grob- und Feinzerkleinerung auch unter Inertbedingungen, Laboratorien zur Stoffcharakte-


risierung durch chemische Analytik, Röntgendiffraktometrie mit Hochtemperaturkammer, Lasergranulometrie, BET-Messtechnik u.a. stehen zur Verfügung.

Neben der Bearbeitung von geförderten Forschungsprojekten besteht eine Vielzahl von Industriebeziehungen. Es existieren langjährige Erfahrungen zur Feinzerkleinerung, zur mechanischen Aktivierung und zum mechanischen Legieren der unterschiedlichsten Stoffe [5]; [6]; [7]; [8]; [9]; [10]; [11]; [17]; [27]; [28]; [29].

## 3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Planung und Ablauf der Projektbearbeitung erfolgten in Absprache mit den Projektpartnern. Die Grundlage bildete die Zeitplanung des Projektantrages [3]. Die UVR-FIA GmbH bearbeitete innerhalb des Arbeitspaketes 1 das Teilprojekt 7: "Herstellung und Charakterisierung von Nano-Fe-Partikeln". Die Abstimmung mit den anderen Projektpartnern erfolgte innerhalb des Arbeitspaketes auf direktem Weg per E-Mail, durch Telefonate und einen Besuch von Projektmitarbeitern der DECHEMA bei der UVR-FIA GmbH. Während der Projektlaufzeit fanden regelmäßig Projekttreffen statt, die vom Gesamtprojektkoordinator Herrn Dr. Braun (VEGAS) einberufen wurden. Die Projektlaufzeit wurde um sechs Monate kostenneutral verlängert und endete am 31.10.2013.

# 4 Stand von Wissenschaft und Technik

Der Stand von Wissenschaft und Technik ist ausführlich im Projektantrag [3] beschrieben.

# 5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb des Projektes entwickelte sich eine intensive Zusammenarbeit, insbesondere mit den Projektpartnern des Arbeitspaketes 1 "Herstellung und Charakterisierung von Nano-Fe-Partikeln". Bereits bestehende Firmenkontakte zur NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH wurden intensiviert und zwei Versuchstage im Applikationslabor in Selb durchgeführt. Rasterelektronische Aufnahmen und Vergleichsmessungen der spezifischen Oberfläche wurden am Institut für MVT/AT der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Die Thematik des Gefahrgutversandes wurde mit dem in Chemnitz ansässigen Gefahrgutbüro Weigel gelöst.



# II Eingehende Darstellung

# 1 Zielstellung und Ergebnisse

Das Projektziel des Teilprojektes "Herstellung und Charakterisierung von Nano-Fe-Partikeln" bestand darin, durch Feinstzerkleinerung, mechanische Aktivierung und mechanisches Legieren von Eisen eine kostengünstige Präparation von stabilen Dispersionen für die Grundwassersanierung zu erhalten. Es war vorgesehen, die Ergebnisse des Forschungsvorhabens als Grundlage für eine beabsichtigte kostengünstige Produktion von Fe<sup>0</sup>-Dispersionen bei der UVR-FIA GmbH zu verwerten. Die Planung der Projektarbeiten erfolgte in Abstimmung mit den Kooperationspartnern.

Da das ursprünglich in Anlehnung an [34] geplante Mahlverfahren zu unerwarteten Problemstellungen führte (u. a. fehlende chemische Stabilisierung der wässrigen Suspension), wurde die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung des Materials im Top-Down-Verfahren zu einer Kernthematik des Projektes und wird in den Kapiteln 1.4.1 und 1.4.2 beschrieben. Zur Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse mit dem Projektvorhaben werden diese in Kapitel 1.6.2 tabellarisch (Tabelle 12) in der Chronologie des Zeitplanes des Projektantrages [3] dargestellt.

# 1.1 Präzisierung der Versuchsprogramme

In den ersten drei Projektmonaten war die Auswertung weiterer bis zum Projektstart vorliegender Arbeitsergebnisse zur mechanischen Aktivierung und zum mechanischen Legieren unter dem Gesichtspunkt des Einsatzes als reaktives Stoffsystem zur Sanierung von LCKW-Grundwasserschäden geplant. Weiterhin sollten die Auswertung der Literatur und eine Präzisierung der Patentrecherche durchgeführt werden.

Das Versuchsprogramm wurde in Absprache mit den Projektpartnern präzisiert. Zur Einhaltung sicherheitstechnischer Aspekte beim Probenversand war es zunächst das Ziel, in Zusammenarbeit mit der DECHEMA die chemische Suspensionsstabilisierung gezielt zu steuern.

Literatur- und Patentrecherchen wurden projektbegleitend über den gesamten Bearbeitungszeitraum aktualisiert. Während der Projektlaufzeit wurde das mechanische Legieren zugunsten der mechanischen Aktivierung nicht weiter verfolgt. Zusätzlich zu den ursprünglich geplanten Aktivitäten wurden intensive Recherchen bezüglich der Methodenentwicklung zur Charakterisierung nanoskaliger Eisenpartikel in Suspensionen, insbesondere zur Partikeltrocknung, durchgeführt.

# 1.2 Analysen- und Prüfvorschriften

Geplant war eine Zusammenstellung der Analysen- und Prüfvorschriften bezüglich der Auswahl und Anpassung der Untersuchungsmethoden zur morphologischen, granulometrischen, phasenanalytischen und Realstruktur-Charakterisierung der Ausgangsstoffe und der erzeugten Produkte, wobei insbesondere auch ein praxisrelevantes Standardverfahren zur Ermittlung der Reaktivität eingeführt werden soll.

Für das Erstellen der Analysen- und Prüfvorschriften wurde ein deutlich längerer Bearbeitungszeitraum als geplant benötigt, da die analytischen Methoden zur Partikelcharakterisierung z. T. erst entwickelt werden mussten. Anhand einer umfangreichen Literaturstudie wurden bereits vorhandene Erkenntnisse über die Charakterisierung von Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln zusammengestellt und hinsichtlich ihrer praktischen Eignung bewertet. Es hat sich gezeigt, dass die spezifische Oberfläche, die Partikelgröße sowie die Reaktivität die interessierenden Partikelmerkmale sind.



Die Partikelgröße wurde zunächst mittels Lasergranulometrie (Sympatec Helos; Sympatec GmbH) bewertet. Nach der Messung von Eisenproben traten mehrfach Probleme an Magnetventilen des Lasergranulometers auf, die aufwändige und teure Reparaturen zur Folge hatte. Aus diesem Grund wurde auf die Messung der Partikelgrößenverteilung verzichtet. Die optische Bewertung mittels Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht Angaben zu Partikelgröße und Partikelform, die Reaktivität der Partikel wurde durch eine interne Testmethode zur Bestimmung des Anteils an Reaktiveisen ("Wasserstoffmethode") anhand des Umsatzes mit Schwefelsäure beurteilt.

In Suspension befindliche Nanoeisenpartikel können nicht mikroskopisch untersucht oder durch Gasadsorptionsmethoden analysiert werden, da sie dazu in trockenem Zustand vorliegen müssen. Wird Eisen an der Umgebungsluft getrocknet, dann kann eine Oxidation aufgrund der hohen Reaktivität des nullwertigen Eisens beobachtet werden. Durch die Oxidation entstehen Eisenoxide, die eine andere Masse und Oberfläche als die eigentlichen Nanopartikel besitzen, ebenso wird die Reaktivität vermindert. In der Literatur werden mehrere Verfahrensweisen angegeben, mit welchen eine oxidationslose Trocknung möglich ist [4]; [22]; [33]. Für die Trocknung der Nanopartikel wurde aus einer Kombination der von FRYXELL et al. [4] und MIEHR et al. [22] vorgeschlagenen Methoden ein firmeninterner Standard entwickelt. Damit stand eine Methode zur Verfügung, die es ermöglicht, Nanoeisenpartikel in Suspension oxidationslos zu trocknen. Der Trocknungserfolg wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse (Röntgendiffraktometer D5000 der Firma Siemens) überprüft. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde an ausgewählten trocken gemahlenen Proben die Phasenbildung untersucht. Durch einen Vergleich mit gezielt oxidierten Partikeln konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den getrockneten Partikeln um Eisenpartikel handelt.

## 1.2.1 Methoden zur Bestimmung der Partikelgröße und/ oder der Partikelgrößenverteilung

Neben der Partikelgröße spielt auch die Partikelform eine entscheidende Rolle; in der Literatur existieren dazu einige Übersichten [1]; [23]; [24]; [25].

Partikelgröße und –form der Eisenpartikel wurden am Institut für MVT / AT der TU Bergakademie Freiberg mittels Desktop-Rasterelektronenmikroskop Phenom der Firma FEI (Abbildung 1) bestimmt [26].



Abbildung 1: Desktop-REM Phenom

Aus der ermittelten spezifischen Oberfläche (s. Kapitel 1.2.2) ist es möglich, einen Äquivalentdurchmesser zu berechnen.



# 1.2.2 Methoden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt entweder nach den Methoden der Photometrie, der Gasadsorption oder nach Permeabilitätsmethoden. Permeabilitätsmethoden scheiden für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Nanopartikeln grundsätzlich aus, weil der Messbereich zu gering ist. Die herkömmliche photometrische Bestimmungsmethode scheidet aus, weil der Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und volumenspezifischem Streuquerschnitt bei diesen Partikelgrößen stark fehlerbehaftet ist [32]. Eine "photometrische" Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist dennoch möglich, wenn die adsorbierte Menge eines gelösten Stoffes mit einem Photometer ermittelt wird. Für Nanopartikel kommen demnach Gasadsorptionsmethoden (die Methode nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER) und Oberflächenmessungen durch Adsorption von gelösten Stoffen infrage. Im Vergleich zur Photometrie können bei Gasadsorptionsmethoden neben der äußeren Oberfläche auch Rauigkeiten und Poren (innere Oberfläche) gemessen werden. Nachdem es möglich war, die Partikel oxidationslos zu trocknen, wurde die spezifische Oberfläche mit dem Area-MAX 1 der Firma Seifert Instruments UG (BET) bestimmt. Vergleichende Untersuchungen erfolgten an der TU Bergakademie Freiberg mit dem Flow Sorb II 2300 der Firma Micromeritics (Photometrie).

## 1.2.3 Untersuchungen zur Reaktivität von Nanopartikeln

Die chemische Reaktivität gibt die Reaktionsfreudigkeit einer Substanz an und ist ein wesentliches Charakteristikum vieler Nanopartikel. Für Grundwassersanierungsmethoden können beispielsweise auch Säulenversuche durchgeführt werden [2]; [19]. Derartige Versuche wurden bei den Projektpartnern durchgeführt (VEGAS; CAU), die Ergebnisse sind den jeweiligen Berichten zu entnehmen.

Als Schnelltest zur Beurteilung der Reaktivität dient der UVR-FIA GmbH die "Wasserstoffmethode" durch Umsatz mit Schwefelsäure. Diese Methode wird in ähnlicher Form (Verwendung von Kaliumhydrogensulfat) von der NANO IRON GmbH zur Bestimmung des Reaktiveisengehaltes angewendet [14]. Das Messverfahren der UVR-FIA GmbH ist angelehnt an Experimente zur Bestimmung der Auflösungskinetik von Quarzpulvern[12]. Hier konnte gezeigt werden, dass die Auflösungskinetik des Quarzpulvers abhängig von der Partikelgrößenverteilung und von der spezifischen Oberfläche ist; weiterhin konnte eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen gelöster Schichtdicke und gelöstem Feststoffanteil nachgewiesen werden.

Bei der "Wasserstoffmethode" reagiert Eisen mit verdünnter Schwefelsäure zu Eisensulfat, wobei gasförmiger Wasserstoff frei wird. Der Reaktion liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:

## $Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2 \uparrow$

Die Menge an gasförmigen Wasserstoff ist dabei abhängig von der Menge an Eisen und Schwefelsäure, bei der Analyse wird die Menge an verdünnter Schwefelsäure (4 %ig) konstant gehalten. Die Geschwindigkeit mit der die Reaktion abläuft ist anfangs abhängig von der spezifischen Oberfläche, wird später aber vor allem durch die Partikelgrößenverteilung bestimmt.





Abbildung 2: Messapparatur zur Bestimmung des Anteils an reaktivem Eisen

Der Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Apparatur besteht aus dem temperierbaren Magnetrührer MSC basic C der Firma IKA (1), einem Wasserbad (2), einem 100-ml-Messkolben welcher die Probe mit Probengefäß enthält (3), einer Gaswaschflasche die eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung (NaCl-Lösung) enthält (4), dem Überlauf (5), einem 250 ml fassenden Erlenmeyerkolben einschließlich Trichter (6), einer Waage der Firma Kern PBC FACTORY GmbH (7) und den Verbindungsschläuchen.

Der entstehende Wasserstoff gelangt durch die Schlauchverbindung in die Gaswaschflasche und verdrängt eine gesättigte Natriumchloridlösung. Natriumchlorid wird eingesetzt, um ein Lösen des Wasserstoffs zu verhindern. Ein positiver Nebeneffekt ist, dass die Dichte der Lösung weniger temperaturabhängig ist, als dies bei Wasser der Fall wäre. Überlauf und Flüssigkeitsstand der NaCl-Lösung besitzen zum Zeitpunkt t = 0 die gleiche geodätische Höhe. Die verdrängte Flüssigkeit tropft in den Erlenmeyerkolben, dabei misst eine Waage die Masse der Flüssigkeit bis zum Ende der Reaktion. Das Volumen des entstandenen Wasserstoffs kann wie folgt berechnet werden:

$$V_{H_2} = \frac{m_{NaCl}}{\rho_{NaCl}}$$

mit:

 $V_{H_2}$  Volumen des entstandenen Wasserstoffs in ml

m<sub>NaCl</sub> Masse an verdrängter NaCl-Lösung in g

 $\rho_{NaCl}$  Dichte der verdrängten NaCl-Lösung in g/ml

Es wird angenommen, dass es sich bei Wasserstoff um ein ideales Gas handelt, welches nicht kompressibel ist. Das berechnete Volumen ist von Temperatur und Umgebungsdruck abhängig, diese werden mit entsprechenden Messgeräten (Barometer, Thermometer) ermittelt. Um Messergebnisse später miteinander vergleichen zu können wird das Normvolumen des Wasserstoffs benötigt, welches sich aus der idealen Gasgleichung ergibt:

$$V_{N,H_2} = \frac{T_N}{T} \cdot \frac{p}{p_N} \cdot V_{H_2}$$

mit:



 $V_{N,H_2}$  Normvolumen des entstandenen Wasserstoffs in g/mol

- *T<sub>N</sub>* Normtemperatur: 278,15 K
- T Umgebungstemperatur in K
- *p* Umgebungsdruck in Torr
- *p<sub>N</sub>* Normdruck: 760 Torr
- *V*<sub>*H*<sub>2</sub></sub> Volumen des entstanden Wasserstoffs in ml

Aus dem Normvolumen und dem molaren Volumen des Wasserstoffs, sowie der molaren Masse des Eisens wird die Masse an reaktivem Eisen nach folgender Gleichung ermittelt:

$$m_{Fe} = \frac{V_{N,H_2} \cdot M_{Fe}}{V_{m,H_2}}$$

mit:

 $m_{Fe}$  Masse des reaktiven Eisens in g

 $V_{N,H_2}$  Normvolumen des entstandenen Wasserstoffs in I

- *M<sub>Fe</sub>* molare Masse des Eisens (55,845 g/mol)
- $V_{m,H_2}$  molares Volumen des Wasserstoffs (22,424 l/mol)

Um die Analysen der jeweiligen Suspensionen dennoch vergleichen zu können, werden die Werte durch die Berechnung des relativen Umsatzes berechnet. Dieser ergibt sich, indem jeder Massewert auf den Endwert, also der Masse reaktiven Eisens am Ende der Reaktion, bezogen wird:

$$\alpha = \frac{m_i}{m_k}$$

mit:

- α relativer Umsatz
- $m_i$  Masse an reaktivem Eisen während der Messung zum Zeitpunkt i, in g
- $m_k$  Masse an reaktivem Eisen dem Ende der Reaktion zum Zeitpunkt k, in g

Für die reaktionskinetische Auswertung wird folgende Gleichung angewandt: Für die reaktionskinetische Auswertung wird folgende Gleichung genutzt:

 $\alpha_t = 1 - \exp(-K \cdot (t - t_0))$ 

mit

- $\alpha_t$  relativer Umsatz zum Zeitpunkt t
- K Geschwindigkeitskonstante
- t<sub>0</sub> Anspringzeit

bzw. in logarithmischer Darstellung :

$$\ln(1-\alpha_t) = -K \cdot (t-t_0)$$

d.h. bei der Darstellung von  $\ln(1 - \alpha_t)$  gegen *t* ergeben sich Geraden mit dem Anstieg *K* und dem Achsenabschnitt  $\alpha = K \cdot t_0$ . Die Berücksichtigung der Anspringzeit macht sich insbesonde-



re bei weniger aktiven Proben bemerkbar. Abbildung 3 zeigt die reaktionskinetische Auswertung beispielhaft an einer weniger aktiven Probe (ATOMET 57; Ausgangsmaterial für die Herstellung des Probenmaterials für den Feldversuch) und an einer sehr reaktiven Probe (ATOMET 57; Material Feldversuch).



Abbildung 3: Reaktionskinetische Auswertung

Der Gesamteisengehalt der Probe wird mittels photometrischer Eisenbestimmung mit Phenanthrolin aus dem Probenmaterial der Reaktivitätsmessung bestimmt.

# 1.3 Herstellung von Labormustern

Geplant war die Lieferung von ersten Labormustern im Umfang von mindestens ca. 1 kg Eisen für die Projektpartner von TU Berlin, DECHEMA, TZW, RWTH.

Zur Herstellung von Labormustern wurden eine Scheibenschwingmühle (SSM) der Firma Siebtechnik Mülheim mit 100 ml Mahlraumvolumen (Abbildung 4, links - Mitte) und ein Attritor Moulinex der Firma Netzsch mit 5 l Mahlraumvolumen (Abbildung 4, rechts) verwendet.



Abbildung 4: Scheibenschwingmühle (links); Mahlgarnitur aus gehärtetem Stahl (Mitte); Attritor (rechts)



Mit der Scheibenschwingmühle wurden die einzusetzenden Produkte und Prozesshilfsstoffe erprobt, die dann für Mahlungen im Attritor gewählt wurden. Zu Beginn der praktischen Arbeiten wurden verschiedene handelsübliche Eisenpulver getestet. Zum Testen von Versuchsbedingungen und Prozesshilfsstoffen wurden Carbonyleisen und Eisenschwamm aus dem Bestand der UVR-FIA GmbH verwendet, für die projektbezogenen Modellstoffsysteme wurden anschließend Musterproben der BASF (Carbonyleisenpulver), der Firma Höganäs (Eisenschwamm NC 100.24; Eisenpulver ASC 100.29) sowie der Firma Rio Tinto, Metal Powders (ATOMET 57; Atomet 58) erprobt. Innerhalb kurzer Zeit gelang es, hochreaktives Fe<sup>0</sup> herzustellen. Das konnte sowohl durch die Untersuchungen des Reaktiveisengehaltes ("Wasserstoffmethode"; Kapitel 1.2.3) als auch optisch (starke Blasenbildung) nachgewiesen werden. Da nicht auszuschließen war, dass es während des Versandes zu Bildung und Austritt von Wasserstoff kommen kann, musste zunächst die Thematik der zu Projektbeginn fehlenden chemischen Stabilisierung der Partikeloberflächen, die Thema der DECHEMA war, gelöst werden. Für den Versand wurden in Zusammenarbeit mit einem externen Dienstleister (Gefahrgutbüro Weigel GmbH, Chemnitz) die Rahmenbedingungen des Transportes geklärt. Es erfolgte eine Einstufung des Materials nach international gültigen Gefahrgutvorschriften für den Transport gemäß ADR. Ein regelmäßiger Probenversand war ab dem 12. Projektmonat möglich (s. Tabelle 2). Da die Mahlmethode während der Projektlaufzeit entwickelt und angepasst wurde (s. Kapitel 1.4.2), wurden auch über den ursprünglich geplanten Zeitraum hinaus weitere Proben versendet.

| Datum     | Charge / Mahlaggregat<br>(* Attritor; ** Kugelmühle)    | Projektpartner (Empfänger)   |
|-----------|---|--|
| 01/2011*  | V 34*; V 35*; V 37*                                     | VEGAS; TU Berlin; TZW Karlsruhe;<br>DECHEMA; RWTH Aachen           |
| 05/2011*  | V 70*   | VEGAS; TU Berlin; DECHEMA; RWTH<br>Aachen; CAU Kiel                |
| 06/2011*  | V 71*; V 72*; V 73*; V 74*                              | TU Berlin; DECHEMA; RWTH Aachen;<br>VEGAS; CAU Kiel; TZW Karlsruhe |
| 08/2011*  | V 80 a*; V 80 b*  | CAU Kiel; VEGAS  |
| 10/2011*  | V 84 b*   | CAU Kiel; VEGAS  |
| 10/2011*  | V 82*; V 85*; V 86*                                     | VEGAS; CAU Kiel; DECHEMA; TU Berlin;<br>RWTH Aachen                |
| 10/2011*  | V 87 a*; V 87 b*  | VEGAS  |
| 11/2011*  | V 88*; V 89*  | CAU; RWTH Aachen   |
| 12/2011*  | V 84 b*; V 85*; V 86*; V 88*; V 89*                     | RWTH Aachen  |
| 03/2012** | KKM 02**  | VEGAS  |
| 04/2012** | KKM 04**  | DECHEMA; TU Berlin   |
| 06/2012** | KKM 05**  | TU Berlin  |
| 07/2012   | MMA 01**  | CAU  |
| 09/2012** | KKM 06**  | TU Berlin  |
| 10/2012** | KKM 07**  | TU Berlin  |
| 02/2013** | KKM 08**  | TU Berlin  |
| 06/2013** | KKM 06**; KKM 07**; KKM 08**;<br>Material Feldversuch** | RWTH Aachen  |

#### Tabelle 1: Bereitstellung von Labormusterproben



# 1.4 Herstellung von Testmaterial für die Verbundpartner

Die Terminabsprachen für die Bereitstellung des Testmaterials erfolgten in enger Absprache mit den Projektpartnern und wurden während der Projektlaufzeit an die aktuellen Gegebenheiten angepasst. So erfolgte kein Großversuch bei VEGAS, das Material wurde stattdessen direkt als Vorversuch für den Feldversuch verwendet. Zusätzlich wurde Testmaterial für Säulenversuche für CAU Kiel zur Verfügung gestellt. Tabelle 2 enthält eine Übersicht über den Versand des Testmaterials für Großversuche.

#### Tabelle 2: Versand von Testmaterial für Großversuche an Projektpartner

| Datum   | Charge / Mahlaggregat       | Menge Fe <sup>0</sup> in kg | Projektpartner (Empfänger) |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 04/2012 | ZAB 01; ZAB 02 (Kugelmühle) | ca. 20                      | FUGRO                      |
| 04/2012 | ZAB 03; ZAB 04 (Kugelmühle) | ca. 10                      | CAU Kiel                   |

Im den folgenden beiden Unterpunkten wird die Entwicklung eines zweistufigen Top-Down-Mahlverfahrens, separat beschrieben.

## 1.4.1 Mechanische Zerkleinerung im Top-Down-Mahlverfahren

#### 1.4.1.1 Materialauswahl

Folgende Materialien wurden getestet:

- Materialien aus dem Bestand der UVR-FIA GmbH (Carbonyleisen, Eisenpulver, Eisenschwamm)
- Eisenpulver ASC100.29, Fa. Höganäs
- Eisenschwamm NC100.24, Fa. Höganäs
- Carbonyleisenpulver BASF EW, Fa. BASF
- Carbonyleisen HQ, Fa. BASF
- Grauguss, Fa. iPutec
- ATOMET 57, Fa. Rio Tinto
- ATOMET 58, Fa. Rio Tinto

## 1.4.1.2 Vorversuche

Vorversuche wurden im Zeitraum Juli 2010 bis Mai 2011 mittels Scheibenschwingmühle und Attritor wie in Kapitel 1.3 beschrieben durchgeführt.

#### Vorversuche in der Scheibenschwingmühle (s. Abbildung 4)

Tabelle 3 (Trockenmahlung) und Tabelle 4 (Nassmahlung) enthalten eine Übersicht über die zu Projektbeginn durchgeführten Tastversuche zum Entwickeln des Reagenzregimes mittels Scheibenschwingmühle. Die Proben wurden zunächst hinsichtlich der Korngrößenverteilung (Lasergranulometrie) und der Reaktivität (Wasserstoffmethode) analysiert. Weitere Kenngrößen wurden an ausgewählte Proben der Trockenmahlung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Bestimmung der spezifischen Oberfläche (nach BET) erhalten.



|  |                                   |                          | ÷.           |
|--|-----------------------------------|--------------------------|--------------|
| Material   | Mahlhilfsmittel                   | Mahlbedingungen          | Mahldauer    |
| Carbonyleisen (Altbestand<br>UVR-FIA GmbH)         | Sterinsäure (Zusatz<br>von 0,5 %) | Mit Formiergas evakuiert | 30 min - 4 h |
| Eisenpulver ASC100.29<br>(Musterprobe Fa. Höganäs) | Ölsäure (Zusatz von<br>0,5 %)     |                          |              |
| Eisenschwamm NC100.24<br>(Musterprobe Fa. Höganäs) |                                   |                          |              |
| Carbonyleisenpulver BASF<br>EW (Musterprobe)       |                                   |                          |              |

 Tabelle 3: Übersicht Versuchsbedingungen Scheibenschwingmühle (Trockenmahlung)

 Tabelle 4: Übersicht Versuchsbedingungen Scheibenschwingmühle (Nassmahlung)

| Material  | Mahlhilfsmittel   | Mahlbedingungen   | Mahldauer |
|---|---|---|-----------|
| Eisenschwamm<br>NC100.24 (Musterpro-<br>be Fa. Höganäs) | Ölsäure (Zusatz von 0,5 %)<br>Perlcellulose<br>Dispex G 40 (Zusatz von 0,6 %)<br>Darvan 811 (Zusatz von 0,5 -<br>2 %)<br>PEG 400 (Zusatz von 1 %)<br>2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]<br>Essigsäure (Zusatz von 1 %)<br>Polysorbat 20 (Zusatz von 1 %) | Mit Formiergas evaku-<br>iert<br>Regulierung des pH-<br>Wertes (≥ 11) durch<br>Zugabe von 0,01 N<br>NaOH-Lösung<br>Mahlung in sauerstoff-<br>armem Wasser<br>Mahlung in deionisier-<br>tem Wasser und NaOH-<br>Lösung | 2 h       |

Für vergleichende Untersuchungen wurden chemisch erzeugte Marktprodukte der tschechischen Firma NANO IRON GmbH. analysiert. Bei Nanofer 25S handelt es sich um eine wässrige Dispersion von Fe<sup>0</sup>-Partikeln, welche nach einem speziell patentierten Verfahren mit biologisch abbaubaren organischen und anorganischen Stabilisatoren behandelt wurden. Die Haltbarkeit wird vom Hersteller mit 2 Monaten angegeben.

## Vorversuche im Attritor (s. Abbildung 4)

Tabelle 5: Übersicht Versuchsbedingungen Attritor (Nassmahlung)

| Material   | Mahlhilfsmittel                    | Mahlbedingungen                         | Mahldauer |
|--|------------------------------------|---|-----------|
| Eisenpulver (Fa. Paul                              | Pericellulose                      | NaOH-Lösung auf Basis                   | bis 24 h  |
| GmbH)  | Dispex G 40<br>Darvan 7-NS         | ser                                     |           |
| Carbonyleisenpulver BASF<br>EW (Musterprobe)       | Ölsäure                            | Pufferlösung (NaHCO₃/<br>NaOH), entgast |           |
| Eisenschwamm NC100.24<br>(Musterprobe Fa. Höganäs) | 2-[2-(2-<br>Methoxyethoxy)ethoxy]- | Monoethylenglycol<br>Ethanol            |           |
|  | PEG 400                            |   |           |



Die während der Nassmahlung beobachtete Gasentwicklung deutet darauf hin, dass hochreaktives Eisen erzeugt wurde, welches jedoch nicht stabilisiert werden konnte. Der messbare Anteil an reaktivem Eisen in den auf diese Weise erzeugten Proben betrug bereits nach nur einigen Stunden weniger als 20 %.

Da die Beständigkeit von Eisen im basischen Bereich höher ist, wurde der pH-Wert kontrolliert und während der Mahlung durch Verwendung von 0,01 N NaOH-Lösung auf Werte von pH 11 bis pH 12,5 eingestellt. Auch hiermit konnte keine Stabilisierung erzielt werden, da die Reaktion an den sich während der Mahlung permanent neu bildenden Oberflächen vermutlich schneller abläuft als die Passivierung der Partikel möglich ist. Ebenso führte die Verwendung von deionisiertem Wasser nicht zum gewünschten Erfolg.

Nach den in Kapitel 1.4.1.3 beschriebenen externen Versuchen wurden im Attritor auch Mahlungen in Monoethylenglykol und Ethanol getestet. Ethanol besitzt im Vergleich zu Monoethylenglycol eine geringere Viskosität. Der dabei entstehende Gefahrstoff (pyrophores Pulver in leicht brennbarer Flüssigkeit) neigt jedoch zur Selbstentzündung. So kam es beispielsweise bei der röntgendiffraktometrischen Analyse nach dem Verdampfen des Ethanols an der Luft zum Schmelzen des Präparateträgers (Abbildung 5). Da wegen der Kombination von pyrophor und brennbar auch der Versand der Proben entsprechend gültigem Gefahrgutrecht nicht oder nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand möglich ist, wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt.



Abbildung 5: Verschmorter Präparateträger der Röntgendiffraktometrie (Eisen in Ethanol)

## 1.4.1.3 Externe Versuche

Externe Versuche wurden an zwei Versuchstagen im Applikationslabor der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH in Selb durchgeführt. Am 29.3.2011 wurde die Labormühle *LabStar* (Abbildung 6) getestet. Diese ist das kleinste Mahlaggregat der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH und ermöglicht eine genaue Maßstabsvergrößerung auf vergleichbare Produktionsmaschinen.





Abbildung 6: Labormühle LabStar der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH

Die Mahlung erfolgte im Kreislauf. Zunächst wurde eine bei der UVR-FIA GmbH im Attrittor vorgemahlene Dispersion verwendet, der pH-Wert wurde auf 12,5 eingestellt. Trotz der Begasung mit Schutzgas (Stickstoff) kam es während des Versuches zu einer starken Gasentwicklung (Abbildung 7), die auf die Reaktion des Eisens mit dem Sauerstoff während der Mahlung (bei gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff) zurückzuführen ist.



Abbildung 7: Schaum- und Gasbildung während des LabStar-Versuches (Mahlung in wässriger Umgebung)

Alternativ zu der ursprünglichen geplanten Mahlung in wässriger Umgebung, wurde anschließend in einem weiteren Versuch die Mahlung in Monoethylenglycol getestet. Monoethylenglycol (MEG)  $C_2H_6O_2$  ist der einfachste zweiwertige Alkohol. MEG ist mit Wasser mischbar, ein schwach wassergefährdender Stoff (WGK 1) und besitzt inhibierende Wirkung. Die gemahlenen Partikel wurden vor Ort mittels Rasterelektronenmikroskopie visualisiert (Abbildung 8).







Abbildung 8: REM-Aufnahmen (links: Mahlung in Wasser; rechts: Mahlung in MEG)

Abbildung 8 zeigt, dass bei der Zerkleinerung des Materials blättchenförmige Partikel mit Durchmessern im Mikrometerbereich, Partikeldicken im gewünschten Nanobereich und z. T. "aufgeschmiedeten" weiteren Partikeln entstehen. Aufgrund der Partikelform wird deutlich, dass durch die Mahlung Partikel mit sehr hohen Oberflächen entstehen.

In einem zweiten Vorversuch im Applikationslabor in Selb sollten am 12.1.2012 Daten für ein Scale-up ermittelt werden. Da dies innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit (8 h) nicht möglich war, wurde seitens der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH kein Angebot für Lohnmahlung bzw. Anmietung erstellt.

Als mögliche Alternative fanden Mai 2012 im Technikum der Hosokawa Alpine AG Versuche mit der Strahlmahlanlage AFG 100 statt. Getestet wurden die Mahlung von Graugusspulver (iPutec GmbH & Co) sowie die Mahlung von Eisenpulver der Firma Rio Tinto (ATOMET). Die Produkteigenschaften waren jedoch ebenfalls nicht befriedigend.

## 1.4.2 Entwicklung eines zweistufigen Top-Down-Verfahrens in Kugelmühlen

Da die bei der Antragstellung geplante Anmietung einer Technikumsanlage zur Feinstzerkleinerung und Dispergierung im Technikumsmaßstab nicht möglich war und die Suche nach weiteren Alternativen zur Mahlung im Pilotmaßstab nicht mit dem zeitlichen Rahmen des Projektes zu vereinbaren war, wurde das Mahlverfahren zur Erreichung des Projektzieles an die geänderten Bedingungen angepasst. Dazu wurden bei der UVR-FIA GmbH vorhandene Ausrüstungen auf dem Gebiet der Kugelmühlen hinsichtlich ihrer Einsatzmöglichkeiten geprüft. Mit Zustimmung des Projektträgers wurde ein Teil der Projektgelder umgewidmet.

Das Mahlverfahren wurde an die bei der UVR-FIA GmbH vorhandene Ausstattung angepasst. Wegen des Zerkleinerungsverhaltens in der Feinstmahlung wird eine zweistufige Zerkleinerung durchlaufen. Zunächst wurden Tastversuche in der Kolonnenkugelmühle (Abbildung 9, Tabelle 6) durchgeführt. Die Kolonnenkugelmühle ist ein Rollbock, auf den bis zu vier Mahltöpfe parallel oder auch einzeln aufgelegt werden können. Somit ist es möglich, verschiedene Mahlbedingungen im Labormaßstab gleichzeitig zu testen.







Abbildung 9: Kolonnenkugelmühle KKM (Labor UVR-FIA GmbH)

| Tabelle 6 <sup>.</sup> | Parameter  | der Kolon | nenkuaelmühle   |
|------------------------|------------|-----------|-----------------|
| 1 0.00110 0.           | i urumotor |           | lointagointaino |

| Mahlraumvolumen:  | 6,6 I                |
|-------------------|----------------------|
| Innendurchmesser: | 230 mm               |
| innere Länge:     | 160 mm               |
| Drehzahl:         | 69 min <sup>-1</sup> |
| Mahldauer         | bis 72 h             |

Tabelle 6 enthält die Parameter der Kolonnenkugelmühle, Tabelle 7 zeigt eine Übersicht der gewählten Varianten.

Tabelle 7: Übersicht der Varianten V1 bis V4 für die Mahlung mit der Kolonnenkugelmühle

|                             | V1       | V2       | V3         | V4         |
|-----------------------------|----------|----------|------------|------------|
| Ø Mahlkugeln                | 5 – 8 mm | 5 – 8 mm | 12 – 16 mm | 12 – 16 mm |
| Fe-Gehalt in der Dispersion | 30 %     | 50 %     | 30 %       | 50 %       |

Variiert wurden die Mahlkugelgattierungen und der Feststoffanteil der Dispersion, die Ergebnisse wurden mit der von den Projektpartnern in Vorversuchen (Attritor) erprobten Vorzugsvariante (Mahlung von ATOMET 57 in Ethylenglycol unter Zusatz von 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy] Essigsäure) verglichen. Variante 1, bei der Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 – 8 mm verwendet wurden und mit einem Eisengehalt von 30 Ma.-% in der Suspension gemahlen wurde, wurde ausgewählt.



Abbildung 10: Grundfließbild der zweistufigen Herstellung von Fe<sup>0</sup>-Partikeln

Ein Grundfließbild des Verfahrens, welches im Rahmen des NAPASAN-Projektes entwickelt und angewendet wurde, ist in Abbildung 10 dargestellt. Sowohl Vor- als auch Feinstmahlung erfolgen in Kugelmühlen, die bei der UVR-FIA GmbH in verschiedenen Größen vorhanden sind. Für künftige Anwendungen im technisch-industriellen Verfahrensmaßstab sind Kugelmühlen in variablen Ausführungen und Dimensionierungen scale-up-fähig und verfügbar.



# 1.5 Herstellung von Material für den Feldversuch

Die trockene Vormahlung erfolgte in einer für Schutzgasbetrieb umgerüsteten Trommelmühle (Abbildung 11; Tabelle 8) mit einem Mahlraumvolumen von 195 I ("ZAB-Mühle").



Abbildung 11: Trommelmühle Typ ZAB (Labor UVR-FIA GmbH)

| Tabelle | 8: | Parameter | der | Trommelmühle | Tvp ZAE                                 | 3   |
|---------|----|-----------|-----|--------------|---|-----|
| rabene  | 0. | arannotor |     |              | .,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, | ſ., |

| Mahlraumvolumen:   | 195 I    |
|--------------------|----------|
| Mahlraumbreite:    | 450 Mm   |
| Mühlendurchmesser: | 750 Mm   |
| Drehzahl:          | 37 min⁻¹ |
| Mahldauer          | 72 h     |

Für die Suspensionsmahlungen des Materials für den Feldversuch wurde eine Trommelmühle mit einem Mahlraumvolumen von 2 x 500 l eingesetzt (Abbildung 12,

Zuwendungsgeber: **BMBF** Förderkennzeichen: **03X0097E** 



Tabelle 9).



Abbildung 12: Modellmahlanlage mit Trommelmühle MMA (Technikum UVR-FIA GmbH)



| Toballa 0: Daramatar dar Trammalmühla | (Madallmahlanlaga LIV/P ELA CmbH)       | ١ |
|---------------------------------------|---|---|
|                                       | (IVIOUEIIITIATIIATIIAYE UVR-FIA GITIDH) | / |

| Mahlraumvolumen:   | 1.000 l  |
|--------------------|----------|
| Mahlraumbreite:    | 2.000 mm |
| Mühlendurchmesser: | 800 mm   |
| Drehzahl:          | 37 min⁻¹ |
| Mahldauer          | 72 h     |

Die Lieferung des Materials für den Feldversuch erfolgte nach Absprache mit den Projektpartnern im August 2012. Eine Menge von ca. 360 kg Fe<sup>0</sup> für den Feldversuch wurde an den Projektpartner FUGRO versendet, Teilproben zu analytischen Zwecken wurden wunschgemäß an die Projektpartner TU Berlin; VEGAS; RWTH Aachen und TZW Karlsruhe geschickt.

## 1.6 Schlussfolgerungen

Zum Abschluss des Projektes standen die Auswertung der im Technikum erhaltenen Ergebnisse und die Ableitung von Schlussfolgerungen für ein industriell einsetzbares Verfahren sowie die Abschätzung der zu erwartenden technischen und wirtschaftlichen Ergebnisse bei einer Produktion im kleintechnischen Maßstab auf dem Programm.

Eine Produktion im kleintechnischen Maßstab ist mit der vorhandenen Ausrüstung der UVR-FIA GmbH jederzeit möglich. In Abhängigkeit von der Abnahmemenge kann das Produkt Fer-MEG12 zu einem Preis von 35 – 50 EUR/kg angeboten werden. Der Bedarf an Fe<sup>0</sup> ist momentan durch die UVR-FIA GmbH nicht abzuschätzen.

## 1.6.1 Ergebnisse

Zwischenergebnisse wurden in den halbjährlichen Zwischenberichten dokumentiert. Im ersten Berichtszeitraum konnten die hochreaktiven Materialien noch nicht hinreichend stabilisiert werden, so dass im zweiten Berichtszeitraum in Kooperation mit der DECHEMA intensiv an einer praktikablen Lösung gearbeitet wurde. Im dritten Berichtszeitraum wurden Versuche zur Vormahlung von Eisenpartikeln durchgeführt sowie alternative Ausgangsmaterialien eingesetzt. Es wurde Material für Untersuchungen bei den Projektpartnern hergestellt, wobei verschiedene Additive getestet wurden. Da sich die Entwicklungs- und Testzeit zur Herstellung einer stabilen und nanostrukturierte Fe<sup>0</sup>- Dispersion im Verbund außerplanmäßig verzögert hat und mehr Testmaterial für Großversuche mit verschiedenen Materialien benötigt wurde als im Antrag vorgesehen, erfolgte die Probenbereitstellung für Großversuche im vierten Berichtszeitraum. Weiterhin wurden die Mahlbedingungen von Nanoeisen für den Feldversuch erprobt und festgelegt. Im fünften Berichtszeitraum wurde das für den Feldversuch erforderliche Versuchsmaterial hergestellt. Dazu wurde bei der UVR-FIA GmbH vorhandene Technik auf die Bedingungen der Feinstmahlung in organischen Mahlmedien angepasst. Im sechsten Berichtszeitraum wurden Untersuchungen zur Charakterisierung der Fe<sup>0</sup>-Partikel durchgeführt.

Die bei der UVR-FIA durchgeführte Partikelcharakterisierung hat gezeigt, dass die mittels Top-Down-Verfahren hergestellten nanostrukturierten FerMEG12-Partikel über vergleichbare Eigenschaften wie die kommerziell verfügbaren Produkte Nanofer 25 und Nanofer 25S der NANO IRON GmbH verfügen. Abbildung 13 zeigt den relativen Eisenumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t als Ergebnis der "Wasserstoffmethode" (s. Kapitel 1.2.3). Dabei werden die Produkte Nanofer 25 und Nanofer 25S (NANO IRON GmbH) mit Mahlprodukten der UVR-FIA



GmbH (Vormahlung Attritor s. Kapitel 1.3; Kugelmühlen s. Kapitel 1.4.2 und 1.5) verglichen. Erkennbar ist, dass die gemahlenen Produkte mit den durch chemische Reduktion erzeugten vergleichbar sind.



Abbildung 13: Vergleich Nanofer 25 - Nanofer 25S - Mahlprodukte

Hinsichtlich des Eisengehaltes ist der Produktvergleich in Tabelle 10 dargestellt. Der Gehalt an  $Fe^{0}$  ist beim gemahlenen Eisen mit 70 – 75 % etwas geringer als bei den Nanofer-Produkten. Das Ausgangsmaterial für die Mahlversuche, ATOMET 57, ist ein Material, welches im Ursprung ca. 3 % Kohlenstoff und ca. 3 % Sauerstoff enthält (s. Abbildung 15, rechts). Der Sauerstoff führt dazu, dass ein gewisser Anteil des Eisens in gebundener Form (Eisenoxide) vorliegt. Die enthaltenen Eisenoxide sowie der enthaltene Kohlenstoff führen jedoch gleichzeitig zu verbesserten Zerkleinerungseigenschaften des Materials.

|                              | Fe <sup>0</sup> in % | Fe <sub>ges</sub> in % | Fe <sup>0</sup> / Fe <sub>ges</sub> in % |
|------------------------------|----------------------|------------------------|--|
| Nanofer 25                   | 19,3                 | 20,0                   | 96,5                                     |
| Nanofer 25S                  | 18,7                 | 20,0                   | 93,5                                     |
| Vorversuch Attritor          | 20,8                 | 29,7                   | 70,0                                     |
| Kugelmühle KKM               | 38,2                 | 53,4                   | 71,5                                     |
| Kugelmühle ZAB               | 13,8                 | 18,3                   | 75,4                                     |
| Kugelmühle MMA (Feldversuch) | 32,5                 | 46,1                   | 70,5                                     |
|                              |                      |                        |  |

Tabelle 10: Vergleich Nanofer 25 - Nanofer 25S – Mahlprodukte (Fe-Gehalte)

Die Partikelform der im chemischen Bottom-Up bzw. mechanischem Top-Down-Verfahren hergestellten Partikel unterscheidet sich deutlich. Während die Nanofer 25S-Partikel als Agglomerate von annähernd sphärischen Nanopartikeln erkennbar sind (Abbildung 14), er-



scheinen die gemahlenen Partikel als nanostrukturierte Blättchen (Abbildung 15, rechts). In den Partikeln sind Risse (die bei weiterer Beanspruchung zu Brüchen führen) und Löcher erkennbar. Gemäß EU-Definition [14] sind Nanomaterialien dadurch charakterisiert, dass sie entweder in ein, zwei oder drei äußeren Dimensionen nanoskalig (näherungsweise 1 bis 100 nm) sind. Die gemahlenen Partikel gelten damit definitionsgemäß als nanoskalig, da die Partikeldicke den geforderten Maßen entspricht.



Abbildung 14: TEM-Aufnahme Nanofer 25S [15]



Abbildung 15: REM-Aufnahmen ATOMET 57 (links Ausgangsmaterial, rechts FerMEG12, UVR-FIA GmbH)

Aufgrund der Kornform wurde die Bewertung der Partikelgröße nicht über die Partikelgrößenverteilung sondern über die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET-Verfahren) vorgenommen. Dazu war es erforderlich, die Partikel der Suspension zunächst oxidationslos zu trocknen (s. Kapitel 1.2). Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der Produkte in Bezug auf die spezifischen Oberflächen. Von den durch chemische Reduktion erzeugten Produkten wurde Nanofer Star, welches seit ca. 2012 als Pulver angeboten wird, untersucht. Dabei konnte die vom Her-



steller angegebene spezifische Oberfläche nicht durch eigene Messungen bestätigt werden, was vermutlich auf eine starke Agglomeratbildung zurückzuführen ist.

| Probenbezeichnung            | Spezifische Oberfläche in m²/g |
|------------------------------|--------------------------------|
| Nanofer 25                   | > 25 (Herstellerangabe)        |
| Nanofer 25S                  | > 25 (Herstellerangabe)        |
| Nanofer Star                 | 14,9                           |
| Vorversuch Attritor          | 18,2                           |
| Kugelmühle KKM               | 11,3                           |
| Kugelmühle MMA (Feldversuch) | 17,9                           |

Tabelle 11: Vergleich Nanofer 25 – Nanofer 25S – Mahlprodukte (spezifische Oberfläche)

Aus der spezifischen Oberfläche ergibt sich für die Mahlprodukte rechnerisch ein oberflächenäquivalenter Kugeldurchmesser von ca. 50 nm. Damit ist das Mahlprodukt ist hinsichtlich berechneter und gemessener Werte mit den kommerziell verfügbaren Produkten der NANO IRON GmbH vergleichbar.

Weitere materialspezifische Ergebnisse sind in den Schlussberichten der Projektpartner enthalten.

# 1.6.2 Vergleich zu den Zielstellungen

Die Bearbeitung der Aufgaben war für einen Zeitraum von 36 Projektmonaten geplant. Der Vergleich der im Projektantrag geplanten Aufgaben mit den während der Projektlaufzeit ausgeführten Arbeiten ist im Folgenden tabellarisch dargestellt (Tabelle 12). Die kostenneutrale Laufzeitverlängerung wurde in Absprache mit der TU Berlin für verschiedene Versuchsmahlungen mit unterschiedlichen (von der TU Berlin zur Verfügung gestellten) Tensiden sowie zur Erstellung eines Sicherheitsdatenblattes für das Produktes FerMEG12 genutzt.

| Arbeitspakete gemäß Projektantrag                                     | Projektbearbeitung   |
|---|--|
| 13. Monat<br>Präzisierung der Versuchsprogramme                       | <ul> <li>in Absprache mit den Projektpartnern bear-<br/>beitet und während der gesamten<br/>Projektlaufzeit weitergeführt</li> </ul>   |
| 36. Monat<br>Zusammenstellung der Analysen- und Prüfvor-<br>schriften | <ul> <li>Analysen- und Prüfvorschriften der UVR-FIA<br/>GmbH hinsichtlich der Bewertung der Reak-<br/>tivität ("Wasserstoffmethode") und des<br/>Gesamteisengehaltes (Photometrie) wurden<br/>im geplanten Zeitraum spezifiziert</li> <li>Entwicklung der Methoden zur Parti-<br/>keltrocknung sowie der Bestimmung der<br/>spezifischen Oberfläche (BET-Methode)<br/>während der Projektbearbeitung (Fertigstel-<br/>lung 01/2013)</li> </ul> |

Tabelle 12: Vergleich der Arbeitspakete Projektantrag - Projektbearbeitung



| 16. Monat<br>Laborbericht, Lieferung von ersten Labormus-<br>tern im Umfang von mindestens ca. 1 kg Eisen<br>für TU Berlin, Dechema, TZW, RWTH   | <ul> <li>Laborversuche wurden seit Projektbeginn<br/>durchgeführt</li> <li>für den Probenversand war die Herstellung<br/>stabiler Suspensionen unerlässlich</li> <li>Versandmodalitäten (Gefahrguttransporte)<br/>mussten geklärt werden</li> <li>regelmäßiger Versand von Probenmaterial<br/>ab dem 12. Projektmonat möglich</li> </ul> |
|--|--|
| 724. Monat<br>Bereitstellung von Dispersionen von ca. 1 kg<br>pro Monat für die Verbundpartner CAU und<br>VEGAS  | <ul> <li>Bereitstellung und Versand (Termin und<br/>Mengen) erfolgten in Absprache mit CAU<br/>und VEGAS (vgl. Tabelle 1)</li> </ul>   |
| 1315. Monat<br>Probenbereitstellung von 10 kg Fe für Großver-<br>such bei VEGAS  | <ul> <li>in Absprache mit den Projektpartnern fand<br/>der Gro ßversuch in Vorbereitung des Feld-<br/>versuches bei FUGRO statt (04/2012; ca.<br/>20 kg Fe)</li> </ul>   |
| 1618. Monat<br>Probenbereitstellung von 10 kg Fe für Großver-<br>such bei VEGAS  | <ul> <li>in Absprache mit den Projektpartnern wurde<br/>der CAU Kiel zusätzliches Probenmaterial<br/>zur Verfügung gestellt (04/2012; ca. 10 kg<br/>Fe)</li> </ul>   |
| 1927. Monat<br>Bereitstellung Großcharge von mindestens<br>500 kg Fe für Feldanwendung   | <ul> <li>f ür die Gro ßcharge wurden in Absprache mit<br/>den Projektpartnern 360 kg Eisen vermah-<br/>len (entspricht ca. 1,3 m<sup>3</sup> Suspension)</li> </ul>  |
| 2833. Monat<br>Auswertung der im Technikum erhaltenen Er-<br>gebnisse und Ableitung von<br>Schlussfolgerungen für ein industriell einsetzba-<br>res Verfahren, Abschätzung der zu erwartenden<br>technischen und wirtschaftlichen Ergebnisse bei<br>einer Produktion im kleintechnischen Maßstab | <ul> <li>Arbeiten fanden bis zum Projektende statt</li> <li>Ergebnisse s. Kapitel 4</li> </ul>   |
| 3436. Monat<br>Berichterstattung entsprechend der Richtlinien<br>des Projektträgers; Endauswertung und Ablei-<br>tung der Daten für die technische, ökonomische<br>und ökologische Bewertung des Verfahrens  | <ul> <li>aufgrund der vom Verbundprojekt beantrag-<br/>ten und vom Projektträger bewilligten<br/>kostenneutralen Laufzeitverlängerung er-<br/>folgt die Abgabe des Schlussberichtes nach<br/>Ablauf der kostenneutralen Laufzeitverlän-<br/>gerung</li> </ul>  |
| Arbeiten während der kostenneutralen Laufzeit-<br>verlängerung   | <ul> <li>Mahlversuche mit verschiedenen von der<br/>TU Berlin zur Verfügung gestellten Tensiden<br/>(in Absprache mit der TU Berlin)</li> <li>Erstellung eines Sicherheitsdatenblattes für<br/>das Produkt FerMEG12</li> </ul>   |

# 2 Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Verwendungsnachweis liegt dem Projektträger bereits vor. Er wurde separat erstellt und am 27.3.2014 versendet.



# 3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen. Die ursprünglich zur Anmietung einer Mahl- und Dispergieranlage der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH vorgesehenen Mittel wurden in Personal- und Materialkosten umgewidmet. Somit war es möglich, die im Projektantrag dargelegten und im Arbeitsplan formulierten Aufgaben erfolgreich zu bearbeiten.

# 4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Das Ziel des Projektes darin, durch Feinstzerkleinerung von Eisen eine kostengünstige Präparation von stabilen Dispersionen mit nanoskaligem Fe<sup>0</sup> für die Grundwassersanierung und somit eine ökonomisch günstigere Alternative gegenüber durch chemische Reduktion gewonnenem Nano-Eisen zu erreichen. Eine effektive und zuverlässige Anwendung für Sanierungsfälle ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ausgereift und die potentiellen Risiken beim Einsatz von Nanotechnologien für die Umwelt sind schwer abschätzbar. Es ist jedoch möglich, die Ergebnisse des Forschungsvorhabens als Grundlage für eine kostengünstige Produktion von Fe<sup>0</sup>-Dispersionen bei UVR-FIA GmbH zu verwerten. Je nach Abgabemenge kann das Material zu einem Preis von 35,00 - 50,00 EUR/kg Fe<sup>0</sup> angeboten werden. FerMEG12 wird innerhalb des EU-Projektes "NanoRem" (Förderzeitraum 2013 - 2017) für einen Pilotversuch eingesetzt.

# 5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die tschechische Firma NANO IRON GmbH beschäftigt sich mit der Entwicklung und Applikation von Fe<sup>0</sup> – Nanopartikeln durch chemische Reduktion. Neben den bereits kommerziell verfügbaren Produkten NANOFER 25S und NANOFER 25 ist mittlerweile auch NANOFER STAR, ein nach Herstellerangaben luftstabiles Pulver, am Markt.

## 6 Veröffentlichungen

Thümmler, S.; Kamptner, A.; Heegn, H.: Herstellung und Charakterisierung von Nano-Fe-Partikeln. Vortrag zur Tagung Aufbereitung und Recycling 2011

Köber, R., Hollert, H., Hornbruch, G., Jekel, M., Kamptner, A., Klaas, N., Maes, H., Mangold, K.-M., Martac, E., Matheis, A., Paar, H., Schäffer, A., Schell, H., Schiwy, A., Schmidt, K. R., Strutz, T. J., Thümmler, S., Tiehm, A. & Braun, J.: Nanoscale zero-valent iron flakes for groundwater treatment. Environmental Earth Sciences; DOI 10.1007/s12665-014-3239-0; Online ISSN 1866-6299; Springer Berlin Heidelberg; April 2014

Veröffentlichung im Kompetenzatlas Nanotechnologie in Deutschland: http://www.nanomap.de/index.php?bl=SN#profile\_2109 (aufgerufen am 22.4.2014)

Projektwebpage www.napasan.de während der Projektlaufzeit; Weiterführung auf http://nanopartikel.info/abgeschlossene-projekte/napasan



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Allen, T.: Particle Size Measurement. 4. Auflage. London / Glasgow / Weinheim / New York / Tokyo / Melbourne / Madras: Chapman and Hall, 1990.
- [2] Ebert, M.: Elementares Eisen in permeablen reaktiven Wänden zur in-situ Grundwassersanierung - Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung. Dissertation der Universität Kiel, 2004
- [3] Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN); Projektantrag im Rahmen der BMBF-Ausschreibung "NanoNature: Nanotechnologien für den Umweltschutz – Nutzen und Auswirkungen" innerhalb des Rahmenprogramms "Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING"; September 2009 (überarbeitet: März 2010); Koordination: Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, VEGAS
- [4] Fryxell, G. E.; Cao, G.: Environmental Applications of Nanomaterials. Synthesis, Sorbents and Sensors. 2. Auflage. London: Imperial College Press, 2012.
- [5] Heegn, H.: Bewertung der Eignung von Zerkleinerungsmaschinen für das mechanische Legieren. Vortrag zur Tagung Aufbereitung und Recycling 2005
- [6] Heegn, H.: Characterisation of Nanostructured Materials Produced by Mechanical Activation. Proceedings 4th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, September 7-11, 2003 in Braunschweig
- [7] Heegn, H.: Mechanical Induced Changes in Structure and Properties of Solids. Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, Rom 2000. A4-52 – A4-59
- [8] Heegn, H.: Mechanische Aktivierung von Festkörpern. Chemie-Ing.-Technik 62 (1990) 6, S. 458-464.
- [9] Heegn, H.: Model describing the resistance against structural changes and the hardness of crystalline solids. Cryst. Res. Technol. 22 (1987) 9, pp. 1193-1203.
- [10] Heegn, H.: Mühlen als Mechanoreaktoren. Vortrag GVC-Fachausschuss Zerkleinern 23.-24. April 2001 in Freiberg, Chem-Ing. Technik 73 (2001) Heft 12, S. 1529-1539
- [11] Heegn, H.: Über den Zusammenhang von Feinzerkleinerung und mechanischer Aktivierung. Aufbereitungstechnik 30 (1989) 10, S. 635-642.
- [12] Heegn, H.; Bernhardt, C.; Espig, D.; Vogler, I.: Über den Zusammenhang zwischen granulometrischem Zustand und Lösbarkeit von Glas- und Quarzpulver. Fachtagung Granulometrie 1979 in Dresden. Mitteilung Nr. 549 aus dem Forschungsinstitut für Aufbereitung Freiberg, der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1979.
- [13] Heegn, H.; Birkeneder, F.; Kamptner, A: Mechanical Activation of Precursors for Nanocrystalline Materials. Crystal Research and Technology 38 (2003) 1, pp. 7-20
- [14] http://www.eu-koordination.de/umweltnews/news/chemie/1112-was-ist-nanomaterialdefinition-der-eu-kommission, aufgerufen am 7.3.2012
- [15] http://www.nanoiron.cz/en/nanofer-25S; aufgerufen am 22.4.2014
- [16] http://www.nanoiron.cz/en/nzvi-tester; abgerufen am 7.3.2012
- [17] Husemann, K.; Bernhardt, C.; Heegn, H.: Feinmahlung und mechanische Aktivierung von Eisenpulver. Powder Technology (Lausanne) 14 (1976) 41 49.
- [18] Johnson, T. L.; Scherer, M. M.; Tratnyek, P. G.: Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. In: Environmental Science and Technology 30 (1996), Seiten 2634 - 2640.
- [19] Joo, S. H.; Chemg, F.: Nanotechnology for Environmental Remediation. Berlin / Heidelberg / New York: Springer - Verlag, 2008.
- [20] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.): Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle: Grundwasserreinigung bei der Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen. Karlsruhe: Selbstverlag, 1995



- [21] Langguth, H.-R.; Voigt, R.: Hydrogeologische Methoden. 2. Auflage. Berlin / Heidelberg: Springer - Verlag, 2004.
- [22] Miehr, R.; Tratnyek, P. G.; Bandstra, J. Z.; Scherer, M. M.; Alowitz, M. J.; Bylaska, E. J.: Diversity of Contaminant Reduction Reactions by Zerovalent Iron: Role of the Reductate. In: Environmental Science and Technology 38 (2004), S. 139 - 147.
- [23] Pahl, M. H.; Schädel, G.; Rumpf, H.: Zusammenstellung von Teilchenformbeschreibungsmethoden Teil 1. In: Aufbereitungstechnik 5 (1973), Seiten 257 264.
- [24] Pahl, M. H.; Schädel, G.; Rumpf, H.: Zusammenstellung von Teilchenformbeschreibungsmethoden – Teil 2. In: Aufbereitungstechnik 10 (1973), Seiten 672 – 683.
- [25] Pahl, M. H.; Schädel, G.; Rumpf, H.: Zusammenstellung von Teilchenformbeschreibungsmethoden - Teil 3. In: Aufbereitungstechnik 11 (1973), Seiten 759 - 764.
- [26] Phenom<sup>™</sup> User Manual (Stand: 2008) der Firma FEI Company<sup>™</sup>.
- [27] Reinsch, E.; Husemann, K.; Heegn, H.: Mechanical alloying by a model device of batch ball roller mill. Poster Partec 2007 Nürnberg
- [28] Reinsch, E.; Husemann, K.; Heegn, H.: Mechanisches Legieren von Metallpulvern in einer Kugelwälzmühle. Aufbereitungstechnik 48 (2007) 4, S. 35-53
- [29] Reinsch, E.; Husemann, K.; Heegn, H.: The influence of milling conditions and energy input on structural changes at mechanical alloying. Proceedings 4th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, September 7-11, 2003 in Braunschweig
- [30] Rudolph, K. U.; Köppke, K. E.; Gellert, M.; Rudolph, A.: Leistungs- und Kostenvergleich Deponiesickerwasserreinigungsanlagen nach derzeitigem Stand der Technik. Bonn: BMFT,1988.
- [31] Sterger, O.: Überblick über Technologien zur Grundwassersanierung. Kongress Grundwassersanierung 1991. In: IWS Schriftenreihe 11 (1991), Seiten 165 293.
- [32] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik Partikeltechnologie 1. 3., vollst. neu bearb. Auflage. Berlin / Heidelberg: Springer - Verlag, 2009.
- [33] Sun, Y.-P.; Li, X.-Q.; Cao, J.; Zhang, W.-X.; Wang, H. P.: Characterisation of zero-valent iron nanoparticles. In: Advances in Colloid and Interface Science 120 (2006), S. 47 56.
- [34] US 7128841 October 31, 2006: Dispersed zero-valent iron colloids; Anmelder: Lehigh University (Bethlehem PA, USA); Erfinder: Zhang, Wei-Xian.

Schlussbericht

BMBF-Verbundprojekt NAPASAN "Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen"



Im Rahmen der BMBF-Bekanntmachung: Nano-Nature: Nanotechnologien für den Umweltschutz – Nutzen und Auswirkungen

Arbeitspaket 1: "Herstellung und Charakterisierung von Nano-Fe-Partikeln"

Teilprojekt DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut (KWI)\*:

"Beschichtung von Eisen-Partikeln mit selbst-organisierenden Monoschichten"

Projektlaufzeit: 01.05.2010 - 30.04.2013

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03X0097H gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

\* Zum 01.03.2012 wurde das KWI in das DECHEMA-Forschungsinstitut Stiftung bürgerlichen Rechts (DFI) überführt und die Forschungsarbeiten zu diesen Projekt dort fortgesetzt.

# Inhaltsverzeichnis

| I. Kurz           | zdarstellung  | 3  |
|-------------------|---|----|
| II.1 Ei           | ngehende Darstellung der erzielten Ergebnisse   | 6  |
| 1. Vo             | rgegebene Ziele und erzielte Ergebnisse   | 6  |
| 1.1               | Einleitung  | 6  |
| 1.2               | Vorbemerkungen zur Auswahl der verwendeten Materialien  | 7  |
| 1.3               | Stabilisierung metallischer Nanopartikeldispersionen (Metallkolloide)   | 8  |
| 1.3.1             | Elektrostatische Stabilisierung   | 9  |
| 1.3.2             | Sterische Stabilisierung  | 9  |
| 2                 | Beschreibung der durchgeführten Untersuchungen1   | 1  |
| 2.1<br>Eiseni     | Vorversuche zur Herstellung und Umhüllung von synthetisch hergestellten nanopartikeln und mechanisch hergestellten Mikro-Eisenpartikeln | 1  |
| 2.1.1             | Herstellung und Charakterisierung stabilisierter Eisennanopartikel  | 1  |
| 2.1.2 l<br>Eisenj | Herstellung und Charakterisierung mechanisch hergestellter Mikro-<br>partikel1  | 3  |
| 2.1.3<br>herge    | Abbauverhalten synthetisch hergestellter Eisennanopartikel und mechanisch stellter Mikro-Eisenpartikel (Abbau von Chloroform)           | 5  |
| 2.1.4             | Synthese von Dodecylphosphonsäure1  | 6  |
| 2.1.5             | Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten Vorversuche 1   | 7  |
| 2.2<br>Unters     | Verwendete Chemikalien und Eisenpartikel für die weitergehenden suchungen 1   | 7  |
| 2.2.1<br>Eiseni   | Verwendete Phosphonsäuren und weitere Substanzen für die Umhüllung der nanopartikel   | 7  |
| 2.2.2             | Verwendete Chemikalien zur Synthese der Nanoeisenpartikel 1   | 9  |
| 2.2.3             | Verwendete kommerziell verfügbare Eisen- oder Eisenoxidpartikel 1   | 9  |
| 2.3               | Charakterisierung der Partikel 2  | 20 |
| 2.3.1             | Partikelgrößenmessung 2   | 20 |
| 2.3.2             | Bestimmung der chemischen Aktivität 2   | 21 |
| 2.4<br>Pulvei     | Versuche zur Stabilisierung von Eisenoxid-Partikeldispersionen (Magnetit-<br>r)   | 21 |
| 2.5<br>und S      | Herstellung von Eisen-Nanopartikeln durch Synthese (NaBH <sub>4</sub> – Reduktion)<br>tabilisierung der erzeugten Dispersionen          | 23 |
| 2.5.1             | Synthese von nZVI – Dispersionen in wässrigen Lösungen  | 23 |
| 2.5.2             | Synthese von PEG 400 und PEG-Derivat stabilisierte nZVI in Ethanol 2  | 24 |



| 2.5.3<br>Triethy  | Versuch zur Herstellung einer stabilisierten nZVI-Dispersion in<br>ylenglycol                               | 27 |
|-------------------|---|----|
| 2.5.4<br>bei Ve   | Versuche zur Stabilisierung der synthetisch hergestellten nZVI-Dispersionen<br>rmischen mit Leitungswasser  | 28 |
| 2.6               | Versuche zur Stabilisierung technischer nZVI - Dispersionen   | 28 |
| 2.6.1             | Versuche mit Nanofer 25   | 29 |
| 2.6.2             | Versuche mit Carbonyleisenpulver HQ (BASF)  | 29 |
| 2.6.3<br>(UVR-    | Versuche mit Eisenpartikeldispersionen aus technischen Mahlprozessen FIA)                                   | 30 |
| 2.7<br>nZVI-[     | Einfluss von Natriumdodecylsulfat (SDS) auf Monoethylenglykol-stabilisierte                                 | 31 |
| 2.7.1<br>Natriu   | Einfluss von Luftsauerstoff auf nZVI die mit Monoethylenglycol und mdodecylsulfat (SDS) stabilisiert wurden | 32 |
| 2.7.2<br>Natriu   | Einfluss von Trinkwasser auf nZVI die mit Monoethylenglycol und mdodecylsulfat (SDS) stabilisiert wurden    | 35 |
| 2.7.3             | Zusammenfassung EG-nZVI-SDS-Stabilisierung  | 37 |
| 3                 | Gegenüberstellung von Zielen und Ergebnissen  | 38 |
| 4.                | Literaturverzeichnis  | 39 |
| II.2 Eir<br>Nachw | ngehende Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen   | 41 |
| II.3 No           | twendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit   | 41 |
| ll.4. Ve          | erwertbarkeit der Ergebnisse  | 41 |
| II.5 Wä           | ihrend der Durchführung bekannt gewordene Fortschritte anderer Gruppen                                      | 41 |
| II.6 Erf          | olgte und geplant Veröffentlichungen  | 42 |



# I. Kurzdarstellung

# 1. Aufgabenstellung

Das Teilprojekt am KWI ist ein Bestandteil des Arbeitspaketes 1 "Herstellung und Charakterisierung von Nano-Fe-Partikeln" des Gesamtprojektes NAPASAN mit dem Ziel, Monomolekulare Beschichtungen auf synthetisch hergestellten und durch Mahlen hergestellten Eisen-nano-Partikeln zu erforschen und Herstellungsmethoden zu entwickeln. Diese Beschichtung soll die Aggregation der Partikel vermindern und eine optimale Dispergierbarkeit in wässrigen Lösungen ermöglichen. Im Rahmen des Gesamtprojektes sollen diese Arbeiten dazu beitragen, den Transport der Partikel in der gesättigten Bodenzone zu verbessern.

## 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Vielzahl der Altlastenverdachtsflächen in der Bundesrepublik stellt ein erhebliches Gefährdungspotential für das Grundwasser dar. Ausgehend von diesen lokalen Kontaminationsherden haben sich oft über viele Jahre kilometerlange Schadstofffahnen gebildet und wurden große Aguifervolumen kontaminiert. Um Kontamination der Aquifere und somit einer Gefährdung weiterer der Trinkwasservorräte vorzubeugen, muss sowohl die Schadstoffquelle als auch die Schadstofffahne saniert werden. Die Ansätze zur Quellen- bzw. Fahnensanierung lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen.

- Technologien, die die Schadstoffe als Phase (Mobilisierung) oder in gelöster Form (Solubilisierung) aus dem Aquifer entfernen. Dazu gehört z.B. das "klassische" Pump&Treat-Verfahren, aber auch neuere, innovative Verfahren wie z.B. die Einbringung thermischer Energie in Form von Dampf oder mittels festen Wärmequellen oder die Anwendung von Lösungsvermittlern wie z.B. Tenside oder Alkohole.
- Technologien, die die Schadstoffe mittels (mikro-)biologischer oder chemischer Prozesse in-situ in weniger toxische Verbindungen umwandeln. Dazu gehört z.B. (Enhanced) Natural Attenuation (NA/ENA) (mikrobieller Abbau), aber auch Oxidationsprozesse wie die Anwendung von Permanganat oder Fentons Reagenz sowie die Reduzierung der chlorierten Kohlenwasserstoffe mittels nullwertigem Eisen.

Nachteile der Solubilisierungs- und Mobilisierungstechnologien sind lange Sanierungsdauern (Pump & Treat) sowie die Gefahr einer unkontrollierten Mobilisierung der Schadstoffe durch die Verminderung der Grenzflächenspannung oder durch Verlagerung (z.B. durch Kondensation).



Probleme der "Umwandlungs-Technologien" liegen vor allem in der räumlich und mengenmäßig gezielten Bereitstellung der notwendigen Reagenzien. So führt die Injektion von Reaktionsmitteln in vielen Fällen zu einer Veränderung der Aquiferparameter, was dann wiederum einen nachteiligen Einfluss auf die Strömungs- und Transporteigenschaften haben kann.

Um belastete Altstandorte wieder in den Verkehr zu bringen und damit mittelfristig den Flächenverbrauch zu senken, muss versucht werden, die oben angesprochenen Technologien so zu verbessern, dass ihre Vorteile (Effizienz) die Nachteile überwiegen.

# 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Teilprojekt des KWI umfasst drei Teilaufgaben:

- a) Synthese von Alkylphosphonsäuren und Alkyldiphosphonsäuren
- b) Beschichtung von Eisen-nano-Partikeln
- c) orientierende Untersuchungen zur Aggregation und Reaktivität der beschichteten Partikel gegenüber CKW.

Begleitend erfolgte der Know-how-Transfer der Synthese- und Beschichtungs-Techniken zu den Verbundpartnern. Auch in der Phase der kostenneutralen Verlängerung (bis 31.10.2013) wurde der Know-how-Transfer fortgesetzt.

# 4. Wissenschaftlich und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die grundsätzliche Machbarkeit der Beschichtung von Eisen-nano-Partikeln mit selbst-organisierenden Monoschichten (SAM) beispielsweise aus Natriumdodecylsulfat, Octadodecyltrichlorsilan und verschiedenen Alkylthiolen wurde von Rozenfeld et al. gezeigt [a) O. Rozenfeld, Y. Koltypin, H. Bamnolker, S. Margel, A. Gedanken, Langmuir (1994) 10, 3919-3921; b) G. Katabi, Y. Koltypin, X. Cao, A. Gedanken, J. Cryst. Growth (1996) 166, 760-762]. H. Jiang et al. beschreiben die Beschichtung von Silber-nano-Partikeln mit selbst-organisierenden Monoschichten mit dem Ziel, die Dispersion der Silberpartikel im Epoxidharz von leitenden Klebstoffen zu verbessern [H. Jiang, K. Moon, L. Zhu, J. Lu, C.P. Wong (2005) Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces 2005, Proceedings, 266-271].

Die Verwendung von Alkylphosphonsäuren zur Herstellung von SAM-Schichten auf Stahloberflächen zum Zwecke des Korrosionsschutzes ist in einem Patent beschrieben [U. Rammelt, W. Plieth, T. Nguyen, H.-J. Adler, E. Jähne, D. Ferse, DE



10040993 (2007)]. In diesem Patent sind die Alkylphosphonsäuren endständig mit polymerisierbaren Gruppen, z. B. Pyrrol, derivatisiert. Durch die Vernetzung dieser Gruppen wird die Stabilität der SAM-Schicht verbessert. Für den geplanten Einsatz in der Boden- und Grundwassersanierung ist diese Stabilisierung nicht erforderlich.

Die Verwendung von Eisen-nano-Partikeln, die mit Polymeren, z. B. Polymethacrylaten, umhüllt sind, für die Boden- und Grundwassersanierung ist in zwei Patenten beschrieben [W. Zhang, US 7,128,841 B2 (2006) und WO 2005/092802 A1 (2005)].

Der Einsatz von Eisen-nano-Partikel, die mit SAM aus Alkylphosphonsäuren beschichtet sind, für die Boden- und Grundwassersanierung ist nach Kenntnisstand der Antragsteller bislang nicht patentiert worden.

# 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen dieses Projektes wurde nur mit den NAPASAN-Projektpartnern zusammengearbeitet.



## II.1 Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

## 1. Vorgegebene Ziele und erzielte Ergebnisse

#### 1.1 Einleitung

Metallisches Eisen ist ein wirksames Reduktionsmittel für ein breites Spektrum an organischen oder anorganischen Kontaminationen. Chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie die früher häufig eingesetzten Lösungsmittel Tetrachlormethan, Trichlorethylen oder Perchlorethylen gehören dabei zu den häufigsten und problematischsten Umweltschadstoffen. die abzubauen gilt. Dabei es ist eine mögliche Vorgehensweise, den Schadensherd, d.h. Bereiche im Boden mit höchster Konzentration an Schadstoffen, direkt mit geeigneten Reduktionsmitteln wie Eisen zu behandeln, um so zu einem wesentlich beschleunigten Abbau der gesamten Schadstoff-Altlast zu kommen. Um das hierzu benötigte reaktive Eisen, in ausreichenden Mengen und in einer feinen Verteilung, in einen Schadstoffherd im Erdreich einzubringen, bieten sich wässrige Eisen-Nanopartikeln-Dispersionen an. Diese Dispersionen können einfach über Bohrlöcher möglichst in den Bereich des jeweiligen Schadstoffherdes gepumpt werden, sich dort über den gesamten, stark kontaminierten Bereich verteilen und dann den gewünschten Schadstoff-Abbau bewerkstelligen.

Verschiedene Versuche und Projekte mit diesem Ansatz wurden inzwischen bereits international durchgeführt. Das größte hier auftretende Problem bestand darin, dass die bislang verfügbaren Eisennanopartikel–Dispersionen (nanoscale Zero-Valent Iron, nZVI) bei Kontakt mit dem Grundwasser (bzw. Erdreich) sehr schnell zur Agglomeration (Ausfällung zusammengelagerter Eisenpartikel unter Bildung unlöslicher Produkte) neigten. Dies führte dazu, dass die Dispersionen sich, ausgehend von der Eintrittsstelle am Bohrloch, oft nur wenige Zentimeter innerhalb der Schadstoffherde ausbreiten konnten und somit bei größeren Schadstoffherden kein ausreichender Erfolg beim Schadstoffabbau erzielt wurde.

Ziel dieses Vorhabens als Teil des NAPASAN – Forschungsverbundes war es, nZVI an der Oberfläche so zu modifizieren, dass ein verbesserter Transport in der



Bodenzone ermöglicht ist und damit ein besserer Kontakt mit den Schadstoffen zu deren Abbau erreicht wird. Dazu sollten die nZVI durch Aufbringen geeigneter, dünner Schichten (evtl. auch Monoschichten; vgl. Lit. [1-3]) spezieller organischer Moleküle (z.B. Phosphon- oder Carbonsäuren) so umhüllt werden, dass die Neigung der wässrigen Dispersionen zur Agglomeration, etwa bei Kontakt mit dem Grundwasser oder mit dem Erdreich, deutlich abnimmt. Auf diesem Wege sollte eine weitreichende Verteilung der Partikel im kontaminierten Erdreich möglich werden (vgl. Lit. [4-5]).

Die Reaktivität der Eisenpartikel sollte dabei nicht wesentlich abnehmen, sodass der Schadstoff-Abbau im Boden nach Ausbringen der Dispersionen in kurzen Zeiträumen erfolgt. Im Idealfall sollten sich die modifizierten Eisenpartikel (im Falle einer Kontamination mit chlorierten Lösungsmitteln) in der organischen Phase anreichern und so einen optimalen Schadstoffabbau ermöglichen.

# 1.2 Vorbemerkungen zur Auswahl der verwendeten Materialien

Neben kommerziell verfügbaren Eisenpartikeln bzw. -dispersionen (vgl. Kap. 2.2) wurden auch durch Synthese erzeugte nZVI-Dispersionen für Versuche zur Umhüllung der Eisenpartikel verwendet. Ziel war es, die Stabilität bzw. Haltbarkeit solcher Dispersionen zu verbessern, vor allem durch eine wirksame Inhibierung der normalerweise bald einsetzenden Agglomeration der Teilchen.

Zudem sollten die eingesetzten Umhüllungsreagenzien der Eisenpartikel möglichst kommerziell erhältlich und kostengünstig sein, keine besonderen toxikologischen oder Umweltprobleme verursachen (keine giftigen oder CMR–Substanzen, maximal WGK 1) und eine ausreichende Dispergierbarkeit der Eisenpartikel ermöglichen. Schließlich sollten die umhüllten Partikel später eine möglichst geringe Wechselwirkung mit dem Grundwasser und Erdreich eingehen, um hier eine hohe Mobilität (große Laufstrecke) zu erreichen, was ebenfalls die Auswahl der verwendeten Umhüllungsreagenzien mitbestimmt hat.



## 1.3 Stabilisierung metallischer Nanopartikeldispersionen (Metallkolloide)

Schon seit längerer Zeit liegen Forschungsergebnisse zur Stabilität wässriger Metallpartikeldispersionen (Kolloide) vor, auf die bei den hier durchgeführten Entwicklungsarbeiten mit aufgebaut werden konnte. So findet sich z.B. in der Dissertation von M. S. Hähnlein aus dem Jahre 1999 [6] eine Zusammenfassung zum Thema Eigenschaften und Stabilisierung von Metallkolloiden (diese gehören in den Bereich der Dispersionskolloide) einschließlich der weiterführenden Literaturangaben [7-9]. Danach haben Metallkolloide in der Regel Partikelgrößen im Bereich von 1 nm bis 500 nm und sind hydrophob, sofern noch keine Oxide bzw. Metallsalze vorhanden sind. Diese Dispersionen befinden sich zunächst in einem thermodynamisch instabilen Zustand, können aber durch Stabilisierung mit geeigneten Reagentien (z.B. durch Zusatz von Polymeren) in einen metastabilen Zustand überführt werden.

Grundsätzlich lassen sich Metallkolloide mit auf zwei verschiedenen Wegen herstellen:

- I. Durch Zerkleinerung makro- bzw. mikroskopischer Objekte (z.B. Pulver) auf kolloidale Abmessungen (z.B. in Kolloidmühlen).
- II. Durch Kondensationsmethoden, Aggregation atomarer oder kleinmolekularer Objekte durch Bildung kolloidaler Strukturen (Aufbaureaktion). Als Beispiele seien hier die verwendeten Nanoeisendispersionen durch die chemische Reduktion von Eisensalzlösungen mit Natriumborhydrid (Kap. 2.5) oder die technische Herstellung von Carbonyleisenpulver durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl genannt.

Ohne eine Stabilisierung sind die thermodynamisch instabilen Dispersionskolloide meist schnell einsetzenden Alterungsprozessen unterworfen, was schließlich über eine Agglomeration (Koagulation) zur Bildung grobdisperser Systeme führt. Die gebildeten Agglomerate sind in der Regel schlecht in Wasser oder anderen Lösungsmitteln dispergierbar und neigen oft zur Ausflockung bzw. Niederschlagsbildung.

Um derartige unerwünschte Alterungsprozesse bzw. Agglomerationen zeitweilig (kinetische Stabilisierung) oder ganz zu unterdrücken, wurden die beiden



nachfolgend in den Kapiteln 1.3.1 und.1.3.2 beschrieben Ansätze zur Stabilisierung verfolgt.

# 1.3.1 Elektrostatische Stabilisierung

Dispersionskolloide tragen Oberflächenladungen, die zwischen den Teilchen abstoßend wirken und dadurch eine begrenzte Stabilität der Dispersion gewährleisten. Diese Stabilisierung ist allerdings sehr empfindlich gegenüber Störungen und daher für viele Anwendungen weniger geeignet. So kann sie z.B. leicht durch die Einwirkung von Salzen, Säuren oder alkalischen Verbindungen eingeschränkt oder aufgehoben werden, was sich durch den Ausgleich von Oberflächenladungen über die Ausbildung elektrochemischer Doppelschichten bzw. über Protonierungs- oder Deprotonierungsvorgänge an den Partikeloberflächen erklären lässt.

## 1.3.2 Sterische Stabilisierung

Beim Zusatz von Tensiden oder von oligomeren- bzw. makromolekularen Substanzen lagern diese sich an die Oberfläche der dispergierten Teilchen an und bilden so eine "sterische Barriere", welche die Annäherung von Kolloidteilchen auf sehr kurze Abstände (in denen anziehende Van der Waals – Kräfte wirksam werden) erschweren oder verhindern. Sterisch große Stabilisatoren wie z.B. Polymere mit großen Molmassen stellen aus diesem Grunde die wirksamsten Stabilisatoren solcher Dispersionen dar. Für die Verwendung zur Bodensanierung mit Eisenpartikeln muss aber berücksichtigt werden, dass solche Hochpolymere (z.B. Cellulosederivate) als Partikel-Umhüllungen weniger gut geeignet sind. Wegen ihrer Größe und den hohen Wechselwirkungsenergien mit dem Erdreich sind sie in dieser Umgebung nicht sehr mobil (sehr kurze Laufstrecken), was auch in Laborversuchen bei NAPASAN-Projektpartnern beobachtet wurde. Aus diesem Grunde wurden in den weiteren Untersuchungen hauptsächlich einige spezielle Tenside, Oligomere oder niedermolekulare Verbindungen als Umhüllungsreagentien verwendet. Sehr große Umhüllungsmoleküle (Hochpolymere) haben darüber hinaus auch den Nachteil, dass ein Polymermolekül an der Stabilisierung mehrerer Teilchen beteiligt sein kann, welche somit über das Polymer miteinander verbrückt werden. Dies führt dann analog wie bei der Ausbildung von schwerlöslichen Agglomeraten in einigen Fällen zu einer Ausflockung (Überbrückungsflockung), was für die angestrebten



Verwendungen natürlich ebenfalls unerwünscht ist. Idealer Weise sollte in der Praxis eine sterische Stabilisierung mit einer geeigneten elektrostatischen Stabilisierung kombiniert werden, um optimale Eigenschaften für den jeweils angestrebten technischen Verwendungszweck zu erzielen.

In diesem Vorhaben sollte die Stabilisierung der Eisenpartikel gegen Agglomeration durch Umhüllung der Partikel mit Substanzen auf Basis von Phosphonsäure oder von Ethylenglykol-Derivaten realisiert werden. Schema 1 zeigt vereinfacht dieses Prinzip.



<u>Schema 1:</u> Vereinfachte Darstellung eines mit Dodecylphosphonsäure umhüllten Eisen(0)-Partikels.



# 2 Beschreibung der durchgeführten Untersuchungen

#### 2.1 Vorversuche zur Herstellung und Umhüllung von synthetisch hergestellten Eisennanopartikeln und mechanisch hergestellten Mikro-Eisenpartikeln

Für einige Voruntersuchungen wurden die Mikro- und Nanoeisenpartikel zum einen mechanisch durch Zerkleinern hergestellt und zum anderen chemisch durch Reduktion von Eisensulfat mit Natriumborhydrid. Des Weiteren wurden Eisenpartikel-Phosphonsäure-Dispersionen chemisch durch Reduktion von Eisensulfat mit Natriumborhydrid in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen wie Butandiphosphonsäure (BuDPS) hergestellt.

Die verwendete Butandiphosphonsäure (97%) wurde von der Firma Sigma-Aldrich bezogen, die eingesetzte Dodecanphosphonsäure (DPS) wurde im Haus synthetisiert (siehe Kap. 2.1.5 und Lit. [1]).

## 2.1.1 Herstellung und Charakterisierung stabilisierter Eisennanopartikel

Die Eisennanopartikel wurden durch Reduktion von Eisensulfat in einer alkalischen Natriumborhydidlösung in Reinstwasser unter Argonatmosphäre hergestellt. Nach Trocknung im Exsikkator wurde ein schwarzes magnetisches Pulver erhalten. AFM-Aufnahmen in Abbildung 1 zeigten eine Größenverteilung der sphärischen Eisenpartikel zwischen 100 nm und 200 nm.





<u>Abb. 1:</u> AFM-Ausschnitt einer getrockneten Eisennanopartikelsuspension (Die Kantenlänge der Bilder beträgt jeweils 1000nm).


Bei einem weiteren, analogen Versuch wurde dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge 1.4-Butandiphosphonsäure (BuDPS) zugegeben. Hier wurde zunächst eine schwarz gefärbte Suspension erhalten, welche sich nach einigen Stunden Standzeit grün verfärbte unter Bildung eines feinkristallinen Niederschlages. Die AFM-Aufnahmen (Abbildung 2) zeigen, dass die BuDPS-Zugabe zur Bildung kleinerer Partikel führt (durchschnittlicher Durchmesser der Partikel ca. 100nm).





<u>Abb. 2:</u> AFM-Ausschnitt einer getrockneten Eisennanopartikel-BuDPS-Suspension (Die Kantenlänge der Bilder beträgt jeweils 1000nm).

Von der Eisennanopartikel-BuDPS-Suspension wurde ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen. Bei ca. 290 nm zeigt das blau dargestellte Spektrum in Abbildung 3 ein Maximum.

Die photometrisch untersuchte Suspension wurde zentrifugiert, wobei sich ein schwarzer, körniger Niederschlag bildete, und man einen leicht grün schimmernden Überstand erhielt. Von diesem Überstand wurde erneut ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen. Im Spektrum in Abbildung 3 ist zu erkennen, dass die Extinktion deutlich abnimmt und sich das Maximum der Bande zu kürzeren Wellenlängen verschiebt (ca. 250 nm).





<u>Abb. 3:</u> UV/VIS-Spektrum einer Eisennanopartikel-BUDPS-Suspension vor dem Zentrifugieren (blau) und nach dem Zentrifugieren (rot).

Aus diesen Messungen lässt sich schließen, dass eine Stabilisierung der Eisennanopartikel bereits während der Synthese möglich ist.

#### 2.1.2 Herstellung und Charakterisierung mechanisch hergestellter Mikro-Eisenpartikel

Die Herstellung der Mikro-Eisenpartikel aus kommerziellem Eisenschwamm (Fa. Mull & Partner) erfolgte durch Mahlen in einer Analysenmühle, anschließend wurden die Partikel von Hand in einem Mörser weiter zerkleinert und zuletzt nochmals in einer Kugelschwingmühle 2 Minuten gemahlen. Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 4 zeigen eine Größenverteilung der Eisenpartikel von ca. 0,5µm bis 2µm.







<u>Abb. 4:</u> AFM-Ausschnitt einer getrockneten Eisenpartikelsuspension (Die Kantenlänge der Bilder beträgt jeweils 2µm).

Nach dem letzten Herstellungsschritt, der Zerkleinerung der Eisenpartikel in einer Kugelschwingmühle, sind die Eisenpartikel stark magnetisiert. Die lichtmikroskopische Aufnahme eines Eisenpartikel-Suspensionstropfen, der auf einem Objektträger eingetrocknet wurde, zeigt charakteristische Aggregationen, welche auf die Magnetisierung der Eisenpartikel zurückzuführen sind (Abbildung 5). Bei analogen Eisenpartikel-Suspensionstropfen unter Zugabe von Dodecanphosphonsäure (DPS) ist diese Aggregation in Trocknungsbildern (Abbildung 6) weniger ausgeprägt bzw. nicht vorhanden. Vermutlich ist dies auf einen inhibierenden Einfluss von DPS auf eine Agglomeration der Eisenpartikel zurückzuführen.



<u>Abb. 5:</u> Trocknungsbild eines Eisenpartikelsuspensionstropfen.

<u>Abb. 6:</u> Trocknungsbild eines DPS-Eisenpartikelsuspensionstropfen.



### 2.1.3 Abbauverhalten synthetisch hergestellter Eisennanopartikel und mechanisch hergestellter Mikro-Eisenpartikel (Abbau von Chloroform)

Zur Untersuchung, ob die hergestellten Eisennanopartikel und Mikro-Eisenpartikel halogenierte Kohlenwasserstoffe abbauen können, wurden in verschließbaren Wägegläsern jeweils 20mL Chloroform und 20mL Reinstwasser vorgelegt. Den Ansätzen wurden unterschiedliche Mengen Eisenpulver zugegeben und 3 Stunden auf einem Probenschüttler geschüttelt. Anschließend wurde der Chloridgehalt der wässrigen Phasen ionenchromatographisch (IC) analysiert. Das Chlorid entsteht aus der Reaktion der Eisenpartikel mit dem Chloroform und ist ein Maß für die chemische Aktivität der Eisenpartikel. Tabelle 1a zeigt die Ergebnisse der mechanisch durch Mahlen hergestellten Mikro-Eisenpartikel und Tabelle 1b die Ergebnisse der chemisch durch Reduktion von Eisensalzen hergestellten Eisennanopartikel.

| Tabelle 1a: Chloroform-Abbau mit mechanise | ch hergestellten Mikro-Eisenpartikel. |
|--|---------------------------------------|
|--|---------------------------------------|

| zugegebene Menge    | IC-Analyse Chloridgehalt |
|---------------------|--------------------------|
| Mikro-Eisenpartikel | in der wässrigen Phase   |
| [mg]                | nach 3h schütteln [µg]   |
| 0                   | 0                        |
| 5,1                 | 0,8                      |
| 34,7                | 4,3                      |

Tabelle 1b: Chloroform-Abbau mit chemisch hergestellten Eisennanopartikel.

| zugegebene<br>Eisennanopartikel<br>[mg] | Menge | IC-Analyse Chloridgehalt<br>in der wässrigen Phase<br>nach 3h schütteln [µg] |
|---|-------|--|
| 0                                       |       | 0  |
| 4,2                                     |       | 19   |
| 35                                      |       | 174  |



Der Vergleich zwischen den mechanisch durch Mahlen hergestellten Mikro-Eisenpartikeln und den chemisch hergestellten Eisennanopartikeln zeigt, dass der Abbau mit chemisch hergestellten Eisennanopartikel wesentlich effektiver ist. Dies kann auf die geringere Größe der Eisennanopartikel und der damit verbundenen größeren, reaktiven Oberfläche zurück geführt werden.

Weiter wurde untersucht, ob Eisennanopartikel-BuDPS-Suspensionen halogenierte Kohlenwasserstoffe abbauen können. Hierzu wurden 20 mL einer Eisennanopartikel-BuDPS-Suspension, mit einer maximalen Eisenkonzentration von 6,3mg/ 20mL, 20mL Chloroform zugesetzt. Der Ansatz wurde in verschließbaren Wägegläsern 3 Stunden auf einem Probenschüttler geschüttelt. Um die ionenchromatographische Säule nicht zu schädigen, musste BuDPS vor der ionenchromatographischen Analyse entfernt werden. Dies führte zu einer starken Verdünnung der Probe, wodurch bei der Analyse kein Chlorid mehr nachweisbar war.

#### 2.1.4 Synthese von Dodecylphosphonsäure

Nachfolgend ist die Synthesevorschrift zur Herstellung von Dodecylphosphonsäure beschrieben, das kommerziell nicht erhältlich ist. Dodecylphosphonsäure wurde zu Beginn der Untersuchungen als eine mögliche Substanz zur Stabilisierung der Eisenpartikel in Betracht gezogen.

In einem 100 ml-Dreihalskolben wurde ein Gemisch von 23,9 ml [0,10 mol] 1-Bromdodecan (Fa. Merck) und 18,9 ml [0,11 mol] Triethylphosphit (Fa. Aldrich) nach Entgasen mit Argon im Ultraschallbad langsam auf  $160^{\circ}$  C erhitzt und noch 4 h bei 160-190<sup>°</sup> C gerührt, wobei das gebildete Ethylbromid kontinuierlich abdestilliert wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml 40%iger Bromwasserstoffsäure versetzt und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt (Ölbad bei ca.  $140^{\circ}$  C), wobei am Ende die Bromwasserstoffsäure weitgehend abdestilliert wurde. Beim Abkühlen wurde bereits das Rohprodukt (1) in Form farbloser Kristalle erhalten, welches nach Abfiltrieren mit Pentan gewaschen und aus Hexan umkristallisiert wurde. Anschließend wurde aus 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umkristallisiert, nach Absaugen mit 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ether versetzt und ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der org. Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde nun nochmals aus n-Hexan umkristallisiert, worauf 14,45 g [57,7 mmol; Ausbeute:



57,7 %) der gereinigten Dodecylphosphonsäure in Form farbloser Blättchen mit Fp. =  $98 - 99^{\circ}$  C erhalten wurden.

Reaktionsgleichung:

### 2.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten Vorversuche

Es konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Phosphonsäuren wie der Butandiphosphonsäure (BuDPS) oder der Dodecanphosphonsäure (DPS) die Aggregation von Eisenpartikeln (Mikro- und Nanopartikel) verringern kann. Weiter konnte gezeigt werden, dass die reduktive Dehalogenierung von Chloroform mit chemisch hergestellten Eisennanopartikeln wesentlich effektiver verläuft als mit mechanisch hergestellten Mikro-Eisenpartikeln. Ein Abbau von Chloroform mit umhüllten Eisennanopartikeln konnte in diesen Vorversuchen aber nicht gezeigt werden.

# 2.2 Verwendete Chemikalien und Eisenpartikel für die weitergehenden Untersuchungen

## 2.2.1 Verwendete Phosphonsäuren und weitere Substanzen für die Umhüllung der Eisennanopartikel

Für die nachfolgenden Versuche zur Umhüllung von kommerziellen oder durch Synthese hergestellten Eisennanopartikel-Dispersionen, die durch Versuche mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikeldispersionen ergänzt wurden, wurden hauptsächlich die in Abbildung 7 angeführten Phosphonsäuren verwendet. Butandisphosphonsäure und Etidronsäure sind kommerziell erhältlich.





| Butandiphosphonsäure | Etidronsäure | Dodecanphosphonsäure (DPS) |
|----------------------|--------------|----------------------------|
| (BuDPS)              | (SurTec 581) |                            |

<u>Abb. 7:</u> Strukturen untersuchter Phosphonsäuren zur Umhüllung der Eisennanopartikel.

In den Versuchsreihen zur Umhüllung von kommerziellen und synthetisch hergestellten Eisen-Nanopartikeln mit Phosphonsäuren wurden nur moderate Verbesserungen der Stabilität wässriger Dispersionen erzielt. In vielen Fällen trat nach kurzer Zeit Agglomeration der Teilchen ein. Außerdem ist die Herstellung der Phosphonsäuren kostenintensiv, und die Substanzen sind teilweise wassergefährdend (Bsp.: Etidronsäure ist in WGK 2 eingestuft). Deshalb konzentrierte sich der weitere Verlauf der Versuchsreihen auf Carbonsäuren, Polyethylenglycol (PEG) und PEG-Derivate als Umhüllungsreagentien. Die wichtigsten Strukturen dieser Verbindungen sind in nachfolgender Abbildung 8 angegeben. Mit diesen Verbindungen gelang es auch, die synthetisierten nZVI-Partikel (NaBH<sub>4</sub>-Reduktion) SO zu umhüllen. dass bei ausreichender Dispergierbarkeit eine Agglomeration dieser Nanopartikel, über einen Zeitraum von mehreren Stunden bis Tagen, wirksam inhibiert wurde (vgl. Kap. 2.5).





<u>Abb. 8:</u> Strukturen untersuchter Carbonsäuren und PEG-Derivate zur Umhüllung der Eisennanopartikel.

#### 2.2.2 Verwendete Chemikalien zur Synthese der Nanoeisenpartikel

FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O p.A., Merck ; FeCl<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O p.A., Merck; Ethanol 96%, Ph. Eur., Merck; NaBH<sub>4</sub> >=96%, p.A., Fluka; NaOH p.A., Plätzchen, Merck ; Reinstwasser, Leitfähigkeit =  $0,055\mu$ S/cm.

#### 2.2.3 Verwendete kommerziell verfügbare Eisen- oder Eisenoxidpartikel

Ziel des Arbeitspaketes 1 des Gesamtvorhabens war es, stabile Eisenpartikel-Suspensionen aus gemahlenem Eisen herzustellen. Da das gemahlene Eisen zu Beginn des Projektes noch nicht zur Verfügung standen und anfänglich ein Transport der nicht-umhüllten Partikel wegen der schnell fortschreitenden Agglomeration und der Sicherheitsbedenken aufgrund von Wasserstoffbildung nicht möglich war, wurde ein Teil der Untersuchungen mit synthetischen Eisenpartikeln und mit kommerziell erhältlichen Eisen-, bzw. Eisenoxid-Partikeln durchgeführt.



Kommerziell erhältliche Eisen- oder Eisenoxidpartikel (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), welche für Versuche zur Herstellung stabilisierter wässriger Dispersionen eingesetzt wurden, sind in nachfolgender Tabelle 2 aufgeführt.

| Eirma  | Dozojohnung                        | Decebroibung  | Dortikolaräooo   |
|--|------------------------------------|---|--|
| гипа   | Bezeichnung                        | Beschreibung  | Partikeigrosse   |
|  |                                    |   |  |
| NANO IRON (s.r.o.)<br>CZ; <u>Homepage :</u><br><u>http://www.nanoiron.cz</u> ] | Nanofer 25                         | Extrem reaktive wässrige<br>Fe(0)- Dispersion (20%<br>Feststoffgehalt), mit<br>anorganischer Schutzhülle<br>(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO, C) stabilisiert. | Durchschnittlich unter<br>50 nm als spherische<br>Partikel, jedoch bereits<br>Bildung von Agglome-<br>raten.<br><u>Spezifische Oberfläche</u><br><u>nach Herstellerangabe :</u><br>> 25 m <sup>2</sup> / g |
| BASF   | Carbonyleisen-<br>pulver HQ        | Aus der thermischen Zer-<br>setzung von Eisenpenta-<br>carbonyl technisch herge-<br>stellte sphärische Eisen-<br>Mikropartikel                                      | Nach Herstellerangabe<br>im Bereich von 0.5 – 2.2<br>µm (solange keine<br>Agglomeration auftritt)  |
| Fluka  | Eisen (II, III) –<br>Oxid          | $Fe_3O_4 - Pulver$  | Nach Herstellerangabe<br>um 5 µm Partikelgrösse  |
| Sigma / Aldrich  | Eisen (II, III)-Oxid<br>Nanopulver | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – Nanopulver   | Nach Herstellerangabe<br>ca. 50 nm, jedoch schwer<br>dispergierbar in Wasser,<br>was auf die (teilweise)<br>Bildung von Agglome-<br>raten schließen lässt.   |

<u>Tabelle 2:</u> Verwendete kommerzielle Eisen- oder Eisenoxid-Partikel für Versuche zur Herstellung stabilisierter wässriger Dispersionen.

#### 2.3 Charakterisierung der Partikel

#### 2.3.1 Partikelgrößenmessung

Die Partikelgrößenmessungen erfolgten mit einem Gerät der der Fa. Malvern (Nano-ZS). Die Messung basiert auf dem Prinzip der Erfassung der Brownschen Molekularbewegung der Partikel durch dynamische Lichtstreuung. Die Probe wird mit einem Laser bestrahlt, mit Hilfe eines Detektors wird die Lichtstreuung an den Partikeln gemessen und in Relation zur Partikelgröße gesetzt. Die in diesem Bericht angegebenen Messgrößen sind die jeweiligen Bereiche der gemessenen Partikelgrössen sowie die zugehörigen Peaks, d.h. die zahlenmäßig am häufigsten auftretenden Partikelgrößen.



#### 2.3.2 Bestimmung der chemischen Aktivität

Die Aktivitätsbestimmung erfolgt durch Auflösung einer 90ml nZVI-Suspension mit 20ml 0,5 M Schwefelsäure unter Rühren in einer ca. 110 ml Schraubflasche, die gasdicht verschlossen wird. Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff, wird über einen Schlauch in eine mit Wasser gefüllte Bürette geleitet. Der einströmende Wasserstoff verdrängt das Wasser in der Bürette und das verdrängte Volumen kann auf der Bürettenskalierung abgelesen werden.

Reaktionsgleichung:

 $Fe^0 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + SO_4^{2-}$ 

Nach Beendigung der Reaktion wird von der in der Schraubflasche befindlichen Lösung eine Probe entnommen und mittels Atomabsorbsorptionsspektroskopie (AAS) der Gesamteisengehalt bestimmt. Unter Annahme eines idealen Gases unter Normalbedingungen, wird die chemische Aktivität (Gehalt an nZVI) aus der volumetrisch gemessenen Stoffmenge an Wasserstoff bezogen auf die Gesamtstoffmenge an Eisenionen (durch AAS bestimmt) berechnet:



### 2.4 Versuche zur Stabilisierung von Eisenoxid-Partikeldispersionen (Magnetit-Pulver)

Eisenpartikel besitzen ähnliche chemische Oberflächeneigenschaften wie Magnetit-Partikel, da sie meist mit einer oxidischen Hülle (gewöhnlich Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) umgeben sind. Bei den in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen, wurden Magnetit-Partikel als Modellsubstanz eingesetzt um geeignete Umhüllungsreagenzien zu finden. Magnetit-Partikel sind kommerziell erhältlich und es sind keine zeitaufwändigen Synthesen notwendig, um die notwendigen Mengen an Eisennanopartikel herzustellen. Den Magnetit-Partikeln (Pulver Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Fa. Fluka/ Korndurchmesser ca. 5µm) wurden unterschiedliche Umhüllungsreagenzien zugesetzt und untersucht, ob daraus hergestellte wässrige Dispersionen über einen Zeitraum von mehreren Minuten bis



Stunden stabilisiert werden können, ohne dass Agglomerationen oder schwerlösliche Ausfällungen erfolgen. Tabelle 3 zeigt Versuche in denen jeweils 100 mg  $Fe_3O_4$ – Pulver in 50 ml VE-Wasser ohne und mit Zugabe verschiedener Umhüllungsreagentien suspendiert wurden.

| Reagenz / Umhüllung                                 | Ergebnis / Beobachtung   |
|---|--|
| ohne weitere Zusätze                                | Keine, über längere Zeit (> 10 Minuten)<br>stabile wässrige Dispersion; Entstehung<br>eines schwerlöslichen Niederschlags  |
| 1 mmol NaOH (pH 10)                                 | Keine, über längere Zeit (> 10 Minuten)<br>stabile wässrige Dispersion; Entstehung<br>eines schwerlöslichen Niederschlags  |
| 0.5 ml 10% Essigsäure (HAc)                         | Keine, über längere Zeit (> 10 Minuten)<br>stabile wässrige Dispersion; Entstehung<br>eines schwerlöslichen Niederschlags  |
| 1 mmol NaOH +<br>PEG 400 (0.1 Gew. %)               | Keine, über längere Zeit (> 10 Minuten)<br>stabile wässrige Dispersion; Entstehung<br>eines schwerlöslichen Niederschlags  |
| 1 mmol NaOH +<br>MEEE-Na (0.1 Gew. %)               | In geringem Umfang entstehen oben<br>aufschwimmende kleine Partikel nach<br>Ansäurern mit 0.5 ml 10 % HAc ;<br>sonst keine stabile wässrige Dispersion;<br>Entstehung eines schwerlöslichen<br>Niederschlags |
| 1 mmol NaOH +<br>PEG 600–Dicarbonsäure (0.1 Gew. %) | In geringem Umfang entstehen oben<br>aufschwimmende kleine Partikel nach<br>Ansäurern mit 0.5 ml 10 % HAc;<br>sonst keine stabile wässrige Dispersion;<br>Entstehung eines schwerlöslichen<br>Niederschlags  |
| 1 mmol NaOH +<br>0.3 ml Acetylaceton                | In geringem Umfang entstehen oben<br>aufschwimmende kleine Partikel nach<br>Ansäurern mit 0.5 ml 10 % HAc ;<br>sonst keine stabile wässrige Dispersion;<br>Entstehung eines schwerlöslichen<br>Niederschlags |
| 1 mmol NaOH +<br>0.1 ml Na-Polyacrylat (Mr=1200)    | Keine, über längere Zeit (> 10 Minuten)<br>stabile wässrige Dispersion; Entstehung<br>eines schwerlöslichen Niederschlags  |

Tabelle 3: Ergebnisse zu den Versuchen zur Umhüllung von Magnetit-Partikeln.

Die Magnetit-Partikel konnten mit keinem der verwendeten Umhüllungsreagenzien über längere Zeit stabil suspendiert werden.



### 2.5 Herstellung von Eisen-Nanopartikeln durch Synthese (NaBH<sub>4</sub> – Reduktion) und Stabilisierung der erzeugten Dispersionen

Die Herstellung synthetischer Eisennanopartikel (nZVI) erfolgte durch Reduktion von Eisen(II)-Salzen (Sulfat oder Chlorid) mit einer wässrigen Natriumborhydridlösung in Gegenwart von Stabilisatoren in Reinstwasser, Ethanol oder Ethanol-Wasser-Gemisch unter Stickstoffatmosphäre. Um die Agglomeration der synthetisierten Eisennanopartikeln zu vermindern und über längere Zeit stabile Eisennanopartikel-Dispersionen zu erhalten, wurden in mehreren Versuchsreihen unterschiedliche oberflächenaktive Substanzen getestet. Von Proben der jeweiligen, über mehrere Stunden stabilen Eisennanopartikel-Dispersionen wurden Partikelgrößenmessungen sowie chemische Aktivitätsmessungen durchgeführt.

#### 2.5.1 Synthese von nZVI – Dispersionen in wässrigen Lösungen

Die Synthese der nZVI –Dispersionen erfolgte durch Zutropfen einer wässrigen Natriumborhydridlösung in die gerührte Vorlage, bestehend aus Reinstwasser mit Eisen(II)-Salz ohne oder mit Zugabe stabilisierender Umhüllungsreagentien. Die nachfolgende vereinfachte Reaktionsgleichnung veranschaulicht die Synthese am Beispiel von Eisen(II)-chlorid.

4 FeCl<sub>2</sub> + NaBH<sub>4</sub> + 3 H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  4 Fe(0) + 7 HCl + NaCl + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Die bei der Reaktion entstehenden Säuren werden durch vorhandene Lauge neutralisiert, was dann die Reaktion quantitativ in die gewünschte Richtung verschiebt und so zu einer optimierten Ausbeute führt.

Ohne das Vorhandensein von Basen tritt als Nebenreaktion eine Bildung von Wasserstoff auf (aus den gebildeten Säuren und NaBH<sub>4</sub>), was die Ausbeute in Bezug auf das (relativ teure) Natriumborhydrid entsprechend reduziert. Das Borhydrid wurde im Überschuss zugegeben (anstelle anderer Basen) und reagiert mit Wasser gemäß nachfolgendem Reaktionsschema. Durch die entstehenden Produkte hat die Reaktionslösung eine Pufferwirkung mit einem pH-Wert von ca. 9-10.

2 NaBH<sub>4</sub> + 8 H<sub>2</sub>O ---- 2 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 8 H<sub>2</sub> + 2 NaOH



Nach der Synthese der Partikel in Reinstwasser bzw. Ethanol setzten diese sich nach Beendigung des Rührvorgangs zunächst ab. Der Überstand wurde vorsichtig abgezogen und der Rückstand einmal mit 250 ml Reinstwasser gewaschen. Nach Zugabe von 250 ml mit Stickstoff begastem Reinstwasser, Umrühren und erneutem Absetzen der Partikel wurde der Überstand (wässrige Lösung) nochmals abgezogen. Zuletzt wurde unter Rühren in 250ml stickstoffbegastem Reinstwasser redispergiert.

Nach der Herstellung wässriger nZVI – Dispersionen mittels Natriumborhydrid-Reduktion von Eisen(II)sulfat in Wasser wurden verschiedene Umhüllungsreagentien zugegeben (vgl. Abbildung 7 und 8), um eine Stabilisierung der zunächst erhaltenen wenig stabilen wässrigen Dispersionen zu erreichen. Dies führte jedoch mit diesen verschiedenen Phosphon- oder Carbonsäuren bzw. PEG –Derivaten nur zu sehr geringen Erfolgen. Unabhängig davon welches stabilisierende Reagenz (z.B. BuDPS oder PEG-Derivat) zugegeben wurde, agglomerierten die Partikel schnell und setzten sich nach ca. 1 – 3 h fast vollständig ab.

# 2.5.2 Synthese von PEG 400 und PEG-Derivat stabilisierte nZVI in Ethanol

In einem neuen Ansatz wurden die Stabilisierungsreagentien bereits während der Herstellung der nZVI-Partikel den Reaktionslösungen zuzugeben. Der unerwünschte Beginn einer Agglomeration soll so von Anfang an vermieden werden. Eine Synthese von nZVI-Partikel in Ethanol, unter Verwendung von FeCl<sub>2</sub> in Gegenwart von PEG und PEG-Derivaten, wurde in einem anderen Zusammenhang von Bonder et al. beschrieben [10]. Die Vorlage, bestehend aus 250ml Ethanol (96%), ca. 1,8mmol FeCl<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O und ca. 0,5mmol bis 2mmol Umhüllungsreagenz (PEG 400 bzw. PEG –Derivat), wird in einem Dreihalskolben im Eisbad ca. 45 Minuten mit Stickstoff gespült.

Anschließend wird die mit Stickstoff begaste Reduktionslösung, bestehend aus 25mL Reinstwasser und ca. 230mg Natriumborhydrid (6 mmol), innerhalb von 10 Minuten unter Rühren der Vorlage im Eisbad zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird 1 Stunde weitergerührt und nach insgesamt 2 Stunden das Eisbad und der KPG-Rührer entfernt. Während und nach der Synthese wird der Dreihalskolben mit Stickstoff gespült. Nachdem sich die Partikel abgesetzt haben, wird der ethanolische



Überstand abgezogen und die Partikel werden mit 250ml Reinstwasser (mit Stickstoff begast) redispergiert. Bei Verwendung von PEG 400 und weiterer PEG–Derivate (Strukturen vgl. Abbildung 9) konnte eine Inhibierung der Agglomeration sowie eine gute Dispergierbarkeit in Wasser erreicht werden. Es wurden Partikeldispersionen erhalten, welche über mehrere Stunden bis Tage stabil sind, sofern ein Zutritt von Luftsauerstoff oder Salzen weitgehend vermieden wurde. Die verwendeten PEG-Derivate sind erheblich preiswerter als die bis dahin verwendeten Phosphonsäuren und zudem wenig toxisch bzw. umweltgefährdend (WGK 1). Sie wurden daher bevorzugt als Stabilisierungsreagenzien für die weiteren Untersuchungen zur Umhüllung von nZVI-Partikeln eingesetzt.

Tabelle 4 enthält Angaben zu den in den einzelnen Versuchen verwendeten Reagenzien sowie Ergebnisse zu den durchgeführten Partikelgrößenmessungen und chemischen Aktivitätstests mit den erhaltenen Partikeldispersionen.

| Synthese-<br>Nr. | Vorlage   | NaBH₄-<br>Lösung                                    | Partikelgrößen-<br>messung<br>(Partikeldurch-<br>messer)   | Chemische<br>Aktivität |
|------------------|---|---|--|------------------------|
| 1                | 250ml Ethanol 96%<br>0,357g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O<br>0,225ml <b>PEG 400 (</b> M <sub>r</sub> ~ 400) | 25ml<br>Reinstwasser<br>0,220g<br>NaBH <sub>4</sub> | Größenverteilung<br>nach ca. 24h:<br>38nm-712nm,<br>Peak: 91nm   | nicht<br>bestimmt      |
| 2                | 250ml Ethanol 96%<br>0,356g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O<br>0,667ml <b>PEG 400</b>                         | 25ml<br>Reinstwasser<br>0,220g<br>NaBH₄             | Größenverteilung<br>nach ca. 6h:<br>24nm-164nm,<br>Peak: 38nm<br>Größenverteilung:<br>nach ca. 24h:<br>33nm-255nm,<br>Peak: 59nm | nicht<br>bestimmt      |
| 3                | 250ml Ethanol 96%<br>0,367g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O<br>0,225ml <b>PEG 400</b>                         | 25ml<br>Reinstwasser<br>0,225g<br>NaBH <sub>4</sub> | nach ca. 24h<br>Größenverteilung:<br>32nm-190nm,<br>Peak: 59nm   | nicht<br>bestimmt      |
| 4                | 250ml Ethanol 96%<br>0,354g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O   | 25ml<br>Reinstwasser                                | Größenverteilung nach ca. 18h:   | nicht                  |

Tabelle 4:Synthese von nZVI-Partikeln in Ethanol, verwendete Reagenzien,<br/>Partikelgrößenmessungen und Aktivitätstest.



|    | 1ml PEG 600 - Dicarbonsäure                  | 0,225g            | 24nm-164nm,                 | bestimmt                 |
|----|--|-------------------|-----------------------------|--------------------------|
|    | (0,1M)                                       | NaBH <sub>4</sub> | Peak: 59nm                  |                          |
| 5  | 250ml Ethanol 96%                            | 25ml              | Größenverteilung            | nicht                    |
|    | 0,364g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O | Reinstwasser      | nach ca. 20h:               | bestimmt                 |
|    | 0,38ml Polypropylenglycol,                   | 0,225g            | 44nm-164nm,                 |                          |
|    | M <sub>r</sub> ~ 424 (PPG 424)               | NaBH₄             | Peak: 68nm                  |                          |
| 6  | 250ml Ethanol 96%                            | 25ml              | Größenverteilung            | nicht                    |
|    | 0,359g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O | Reinstwasser      | nach ca. 4,5h:              | bestimmt                 |
|    | 1ml MEEE- Monokaliumsalz                     | 0,229g            | 79nm-190nm,                 |                          |
|    | (1M)   | NaBH₄             | Peak: 105nm                 |                          |
|    | 1,25ml Etidronsäure-                         |                   | Größenverteilung            |                          |
|    | Dinatriumsalz (0,1M)                         |                   | nach ca. 20h:               |                          |
|    |  |                   | 105nm-1718nm,               |                          |
|    |  |                   | Peak: 142nm                 |                          |
| 7  | 250ml Ethanol 96%                            | 25ml              | Größenverteilung            | nicht                    |
|    | 0,373g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O | Reinstwasser      | nach ca. 24h:               | bestimmt                 |
|    | 1ml MEEE-Monokaliumsalz                      | 0,230g            | 11nm-61nm,                  |                          |
|    | (1M)   | NaBH <sub>4</sub> | Peak: 16nm                  |                          |
| 8  | 250ml Ethanol 96%                            | 25ml              | Größenverteilung            | nicht                    |
|    | 0,356g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O | Reinstwasser      | nach ca. 24h:               | bestimmt                 |
|    | 1ml MEEE-Monokaliumsalz                      | 0,221g            | 33nm-955nm,                 |                          |
|    | (1M)   | NaBH <sub>4</sub> | Peak: 122nm                 |                          |
| 9  | 250ml Ethanol 96%                            | 25ml              | Größenverteilung            | nach 4h:                 |
|    | 0,358g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O | Reinstwasser      | nach ca. 21h:               | 75 %                     |
|    | 1ml MEEE-Monokaliumsalz                      | 0,228g            | 51nm-220nm,                 |                          |
|    | (1M)   | NaBH₄             | Peak: 84nm                  | <u>nach 21h:</u>         |
| 10 |  |                   | 0.00                        | 55 %                     |
| 10 | 250ml Ethanol 96%                            | 25ml              | Großenverteilung            | nach 4h:                 |
|    | 0,365g FeUl <sub>2</sub> X 4H <sub>2</sub> O | Reinstwasser      | nach ca. 24n:               | 11 %                     |
|    | 0,5m Polyaci yisaure-                        | 0,230g            | 12000-190000,               | nach 24h:                |
|    | Wasser)                                      | Nadh4             | Peaks: 15,32 nm<br>und 91nm | 56 %                     |
| 11 | 250ml Ethanol 96%                            | 25ml              | Größenverteilung            | nach 4h:                 |
|    | 0,360g FeCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O | Reinstwasser      | nach ca. 23h:               | 84 %                     |
|    | 0,3ml Polytetrahydrofuran,                   | 0,230g            | 39nm-148nm,                 |                          |
|    | M~250  | NaBH <sub>4</sub> | Peak: 61nm                  | <u>nach 23h:</u><br>36 % |



### 2.5.3 Versuch zur Herstellung einer stabilisierten nZVI-Dispersion in Triethylenglycol

Die Verwendung wässriger Lösungen zum Mahlen (bei dem Projektpartner UVR-FIA) hatte sich wegen der auftretenden starken Wasserstoffentwicklung, durch die Zersetzung von Eisenpulver, als unbrauchbar erwiesen. Die Verwendung von Ethanol bzw. anderer einfacher Alkolhole (z.B. Butanol) beim Mahlprozess scheiterte an sicherheitstechnischen Problemen. Im Rahmen der Kooperation mit dem Projektpartner UVR-FIA wurde untersucht, ob konzentrierte nZVI-Dispersionen in Ethylenglycol (EG) oder Triethylenglycol (TEG) herstellbar und über einen längeren Zeitraum stabil sind. Dazu wurde eine nZVI-Synthese durchgeführt (analog zu Kapitel 2.5.2), wobei dem Reaktionsgemisch MEEE-Kaliumsalz zugegeben wurde. Nach Beendigung der Reaktion und Abziehen des Wasser-Ethanol-Gemisches sowie einem zusätzlichen Waschschritt mit 250ml Reinstwasser wurde nun nicht in Wasser, sondern in 70 ml TEG aufgenommen. Es entstand eine über mehrere Tage stabile, tiefdunkel gefärbte Dispersion (unter weitgehender Abwesenheit von Luftsauerstoff und Salzen). Die chemische Aktivität lag nach ca. 24 Stunden bei 78 % und die Partikelgrössenmessung ergab eine Grössenverteilung im Bereich von 200 nm bis 550 nm mit einem Peak (Maximum der Verteilung) bei 350 nm.

Beim Verdünnen des erhaltenen nZVI-Konzentrates (in TEG) mit der 100-fachen Menge entlüftetem VE-Wasser entstand zunächst eine kurzzeitig (ca. 15 Minuten) stabile, dunkelgrau gefärbte Dispersion. Nach 20-30 Minuten bildeten sich Trübungen und ein mit einer Lupe gerade noch erkennbarer feinkristalliner Niederschlag, was auf eine beginnende Alterung mit Agglomerierung der Partikel in der wässrigen Dispersion hinweist.

Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass die Herstellung und der Transport von nZVI-Dispersionen als Konzentrat in Triethylenglycol als Lösungsmittel machbar ist. Unmittelbar vor der Anwendung, sollte mit viel entlüftetem Wasser verdünnt und die so erzeugte wässrige Dispersion direkt in den Schadensherd gepumpt werden. Die Verwendung von Ethylenglycol als Lösungsmittel hatte sich für die technische Mahlung von Eisenpulvern beim Projektpartner UVR-FIA bewährt. Daher wurde in Kombination mit geeigneten Umhüllungsreagentien wie MEEE oder PEG 400 bei der Endmahlung komplett auf Ethylenglycol als Lösungsmittel umgestellt.



#### 2.5.4 Versuche zur Stabilisierung der synthetisch hergestellten nZVI-Dispersionen bei Vermischen mit Leitungswasser

Bei Einwirkung von Trinkwasser, insbesondere mit den darin enthaltenen mehrwertige Kationen wie Calcium- oder Magnesiumionen, neigen die stabilisierten nZVI-Dispersionen dazu, rasch zu agglomerieren. Mit einigen stabilisierten nZVI-Dispersionen (z.B. die in Tabelle 4 angeführten Versuche 5 und 8-10) zeigten, dass bei Zugabe von gleichen Teilen entlüftetem Trinkwasser (Frankfurter Stadtwasser) bereits innerhalb von 1 – 5 Minuten eine sichtbare Fällung erfolgte, vermutlich eine Kombination aus schwerlöslichen Calcium- und Magnesiumsalzen und agglomerierten Eisenpartikeln.

Dies konnte in analogen Versuchen jeweils durch Zugabe einer kleinen Menge Etidronsäure [5x10<sup>-4</sup> M] für einige Zeit (> 15 Minuten) verhindert werden, was am wahrscheinlichsten mit der stark komplexierenden Wirkung (z.B. für Magnesium- und Calciumionen) der Etidronsäure erklärt werden kann. Bei einem analogen Versuch mit der Zugabe von 5x10<sup>-4</sup> M Trinatriumcitrat anstelle der Etidronsäure konnte kein analoger stabilisierender Effekt beobachtet werden. Dies kann möglicherweise mit der geringeren Effektivität zur Chelatbildung durch die Citrat-Ionen im Vergleich zu der sehr hohen Effektivität der Etidronsäure (Stabilität der Chelatkomplexe) erklärt werden.

#### 2.6 Versuche zur Stabilisierung technischer nZVI - Dispersionen

Ziel des NAPASAN-Projektverbundes war es, durch die Zusammenarbeit verschiedener Projektpartner technisch geeignete Verfahren zur Herstellung und Anwendung von nZVI-Dispersionen auf Basis gemahlener Eisenpartikel zu entwickeln. Rahmen Entwicklung von agglomerationsmindernden Im der Beschichtungen wurden nach den Laborversuchen mit synthetisch hergestellten nZVI-Dispersionen auch Versuche zur Stabilisierung von Dispersionen kommerzieller Mikro- bzw. Nano-Partikel durchgeführt. Die im Labormaßstab sehr erfolgreiche Synthese stabilisierter Eisenpartikel mit Natriumborhydrid ist für den angestrebten technischen Einsatz zu teuer. Die Suche nach potentiell geeigneten Lieferanten für Nanoeisenpulver (bzw. entsprechende Dispersionen) führte zunächst zu den technischen Produkten Nanofer 25 (Firma Nanoiron / Tschechien) und dem Carbonyleisenpulver HQ (BASF) (vgl. jeweils Angaben in Kap. 2.2.3 und Tabelle 2).



Später wurden die ultrafeinen Mahleisenpulver untersucht, welche vom beteiligten Projektpartner UVR-FIA GmbH nach umfangreichen Entwicklungsarbeiten hergestellt wurden.

#### 2.6.1 Versuche mit Nanofer 25 (Nanoiron)

Bei dem kommerziell erhältlichen Produkt Nanofer 25 stellte sich in Vorversuchen heraus, dass nach Zugabe von entlüftetem VE-Wasser und verschiedenen Umhüllungsreagentien (Phosphonsäuren und PEG-Derivate) keine, über längere Zeit stabile, wässrige Dispersion erhalten werden konnten. Bereits nach weniger als 30 Minuten setzten sich schlecht dispergierbare dunkelgraue bis schwarze Partikel am Glasboden ab (bei klarem Überstand). TEM–Aufnahmen auf der Homepage des Herstellers für dieses Produkt zeigten, dass die hergestellten nZVI-Partikel (Partikeldurchmesser ca. 50 nm) bereits durch oxidische Hüllen miteinander verbunden sind, es sich also in Wirklichkeit bereits um Agglomerate handelt. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde auf weitere Versuche mit diesem Produkt verzichtet, da hier das Ziel verfolgt werden sollte, stabile Dispersionen mit weitgehend isolierten Eisen-Nanopartikeln herzustellen.

#### 2.6.2 Versuche mit Carbonyleisenpulver HQ (BASF)

Von der BASF wurde eine Musterprobe Carbonyleisenpulver HQ (näheres vgl. Kap. 2.2.3 und Tabelle 2) freundlicherweise kostenlos für Versuchszwecke zur Verfügung gestellt. Damit wurden einzelne Versuchsreihen zur Herstellung stabiler Dispersionen in Wasser unter Zusatz von PEG-Derivaten (z.B. MEEE ; vgl. Abb. 8) als Stabilisatoren durchgeführt.

Es wurden zunächst konzentrierte Dispersionen von Carbonyleisenpulver (ca. 1–3 g) in jeweils 50 ml Ethylenglycol (EG) oder Triethylenglycol (TEG) hergestellt. Das Eisenpulver wurde in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre und unter Umschwenken in EG bzw. TEG, das vorher mit Stickstoff entlüftet wurde, dispergiert. Anschließend wurden einige Proben dieser Dispersionen, die über einige Zeit stabil sind, mit oder ohne Zusatz von Stabilisatoren unter Umschwenken, jeweils mit der 10-fachen oder 100-fachen Menge entlüftetem VE-Wasser verdünnt.

In allen Fällen hatte sich anschließend fast die gesamte Menge des Eisenpulvers (tiefdunkelgrau) nach 15 Minuten (Wasser/EG-Lösung) oder 30 Minuten (Wasser/



TEG-Lösung) Standzeit am Glasboden abgesetzt. Es konnte keine deutlich erhöhte Stabilität der erhaltenen wässrigen Dispersionen durch die Zugabe von Stabilisatoren/ Umhüllungsreagentien (z.B. PEG-Derivate) beobachtet werden.

Die TEG-haltigen Lösungen schnitten etwas besser ab als die EG-haltigen Lösungen, eine sehr kleine Menge Eisenpulver (nach optischer Schätzung << 5% der Gesamtmasse an Eisen) blieb jeweils über mehrere Stunden in der wässrigen Phase dispergiert (schwachgrauer Überstand). Diese stark verdünnten Dispersionen bestanden vermutlich aus Partikel-Fraktionen mit besonders kleinen Dimensionen. Die Stabilitätsunterschiede dieser verbleibenden wässrigen Partikeldispersionen, die mit den verschiedenen Umhüllungsreagentien (PEG-Derivate etc.) hergestellt wurden, waren jedoch zu gering, um eindeutige Aussage bzgl. der Effektivität dieser Zusätze machen zu können.

Aufgrund dieser Beobachtungen liegt die Vermutung nahe, dass Carbonyleisenpulver mit kleineren Partikeldurchmessern in der Lage sein könnten, bei Zusatz geeigneter Stabilisatoren, über längere Zeit stabile wässrige Dispersionen auszubilden. Beim verwendeten Carbonyleisenpulver HQ scheint jedoch die Partikelgröße von  $0.5 - 2.2 \mu m$  (Herstellerangabe) schlichtweg zu groß zu sein,

um über längere Zeit stabile wässrige Kolloide bilden zu können. Das Verhältnis von Partikeloberfläche zur Partikelmasse scheint für diesen Zweck nicht ausreichend groß zu sein. Am Ende ist die Schwerkraft der Partikel immer grösser als deren Wechselwirkungskräfte mit dem Lösungsmittel (Wasser), welche die Partikel in der Dispersion halten könnten. Dies führt dazu, dass sich die meisten Partikel innerhalb weniger Minuten am Glasboden absetzen.

Aufgrund dieser gewonnenen Erkenntnisse wurde auf weitere Versuchsreihen mit Carbonyleisenpulver HQ verzichtet. Es erscheint aus den angeführten Gründen (neben dem ohnehin hohen Preis) für die Bodensanierung weniger gut geeignet zu sein.

## 2.6.3 Versuche mit Eisenpartikeldispersionen aus technischen Mahlprozessen (UVR-FIA)

Ein kommerziell besonders attraktives bzw. preisgünstiges Verfahren der technischen Herstellung von Nanoeisen ist die Ultrafeinmahlung von verfügbarem



(feinem) Eisenpulver unter Schutzgas unter Zugabe geeigneter Lösungsmittel und Stabilisatoren. Auch auf diesem Wege sind Eisenpulver mit Partikeldimensionen unter 1 µm technisch herstellbar.

In Zusammenarbeit mit der UVR-FIA in Freiberg/Sachsen als NAPASAN– Projektpartner wurden daher Versuchsreihen zur Herstellung stabilisierter nZVI-Dispersionen unter Einsatz der dort üblichen Mahlprozesse (Kugelmühlen) und der Verwendung verschiedener Lösungsmittel und Stabilisatoren durchgeführt. Nach einigen Mahlversuchen mit verschiedenen wässrigen Lösungen als Zusatz beim Mahlprozess zeigte sich dort, dass Wasser als Lösungsmittel für diesen Zweck ungeeignet ist infolge zu starker unerwünschter Reaktionen mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Eisenoxiden. Daraufhin wurden einige Versuche mit dem Lösungsmittel Ethanol durchgeführt, welche bei Zusatz von Umhüllungsreagentien (z.B. PEG-Derivate) zu guten Ergebnissen bei ersten Tests bezüglich der Stabilität der erhaltenen wässrigen Dispersionen (nach Verdünnen mit entlüftetem VE-Wasser) führten. So wurde etwa in einem Versuch unter Zusatz von 1% PEG bei der Vormahlung und der Zugabe von Ethanol bei der nachfolgenden Feinmahlung ein nZVI-Konzentrat erhalten, welches beim Verdünnen mit der 100-fachen Menge VE-Wasser (entlüftet) eine über mehrere Stunden stabile wässrige Dispersion bildete.

Aus Sicherheitsgründen wurde auf eine Herstellung größerer Mengen an nZVI-Konzentrat unter Verwendung von leicht entzündbarem Ethanol vom Projektpartner UVR-FIA verzichtet. Ein Versand entsprechend hergestellter Proben war außerdem aus Sicherheitsgründen rechtlich nicht möglich. Daher wurde beschlossen, auf ein nicht brennbares (bzw. schwerentflammbares) Lösungsmittel umzusteigen, um diese Probleme künftig zu umgehen.

Nach einigen Tests zeigte sich, dass Monoethylenglycol (EG) für diesen Zweck als Lösungsmittel geeignet ist, sodass alle weiteren Mahlversuche beim Projektpartner nur noch mit EG unter Verwendung verschiedener Umhüllungsreagentien (z.B. PEG 400 oder MEEE ; vgl. Abb. 8) durchgeführt wurden.

#### 2.7 Einfluss von Natriumdodecylsulfat (SDS) auf Monoethylenglykolstabilisierte nZVI-Dispersionen

Am Beispiel von Natriumdodecylsulfat wurde untersucht, ob der Zusatz von Tensiden die Stabilität von bereits mit EG-stabilisierten nZVI-Dispersionen gegenüber



Luftsauerstoff bzw. Trinkwasser, d.h. Wasser mit einem geringen Salzgehalt, verbessern kann.

#### 2.7.1 Einfluss von Luftsauerstoff auf nZVI die mit Monoethylenglycol und Natriumdodecylsulfat (SDS) stabilisiert wurden

Mit einer 6 Tage alten EG-stabilisierten nZVI-Dispersion (UVR-FIA) wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffgehalt < 0,03%) 5 unterschiedliche Ansätze hergestellt (siehe Tabelle 5a). Es wurden jeweils 99ml vollentsalztes und mit Stickstoff entgastes Wasser (VE), mit einer Leitfähigkeit von ca. 0,3  $\mu$ S/cm in Erlenmeyerkolben mit Kegelschliff vorgelegt. Im nächsten Schritt wurden jeweils unterschiedliche Mengen SDS-Lösung zugegeben und zuletzt jeweils 1ml der EG-nZVI-Dispersion zugegeben und die Kolben luftdicht mit Glasstopfen verschlossen. Ansatz Nr. 4 und Nr. 5 wurden zusätzlich für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gegeben (45kHz, 400W, 20°C). Anschließend wurden die Ansätze mehrere Tage stehen gelassen.

Tabelle 5a: Zusammensetzung der EG-nZVI-SDS-Ansätze.

| Versuchs-Nr. | Zusammensetzung  |
|--------------|--|
| 1            | 99ml VE + 1ml EG-nZVI-Dispersion (ohne SDS)                |
| 2            | 99ml VE + 5mM SDS (0,144g/100ml) + 1ml EG-nZVI-Dispersion  |
| 3            | 99ml VE + 10mM SDS (0,288g/100ml) + 1ml EG-nZVI-Dispersion |
| 4            | 99ml VE + 5mM SDS (0,144g/100ml) + 1ml EG-nZVI-Dispersion  |
| 5            | 99ml VE + 10mM SDS (0,288g/100ml) + 1ml EG-nZVI-Dispersion |

Nach 8 Tagen war bei allen 5 Ansätzen visuell keine Verschlechterung erkennbar. Die Kolben wurden geöffnet um Partikel-Größenmessungen durchzuführen und zum belüften, offen stehen gelassen (siehe Tabelle 5b).

Abbildung 9 zeigt die 5 Ansätze ca. 2 Stunden nach ihrer Herstellung, Abbildungen 10 bis 12 zeigen die Ansätze 8 Tage nach ihrer Herstellung.



Tabelle 5b: EG-nZVI-SDS-Ansätze, Partikel-Größenmessungen nach 8 Tagen.

| Ansatz-Nr. | Zusammensetzung       | Partikel-Größenmessung<br>(Partikel-Durchmesser) |
|------------|-----------------------|--|
| 1.         | EG-nZVI (ohne SDS)    | 70 - 400 nm,<br>Peak: 134 nm                     |
| 2.         | EG-nZVI + 5mM<br>SDS  | 40 - 170 nm,<br>Peak: 69 nm                      |
| 3.         | EG-nZVI + 10mM<br>SDS | 13 - 100 nm,<br>Peak: 20 nm                      |
| 4.         | EG-nZVI + 5mM<br>SDS  | 40 - 200 nm,<br>Peak: 77 nm                      |
| 5.         | EG-nZVI + 10mM<br>SDS | 30 -190 nm,<br>Peak: 57 nm                       |



Abb. 9: Ansätze Nr. 1 bis Nr. 5 zwei Stunden nach Herstellung.



Abb. 10: Ansatz Nr.1, EG-nZVI (ohne SDS).





<u>Abb. 11:</u> Ansatz Nr. 2, EG-nZVI + 5mM SDS (links) und Ansatz Nr. 3, EG-nZVI + 10mM SDS (rechts).



<u>Abb.12:</u> Ansatz Nr. 4, EG-nZVI + 5mM SDS (links) mit Ultraschallbehandlung und Ansatz Nr. 5, EG-nZVI + 10mM SDS (rechts) mit Ultraschallbehandlung.

Ansatz Nr. 1 (ohne SDS) zeigte eine grau-rote Dispersion mit einer Partikel-Größenverteilung von 70nm bis 400nm, der Peak der Größenverteilung lag bei 134nm.

Alle anderen Dispersionen waren schwarz-grün gefärbt, die ermittelten Größenverteilungen lagen deutlich unter der von Ansatz Nr. 1 und auch die Peaks der Größenverteilungen lagen bei deutlich geringeren Werten. In Bezug auf die Größenverteilungen der Partikel scheint eine Ultraschallbehandlung keinen Einfluss zu haben. Trotz Ultraschallbehandlung von Ansatz Nr. 4 und Nr. 5 lagen deren Größenverteilungen im selben Bereich wie von Ansatz Nr. 2 und Nr. 3, die nicht mit



Ultraschall behandelt wurden. Die quantitative Menge der suspendierten Partikel wurde nicht ermittelt.

Nachdem die 5 Ansätze 4 Stunden belüftet wurden, war bei allen eine deutlich graubraune Färbung zu beobachten. Nach ca. 18 Stunden sind nur noch in Ansatz Nr. 3 und Nr. 5 (10mg/L SDS) Partikel dispergiert. Die Überstände der anderen Proben sind klar, d.h. der überwiegende Teil der Partikel sind ausgefallen (Abbildung 13).



Abb. 13: Ansätze Nr. 1 bis Nr. 5 (von links nach rechts), nach 18 Stunden Belüftung

## 2.7.2 Einfluss von Trinkwasser auf nZVI die mit Monoethylenglycol und Natriumdodecylsulfat (SDS) stabilisiert wurden

Mit einer 6 Tage alten EG-stabilisierten nZVI-Dispersion (UVR-FIA) wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffgehalt < 0,03%) 2 unterschiedliche Ansätze hergestellt (siehe Tabelle 6). Es wurden jeweils 50ml vollentsalztes und mit Stickstoff entgastes Wasser (VE), mit einer Leitfähigkeit von ca. 0,3  $\mu$ S/cm in Erlenmeyerkolben mit Kegelschliff vorgelegt. Einem Ansatz wurde SDS-Lösung zugegeben, dem anderen nicht. Zuletzt wurde jeweils 1ml der EG-nZVI-Dispersion zugegeben und die Kolben luftdicht mit Glasstopfen verschlossen.

| Ansatz-Nr. | Zusammensetzung  |
|------------|--|
| 6          | 50ml VE + 1ml EG-nZVI-Dispersion                         |
| 7          | 50ml VE+ 10mM SDS (0,144g/50ml) + 1ml EG-nZVI-Dispersion |

Tabelle 6: Zusammensetzung der Ansätze.



Beiden Ansätzen wurden nach ca. 24 Stunden jeweils 50ml (mit Stickstoff entgastes) Trinkwasser (Frankfurter Stadtwasser, Härtegrad: 17 - 21°dH) zugegeben. Bei Ansatz 6 setzte spontan eine Fällung ein. Ansatz 7 zeigte nach 30 Minuten zwar einen deutlichen Bodensatz, im Überstand aber immer noch eine Suspension (Abbildung 14).



<u>Abb. 14:</u> 30 Minuten nach Zugabe von Trinkwasser, EG-nZVI-SDS mit Trinkwasser (links) und EG-nZVI mit Trinkwasser (rechts).

Nach 2 Stunden wurde Ansatz 7 geöffnet um Partikel-Größenmessungen durchzuführen. Die Größenverteilung lag bei 50nm - 615nm mit einem Peak bei 90nm, die Suspension ist grün-schwarz gefärbt. Aus dem Fehlerprotokoll der Partikelgrößenmessung ist zu entnehmen, dass die Partikel während der Messung agglomerieren.

Vier Stunden nach belüften von Ansatz 7 war die Suspension grün-schwarz gefärbt, am nächsten Morgen waren die Partikel gefällt und ein rot-brauner Niederschlag zu beobachten (Abbildung 15).





<u>Abb. 15:</u> EG-nZVI-SDS-Trinkwasser, nach 4 Stunden Belüftung (links) und nach 18 Stunden Belüftung (rechts).

#### 2.7.3 Zusammenfassung EG-nZVI-SDS-Stabilisierung

EG-nZVI-SDS-Suspensionen zeigen nach 8 Tagen eine kleinere Partikel-Größenverteilung mit insgesamt kleineren mittleren Partikel-Größen als EG-nZVI -Suspensionen. Der SDS-Zusatz verändert das Agglomerationsverhalten der Partikel. Bei Zutritt von Luftsauerstoff zur Suspension tritt zwar eine Oxidation der Eisenpartikel und deren Fällung ein, ein Teil der Partikel verbleibt aber in Lösung (bei höherer SDS-Konzentration). Bei Zugabe von Trinkwasser (mit Stickstoff entgast) zeigt SDS einen positiven Einfluss auf das Agglomerationsverhalten der Partikel. Die Agglomeration bzw. Fällung der Partikel tritt nicht spontan ein, sondern vollzieht sich über mehrere Stunden. Der Zusatz von Salzen durch Zugabe von Trinkwasser beschleunigt die Agglomeration deutlich stärker als der Zutritt von Sauerstoff.



#### 3 Gegenüberstellung von Zielen und Ergebnissen

Am DECHEMA-Forschungsinstitut wurden Untersuchungen zur Umhüllung von Eisennanopartikeln (nZVI) durchgeführt. Es wurden kommerziell erhältliche Eisennanopartikel, Eisennanopartikel die durch Synthese selbst hergestellte wurden und Eisennanopartikel die durch technische Mahlprozesse hergestellt wurden, verwendet. Ziel war es, eine gute Dispergierbarkeit der Eisenpartikel in Wasser zu erreichen sowie die schnell eintretende, unerwünschte Agglomeration der Partikel durch die Umhüllung zu vermeiden. Als Umhüllungsreagenzien wurden zunächst Phosphonsäuren erprobt. Deren geringe Stabilisierungswirkung, die kostenintensive Herstellung und die Wassergefährdung durch diese Stoffklasse führten dazu, dass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde. In der Folgezeit wurde die Phosphonsäuren erfolgreich durch Ethylenglykol-Derivate ersetzt. Mit diesem Ansatz gelang es, stabile Dispersionen zu erhalten. Die Zugabe von Salzen (in Form von Trinkwasser) und Sauerstoff führt jedoch auch in den stabilisierten Dispersionen zur Agglomeration. Diese Agglomeration konnte durch Zugabe von Tensiden oder Komplexbildnern deutlich verlangsamt werden.

Im Einzelnen hatte das Teilprojekt folgende Teilaufgaben:

a) Synthese von Alkylphosphonsäuren und Alkyldiphosphonsäuren:

Die Synthese von Dodecylphosphonsäure wurde durchgeführt. Andere Phosphonsäuren waren kommerziell erhältlich. Aus den oben genannten Gründen wurde diese Stoffklasse im Projekt nicht weiter untersucht, sodass eine Optimierung der Synthesen nicht erforderlich war.

b) Beschichtung von Eisen-nano-Partikeln:

Sowohl gemahlene Eisenpartikel, die vom Projektpartner UVR-FIA bereit gestellt wurden, als auch die selbst hergestellten Eisennanopartikeln konnten erfolgreich Beschichtungen mit Phosphonsäuren oder mit Ethylenglykol-Derivaten beschichtet werden.

c) orientierende Untersuchungen zur Aggregation und Reaktivität der beschichteten Partikel gegenüber CKW:



Die Aggregation beschichtetet und unbeschichteter Eisenpartikel wurde durch Partikelgrößenmessung, AFM und visuell untersucht. Dabei zeigte sich, dass Ethylenglykolbasierte Beschichtungen zu kleinen Partikelgrößen und stabilen Suspensionen führen. Die Reaktivität der Partikel wurde am Beispiel der Umsetzung mit Chloroform modellhaft untersucht. Dabei zeigte sich, dass die synthetisch hergestellten Eisenpartikel aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche reaktiver sind als gemahlene Partikel.

#### 4. Literaturverzeichnis

- [1] U. Harm, R. Bürgler, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner, Abschlussbericht zum IGF – Vorhaben 12560 N (September 2002) : "Neuartiger Korrosionsschutz durch self-assembled Monolayers aus derivatisierten Leitfähigen Polymeren,
- U. Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner, Abschlussbericht zum IGF – Vorhaben 13474 N (Januar 2005) : "Neuartiger Korrosionsschutz durch self-assembled Monolayers aus derivatisierten Leitfähigen Polymeren "; auch von nachfolgender Archiv -Projektseite des Karl-Winnacker Instituts der DECHEMA (<u>http://kwi.dechema.de</u>) im Internet per Download verfügbar : <u>http://kwi.dechema.de/Monolagen.html</u>.
- [3] U. Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner,Galvanotechnik Bd. 97 (2006) 3, 155 (Eugen G. Leuze Verlag).
- [4] S.R. Kanel, D.Nepal, B. Manning, H. Choi,J. Nanopart. Res, Vol. 9, No 5 (2007), 725-735.
- [5] M. Zhang, F. He, D. Zhao, X. Hao, Water Research 45 (2011) 2401-2414.



- [6] Dissertation von Marc Sascha Hähnlein : Entwicklung und Charakterisierung von Edelmetallträgerkatalysatoren und Edelmetallnanosolen zur katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion sowie zur Sorboseoxidation (TU Braunschweig 1999); Kap. 5 : Kolloide und Nanopartikel
- [7] DÖRFLER, H.-D.; Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH, Weinheim (1994)
- [8] NAPPER, D.H.; Polymeric stabilization of colloidal dispersions; Academic Press, London (1983)
- [9] THIELE, H., VON LEVERN, H.S.; Synthetic protective colloids, J. Coll. Science 20 (1965), S. 679.
- [10] M.J. Bonder, Y. Zhang, K.L. Kiick, V. Papaefthymiou, G.C. Hadjipanayis Journal of Magnetism and Magnetic Materials 311 (2007) 658-664.



## II.2 Eingehende Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der wichtigste Posten des zahlenmäßigen Nachweises ist die Personalstelle, über die ein wissenschaftlicher Mitarbeiter für den Zeitraum vom Mai 2010 bis Juli 2011 finanziert wurde. Wesentliche Ergebnisse dieses Berichtes wurden von ihm erarbeitet.

#### II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten am DECHEMA-Forschungsinstitut führten zu einem besseren Verständnis der Stabilisierung von Eisenpartikel-Dispersionen, die für die Grundwassersanierung benötigt werden. Insofern lieferten diese Arbeiten einen wichtigen Beitrag zum Gesamtvorhaben und waren notwendig. Die Vorgehensweise war angemessen, da für die Entwicklung der gemahlenen Partikel, die im Fokus des Gesamtvorhabens standen, zunächst Erkenntnisse an synthetischen und kommerziell erhältlichen Partikeln gesammelt werden mussten.

#### II.4 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse dieses Teilprojektes können von der Forschungsstelle für weitere Projekte im Bereich der Synthese genutzt werden. Außerdem wird geprüft, ob die stabilisierten Eisenpartikel in anderen Bereichen der Wasserbehandlung anwendbar sind.

# II.5 Während der Durchführung bekannt gewordene Fortschritte anderer Stellen

Von besonderem Interesse waren die Erkenntnisse des BMBF-Verbundvorhabens Fe-NANOSIT, das parallel zu NAPASAN bearbeitet wurde. Bei diesem



Forschungsansatz zur Grundwassersanierung wurde von auf Kohlenstoff geträgerten Eisenpartikeln ausgegangen. Allerdings zeigen auch diese Systeme Agglomeration [S. Bleyl et al., *Chemie Ingenieur Technik*, **2013**, *85*, 1302].

#### II.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Die Ergebnisse wurden in jährlich aktualisierter Form auf den Internet-Seiten des DECHEMA-Forschungsinstituts veröffentlicht [Link: http://dechemadfi.de/Forschung+am+DFI/Arbeitsgruppen/Chemische+Technik/Elektrochemie-p-114802.html]. Außerdem wurde im Rahmen der Institutskolloquien (2010 und 2011), bzw. im Rahmen der Stiftungstage (2012 und 2013) das Projekt der Öffentlichkeit vorgestellt. Eine gemeinsame Publikation aller Projektpartner ist in Vorbereitung.

Frankfurt am Main, 16.12.2013

Dr. Klaus-Michael Mangold





Technologiezentrum Wasser



#### Im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts NAPASAN

### NAPASAN

#### "Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen" **Teilprojekt 5**

#### "Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung – Synergien und toxische Effekte"

#### Schlussbericht

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)<sup>1</sup> Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten Karlsruher Str. 84 76139 Karlsruhe www.tzw.de

> RWTH Aachen<sup>2</sup> Institut für Umweltforschung Abteilung Ökosystemanalyse Worringer Weg 1 52074 Aachen www.bio5.rwth-aachen.de

Förderkennzeichen: 03X0097B Projektleitung: Dr. Andreas Tiehm<sup>1</sup> Bearbeitung: Heico Schell<sup>1</sup>, Dr. Kathrin Schmidt<sup>1</sup>, Andreas Schiwy<sup>2</sup>, Prof. Dr. Henner Hollert<sup>2</sup>

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2010 - 31.10.2013

April 2014

i. V. Dr. A. Tiehm i. A. Dr. K. R. Schmidt i.A. H. Schell

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.



### **INHALTSVERZEICHNIS**

| 1 |         | AUFGABENSTELLUNG DES TEILPROJEKTES1   |
|---|---------|---|
| 2 |         | VORAUSSETZUNGEN2  |
| 3 |         | PLANUNG UND ABLAUF2   |
| 4 |         | WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND  |
|   | 4.1     | Biologischer Abbau von CKW  |
|   | 4.2     | Wechselwirkungen zwischen mikrobiologischen Prozessen und Eisen(0)4   |
| 5 |         | ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN6   |
| 6 |         | AUFZÄHLUNG DER WICHTIGSTEN WISSENSCHAFTLICH-<br>TECHNISCHEN ERGEBNISSE UND ANDERER WESENTLICHER<br>EREIGNISSE |
|   | 6.1     | Ökotoxikologische Untersuchungen an nFe(0)-Partikeln (RWTH)7  |
|   | 6.1.1   | Zielsetzung   |
|   | 6.1.2   | Arbeiten  |
|   | 6.1.3   | Ergebnisse  |
|   | 6.2     | Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und   |
|   |         | abiotischer CKW-Dechlorierung in Batchsystemen (TZW) 12   |
|   | 6.2.1   | Zielsetzung12   |
|   | 6.2.2   | Arbeiten12  |
|   | 6.2.2.1 | Batchversuchsreihe 1 gepuffert mit Phosphat - Untersuchung von nFe(0) und                                     |
|   |         | Coating13   |
|   | 6.2.2.2 | Batchversuchsreihe 2 gepuffert mit Karbonat - Untersuchung von nFe(0)13                                       |
|   | 6.2.2.3 | Batchversuchsreihe 3 - Untersuchung von Zuschlagstoffen der nFe(0)-Suspension                                 |
|   |         | als potentielle Auxiliarsubstrate der biologischen reduktiven Dechlorierung14                                 |
|   | 6.2.2.4 | Batchversuchsreihe 4 – Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit von   |
|   |         | Zuschlagstoffen der nFe(0)-Suspension in Grundwasser  |
|   | 6.2.2.5 | Molekularbiologische Methoden   |
|   | 6.2.2.6 | Anpassung des Leuchtbakterien-Hemmtests   |
|   | 0.2.3   | Ergebrilsse   |
|   | 0.2.3.1 |   |
|   | 6030    | Batchversuchsreihe 2 genuffert mit Karhonat - Untersuchung von nEe(0) 21                                      |
|   | 6222    | Batchversuchsreihe 3 - Untersuchung von Zuschlagstoffen der $n Fe(0)$ -Suspension                             |
|   | 0.2.0.0 | als potentielle Auxiliarsubstrate der biologischen reduktiven Dechlorierung                                   |



| 6.2.3.4 | Batchversuchsreihe 4 – Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit von |     |
|---------|---|-----|
|         | Bestandteilen des Dispergierungsmediums in Grundwasser                | 28  |
| 6.3     | Chemisch-analytische Untersuchungen am Feldstandort (TZW)             | 29  |
| 6.4     | Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und           |     |
|         | abiotischer CKW-Dechlorierung in Säulensystemen (TZW)                 | 31  |
| 6.4.1   | Zielsetzung   | 31  |
| 6.4.2   | Arbeiten  | 31  |
| 6.4.2.1 | Aufbau  | 31  |
| 6.4.2.2 | Durchführung  | 33  |
| 6.4.2.3 | Messungen   | 34  |
| 6.4.3   | Ergebnisse aus Säulenversuchen  | 35  |
| 6.4.3.1 | DOC   | 35  |
| 6.4.3.2 | рН  | 36  |
| 6.4.3.3 | Wasserstoff-verbrauchende biologische Prozesse                        | 36  |
| 6.4.3.4 | LHKW  | 38  |
| 6.4.3.5 | Ergebnisse der Gaserfassung   | 41  |
| 6.4.3.6 | Molekularbiologische Ergebnisse                                       | 42  |
| 6.5     | Ökotoxikologische und molekularbiologische Untersuchungen am          |     |
|         | Feldstandort (TZW)  | 43  |
| 6.5.1   | Zielsetzung   | 43  |
| 6.5.2   | Arbeiten  | 43  |
| 6.5.3   | Ergebnisse  | 44  |
| 6.6     | Ökotoxikologische Untersuchungen am Feldstandort (RWTH)               | 45  |
| 6.6.1   | Zielsetzung   | 45  |
| 6.6.2   | Arbeiten  | 45  |
| 6.6.3   | Ergebnisse  | 45  |
|         | 5   |     |
| 7       | ZUSAMMENFASSUNG UND WERTUNG DER ERGEBNISSE                            | 46  |
|         |   |     |
| 8       | NUTZEN / VERWERTBARKEIT DER ERGEBNISSE                                | 47  |
|         |   |     |
| 9       | BEKANNT GEWORDENER FORTSCHRITT AUF DEM GEBIET                         | DES |
|         | VORHABENS   | 48  |
|         |   |     |
| 10      | EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN   | 48  |
| -       |   | -   |
| 11      | VERWENDETE LITERATUR  | 49  |
|         |   |     |
| 12      | ANGABE VON GEMACHTEN ERFINDUNGEN. VORGENOMME                          | NEN |
| —       | SCHUTZRECHTSANMELDUNGEN UND ERTEILTEN                                 |     |
|         | SCHUTZRECHTEN   | 51  |
|         |   |     |



### ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| Abbildung 1:  | Schematische Darstellung der unterschiedlichen Kompartimente in denen nFe(0) mit der Umwelt in Kontakt tritt1   |
|---------------|---|
| Abbildung 2:  | Zeitliches Bearbeitungsschema des Teilprojektes 5 "Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung – Synergien und toxische Effekte" $\dots$ 3   |
| Abbildung 3:  | Anaerobe und aerobe Prozesse bei der Dechlorierung von Chlorethenen   |
| Abbildung 4:  | Mortalitätsrate nach 96 h im Fischembryo-Toxizitätstest mit dem NAPASAN-Partikel (Negativkontrolle (NK), Positivkontrolle (PK), Prozesskontrolle (ProK))9   |
| Abbildung 5:  | Reaktive Sauerstoffspezies (ROS) als relative Fluoreszenzeinheiten für verschiedene<br>Konzentrationen der ultraschallbehandelten NAPASAN-Partikel, eine<br>Wasserstoffperoxid-Standardkurve sowie das Medium mit (NK geschallt) und ohne<br>Ultraschallbehandlung (NK nicht geschallt) |
| Abbildung 6:  | Anteil an immobilen Daphnien nach 48 h im akuten Daphnien-Test mit dem NAPASAN-Partikel (Negativkontrolle (NK), Prozesskontrolle (ProK))10  |
| Abbildung 7:  | Sauerstoffsättigung im Medium im Daphnien-Test zum Zeitpunkt der Partikelzugabe<br>(0 h) und am Testende (48 h). Der laut Test-Norm kritische Sauerstoff-Wert von 2<br>mg/L ist als gestrichelte Linie markiert   |
| Abbildung 8:  | Links: Fluoreszenz-Mikroskopie von Algen unter dem Einfluss von NAPASAN-<br>Partikeln; Rechts: Transmissionselektronenmikroskope (TEM)-Aufnahme eines<br>NAPASAN-Partikels11  |
| Abbildung 9:  | qPCR-Ergebnisse des Vorversuches (Kultur mit und ohne nFe(0), dhc =<br><i>Dehalococcoides</i> , dsb = <i>Desulfitobacterium</i> )16   |
| Abbildung 10: | PCR-Ergebnisse des Vorversuches (Kultur mit und ohne nFe(0))16  |
| Abbildung 11: | Leuchtbakterien-Hemmtest - links: Messung des pH-Werts in Messküvetten; Rechts:<br>Farbkorrektur-Küvette mit innerer Kammer für die Bakteriensuspension und äußerer<br>Kammer für die zu testende Probe17   |
| Abbildung 12: | PCE-Abbau und Wasserstoffbildung in Batchversuchsreihe 1 nach 87 Tagen18  |
| Abbildung 13: | PCE und Dechlorierungsprodukte in den Batchansätzen 4 (Laborkultur), 6 (Laborkultur + nFe(0)) und 7 (Sterilkontrolle)19   |
| Abbildung 14: | Toxizität im Leuchtbakterienhemmtest in den Batchansätzen 4 (Laborkultur) und 6 (Laborkultur + nFe(0)) nach 87 Tagen; Test mit Farbkorrektur)20   |
| Abbildung 15: | Quantitative PCR-Ergebnisse für <i>Dehalococcoides sp.</i> (DCO) und ein Gen (VCRA) in den Batchansätzen 4 (Laborkultur) und 6 (Laborkultur + nFe(0)) zu Versuchsbeginn sowie nach 87 Tagen   |
| Abbildung 16: | PCE-Umsatz in Batchversuchsreihe 2 nach 64 Tagen22  |
| Abbildung 17: | Quantitative PCR-Ergebnisse zu Versuchsbeginn sowie nach 64 Tagen.; Abb. A:<br>Eubakterien (universelles 16S rRNA-Gen); Abb. B: <i>Dehalococcoides</i> sp. und Gene in<br>Ansatz 4  |
| Abbildung 18: | Chlorethenabbau im Ansatz mit Monoethylenglykol (MEG)24   |
| Abbildung 19: | Chlorethenabbau im Ansatz mit Polyethylenglykol (PEG)24   |
| Abbildung 20: | Chlorethenabbau im Ansatz mit [2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure (ME)25  |
| Abbildung 21: | Chlorethenabbau im Ansatz mit Guar Gum (GG)25   |
| Abbildung 22: | Chlorethenabbau im Ansatz mit Substratgemisch (MEG, PEG, ME)26  |
| Abbildung 23: | Chlorethenabbau im Ansatz mit Substratgemisch (MEG, PEG, ME, GG)26  |
| Abbildung 24: | Chlorethenabbau in der Positivkontrolle mit Hefe27  |
| Abbildung 25: | Sterilkontrolle   |



| Abbildung 26: | DOC und pH-Werte in den Ansätzen mit Monoethylenglykol (MEG, links) und mit<br>GuarGum (GG, rechts)   |  |
|---------------|---|--|
| Abbildung 27: | PCE und Metabolite in den Ansätzen mit Monoethylenglykol (links) und mit GuarGum (rechts)   |  |
| Abbildung 28: | pH-Werte in B1flach (Zulauf Säulenversuch)  |  |
| Abbildung 29: | Chlorethene, Nitrat, Sulfat und DOC in B1flach (Zulauf Säulenversuch)   |  |
| Abbildung 30: | Säulenversuch mit Gaserfassung zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen abiotischen und mikrobiologischen Prozessen   |  |
| Abbildung 31: | Links: nFe(0)-Verteilung in Säule C1 unmittelbar nach der ersten Injektion, rechts:<br>nFe(0)-Verteilung in Vorsäule A1   |  |
| Abbildung 32: | DOC-Konzentrationen im Säulenversuch (Zulauf und Abläufe 1. Säulen)35   |  |
| Abbildung 33: | DOC-Konzentrationen im Säulenversuch (Zulauf und Abläufe 2. Säulen)35   |  |
| Abbildung 34: | pH-Verlauf im Säulenversuch   |  |
| Abbildung 35: | Nitratreduktion im Säulenversuch  |  |
| Abbildung 36: | Sulfatreduktion im Säulenversuch  |  |
| Abbildung 37: | PCE und Metabolite im Säulenzulauf38  |  |
| Abbildung 38: | PCE und Metabolite im Ablauf der Säule A2 (mit nFe(0))  |  |
| Abbildung 39: | PCE und Metabolite im Ablauf der Säule B2 (ohne nFe(0))   |  |
| Abbildung 40: | PCE und Metabolite im Ablauf der Säule C1 (mit nFe(0))40  |  |
| Abbildung 41: | PCE und Metabolite im Ablauf der Säule D1 (ohne nFe(0))40   |  |
| Abbildung 42: | PCE und Metabolite in Port 3 7 Tage nach der dritten Dosierung von nFe(0) in A1 und C1 und Dispergierungsmedium in B1 und D141  |  |
| Abbildung 43: | Lageplan Feldversuch43  |  |
| Abbildung 44: | Anzahl der mittels PCR nachgewiesenen Dechlorierer, Glb (Giftigkeit gegenüber<br>Leuchtbakterien) und pH aus U-NAP35 T im Zustrom des Injektionsfeldes, U-NAP33<br>Mischproben im Injektionsfeld mit GuarGum Zusatz, U-NAP31 Mischproben im<br>Injektionsfeld ohne GuarGum Zusatz, U-NAP28 F im zentralen Abstrom des<br>Injektionsfeldes |  |


## TABELLENVERZEICHNIS

| Tabelle 1:  | Biologische hydrogenotrophe Prozesse   | 4          |
|-------------|--|------------|
| Tabelle 2:  | Auswirkung von nFe(0) auf biologische hydrogenotrophe Prozesse   | 5          |
| Tabelle 3:  | Untersuchte nFe(0)-Materialien.  | 12         |
| Tabelle 4:  | Untersuchungsparameter Batchversuchsreihen   | 13         |
| Tabelle 5:  | Überblick Batchversuchsreihe 1 mit 0,1 mmol/L PCE in Phosphatpuffer  | 13         |
| Tabelle 6:  | Überblick Batchversuchsreihe 2 mit 0,1 mmol/L PCE in Karbonatpuffer  | 14         |
| Tabelle 7:  | Überblick Batchversuchsreihe 3   | 14         |
| Tabelle 8:  | Überblick Batchversuchsreihe 4   | 15         |
| Tabelle 9:  | Überblick der PCR-Methoden   | 15         |
| Tabelle 10: | Parameter im Leuchtbakterien-Hemmtest  | 17         |
| Tabelle 11: | Qualitative PCR-Ergebnisse der Ansätze von Batchversuchsreihe 1 zu<br>Versuchsbeginn sowie nach 87 Tagen. <i>tceA</i> , <i>vcrA</i> , <i>bvcA</i> und <i>pceA</i> sind die für<br>reduktiv dechlorierende Enzyme von <i>Dehalococcoides</i> sp. kodierenden Gene | 21         |
| Tabelle 12: | Qualitative PCR-Ergebnisse der Ansätze von Batchversuchsreihe 2 zu<br>Versuchsbeginn sowie nach 64 Tagen. <i>tceA</i> , <i>vcrA</i> , <i>bvcA</i> und <i>pceA</i> sind die für<br>reduktiv dechlorierende Enzyme von <i>Dehalococcoides</i> sp. kodierenden Gene | 22         |
| Tabelle 13: | Überblick von Grundwasserprobenahmen und der jeweiligen Chargen-<br>Zusammensetzung aus B1flach (Zulauf Säulenversuch) (BG = Bestimmungsgrenze<br>Lf = Leitfähigkeit)  | e,<br>30   |
| Tabelle 14: | Kenndaten Säulensystem   | 33         |
| Tabelle 15: | Gesamtvolumina und prozentuale Gas-Zusammensetzung in den<br>Gassammelbehältern zu Versuchsende  | 42         |
| Tabelle 16: | Qualitativer Nachweis von reduktiv dechlorierenden Mikroorganismen mittels PCR (Anzahl der nachgewiesenen Organismen   | 42         |
| Tabelle 17: | Schematische Darstellung der Ergebnisse der Grundwasserproben und der pH-We<br>im Algenwachstums-Hemmtest.   | erte<br>45 |

Technologiezentrum Wasser



## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| BG              | Bestimmungs-grenze,  |
|-----------------|--|
| cDCE            | cis-1,2-Dichlorethen   |
| $CH_4$          | Methan   |
| CKW             | Chlorierte Kohlenwasserstoffe  |
| CO <sub>2</sub> | Kohlenstoffdioxid  |
| DLS             | dynamische Lichtstreuung   |
| DOC             | Dissolved Organic Carbon   |
| DPS             | 1,4-Diphosphonsäure  |
| EC              | Effekt-Konzentration   |
| GC              | Gaschromatograph   |
| GG              | Guar Gum   |
| GWM             | Grundwassermessstelle  |
| H <sub>2</sub>  | Wasserstoff  |
| $H_2O_2$        | Wasserstoffperoxid   |
| LC              | Letale Konzentration   |
| Lf              | Leitfähigkeit  |
| ME              | [2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure  |
| MEG             | Monoethylenglycol  |
| NaCl            | Natriumchlorid   |
| nFe(0)          | Nanoskaliges Eisen(0)  |
| NK              | Negativkontrolle   |
| O <sub>2</sub>  | Sauerstoff   |
| PCE             | Tetrachlorethen  |
| PCR             | Polymerase Chain Reaction  |
| PEG             | Polyethylenglycol 400  |
| PK              | Positivkontrolle   |
| ProK            | Prozesskontrolle   |
| qPCR            | quantitative Polymerase Chain Reaction   |
| ROS             | reaktive Sauerstoffspezies   |
| RZB<br>Umdrel   | Relative Zentrifugalkraft RZB ~ 0,000011118*r*n <sup>2</sup> (r = Radius in Zentimetern; n = hungszahl pro Minute) |
| TCE             | Trichlorethen  |
| tDCE            | trans-1,2-Dichlorethen   |
| TEM             | Transmissionselektronenmikroskopie   |
| тос             | Total Organic Carbon   |
| VC              | Vinylchlorid   |
| WLD             | Wärmeleitfähigkeitsdetektor  |



#### AUFGABENSTELLUNG DES TEILPROJEKTES 1

Nano-Eisen(0)-Technologien (nFe(0)) sind eine Erfolg versprechende Option zur Sanierung kontaminierter Altlasten-Standorte, wobei noch Wissenslücken bezüglich der Umweltauswirkungen wie z.B. der Ökotoxikologie bestehen. Aufgrund der starken Wasserstoff-Bildung beim Kontakt mit Grundwasser sind bei der Sanierung mit nFe(0) Synergieeffekte zwischen abiotischer und biologischer Dechlorierung zu erwarten, da die Aktivität dechlorierender Mikroorganismen durch Wasserstoff stimuliert wird. Zur Verminderung von Gasclogging können neben den Dechlorierern auch weitere Wasserstoff-zehrende Mikroorganismen beitragen.

Ziel des Teilprojekts war die Untersuchung der Synergieeffekte aus abiotischer und mikrobiologischer Dechlorierung und die Abschätzung möglicher Risiken beim Einsatz von nFe(0) bei Grundwassersanierungen. Dabei wurden auch die zur Stabilisierung des nFe(0) eingesetzten Dispergierungsmittel untersucht.

Mögliche Synergie-Effekte wurden am TZW in Batch- und Säulensystemen unter Berücksichtigung der entstehenden Reaktionsprodukte (z.B. Wasserstoff, Verschiebung des pH-Wertes) untersucht und mit einem mikrobiologischen Monitoring (u. a. molekularbiologischer Nachweis der spezifischen dechlorierenden Bakterien) begleitet. Auf Basis der Laborergebnisse wurde ein angepasstes mikrobiologisches Monitoring für den Pilotversuch am Standort Braunschweig entwickelt und durchgeführt.

Zur Abschätzung möglicher Risiken der Feldanwendung von nFe(0) wurden ökotoxikologische Untersuchungen zur akuten und Mechanismus-spezifischen Toxizität herangezogen. Die RWTH führte dabei die ökotoxikologische Bewertung für Eisen-Partikel nach Kontakt mit der Sauerstoffatmosphäre durch (Abbildung 1). Dieses Szenario tritt beim Abtransport der Partikel im Grundwasserleiter in eine aerobe Zone wie auch bei einer unbeabsichtigten Freisetzung der Partikel in aquatische Ökosysteme auf.



Abbildung 1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Kompartimente in denen nFe(0) mit der Umwelt in Kontakt tritt.



## 2 VORAUSSETZUNGEN

Die Bearbeitung erfolgte im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts "Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen" (NAPASAN), das von VEGAS, Universität Stuttgart koordiniert wurde.

Das Technologiezentrum Wasser (TZW) widmet sich als Einrichtung des DVGW (Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.) den technisch-wissenschaftlichen Fragestellungen rund um das Trinkwasser. Die Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten hat umfangreiche Erfahrungen mit der Charakterisierung biologischer Abbau-prozesse und deren Nutzung zur Schadstoff-Abreinigung. Im Rahmen des BMBF-Verbundvorhabens GaFeR (Tiehm et al., 2009b und 2010) wurde bereits mit Eisen(0) sowie im EU-Vorhaben COST D32 bereits mit Nano-Eisen gearbeitet (Tiehm et al., 2009a).

Bei der im Unterauftrag des TZWs tätigen Arbeitsgruppe Ökosystemanalyse der RWTH Aachen unter Leitung von Prof. H. Hollert handelt es sich um ausgewiesene Spezialisten für ökotoxikologische Fragestellungen.

## 3 PLANUNG UND ABLAUF

Nachdem das Vorhaben im Laufe des Jahres 2009 in intensiver Zusammenarbeit mit den Projektpartnern entwickelt und abgestimmt worden war, wurde es im September 2009 beim BMBF beantragt und im Mai 2010 schließlich für eine Laufzeit vom 01.05.2010 bis 30.04.2013 bewilligt. Der Arbeitsplan wurde während der Projektlaufzeit konkretisiert und entsprechend dem im Laufe des Projektes erarbeiteten und erweiterten Wissensstand angepasst und fortgeschrieben. Die ursprüngliche Laufzeit wurde mit Genehmigung des Projektträgers bis zum 31.10.2013 verlängert.

Die Arbeiten in Teilprojekt 5 umfassten folgende Arbeitspakete:

Arbeitspaket 1 (AP 1.4) Untersuchung der Toxizität von Nano-Eisen (Unterauftrag RWTH)

Arbeitspaket 2 (AP 1.5) Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung in Batchsystemen

Arbeitspaket 3 (AP 2.1.4; 4.2.4; 5.5) Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung in Säulensystemen und an Feldstandorten

Arbeitspaket 4 (AP 5.6) Berichtserstellung, Präsentation und Publikation der gewonnenen Forschungsergebnisse



| Arbeitspakete  | 2010/11 | 2010/III | 2010/IV | 2011/1 | 2011/II | 2011/III | 2011/IV | 2012/1 | 2012/II | 2012/III | 2012/IV | 2013/1 | 2013/II | 2013/III |
|--|---------|----------|---------|--------|---------|----------|---------|--------|---------|----------|---------|--------|---------|----------|
| 1 Toxizität  |         |          |         |        |         |          |         |        |         |          |         |        |         |          |
| 2 Wechselwirkungen in<br>Batchsystemen                           |         |          |         |        |         |          |         |        |         |          |         |        |         |          |
| 3 Wechselwirkungen in<br>Säulensystemen und an<br>Feldstandorten |         |          |         |        |         |          |         |        |         |          |         |        |         |          |
| 4 Berichtswesen,<br>Publikationen                                |         |          |         |        |         |          |         |        |         |          |         |        |         |          |

Abbildung 2: Zeitliches Bearbeitungsschema des Teilprojektes 5 "Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung - Synergien und toxische Effekte"

#### 4 WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND

#### 4.1 **Biologischer Abbau von CKW**

In Abbildung 3 ist der derzeitige Stand des Wissens zum biologischen Abbau von Chlorethenen zusammengefasst: Bei der reduktiven Dechlorierung via Halorespiration können Perchlorethen (PCE) und Trichlorethen (TCE) über die Zwischenprodukte cis-1,2-Dichlorethen (cDCE) und Vinylchlorid (VC) bis zum dehalogenierten Endprodukt Ethen abgebaut werden (Abbildung 3, links). Die niederchlorierten Ethene sind auch aerob abbaubar (Abbildung 3, rechts) (Tiehm und Schmidt, 2011).







Ethen kann unter anaeroben Milieubedingungen weiter zu Ethan und Methan umgesetzt werden (Bradley, 2003). Der initiale mikrobiologische Angriff erfolgt bei PCE/ TCE nach bisherigem Kenntnisstand in der Regel anaerob-reduktiv. Generell gilt, je mehr Chloratome das Molekül enthält, desto leichter verläuft eine reduktive Dechlorierung. Für den anaeroben Abbau via Halorespiration oder Co-Metabolismus werden Wasserstoff oder Acetat als Elektronen-Donoren benötigt, die in der Regel aus der Fermentation komplexerer organischer Substrate hervorgehen. Die Halorespiration ist ein anaerober Atmungsprozess, der es den abbauenden Organismen ermöglicht, Energie aus dem Schadstoffabbau zu gewinnen.

Synergien zwischen abiotischer und biologischer Dechlorierung wurden z.B. für halogenierte Essigsäuren bereits beschrieben (Tang et al., 2013). Im Gegensatz zur biologischen wird bei der abiotischen reduktiven Dechlorierung von Chlorethenen durch Eisen(0) überwiegend Ethen gebildet und es treten keine signifikanten Akkumulationen von Zwischenprodukten wie cDCE und VC auf (Lee et al., 2001). Es wurden Stoffmengenanteile von cDCE und VC unter 5-10% nachgewiesen (Ebert, 2004).

#### 4.2 Wechselwirkungen zwischen mikrobiologischen Prozessen und Eisen(0)

Durch Reduktionsprozesse an der Eisenoberfläche entstehen Wasserstoff und Hydroxid-Ionen (OH) (Fu et al., 2014; O'Carroll et al., 2013; Lee et al., 2001). Die erhöhten Wasserstoffkonzentrationen stimulieren Wasserstoff-verbrauchende (hydrogenotrophe) Organismen (Tabelle 1), die ubiquitär in anaeroben Milieus anzutreffen sind (He et al., 2010). Die typischerweise erhöhten pH-Werte sind hingegen eher ungünstig für mikrobielle Prozesse (Fuchs und Schlegel, 2007). Von besonderem Interesse sind dabei die acetogenen Umsetzungen, da bei der Acetogenese Wasserstoff und Carbonat verbraucht und Acetat produziert wird. Dies führt nicht nur zu einer Gas-Zehrung bei gleichzeitiger Verminderung der Carbonat-Ausfällungen, sondern es wird Acetat gebildet - eine von reduktiv dechlorierenden Organismen gut verwertbare Substanz (Schmidt und Tiehm, 2008) -, was zu einer Stimulierung des mikrobiellen Abbaus führen kann.

| Methanogenese     | $\mathrm{CO}_2 + 4\mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{CH}_4 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$   |
|-------------------|---|
| Homoacetogenese   | $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Sulfatreduktion   | $SO_4^{2-} + 4H_2 \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$   |
| Denitrifikation   | $2NO_3^{-} + 5H_2 + 2H^+ \rightarrow N_2 + 6H_2O$                                     |
| Fe(III)-Reduktion | $2Fe^{3+} + H_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+$  |
| Dechlorierung     | $X - CI + \mathbf{H_2} \rightarrow X - H + CI^- + H^+$                                |

| Taballa 1. | <b>Biologische</b> h | vdrogenotro  | nha Drozassa |
|------------|----------------------|--------------|--------------|
| Tabelle 1: | Biologische n        | iyarogenotro | phe Prozesse |



Die Verringerung der Wasserstoffkonzentration durch mikrobielle Zehrung führt zur Verkleinerung des Gasdruckes und daraus folgend zu einer geringeren Bildung von Gasblasen, womit Permeabilitätseinbußen aufgrund von Gasclogging (Jeen et al., 2012) verhindert werden können. Bei Eisen(0)-Reaktionswänden wurde in der Regel keine Bildung von dichten Biofilmen beobachtet, so dass keine Permeabilitätseinbußen durch mikrobielle Besiedlung zu befürchten sind (Liang et al., 2000; Scherer et al., 2000).

Obwohl Nanopartikel immer stärker in unterschiedlichen Bereichen genutzt werden, bestehen immer noch Wissenslücken bezüglich ökotoxikologischer Effekte dieser Substanzklasse (Josko et al., 2013; Grieger et al., 2010). Die generellen Schwierigkeiten bei der technischen Durchführung von ökotoxikologischen Tests mit Nanomaterialien wurden bereits beschrieben (z.B. Petersen et al., 2014). Es ist bereits bekannt, dass nFe(0) über oxidativen Stress Cytotoxizität in *Escherichia coli* hervor ruft und die Eigenschaften der Zellmembranen verändern kann (Auffan et al., 2008). Auch auf Boden-Bakterien (Fajardo et al., 2013) und Chloraromaten-Abbauer (Tilston et al., 2013) hatte nFe(0) einen negative Auswirkung. Am Beispiel des organischen Schadstoffs PFOS wurde des Weiteren gezeigt, dass membranbeeinflussende Partikel die intrazelluläre Aufnahme anderer Schadstoffe erhöhen können, wodurch die spezifische Toxizität dieser Schadstoffe steigt (Jernbro et al., 2007). Nach Alterung/ Korrosion der nFe(0)-Partikel wurde ein Rückgang der toxischen Effekte beschrieben (Crane und Scott, 2012; Marsalek et al., 2012; Phenrat et al., 2009).

Zu den Effekten von nFe(0) auf dechlorierende und andere hydrogenotrophe Mikroorganismen gibt es widersprüchliche Aussagen bezüglich Stimulierung und/ oder Hemmung (Tabelle 2). Es gibt andererseits auch Hinweise, dass Mikroorganismen wie z.B. Denitrifizierer die Reaktivität von nFe(0) verringern können (Chen et al., 2013a).

| Referenz                | Dechlorierung                   | Sulfat-Reduktion | Methanogenese  |  |  |  |
|-------------------------|---------------------------------|------------------|--|--|--|--|
| Kumar et al.,<br>2014   | nicht untersucht                | nicht untersucht | Hemmung  |  |  |  |
| Yang et al.,<br>2013    | nicht untersucht                | nicht untersucht | je nach Reaktivität des nFe(0),<br>Stimulierung oder Hemmung |  |  |  |
| Xiu et al.,<br>2010a    | Hemmung abhängig<br>von Coating | nicht untersucht | nicht untersucht   |  |  |  |
| Xiu et al.,<br>2010b    | temporäre Hemmung               | nicht untersucht | Stimulierung   |  |  |  |
| Kirschling et al., 2010 | nicht untersucht                | Hemmung          | Hemmung  |  |  |  |
| Barnes et al.,<br>2010  | Hemmung                         | Hemmung          | nicht untersucht   |  |  |  |

| Tabelle 2: | Auswirkung von nFe(0) auf biologische hydrogenotrophe Prozesse |
|------------|--|
|------------|--|

Substanzen, die zur Oberflächenmodifikation und Dispergierung der Nano-Partikel eingesetzt werden können, können inhibierende Effekte der Nano-Partikel vermindern (Xiu et al., 2010a; Phenrat et al., 2009). Außerdem können sie mikrobiell verwertbar sein und zu



einer Stimulation des mikrobiologischen Abbaus führen (Lowry et al., 2012; Su et al., 2012; Wei et al., 2012; He et al., 2010; Kirschling et al., 2010; Quinn et al., 2005).

Aufgrund der Verringerung des Risikos von Gasclogging und einer zusätzlichen mikrobiellen Dechlorierung (Tang et al., 2013) ist von einer positiven Wirkung mikrobieller Aktivität auf die Anwendung von nFe(0) zur Schadstoff-Elimination auszugehen (O'Carroll et al., 2013; He et al., 2010; Quinn et al., 2005; Lee et al., 2001).

#### 5 ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN

Die Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit und Abstimmung mit den Verbundpartnern

- Fa. UVR-FIA GmbH, Freiberg, Projektleiter Prof. Dr. Hanspeter Heegn
- Fugro Consult GmbH; Braunschweig, Projektleiter Dipl.-Geol. Axel Oppermann und Dr. Eugen Martac
- IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg, Projektleiter Dr. Thilo Schenk und Frank Seitz
- Institut für Geowissenschaften der CAU Kiel; Projektleiter Dr. Ralf Köber und Prof. Dr. Andreas Dahmke
- Institut für technischen Umweltschutz der TU Berlin; Projektleiter Prof. Dr. Martin Jeckel
- Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, VEGAS; Projektleiter Jürgen Braun, PhD und Dr.-Ing. Norbert Klaas

Im Rahmen der DaNa-Clustertreffen fand ein Erfahrungsaustausch auch mit anderen Projektverbünden statt. Das TZW und die RWTH-Aachen untersuchten mit den im Projektverlauf ausgewählten und angepassten ökotoxikologischen und molekularbiologischen Methoden Proben der Verbundpartner. Herr Meyer von der Firma Schwendowius, dem Standorteigentümer des Pilotstandorts Braunschweig, stellte bei Probenahmen durch das TZW die nötige Infrastruktur zur Verfügung.



#### AUFZÄHLUNG DER WICHTIGSTEN 6 WISSENSCHAFTLICH-**ANDERER TECHNISCHEN ERGEBNISSE** UND WESENTLICHER EREIGNISSE

#### 6.1 Ökotoxikologische Untersuchungen an nFe(0)-Partikeln (RWTH)

#### 6.1.1 Zielsetzung

Zur Risiko-Bewertung der im Rahmen des NAPASAN-Projektes produzierten nFe(0)-Partikel wurden Toxizitätstests verschiedener Trophiestufen durchgeführt.

#### 6.1.2 Arbeiten

Die im Projekt hergestellten NAPASAN-Partikel (Bezeichnung 0010-10-01/MMA, für Feldversuch verwendet) wurden auf ihr akutes toxisches Potential als gealterte Partikel in einer aeroben Umgebung mit standarisierten Toxizitätstests untersucht. Die verwendeten Methoden waren der Fischembryo-Toxizitätstest DIN EN ISO 15088, der akute Daphnien-Test DIN EN ISO 6341, der Algenwachstums-Hemmtest DIN EN ISO 8692 und der Ames-Fluktuationstest ISO 11350.

Für alle Testsysteme wurden die NAPASAN-Partikel zunächst durch Trocknung in die Pulverform überführt und dadurch gealtert. Daraus wurde eine Suspension im jeweiligen Testmedium am Versuchstag unmittelbar vor der Zugabe hergestellt. Die Dispersion der NAPASAN-Partikel erfolgte mittels eines Ultraschallfingers.

Im Fischembryo-Toxizitätstest mit Danio rerio wurde die letale und teratogene Wirkung der NAPASAN-Partikel auf Fischembryonen untersucht. Der Test wurde mit Konzentrationen von 15,63, 31,25, 62,5, 125, 250, 500 und 1000 mg/L durchgeführt. Für die Auswertung des Tests wurden die Fischeier 24 h, 48 h, 72 h und 96 h nach der Exposition auf ihren Entwicklungszustand kontrolliert. Bei den Effekten wurde zwischen letalen und teratogenen Effekten unterschieden (Nagel, 2002). Die letalen Kriterien waren: Koagulation, Schwanz nicht vom Dotter gelöst und kein Herzschlag. Je Verdünnungsstufe wurden mindestens 10 befruchtete und manuell vorselektierte Eier einzeln in je 2 mL Verdünnungsansatz exponiert. Des Weiteren wurde ein externer Kontrollansatz mit 40 Eiern in Verdünnungswasser (Negativkontrolle, NK) sowie ein Ansatz mit 20 Eiern mit Dichloranilin (Positivkontrolle, PK) hergestellt. Darüber hinaus wurde auch eine Prozesskontrolle (ProK) mit ultraschallbehandeltem Wasser und 10 Eiern untersucht.

Beim akuten Daphnien-Test mit Daphnia magna wurde der Endpunkt "Bestimmung der Hemmung der Beweglichkeit von Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea)" untersucht. Der Test wurde mit Konzentrationen von 10, 25, 50, 100, 500 und 1000 mg/L durchgeführt. Es wurde die Beweglichkeit der Tiere nach Exposition gegenüber den NAPASAN-Partikeln nach 24 h und 48 h untersucht. Als weitere Parameter wurden der pH-Wert und die Menge an gelöstem Sauerstoff bestimmt. Die Prozesskontrolle bestand aus dem gleichem Volumen Testmedium ohne Partikel mit Ultraschall behandelt.





Beim **Algenwachstums-Hemmtest** wurde die in-vivo-Chlorophyll-Fluoreszenz der Algenspezies *Desmodesmus subspicatus* alle 24 h für 72 h fluorimetrisch (Anregung: 485 nm; Emission: 685 nm) bestimmt. Nach 72 h wurden technische Replikate vereint und der pH-Wert gemessen. Als Endpunkt wurde aus der Fluoreszenz die Zellzahl und die Wachstumsrate berechnet. Die Wachstumshemmung wurde im Vergleich zu einer unbelasteten Kontrolle berechnet. Als zusätzliche Kontrolle wurde die Chlorophyll-Fluoreszenz nach 72 h Exposition unter einem Fluoreszenz-Mikroskop bei 440 nm Anregung und 680 nm Emission und einer 1000x Vergrößerung (Okkular+Objektiv) untersucht.

Der Ames-Fluktuationstest ist eine mechanismus-spezifische Untersuchung um ergbutverändernde Eigenschaften von Materialien zu untersuchen. Als Maß für die Mutagenität einer Testsubstanz wird die Anzahl der nach 48 h auszählbaren Bakterienkolonien (Revertanten) bestimmt. Durch den Nährstoffverbrauch der Revertanten kommt es zu einer immer stärkeren Ansäuerung des Mediums und somit zu einem Farbumschlag von purpur zu gelb bei einem pH-Wert < 5,2. Das Prinzip der Bestimmung der mutagenen Wirkung beruht auf der Fähigkeit der Testsubstanzen, Veränderungen am Erbgut der Bakterien zu verursachen. Für den Test werden Histidin-Mangelmutanten von Salmonella typhimurium eingesetzt, die in einem Histidin-Mangelmedium nicht wachsen können. Unter Einwirkung mutagener Substanzen kann es zu Mutationen kommen, welche die Bakterien wieder dazu befähigen, die Aminosäure Histidin zu synthetisieren und somit wieder in histidinfreiem Medium zu wachsen. Da diverse Mutanten mit unterschiedlicher Spezifität auf verschiedene Mutagene reagieren, ist der Einsatz von mehreren Teststämmen für die Erkennung unterschiedlicher Mutagene entscheidend. Durch Zugabe eines mikrosomalen Aktivierungssystems aus der Rattenleber (S9-Mix) können eine Reihe weiterer Substanzen in ihre aktive, mutagene Form überführt werden, wodurch ein wichtiger Aspekt des Säuger-Metabolismus in den Test mit Bakterien als Testorganismus integriert wird.

Zur Bewertung zusätzlicher Einflussfaktoren auf die beobachtete Toxizität in den Testsystemen wurden reaktive **Sauerstoffspezies (ROS)** gemessen. Es wurde ein zellfreier ROS-Assay nach Rushton (2007) durchgeführt. Der Test nutzt die Umwandlung von 2<sup>c</sup>,7<sup>c</sup>-Dichlorofluorescein-diacetat zur fluoreszierenden Substanz 2<sup>c</sup>,7<sup>c</sup>-Dichlorofluorescein, um ROS zu detektieren. Eine Negativkontrolle wurde ohne Partikel angesetzt. Unmittelbar nach der Behandlung durch Ultraschall wurden 2 mL Aliquots mit jeweils 3 mL des Farbstoffes im Dunkeln vermischt und bei 37 °C und Dunkelheit für 15 min inkubiert. Anschließend wurde die Fluoreszenz (Anregung: 485 nm; Emission: 530 nm) der Proben gemessen. Mit Verdünnungen von Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) wurde eine Standardkurve erstellt.

## 6.1.3 Ergebnisse

Für den NAPASAN-Partikel konnten im **Fischembryo-Toxizitätstest** nach der Belastungszeit von 96 h letale Effekte beobachtet, eine Dosis-Wirkungskurve erstellt und LC 50 Werte berechnet werden (Abbildung 4). Der errechnete LC 50 Wert von 457 mg/L ist außerhalb der Kategorie 3 der akuten Wassergefährdungsklasse nach dem globalen harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (United Nations, 2011). Somit können die NAPASAN Partikel in ihrer gealterten Form als nicht akut toxisch für die aquatische Umwelt eingestuft werden und müssen nicht gekennzeichnet werden. NAPASAN - Teilprojekt 5 - Synergien und toxische Effekte Schlussbericht







Abbildung 4: Mortalitätsrate nach 96 h im Fischembryo-Toxizitätstest mit dem NAPASAN-Partikel (Negativkontrolle (NK), Positivkontrolle (PK), Prozesskontrolle (ProK))

Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den Beobachtungen in der Literatur (Chen et al., 2013b; El-Temsah and Joner, 2012; Chen et al., 2011; Li et al., 2010; Phenrat et al., 2009). In Studien mit Medaka Larven wurde für oxidierte nFe(0)-Materialien eine geringe Toxizität im Zeitraum von vier Tagen beobachtet (<10%, 100 mg/L) (Chen et al., 2011). Die gleiche Beobachtung wurde von Keenan et al. (2009) mit einem in vitro Testsystem gemacht. In dieser Studie hatten gealterte nFe(0)-Partikel nur einen geringen Einfluss (10% geringer im Vergleich zur Kontrolle) auf die Viabilität von Lungenzellen. Studien zu reaktiven nFe(0) zeigen eine akute Toxizität, die auf der Freisetzung von Eisenionen und reaktiven Sauerstoffspezies sowie auf Sauerstoff-Zehrung beruhte (Chen et al., 2013; El-Temsah and Joner, 2013; Ševců et al., 2011; Keenan et al., 2009; Li et al., 2009; Lee et al., 2008).

Während der Suspensionsherstellung wurden **ROS** gebildet (Abbildung 5), die zusätzlich zum Sauerstoffmangel bei höheren Partikel-Konzentrationen zur gemessenen Toxizität beitragen können (Chen et al., 2011; Grieger, 2011). Die ROS-Menge war für das ultraschallbehandelte Medium ohne Partikel (NK geschallt) und die Partikelsuspensionen mit 10 und 100 mg/L auf dem gleichen niedrigen Niveau. Suspensionen mit Partikel-Konzentrationen von 450 und 1000 mg/L zeigten eine erhöhte ROS-Bildung. Der Beitrag der ROS zur Toxizität tritt nur im Laborversuch auf und hat keine Relevanz für die Feldanwendung.



Abbildung 5: Reaktive Sauerstoffspezies (ROS) als relative Fluoreszenzeinheiten für verschiedene Konzentrationen der ultraschallbehandelten NAPASAN-Partikel, eine Wasserstoffperoxid-Standardkurve sowie das Medium mit (NK geschallt) und ohne Ultraschallbehandlung (NK nicht geschallt)



Im akuten Daphnien-Test konnte eine immobilisierende Wirkung der Partikel auf die Daphnien beobachtet werden (Abbildung 6). Bei den Partikel-Konzentrationen 500 und 1000 mg/L könnte eine Daphnien-Toxizität aufgrund von Sauerstoff-mangel aufgetreten sein (Abbildung 7). Dabei muss der Aspekt der Partikelalterung beachtet werden, da im zeitlichen Verlauf der Experimente eine Abnahme der Toxizität beobachtet wurde. Der berechnete EC 50 von 234 mg/L zeigt eine geringe Toxizität der Partikel, der entsprechend dem Fischembryo-Toxizitätstest außerhalb der Kategorie 3 der akuten Wassergefährdungsklasse liegt.

Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den Ergebnissen aus der Literatur, in der beschrieben wird, dass durch das Altern der Partikel die Toxizität abnimmt (Marsalek et al., 2012; Keenan et al., 2009; Phenrat et al., 2009; Auffan et al., 2008). Studien zu nicht gealtertem nFe(0) zeigen eine höhere akute Toxizität (0,5 mg/L) (Keller et al., 2012).



Abbildung 6: Anteil an immobilen Daphnien nach 48 h im akuten Daphnien-Test mit dem NAPASAN-Partikel (Negativkontrolle (NK), Prozesskontrolle (ProK))



Abbildung 7: Sauerstoffsättigung im Medium im Daphnien-Test zum Zeitpunkt der Partikelzugabe (0 h) und am Testende (48 h). Der laut Test-Norm kritische Sauerstoff-Wert von 2 mg/L ist als gestrichelte Linie markiert.

Der Algenwachstums-Hemmtest erwiest sich als nicht geeignet für die Bewertung der NAPASAN-Partikel, da das Wachstum der Algen durch die Partikel im Testmedium aufgrund



physikalischen Effekten beeinflusst wurde. Die Partikel führten in hohen von Konzentrationen zu einer Beschattung, die einen negativen Einfluss auf das Wachstum der Algen hatte (Abbildung 8, links). Die Algen selbst wurden nicht geschädigt. Dieser Effekt der Beschattung wurde bereits für andere Nano-Partikel beschrieben (Schwab et al., 2011). Eine andere Form der Toxizität der NAPASAN-Partikel gegenüber den Algen wurde nicht beobachtet.



Abbildung 8: Links: Fluoreszenz-Mikroskopie von Algen unter dem Einfluss von NAPASAN-Partikeln; Rechts: Transmissionselektronenmikroskope (TEM)-Aufnahme eines NAPASAN-Partikels

Die NAPASAN-Partikel zeigten keine mutagene Wirkung im Ames-Fluktuationstest. Bei der Durchführung des Test musste eine Modifikation durchgeführt werden, da auch hier die Partikel mit dem Test interferierten. Die Partikel sedimentieren in der Position, an der die Absorptionsmessung zur Bestimmung der Bakteriendichte durchgeführt wurde. Eine Anpassung in der Detektion konnte erfolgreich durchgeführt werden, um diesen Effekt zu umgehen.

Im Rahmen des Projekts wurden die NAPASAN-Partikel von der RWTH mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert. Die dynamische Lichtstreuung (DLS) war dafür nicht geeignet. In Kooperation mit Prof. Dunin-Borokowski und dem Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich wurden Untersuchungen zur Form der Partikel durchgeführt. In TEM-Messungen konnten die Partikel als flache Scheiben charakterisiert werden (Abbildung 8, rechts). Dies erklärt die Probleme im DLS-System, da für die Bestimmung der Partikelgröße im DLS-System eine sphärische Form des Partikels notwendig ist. In Kooperation mit Prof. Stanjek und dem Institut für Ton- und Grenzflächenmineralogie der RWTH konnten die Partikel auf ihre Beschaffenheit untersucht werden. Die Kristallform der oxidierten Partikel wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Diese Untersuchung zeigte, dass die NAPASAN-Partikel auch in der gealterten Form einen hohen Anteil an Eisen(0) haben. Der Oxid-Anteil war mit dieser Methode nicht nachweisbar, ist aber an der Oberfläche zu erwarten, die in Kontakt mit Sauerstoff und Wasser steht.



#### 6.2 Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung in Batchsystemen (TZW)

#### 6.2.1 Zielsetzung

Ziel des Untersuchungsprogramms der ersten beiden Batchversuchsreihen war der Nachweis von Synergie- bzw. toxischen Effekten. Mit den Batchansätzen sollte die mikrobielle reduktive Dechlorierung einer Laborkultur mit der dechlorierenden Aktivität des eingesetzten nFe(0) verglichen, sowie der Einfluss des zum damaligen Bearbeitungsstand betrachteten Coatings 1,4-Diphosphonsäure (DPS) untersucht werden. Anhand der mikrobiellen Aktivität in den Ansätzen und durch Untersuchungen mit dem Leuchtbakterien-Hemmtest sollten Rückschlüsse auf hemmende oder toxische Einflüsse des nFe(0) und der DPS gezogen werden.

Ziel der dritten und vierten Batchversuchsreihe war die Erfassung der Auswirkungen der beiden Hauptbegleitstoffe der nFe(0)-Injektion, Monoethylenglykol (MEG) und GuarGum (GG), auf biologische Prozesse im Grundwasser. Es sollte gezeigt werden, ob sie als Auxiliarsubstrate die reduktive Dechlorierung stimulieren können und ob sie biologisch abgebaut werden. Diese Versuche wurden mit einer Laborkultur in Mineralmedium sowie mit Grundwasser durchgeführt.

## 6.2.2 Arbeiten

Es wurden vier Versuchsreihen in Batchflaschen durchgeführt. Für Batchversuchsreihen 1-3 wurden am TZW bereits etablierte reduktiv dechlorierende Laborkulturen in Mineralmedium überführt und vorkultiviert. Bei der 4. Batchversuchsreihe wurde mit Grundwasser vom Pilot-Standort gearbeitet. In den Batchversuchsreihen 1 und 2 wurden die in Tabelle 3 aufgeführten nFe(0)-Materialien untersucht, da Partikel des Projektpartners UVR-FIA noch nicht zur Verfügung standen. Bei den Batchversuchsreihen 3 und 4 wurde kein nFe(0) sondern die verschiedenen Dispergierungsstoffe eingesetzt. In Tabelle 4 sind die Untersuchungsparameter der Batchversuchsreihen aufgeführt.

Die nFe(0)-Materialien wurden unmittelbar vor der Verwendung durch Schütteln homogenisiert. Anschließend wurde die benötigte Menge in der Anaerobbox mittels Kolbenhubpipette entnommen und mit dem Untersuchungsmedium aufgenommen. Bei 15 °C wurde sofort 1 min bei RZB von 1000 zentrifugiert, der Uberstand abdekantiert und erneut mit Untersuchungsmedium aufgenommen. Diese Stammlösung oder die in der Anaerobbox abgewogene Feuchtmasse nach einem Waschschritt wurde in den Untersuchungen eingesetzt. Mit einem Parallelansatz wurde die Trockensubstanz des nFe(0) ermittelt. Nach jeder nFe(0)-Entnahme wurde das Vorratsgefäß in der Anaerobbox verschlossen. Die Lagerung erfolgte im Kühlschrank bei 4°C.

| Hersteller | Bezeichnung | Spezifikation | Stabilisierung                          |
|------------|-------------|---------------|---|
| TODA       | RNIP 10-E   | 70 nm         | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Schicht |
| NANOIRON   | Nanofer 25  |               |   |

#### Tabelle 3: Untersuchte nFe(0)-Materialien.



| Tabelle 4: | Untersuchungsparameter Batchversuchsreihen |
|------------|--|
|------------|--|

| Messgerät   | Parameter   |  |  |
|---|---|--|--|
| Messung mit Elektroden bei der Probenahme in der Anaerobbox | pH, O2  |  |  |
| Ionenchromatograph  | Acetat, CI, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> |  |  |
| Headspace-GC  | Chlorethene, Methan, Ethan, Ethen   |  |  |
| GC-WLD  | Wasserstoff   |  |  |
| TOC-Analysator  | DOC   |  |  |
| Luminometer   | Leuchtbakterienhemmtest   |  |  |
| DCD   | dechlorierende Mikroorganismen und  |  |  |
|   | Enzyme  |  |  |

#### 6.2.2.1 Batchversuchsreihe 1 gepuffert mit Phosphat - Untersuchung von nFe(0) und Coating

Für die Batchversuchsreihe 1 wurde ein entgastes und Phosphat-gepuffertes Mineralmedium (68 mmol/L PO4) verwendet, um die Einflüsse des pH auf die Mikroorganismen zu minimieren. Tabelle 5 bietet einen Überblick der Versuchsbedingungen. Der Ansatz und die Vorbereitung des nFe(0) erfolgte in einer Anaerobbox unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei < 100 ppm O<sub>2</sub>. Zu Versuchsbeginn wurde TODA-nFe(0) mit einer Trockenmasse von 46%, nach 32 Tagen Nanofer 25 mit einer Trockenmasse von 44% dosiert. In die Sterilkontrollen wurde Natriumazid (NaN<sub>3</sub>) zur Inhibierung der Mikroorganismen zugegeben.

| Γ  | Batchreihe 1 B1      | nZVI                           | Laborkultur<br>(LK) | Coating<br>1,4-Diphosphon-<br>säure (DPS) | H <sub>2</sub>    | Na-Acetat     | NaN <sub>3</sub> |
|----|----------------------|--------------------------------|---------------------|---|-------------------|---------------|------------------|
|    | 2L Flaschen          | (mg Feucht-<br>gewicht /Batch) | (mL /Batch)         | (0,5 mmol/L)                              | (1mmol<br>/Batch) | (0,49 mmol/L) | (mg/ Batch)      |
| 1  | steril               |                                |                     |   |                   |               | 3000             |
| 2  | nZVI                 | 1000                           |                     |   |                   |               |                  |
| 3  | LK                   |                                | 100                 |   |                   |               |                  |
| 4  | LK+H2/Ac             |                                | 100                 |   | x                 | x             |                  |
| 5  | nZVI+LK              | 1000                           | 100                 |   |                   |               |                  |
| 6  | nZVI+LK+H2/Ac        | 1000                           | 100                 |   | х                 | x             |                  |
| 7  | DPS steril           |                                |                     | x   |                   |               | 3000             |
| 8  | DPS+LK               |                                | 100                 | x   |                   |               |                  |
| 9  | nZVI+DPS+LK          | 1000                           | 100                 | x   |                   |               |                  |
| 1( | ) nZVI+DPS+ LK+H2/Ac | 1000                           | 100                 | x   | x                 | x             |                  |

Tabelle 5: Überblick Batchversuchsreihe 1 mit 0,1 mmol/L PCE in Phosphatpuffer

#### 6.2.2.2 Batchversuchsreihe 2 gepuffert mit Karbonat - Untersuchung von nFe(0)

Analog zu den Untersuchungen in Phosphatpuffer wurde eine weitere Versuchsreihe mit Karbonat-gepuffertem Mineralmedium (7 mmol/L CO3<sup>2-</sup>) durchgeführt. Karbonat als Puffer soll weniger inhibierend auf Eisen(0) sein (Liu et al. 2007) und wurde zudem im Vergleich zum Phosphatpuffer der Batchversuchsreihe 1 in geringerer Konzentration eingesetzt. Die geringere Pufferkapazität führte zu einem pH-Anstieg in den Ansätzen mit nFe(0) auf bis zu 8,9 in den ersten 2 Tagen. Falls erforderlich wurde der pH regelmäßig bei den Probenahmen auf 6,8-7,2 eingestellt. Als nFe(0) wurde Nanofer 25 eingesetzt.



Tabelle 6 gibt einen Überblick der Versuchsbedingungen. Der Ansatz und die Vorbereitung des nFe(0) erfolgten in der Anaerobbox unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei < 100 ppm O<sub>2</sub>. Die Trockenmasse des Nanofer 25 betrug 43 %.

|   | Batchreihe 2 B2 | nFe(0)                         | Laborkultur<br>(LK) | H <sub>2</sub>    | Na-Acetat     | NaN <sub>3</sub> |
|---|-----------------|--------------------------------|---------------------|-------------------|---------------|------------------|
|   | 2L Flaschen     | (mg Feucht-<br>gewicht /Batch) | (mL /Batch)         | (1mmol<br>/Batch) | (0,49 mmol/L) | (mg/ Batch)      |
| 1 | steril          |                                |                     |                   |               | 3000             |
| 2 | nFe(0)          | 1000                           |                     |                   |               |                  |
| 3 | LK              |                                | 100                 |                   |               |                  |
| 4 | LK+H2/Ac        |                                | 100                 | Х                 | x             |                  |
| 5 | nFe(0)+LK       | 1000                           | 100                 |                   |               |                  |
| 6 | nFe(0)+LK+H2/Ac | 1000                           | 100                 | Х                 | х             |                  |

| Tabelle 6: | Überblick Batchversuchsreihe 2 mit 0.1 mmol/L PCE in Karbonatouf | ifer |
|------------|--|------|
|            |  |      |

#### 6.2.2.3 <u>Batchversuchsreihe 3 - Untersuchung von Zuschlagstoffen der nFe(0)-</u> <u>Suspension als potentielle Auxiliarsubstrate der biologischen reduktiven</u> <u>Dechlorierung</u>

Die Ansätze der Batchversuchsreihe 3 wurden in 1-Liter Flaschen mit entgastem und Phosphat-gepuffertem Medium durchgeführt. Die Dosierung der Substanzen und die Beprobungen erfolgten in der Anaerobbox unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei < 100 ppm O<sub>2</sub>. Tabelle 7 gibt einen Überblick der Versuchsbedingungen. Allen Ansätze wurden rund 500 mg/L DOC (Dissolved Organic Carbon) in Form des jeweiligen Substrates zugegeben und mit einer reduktiv dechlorierenden Laborkultur beimpft. PCE wurde zum Versuchsstart mit 5  $\mu$ L/L (8 mg/L) und bei der Nachdosierung mit 20  $\mu$ L/L (32 mg/L) zugesetzt.

| Bezeichnung      | Substanz                                       | Dosierung   |
|------------------|--|---|
| MEG              | Monoethylenglycol                              | 1,01 mL/L   |
| PEG              | Polyethylenglycol 400                          | 0,76 mL/L   |
| ME               | [2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure          | 0,81 mL/L   |
| GG               | Guar Gum                                       | 0,69 mg/L   |
| MEG PEG ME       | Mischung zu gleichen Anteilen an DOC- Zielwert | 0,34 mL/L (MEG), 0,25 mL/L (PEG), 0,27 mL/L<br>(ME)                 |
| MEG PEG ME GG    | Mischung zu gleichen Anteilen an DOC- Zielwert | 0,25 mL/L (MEG), 0,19 mL/L (PEG), 0,20 mL/L<br>(ME), 0,35 mg/L (GG) |
| Positivkontrolle | Hefeextrakt                                    | 1 g/L   |
| Sterilkontrolle  | Natriumazid                                    | 1 g/L   |

Tabelle 7: Überblick Batchversuchsreihe 3

#### 6.2.2.4 <u>Batchversuchsreihe 4 – Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit von</u> Zuschlagstoffen der nFe(0)-Suspension in Grundwasser

Die Ansätze der Batchversuchsreihe 4 wurden in 2-Liter Flaschen mit Grundwasser vom Pilotstandort in Braunschweig durchgeführt. Das Grundwasser wurde von der GWM B1flach (siehe Abbildung 43) direkt ohne Luftkontakt aus der Grundwasserentnahmestelle in die Batchflaschen gepumpt. Die Dosierung der Substanzen und die Beprobungen erfolgten in der Anaerobbox unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei < 100 ppm O<sub>2</sub>. Tabelle 8 gibt einen Überblick der



Versuchsbedingungen. Nach 68 Tagen wurde MEG und GG in gleicher Dosierung erneut zugegeben.

#### Tabelle 8: Überblick Batchversuchsreihe 4

| Bezeichnung | Substanz          | Dosierung |  |  |
|-------------|-------------------|-----------|--|--|
| MEG GW      | Monoethylenglycol | 1,01 mL/L |  |  |
| GG GW       | Guar Gum          | 0,69 mg/L |  |  |

#### 6.2.2.5 Molekularbiologische Methoden

Die bereits am TZW etablierten PCR-Verfahren (Tabelle 9) wurden mit einer aktiven Laborkultur unter Einfluss von nFe(0) getestet. Dazu wurde die Laborkultur mit nFe(0) der Firma TODA versetzt und nach 24 h Kontaktzeit eine PCR der aufgeführten Parameter parallel zur Untersuchung der Laborkultur ohne nFe(0)-Zugabe durchgeführt.

#### Tabelle 9: Überblick der PCR-Methoden

| Nachweis von                                     | Abbaureaktion       | PCR und qPCR |
|--|---------------------|--------------|
| Dehalococcoides<br>(16S rRNA-Gen)                | PCE→TCE→cDCE→VC→ETH | ✓            |
| Dehalobacter<br>(16S rRNA-Gen)                   | PCE→TCE→cDCE        | $\checkmark$ |
| Desulfuromonas<br>(16S rRNA-Gen)                 | PCE→TCE→cDCE        | $\checkmark$ |
| Desulfitobacterium<br>(16S rRNA-Gen)             | PCE→TCE→cDCE        | $\checkmark$ |
| Desulfomonile tiedjei<br>(16S rRNA-Gen)          | PCE→TCE→cDCE        | $\checkmark$ |
| pceA-Reduktive Dehalogenase<br>(Dehalococcoides) | PCE→TCE→cDCE→VC→ETH | $\checkmark$ |
| tceA-Reduktive Dehalogenase (Dehalococcoides)    | TCE→cDCE→VC→ETH     | $\checkmark$ |
| bvcA-Reduktive Dehalogenase<br>(Dehalococcoides) | VC→ETH              | ✓            |
| vcrA-Reduktive Dehalogenase<br>(Dehalococcoides) | VC→ETH              | $\checkmark$ |

Es wurden sowohl qualitative als auch quantitative PCR-Untersuchungen zu dechlorierenden Organismen und reduktiven Dehalogenasen durchgeführt. Die Ergebnisse der qualitativen PCR zeigen, dass sowohl Bakterien der Gattung *Dehalococcoides* als auch *Desulfitobacterium* in der untersuchten Kultur vorhanden sind. Des Weiteren konnten drei der vier Gene, die für reduktive Dehalogenasen kodieren, nachgewiesen werden.

Weder bei der qualitativen (Abbildung 10) noch bei der quantitativen (Abbildung 9) PCR-Analyse der Proben konnte ein inhibierender Einfluss des nFe(0) auf die DNA-Extraktion und/ oder die PCR-Reaktion festgestellt werden. Damit war sichergestellt, dass die etablierten PCR-Methoden für die Anwendung auf nFe(0)-haltige Proben geeignet sind. NAPASAN - Teilprojekt 5 - Synergien und toxische Effekte Schlussbericht







Abbildung 9: qPCR-Ergebnisse des Vorversuches (Kultur mit und ohne nFe(0), dhc = *Dehalococcoides*, dsb = *Desulfitobacterium*)



Abbildung 10: PCR-Ergebnisse des Vorversuches (Kultur mit und ohne nFe(0))

#### 6.2.2.6 Anpassung des Leuchtbakterien-Hemmtests

Am TZW wurde der Leuchtbakterien-Hemmtest nach DIN EN ISO 11348-1 eingesetzt. Mit dem standardisierten Kurzzeit-Toxizitätstest wurde die Hemmung der Lichtemission des marinen Bakteriums *Vibrio fischeri* durch eine Testsubstanz bestimmt. Mit den in Tabelle 3 aufgeführten nFe(0)-Materialien wurde die Eignung der Methode getestet und angepasst. Dabei wurden mehrere Tests in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen (Verdünnungs-Seite 16





reihen mit je 7 Konzentrationen) angesetzt. Später wurde der Test auch auf Grundwasserproben vom Beispielstandort angewandt. Die Hemmung nach 30 Minuten Kontaktzeit wurde in Doppelansätzen bestimmt und um die Veränderung der Leuchtintensität ungehemmter Kontrollansätze mittels linearer Interpolation korrigiert. Es wurden die in Tabelle 10 aufgeführten Parameter bestimmt.

#### Tabelle 10: Parameter im Leuchtbakterien-Hemmtest

| max H <sub>30</sub> (%) | maximale Hemmung der Biolumineszenz nach 30min Kontaktzeit                    |
|-------------------------|---|
| GL-Wert                 | Geringste Verdünnungsstufe bei der keine signifikante Hemmung beobachtet wird |
| EC20 (mg/L)             | Konzentration an nZVI, bei der die Hemmung der Biolumineszenz 20 % beträgt    |
| EC50 (mg/L)             | Konzentration an nZVI, bei der die Hemmung der Biolumineszenz 50 % beträgt    |

Zunächst wurde der Einfluss des pH-Wertes (Abbildung 11, links) und der Trübung durch nFe(0)-Partikel (Abbildung 11, rechts) auf die Testergebnisse untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich der pH-Wert bei einer Kontaktzeit von 30 min in Konzentrationen von 0,9 bis 55 g/L nicht signifikant änderte. Damit konnte für diese Materialien eine pH-Erhöhung bei Testbedingungen ausgeschlossen werden.





Zur Erfassung möglicher Lichtverluste durch suspendierte nFe(0)-Partikel, wurde eine Messung der Hemmwirkung auf Leuchtbakterien nach DIN EN ISO 11348-1 und parallel dazu für jede Verdünnungsstufe ein Ansatz in Farbkorrektur-Küvetten vorgenommen. Dazu wurde die Testsuspension der Leuchtbakterien in die innere Kammer und die nFe(0)-Probe oder NaCI als Kontrolle in die äußere Kammer pipettiert (Abbildung 11, rechts).

Die damit ermittelten prozentualen Lichtverluste wurden bei der anschließenden Berechnung der Hemmwirkung der Probe auf die Leuchtemission berücksichtigt. Zur Berechnung der korrigierten Hemmung  $H_{k30}(\%)$  wurden die Lichtverluste aus der Farbkorrektur-Küvette  $H_{f30}(\%)$  von der im Leuchtbakterien-Hemmtest ermittelten Gesamthemmung  $H_{g30}(\%)$  abgezogen:  $H_{k30} = H_{g30} - H_{f30}$ . Die korrigierte Hemmung  $H_{k30}$  wurde dann in die Berechnung der Konzentrations-Wirkungsbeziehung durch nicht lineare Regression nach DIN für EC-Werte eingesetzt.



Bei Untersuchungen der nFe(0)-Materialien des Projektpartners UVR-FIA ergaben sich Probleme bei der Durchführung des Leuchtbakterien-Hemmtests. Das Dispergierungsmedium störte beim Test und ein Waschen der nFe(0)-Partikel mit anschließendem Test führten zu nicht reproduzierbaren oder unplausiblen Ergebnissen. Der Leuchtbakterien-Hemmtest ist demnach nicht in jedem Fall für die direkte Stoffbewertung von nFe(0)-Materialien geeignet. Mit Grundwasserproben und Proben aus den Batchversuchen gab es diese Probleme nicht.

## 6.2.3 Ergebnisse

## 6.2.3.1 <u>Batchversuchsreihe 1 gepuffert mit Phosphat - Untersuchung von nFe(0)</u> <u>und Coating</u>

Nach 32 Tagen konnten das erste Mal signifikante Konzentrationen an Metaboliten im Ansatz 4 mit Laborkultur nachgewiesen werden. Abiotisch mit nFe(0) wurden im gesamten Versuchsverlauf von 87 Tagen nur geringe Mengen an PCE umgesetzt. Da auch die Wasserstoff-Bildung gering war, wurde nach 32 Tagen frisch geliefertes nFe(0) der Firma Nanofer dosiert. Daraufhin setzte eine deutlich stärkere Wasserstoffbildung in den Ansätzen mit nFe(0) ein (Abbildung 12).



#### Abbildung 12: PCE-Abbau und Wasserstoffbildung in Batchversuchsreihe 1 nach 87 Tagen

In den Ansätzen mit nFe(0)-Dosierung (2, 5, 10) wurden rund 4% des PCE zu Ethen/ Ethan umgesetzt, während in Ansatz 9 (nFe(0)+DPS+LK) kein Ethen/ Ethan nachgewiesen wurde. In Ansatz 4 (LK + H2/Ac) wurde PCE hingegen zu 100% umgesetzt und parallel zum PCE-Umsatz ein Rückgang der H<sub>2</sub>-Konzentration beobachtet. Eine Stimulation des PCE-Abbaus durch DPS (Ansätze 8, 9, 10) konnte nicht beobachtet werden. Der DOC in den Ansätzen 8, 9 und 10 nahm nur unwesentlich im Versuchsverlauf ab.



Im Folgenden werden die Ergebnisse von Ansatz 4 (Laborkultur mit Acetat und Wasserstoff) mit denen von Ansatz 6 (wie 4 + nFe(0)) verglichen, um den Einfluss des nFe(0) auf die biologische Dechlorierung zu zeigen. In Abbildung 13 sind die Stoffmengenkonzentrationen von PCE, TCE, cDCE und Chlorid dargestellt. Es wurden zum Vergleich die Werte der Sterilkontrolle mit DPS (Ansatz 7) aufgetragen. Zu den in der Wasserphase gemessenen Stoffmengenkonzentrationen der Chlorethene wurden die mit dem dimensionslosen Henryfaktor berechneten Stoffmengenkonzentrationen der Gasphase addiert, um die Gesamtmenge Chlorethene in den Batchflaschen unabhängig von den veränderlichen Flüssig/ Gas-Anteilen betrachten zu können. Die weiteren PCE-Metabolite tDCE, VC, Ethen und Ethan wurden aufgrund der geringen Konzentrationen vernachlässigt.

Im Ansatz 4 fand ohne nFe(0) eine mikrobielle Dechlorierung des gesamten PCE bis zu cDCE statt, während im Ansatz 6 mit nFe(0) nur ein kleiner Teil des PCE umgesetzt wurde. Berechnet auf Grundlage der Chloridbildung wurden im Ansatz 6 nur 17% des eingesetzten PCE komplett dechloriert. Insgesamt zeigte sich eine weitgehende Hemmung der reduktiv dechlorierenden Organismen durch die eingesetzten nFe(0)-Partikel, wobei ein Einfluss des pH-Werts durch das gepufferte Medium und regelmäßige pH-Kontrollen ausgeschlossen werden konnte.



#### Abbildung 13: PCE und Dechlorierungsprodukte in den Batchansätzen 4 (Laborkultur), 6 (Laborkultur + nFe(0)) und 7 (Sterilkontrolle)

Unter den Versuchsbedingungen wurde keine relevante dechlorierende Aktivität der eingesetzten nFe(0)-Materialien beobachtet. Dies liegt vermutlich an einer Passivierung der nFe(0)-Oberfläche durch den Phosphatpuffer. Liu et al. stellten 2007 eine von der Phosphat-Konzentration abhängige Verminderung der Reaktivität von nFe(0) der Firma TODA im Bezug auf die Dechlorierung von TCE fest. Dabei wurde die Wasserstoff-Entwicklung nur unwesentlich verringert. Deswegen wurde eine weitere mit Karbonat gepufferte Batchversuchsreihe gestartet.



Im Leuchtbakterienhemmtest zeigten die eingesetzten nFe(0)-Konzentrationen eine signifikante Hemmwirkung. Diese ging im Versuchsverlauf mit Alterung der nFe(0)-Partikel zurück. Dabei ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der Nachdosierung nach 32 Tagen zu Versuchsende die doppelte Menge an nFe(0) vorlag.



Abbildung 14: Toxizität im Leuchtbakterienhemmtest in den Batchansätzen 4 (Laborkultur) und 6 (Laborkultur + nFe(0)) nach 87 Tagen; Test mit Farbkorrektur)

Zu Versuchsbeginn und -Ende wurden die mit der Laborkultur eingebrachten reduktiv dechlorierenden Organismen und Enzyme mittels PCR untersucht. In den Ansätzen ohne Laborkultur konnten keine Nachweise der Dechlorierer erbracht werden (Tabelle 11). Die Kopienzahlen in Ansatz 4 bzw. Ansatz 6 lagen in der gleichen Größenordnung (Abbildung 15). Gegebenenfalls wurden erhöhte Kopienzahlen im Versuchsverlauf nicht mit den Probenahmezeitpunkten zu Versuchsstart und –ende erfasst.



Abbildung 15: Quantitative PCR-Ergebnisse für Dehalococcoides sp. (DCO) und ein Gen (VCRA) in den Batchansätzen 4 (Laborkultur) und 6 (Laborkultur + nFe(0)) zu Versuchsbeginn sowie nach 87 Tagen



#### Tabelle 11: Qualitative PCR-Ergebnisse der Ansätze von Batchversuchsreihe 1 zu Versuchsbeginn sowie nach 87 Tagen. tceA, vcrA, bvcA und pceA sind die für reduktiv dechlorierende Enzyme von Dehalococcoides sp. kodierenden Gene.

| Probe    | uni  | Desulfitobacterium | Dehalococcoides | tceA | vcrA | bvcA | pceA |
|----------|------|--------------------|-----------------|------|------|------|------|
| 1 Start  | -    | -                  | -               | -    | -    | -    | -    |
| 1 Ende   | -    | -                  | -               | -    | -    | -    | -    |
| 2 Start  | -    | -                  | -               | -    | -    | -    | -    |
| 2 Ende   | +S   | -                  | -               | -    | -    | -    | -    |
| 3 Start  | +    | +                  | +               | +    | +    | -    | +    |
| 3 Ende   | +    | +                  | +               | +    | +    | -    | +    |
| 4 Start  | +    | +                  | +               | +    | +    | -    | +    |
| 4 Ende   | +    | +                  | +               | +    | +    | -    | +    |
| 5 Start  | +    | +                  | +               | +S   | +    | -    | +    |
| 5 Ende   | +S   | +                  | +               | +S   | +    | -    | +    |
| 6 Start  | +    | +                  | +               | +S   | +    | -    | +    |
| 6 Ende   | +    | +                  | +               | +S   | +    | -    | +    |
| 7 Start  | -    | -                  | -               | -    | -    | -    | -    |
| 7 Ende   | -    | -                  | -               | -    | -    | -    | -    |
| 8 Start  | +    | +                  | +               | +    | +    | -    | +    |
| 8 Ende   | +    | +                  | +               | +    | +    | -    | +    |
| 9 Start  | +    | +                  | -               | +S   | +    | -    | +    |
| 9 Ende   | +    | +                  | -               | -    | +S   | -    | -    |
| 10 Start | +    | +                  | -               | +S   | +    | -    | +    |
| 10 Ende  | +    | +                  | -               | +S   | +    | -    | +    |
| +        | Nach | weis               |                 |      |      |      |      |
| +S       | schw | acher Nachweis     |                 |      |      |      |      |

#### 6.2.3.2 Batchversuchsreihe 2 gepuffert mit Karbonat - Untersuchung von nFe(0)

Nach 36 Tagen war PCE im Ansatz 4 (Laborkultur) komplett zu cDCE umgesetzt, während sich im Ansatz 6 (nFe(0) + Laborkultur) lediglich 0,3 mg/L TCE gebildet hatte. Im weiteren Verlauf wurde auch im Ansatz 6 PCE weiter umgesetzt, nach 64 Tagen wurden hier 12 µmol/L PCE, 11 µmol/L TCE und 17 µmol/L cDCE bestimmt. Dies deutet auf eine Hemmung der reduktiv dechlorierenden Organismen durch die eingesetzten nFe(0)-Partikel hin, wobei ein Einfluss des pH-Werts trotz gepuffertem Medium und regelmäßigen pH-Kontrollen nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte. In Ansatz 2 wurde abiotisch mit nFe(0) im gesamten Versuchsverlauf von 64 Tagen 27 % des dotierten PCE umgesetzt (Abbildung 16). Im Vergleich dazu betrugen die Verluste in der Sterilkontrolle 4 %: Eine Wasserstoff-Bildung konnte in allen Ansätzen mit nFe(0) nachgewiesen werden. Im Leuchtbakterienhemmtest konnte für keinen Ansatz eine Hemmwirkung bestimmt werden.

Mittels PCR wurden die mit der Laborkultur eingebrachten reduktiv dechlorierenden Organismen und Enzyme nachgewiesen (Tabelle 11). In den Ansätzen ohne Laborkultur konnten keine Nachweise der Dechlorierer erbracht werden mit Ausnahme eines nicht erklärbaren Einzelbefundes für Desulfitobacterium im Ansatz 2 (nFe(0)) zu Versuchsende. Es wurden in allen mit Laborkultur beimpften Ansätzen die Dechlorierer qualitativ nachgewiesen, in den Ansätzen mit nFe(0) nur zu Versuchsende. Die Eubakterien (universelles 16S rRNA-Gen) nahmen im Versuchsverlauf um eine Größenordnung, im Ansatz 4 (Laborkultur) mit der größten Dechlorierungsaktivität um zwei Größenordnungen zu



(Abbildung 17). Im Ansatz 4 konnte die Zunahme von *Dehalococcoides* und von zwei Genen für dechlorierende Enzyme gezeigt werden (Abbildung 17).



#### Abbildung 16: PCE-Umsatz in Batchversuchsreihe 2 nach 64 Tagen

Die Ergebnisse der zweiten Batchversuchsreihe mit Karbonatpuffer und 1000 mg Nanofer 25 nFe(0) je Batch zeigten einen langsameren mikrobiologischen Abbau von PCE bei Anwesenheit von nFe(0). Eine irreversible Schädigung der dechlorierenden Mikroorganismen trat jedoch nicht ein. Dieses Ergebnis wurde durch die PCR-Untersuchungen bestätigt.

# Tabelle 12:QualitativePCR-ErgebnissederAnsätzevonBatchversuchsreihe2zuVersuchsbeginnsowienach64Tagen.tceA,vcrA,bvcAundpceAsinddie fürreduktivdechlorierendeEnzymevonDehalococcoidessp.kodierendenGene.

| Ansatz | Zeitpunkt | uni | Dehalococcoides | Dehalobacter | Desulfitobacterium | Desulfuromonas | Desulfomonile tiedjei | tceA | vcrA | bvcA | pceA |
|--------|-----------|-----|-----------------|--------------|--------------------|----------------|-----------------------|------|------|------|------|
| 4      | Start     | (+) | -               | -            | -                  | -              | -                     | -    | -    | -    | -    |
| 1      | Ende      | (+) | -               | -            | -                  | -              | -                     | -    | -    | -    | -    |
| 0      | Start     | (+) | -               | -            | -                  | -              | -                     | -    | -    | -    | -    |
| 2      | Ende      | +   | -               | -            | +                  | -              | -                     | -    | -    | -    | -    |
| 2      | Start     | (+) | +               | -            | -                  | -              | -                     | -    | -    | -    | (+)  |
|        | Ende      | ++  | +               | -            | -                  | -              | -                     | -    | -    | -    | (+)  |
| 4      | Start     | (+) | +               | -            | -                  | -              | -                     | -    | -    | (+)  | (+)  |
| 4      | Ende      | ++  | +               | -            | -                  | -              | -                     | -    | (+)  | +    | +    |
| Б      | Start     | (+) | -               | -            | -                  | -              | -                     | -    | -    | -    | (+)  |
| 5      | Ende      | (+) | +               | -            | -                  | -              | -                     | -    | (+)  | (+)  | (+)  |
| 6      | Start     | (+) | -               | -            | -                  | -              | -                     | -    | -    | -    | (+)  |
| 0      | Ende      | +   | +               | -            | -                  | -              | -                     | -    | -    | -    | (+)  |
| +      | Nachweis  |     |                 |              |                    |                |                       |      |      |      |      |

(+) schwacher Nachweis





Abbildung 17: Quantitative PCR-Ergebnisse zu Versuchsbeginn sowie nach 64 Tagen.; Abb. A: Eubakterien (universelles 16S rRNA-Gen); Abb. B: Dehalococcoides sp. und Gene in Ansatz 4

## 6.2.3.3 Batchversuchsreihe 3 - Untersuchung von Zuschlagstoffen der nFe(0)-Suspension als potentielle Auxiliarsubstrate der biologischen reduktiven Dechlorierung

Allen Ansätzen gemein war eine rasche Abnahme der PCE-Konzentration nach der anfänglichen PCE-Zugabe. In den Ansätzen MEG, PEG, ME lag der PCE-Gehalt an Tag 21 unterhalb der Bestimmungsgrenze, in den übrigen Ansätzen an Tag 15 (Unterschiede bedingt durch Beprobungsintervalle). In den Diagrammen markiert die orange Linie (Nachdosierung PCE) den ersten Beprobungstag nach der erneuten PCE-Zugabe, welche sechs Tage zuvor erfolgte.

Unter dem Einfluss von MEG fand eine vollständige Dechlorierung von PCE statt (Abbildung 18). Bis zum 24. Versuchstag war das anfänglich zudosierte PCE nahezu vollständig zu Ethen umgesetzt. Der Abbau der hohen PCE-Konzentration der Nachdosierung erfolgte innerhalb von 13 Tagen. Unter stetiger Zunahme des Chloridgehaltes erfolgte bis zum Versuchsende eine weitere Dechlorierung über TCE und cDCE bis zum VC. Die entstandene Chloridmenge belegt eine vollständige Dechlorierung der Chlorethene.

NAPASAN - Teilprojekt 5 - Synergien und toxische Effekte Schlussbericht



Wasser



Abbildung 18: Chlorethenabbau im Ansatz mit Monoethylenglykol (MEG)

Mit PEG als Substrat erfolgte bis Tag 6 eine Dechlorierung von PCE zu den Metaboliten TCE und cDCE (Abbildung 19). Der Anstieg der Chloridkonzentration entspricht in etwa dem bei einer vollständigen Dechlorierung des PCE zu erwartenden Wert. VC lag während des gesamten Untersuchungszeitraumes unterhalb der Bestimmungsgrenze. Ab Tag 42 wurden geringe Mengen Ethen in einer mittleren Konzentration von 6 µmol/L gemessen. Nach der PCE-Nachdosierung nahm die PCE-Konzentration zwar ab, eine Metabolitenbildung war jedoch nur in sehr geringem Maße feststellbar.



Abbildung 19: Chlorethenabbau im Ansatz mit Polyethylenglykol (PEG)

Mit ME erfolgte ein Umsatz von PCE unter Bildung von TCE und cDCE nach der ersten PCE-Dosierung (Abbildung 20). Eine geringe Ethen-Bildung trat ab Tag 21 auf (11 µmol/L) und blieb nach der Nachdosierung bei einem Mittelwert von ca. 7 µmol/L. Die Chloridwerte stiegen nach dem Abbau von PCE bis zum Tag 21 in einem zu erwartendem Maße an. Nach der erneuten PCE-Gabe sanken die PCE-Gehalte tendenziell ab.

NAPASAN - Teilprojekt 5 - Synergien und toxische Effekte Schlussbericht



Wasser



Abbildung 20: Chlorethenabbau im Ansatz mit [2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure (ME)

Auch unter Einfluss von GG fand ein vollständiger Rückgang der PCE-Gehalte nach der ersten PCE-Gabe statt (Abbildung 21). PCE wurde bis Tag 15 zu knapp 81 % zu cDCE und VC umgesetzt. Die Chloridbildung bis Tag 21 entspricht der vollständigen Dechlorierung des anfangs enthaltenen PCE. Im Anschluss an die Nachdosierung nahm der PCE-Gehalt tendenziell ab.



Abbildung 21: Chlorethenabbau im Ansatz mit Guar Gum (GG)

Bei dem Mischansatz der Auxiliarsubstrate ohne GG ist eine vollständige Dechlorierung von PCE nach beiden Zudosierungen beobachtbar (Abbildung 22). Es trat ein sequentieller Abbau von PCE über cDCE bis hin zu VC ein. Eine Ethen-Bildung war allerdings nicht zu verzeichnen. TCE war lediglich nach der zweiten Schadstoffgabe nachweisbar. An Tag 42 stieg die Konzentration von cDCE auf einen höheren Wert als den von PCE nach der Nachdosierung. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass bereits ein Abbau während der sechs Tage zwischen Nachdosierung und erster Beprobung danach stattgefunden hat. Dafür spricht auch das Vorhandensein von TCE an Tag 36, das während den vorherigen



Beprobungen nicht auftrat. Die Chloridwerte zum Ende des Versuchs entsprechen einer weitgehend vollständigen Dechlorierung.



Abbildung 22: Chlorethenabbau im Ansatz mit Substratgemisch (MEG, PEG, ME)

Bei dem Mischansatz aller Substrate erfolgte die reduktive Dechlorierung von PCE vollständig, bei der ersten PCE-Gabe sogar bis zum Ethen (Abbildung 23). Am Tag 27 lagen die Gehalte von PCE bei knapp 0,1 µg/L und die der übrigen Chlorethene unterhalb der Nachweisgrenze. Der PCE-Gehalt zum Zeitpunkt der Beprobung 6 Tage nach der Nachdosierung, ist niedriger als bei dem Mischansatz ohne GG. Der biologische Abbau des PCE verlief demnach weitgehend innerhalb der 6 Tage unter Bildung von TCE, cDCE und VC. Im weiteren Verlauf wurden cDCE vollständig und VC nahezu vollständig abgebaut. Ethen blieb bis auf Tag 20 unterhalb der Nachweisgrenze. Die Chloridbildung belegt eine vollständige Dechlorierung der Chlorethene.





Auch in der Positivkontrolle mit Hefeextrakt fand ein Abbau von PCE, sowohl bei niedriger als auch bei hoher Dosierung statt (Abbildung 24). Nach 15 Tagen war lediglich VC noch in **Seite 26** 



geringen Mengen nachweisbar. Bei der Nachdosierung trat innerhalb der Versuchsdauer eine Dechlorierung zu cDCE und VC ein. Die Chloridgehalte stiegen entsprechend an.



Abbildung 24: Chlorethenabbau in der Positivkontrolle mit Hefe

Die Sterilkontrolle zeigt, dass die PCE-Konzentration im Versuchsverlauf nur geringfügig zurückgegangen ist (Abbildung 25). Wesentliche abiotisch bedingte PCE-Verluste sind also auszuschließen.



#### Abbildung 25: Sterilkontrolle

In der mit einer dechlorierenden Laborkultur beimpften Batchversuchsreihe 3 konnte für das Suspensionsmittel MEG eine Stimulierung der reduktiven biologischen Dechlorierung gezeigt werden. In allen Ansätzen, die MEG enthielten, ist eine nahezu vollständige Dechlorierung aufgetreten. Das Abbauverhalten nach der zweiten PCE-Dosierung variierte je nach Substrat. Es ist nicht auszuschließen, dass Substratreste aus dem Inokulum den Abbau in der ersten Versuchsphase beeinflusst haben. Es konnte außerdem in allen Ansätzen mit MEG und GG eine Acetat-Bildung beobachtet werden. Der pH blieb in dieser



Batchversuchsreihe stabil, da das Mineralmedium gepuffert war und ohne die Zugabe von nFe(0) keine starken pH-Veränderungen auftraten.

#### 6.2.3.4 Batchversuchsreihe 4 – Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit von Bestandteilen des Dispergierungsmediums in Grundwasser

Anfang Februar 2013 wurden 2 Batchansätze mit Grundwasser angesetzt. Dabei sank der pH im Ansatz mit MEG von 7,4 nach 68 Tagen auf 5,1 ab und stieg nach erneuter MEG-Dosierung auf pH 6,3 an (Abbildung 26, links). Der DOC ging innerhalb von 6 Tagen von 500 auf 48 mg/L zurück. Nach erneuter MEG-Dosierung wurde innerhalb von 100 Tagen ein Rückgang von 525 auf 248 mg/L erreicht. Acetat stieg nach MEG-Dosierung auf 850 mg/L an und ging zu Versuchsende unter die Bestimmungsgrenze von 1 mg/L zurück. Im Ansatz mit GG sank der pH von 7,2 auf 6,4 ab und sank nach erneuter GG-Dosierung nach 167 Tagen weiter auf pH 5,1 ab (Abbildung 26, rechts). Der DOC ging innerhalb von 6 Tagen von 247 auf 22 mg/L zurück. Nach erneuter GG-Dosierung wurde innerhalb von 100 Tagen ein Rückgang von 230 auf 120 mg/L erreicht. Hier stiegen die Acetatkonzentrationen auf Werte bis zu 300 mg/L an, die im Versuchszeitraum nicht mehr zurückgingen.



Abbildung 26: DOC und pH-Werte in den Ansätzen mit Monoethylenglykol (MEG, links) und mit GuarGum (GG, rechts)



#### Abbildung 27: PCE und Metabolite in den Ansätzen mit Monoethylenglykol (links) und mit GuarGum (rechts)

Im Ansatz mit MEG konnte keine biologische Dechlorierung beobachtet werden (Abbildung 27, links), während mit GG ein vollständiger Abbau zum cDCE eintrat (Abbildung 27, rechts). In beiden Fällen sank der pH stark ab, mit GG allerdings langsamer, so dass die Dechlorierung einsetzte, bevor ein kritischer pH-Wert erreicht wurde.



Im Versuch mit Grundwasser vom Pilotstandort in Braunschweig wurde gezeigt, dass GG als Auxiliarsubstrat zur Stimulierung der reduktiven biologischen Dechlorierung geeignet ist. Die beiden Hauptzuschlagstoffe der nFe(0)-Suspension MEG und GG konnten in Grundwasser unter Sauerstoffausschluss abgebaut werden. Dabei trat mit beiden Verbindungen eine Versauerung ein. Die Ergebnisse aus dem Batchversuch in Grundwasser belegen die Ursache temporär sinkender pH-Werte im Feldversuch. Wenn der pH im Laborversuch zu stark absank, hemmten die entstehenden Säuren den weiteren Abbau von MEG, GG und den Chlorethenen.

In Batchversuchsreihe 3 mit Mineralmedium spielte der pH keine Rolle, da die Versuche gepuffert waren. Ein weiterer Unterschied liegt im Inokulum. Batchversuchsreihe 3 wurde mit einer reduktiv dechlorierenden Laborkultur (Substrat dieser Kulturen war Hefe) beimpft, während die Organismen vom Standort Braunschweig in Batchversuchsreihe 4 schon für den Abbau der Dispergierungsstoffe adaptiert waren.

## 6.3 Chemisch-analytische Untersuchungen am Feldstandort (TZW)

Für den in Kapitel 6.4 beschriebenen Säulenversuch wurde Grundwasser vom Feldstandort verwendet. Dazu wurde mehrfach Grundwasser am Standort Braunschweig aus der rund 5 m südlich des Injektionsfeldes gelegenen Messstelle B1flach (zur Lage siehe Abbildung 43) entnommen und direkt in am TZW entwickelte Vorlagebehälter mit Tedlar-Innenbeutel und Stickstoff-Atmosphäre gepumpt. Aus diesen Behältern wurde das Grundwasser in die Säulensysteme gepumpt.

Aufgrund der nordöstlichen Grundwasserfließrichtung ist es unwahrscheinlich, dass nFe(0) in den Einzugsbereich von B1flach gelangte. Laborversuche der Projektpartner zeigten eine Transportweite des nFe(0) von maximal 2 m. Allerdings erfolgte keine Messung von Fe(0) durch Linerproben in diesem Bereich, so dass ein nFe(0)-Transport bis zur B1flach nicht völlig auszuschließen ist.

Entgegen den Erwartungen zeigte sich allerdings eine Beeinflussung des verwendeten Grundwassers durch das injizierte Dispergierungsmedium. Dadurch änderte sich die Zusammensetzung des Zulaufs abhängig vom Zeitpunkt der Entnahme am Standort (Tabelle 13, Abbildung 28, Abbildung 29). Die Suspensionsstoffe der nFe(0)-Injektion am Feldstandort wurden zeitweise im Wasser der B1flach in wechselnden Konzentrationen nachgewiesen. Dadurch konnten im Säulenversuch einerseits die Bedingungen am Feldstandort näher abgebildet werden, andererseits ergaben sich komplexe Bedingungen für die Auswertung des Säulenversuchs. Eine alternative Grundwasserentnahmestelle stand nicht zur Verfügung.



|                        |       | BG    | 08.05.12  | 10.07.12  | 21.08.12  | 25.09.12 | 14.11.12                                    | 09.01.13          |
|------------------------|-------|-------|---|---|---|----------|---|-------------------|
| рН                     |       |       | 6,8   | 6,8   | 6,7   | 6,3      | 6,7   | 7,0               |
| Sauerstoff             | mg/L  | 0,1   | 0,25  | 0,16  | 0,18  | < BG     | 0,12  | 0,39              |
| Lf                     | μS/cm | 1     | 1341  | 1338  | 667   | 2790     |   | 1561              |
| Redoxpotential (korr.) | mV    |       | 386   | 255   | 27  | -171     | 0   | 39                |
| PCE                    | mg/L  | 0,001 | 80  | 86  | 42  | 22       | 12  | 18                |
| TCE                    | mg/L  | 0,001 | 0,97  | 1,3   | 0,60  | 1,1      | 0,99  | 3,10              |
| cDCE                   | mg/L  | 0,01  | 1,2   | 1,6   | 0,41  | 0,89     | 13  | 6                 |
| VC                     | mg/L  | 0,20  | <bg< td=""><td><bg< td=""><td>0,23</td><td>0,92</td><td>0,41</td><td>0,30</td></bg<></td></bg<>                                       | <bg< td=""><td>0,23</td><td>0,92</td><td>0,41</td><td>0,30</td></bg<>                                       | 0,23  | 0,92     | 0,41  | 0,30              |
| Ethen+Ethan            | mg/L  | 0,10  | <bg< td=""><td><bg< td=""><td>0,15</td><td>0,61</td><td>0,52</td><td>0,36</td></bg<></td></bg<>                                       | <bg< td=""><td>0,15</td><td>0,61</td><td>0,52</td><td>0,36</td></bg<>                                       | 0,15  | 0,61     | 0,52  | 0,36              |
| Methan                 | mg/L  | 0,10  | <bg< td=""><td><bg< td=""><td><bg< td=""><td>0,45</td><td>0,22</td><td>0,17</td></bg<></td></bg<></td></bg<>                          | <bg< td=""><td><bg< td=""><td>0,45</td><td>0,22</td><td>0,17</td></bg<></td></bg<>                          | <bg< td=""><td>0,45</td><td>0,22</td><td>0,17</td></bg<>                          | 0,45     | 0,22  | 0,17              |
| Methanol               | mg/L  | 75    | <bg< td=""><td><bg< td=""><td><bg< td=""><td>177</td><td><bg< td=""><td><bg< td=""></bg<></td></bg<></td></bg<></td></bg<></td></bg<> | <bg< td=""><td><bg< td=""><td>177</td><td><bg< td=""><td><bg< td=""></bg<></td></bg<></td></bg<></td></bg<> | <bg< td=""><td>177</td><td><bg< td=""><td><bg< td=""></bg<></td></bg<></td></bg<> | 177      | <bg< td=""><td><bg< td=""></bg<></td></bg<> | <bg< td=""></bg<> |
| Ethanol                | mg/L  | 30    | <bg< td=""><td><bg< td=""><td>70</td><td>135</td><td><bg< td=""><td><bg< td=""></bg<></td></bg<></td></bg<></td></bg<>                | <bg< td=""><td>70</td><td>135</td><td><bg< td=""><td><bg< td=""></bg<></td></bg<></td></bg<>                | 70  | 135      | <bg< td=""><td><bg< td=""></bg<></td></bg<> | <bg< td=""></bg<> |
| DOC                    | mg/L  | 1     | 37  | 36  | 7850  | 2132     | 156   | 33                |
| Chlorid                | mg/L  | 1     | 101   | 102   | 83,2  | 176      | 204   | >200              |
| Nitrit                 | mg/L  | 0,5   | 3,5   | 2   | <bg< td=""><td>3,1</td><td><bg< td=""><td>2,9</td></bg<></td></bg<>               | 3,1      | <bg< td=""><td>2,9</td></bg<>               | 2,9               |
| Nitrat                 | mg/L  | 1     | 42,5  | 1,5   | <bg< td=""><td>9,6</td><td><bg< td=""><td>14,3</td></bg<></td></bg<>              | 9,6      | <bg< td=""><td>14,3</td></bg<>              | 14,3              |
| Phosphat               | mg/L  | 1     | 3,9   | 3,5   | <bg< td=""><td>15,5</td><td>8,2</td><td><bg< td=""></bg<></td></bg<>              | 15,5     | 8,2   | <bg< td=""></bg<> |
| Sulfat                 | mg/L  | 1     | 135   | 140   | 73,6  | 155      | 16  | 93,8              |
| Acetat                 | mg/L  | 2     | <bg< td=""><td><bg< td=""><td>202</td><td>1550</td><td>280</td><td>80</td></bg<></td></bg<>   | <bg< td=""><td>202</td><td>1550</td><td>280</td><td>80</td></bg<>   | 202   | 1550     | 280   | 80                |

Tabelle 13: Überblick von Grundwasserprobenahmen und der jeweiligen Chargen-Zusammensetzung aus B1flach (Zulauf Säulenversuch) (BG = Bestimmungsgrenze, Lf = Leitfähigkeit)

Die nach der Injektion stark gestiegenen DOC-Werte zeigten, dass erhebliche Mengen an Dispergierungsmedium bis zur B1flach gelangt sind. Nach dem Vorversuch am Standort und vor dem Pilotversuch lagen die DOC-Konzentrationen zwischen 20 und 30 mg/L. Nach der Fe(0)-Injektion des Pilotversuchs im August 2012 stieg die DOC-Konzentration in B1flach auf über 8000 mg/L an und sank im Anschluss wieder ab. Auch an der Versauerung im Anschluss an die Injektion Anfang August 2012 am Pilotstandort ist der Einfluss des nFe(0)-Injektionsmediums zu erkennen (Abbildung 28). Des Weiteren nahmen die PCE-Konzentrationen ab, während die cDCE und TCE-Konzentrationen zunahmen (Abbildung 29). Unter der Annahme, dass kein nFe(0) im Einzugsbereich der B1flach zur Verfügung stand, ist die gezeigte Dechlorierung von PCE zu TCE und cDCE auf biologische Prozesse zurückzuführen.



#### Abbildung 28: pH-Werte in B1flach (Zulauf Säulenversuch)

Nitrat nahm schon vor der Hauptinjektion am Standort ab. Es ist zu vermuten, dass die mit dem Vorversuch eingetragene Menge an Dispergierungsmedium mit einem DOC in B1flach Seite 30

Technologiezentrum Wasser



von rund 35 mg/L ausreichend war, um das Nitrat durch biologische Prozesse zu reduzieren. Nach der nFe(0)-Injektion des Hauptversuches sanken die Grundwasser-Werte für Nitrat rasch unter 1 mg/L, wodurch im Säulenversuch eine Nitratreduktion keine Rolle mehr spielte. Eine abiotische Nitratreduktion durch nFe(0) (Yang und Lee, 2005) ist aufgrund der Entfernung zum Injektionsfeld des Vorversuchs unwahrscheinlich.

Die Sulfatkonzentrationen im Feld schwankten nach der nFe(0)-Injektion. Der Rückgang der Sulfatkonzentration an 2 Zeitpunkten nach der Hauptinjektion und H<sub>2</sub>S-Geruch bei den Probenahmen deuten auf eine biologische Sulfatreduktion hin, die auch in den Säulenversuchen beobachtet wurde (siehe Abbildung 36). Im späteren Verlauf stiegen die Sulfatkonzentrationen im Grundwasser und damit im Säulenzulauf wieder an.



Abbildung 29: Chlorethene, Nitrat, Sulfat und DOC in B1flach (Zulauf Säulenversuch)

#### 6.4 Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung in Säulensystemen (TZW)

## 6.4.1 Zielsetzung

Die Synergie zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung bei der Injektion von nFe(0) sollte unter möglichst feldnahen Bedingungen untersucht werden. Dabei war vorgesehen, die Einflüsse des nFe(0) sowie des Dispergierungsmediums getrennt zu analysieren. Die Ergebnisse sollten auch für eine Beurteilung hemmender oder toxischer Einflüsse von nFe(0) auf die im Sediment und Grundwasser vorkommenden Mikroorganismen herangezogen werden.

## 6.4.2 Arbeiten

## 6.4.2.1 Aufbau

Der kontinuierlich betriebene Säulenversuch bestand aus vier parallelen Systemen mit jeweils zwei nacheinander geschalteten Sediment-Säulen (Abbildung 30).

Förderkennzeichen 03X0097B NAPASAN - Teilprojekt 5 - Synergien und toxische Effekte Schlussbericht







# Abbildung 30: Säulenversuch mit Gaserfassung zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen abiotischen und mikrobiologischen Prozessen

Der Aufbau ermöglichte eine Dosierung zwischen den ersten und den nachgeschalteten Säulen, um beispielsweise den pH zu regulieren. Sammelbehälter für Ausgasungen wurden bei den Systemen A und B zwischen den beiden Säulen (zwischen A1 - A2 und zwischen B1 - B2) sowie bei den Systemen C und D nach den nachgeschalteten Sediment-Säulen (nach C2, D2) eingebaut. Mit den Gassammelbehältern sollten die bei der Fe(0)-Korrosion entstehenden Gase gesammelt und analysiert werden. Dazu konnten Gasproben durch ein Septum entnommen werden.

In die ersten Säulen jedes Systems (A1, B1, C1, D1) wurde zuunterst eine 10 cm starke Schicht gereinigter und sterilisierter Dorosilit (0,1-0,5 mm) eingebaut. In diesen Bereich erfolgte im weiteren Versuchsverlauf die Injektion der nFe(0)-Dispersion. Sediment vom Bereich des Vorversuches mit der Bezeichnung BP21 wurde vom Projektpartner Fugro Consult GmbH am Pilotstandort mittels Direct-Push Technik in Linern entnommen und dem TZW zur Verfügung gestellt. Aus den Linern des wassergesättigten Bereichs der Horizonte 6,0–10,8m wurde eine Mischprobe hergestellt. Um eine ausreichende Durchlässigkeit zu gewährleisten, wurde das Sediment mit gereinigtem und sterilisiertem Dorosilit im Verhältnis 1:1 gemischt. Die ersten Säulen (A1, B1, C1, D1) wurden mit dem Sediment-Sand-Gemisch



aufgefüllt, sowie die nachgeschalteten Säulen (A2, B2, C2, D2) vollständig mit dem Gemisch befüllt.

Die wesentlichen Kenndaten der Säulen sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Kenndaten Säulensystem

|   |     | A1   | B1   | C1   | D1   | A2   | B2   | C2   | D2   |
|---|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Gasentnahme zur Bilanzierung nach Säule |     | ja   | ja   |      |      |      |      | ja   | ja   |
| Durchmesser                             | m   | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Porosität                               |     | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,38 | 0,38 | 0,36 | 0,36 |
| Höhe Schüttung                          | m   | 0,41 | 0,41 | 0,41 | 0,41 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| Volumen Schüttung                       | L   | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,81 | 0,79 | 0,79 | 0,79 | 0,79 |
| Porenvolumen                            | L   | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,30 | 0,30 | 0,28 | 0,28 |
| Durchfluss (Q)                          | L/d | 0,31 | 0,34 | 0,33 | 0,30 | 0,31 | 0,34 | 0,33 | 0,30 |
| Abstands-geschwindigkeit                | m/d | 0,40 | 0,43 | 0,42 | 0,38 | 0,42 | 0,45 | 0,47 | 0,42 |
| Aufenthaltszeit Sediment/Sandschüttung  | d   | 1,0  | 0,96 | 0,98 | 1,1  | 0,96 | 0,89 | 0,86 | 0,94 |
| Masse nFe(0)                            | g   | 44   |      | 44   |      |      |      |      |      |

## 6.4.2.2 Durchführung

Die Durchströmung mit Grundwasser erfolgt von unten nach oben. Probenahmestellen waren am Zulauf des gesamten Säulensystems unmittelbar nach der Peristaltikpumpe (Zulauf), zwischen den unteren und oberen Säulen (Abläufe A1, B1, C1, D1) und nach den oberen Säulen (Abläufe A2, B2, C2, D2) angebracht. Nach der dritten nFe(0)-Dosierung wurden auch Proben am Port 3, nach 20 cm Fließstrecke, der ersten Säulen entnommen.

Nach der Feldinjektion gelangten hohe Konzentrationen der Dispergierungsstoffe in den Bereich der GWM B1 flach, welche in den Vorlagebehältern biologisch umgesetzt wurden. Im Zeitraum vom Versuchstag 71-99 konnten pH-Veränderungen im Vorlagebehälter nachgewiesen werden. Um dies zu vermeiden, wurden die Behälter ab Versuchstag 85 in einer Kühltruhe bei 3°C gekühlt, so dass die pH-Werte nach der Probenahme im Feld während der gesamten Lagerung und im Betrieb stabil blieben.

In die Säulen A1 und C1 wurden am 11.09.2013 10g und am 09.10.2013 20g nFe(0) injiziert. Es wurde das von der UVR-Fia gelieferte nFe(0) mit der Bezeichnung 0010-10-01/MMA, welches auch im Feld verwendet wurde, eingesetzt. Das Originalmaterial wurde in der Anaerobbox unter Stickstoff-Atmosphäre 5 min mit einem Ultraturrax bei höchster Stufe dispergiert. Anschließend wurden zwei Aliquote mit je 10 g nFe(0) in Literflaschen überführt und mit Grundwasser, welches direkt aus dem Behälter über eine Schlauchdurchführung in die Box geleitet wurde, jeweils auf 1 Liter aufgefüllt und erneut für 5 min dispergiert. Parallel wurde in der Box eine äquivalente Menge an Dispersionsmedium ohne nFe(0) mit Grundwasser in 2 weiteren 1L-Flaschen hergestellt. Alle Flaschen wurde ein Gasbeutel mit Stickstoff angebracht und die Injektion mittels einer Peristaltikpumpe begonnen. Die erste Injektion erfolgte innerhalb von 3,5, die zweite mit der verdoppelten Menge an nFe(0)-Suspension zu beobachten. In Abbildung 31, links ist die Verteilung des nFe(0) nach der





ersten Injektion zu sehen. Unter Berücksichtigung des in den Flaschen und Schläuchen zurückgebliebenen Dispersionsvolumens ist die tatsächlich in die Säulen injizierte Menge an nFe(0) in Tabelle 14 angegeben.





Abbildung 31: Links: nFe(0)-Verteilung in Säule C1 unmittelbar nach der ersten Injektion, rechts: nFe(0)-Verteilung in Vorsäule A1

Anstelle einer dritten Injektion wurden die 4 parallelen Systeme am 12.2.2013 mit Vorsäulen versehen. Alle 4 Vorsäulen wurden in der Anaerobbox mit Kies der Korngröße 1,0-2,5 mm befüllt und ein Porenvolumen von je 30 mL bestimmt. Anschließend wurden die Vorsäulen für A1 (Abbildung 31, rechts) und C1 mit frisch dispergierter nFe(0)-Suspension und die für B1 und C1 mit einer äquivalenten Menge an Dispergierungsmedium ohne nFe(0) befüllt. Durch das Porenvolumen von 30 mL ergab sich eine Menge von 18 g nFe(0) je Vorsäule. Vorteil dieser Vorgehensweise ist der gute Kontakt des in der Vorsäule gleichmäßig verteilten nFe(0) mit dem zufließenden Wasser. Ein Nachteil ist die kürzere Kontaktzeit. Ein Austrag des nFe(0) aus den Vorsäulen konnte nicht beobachtet werden.

#### 6.4.2.3 Messungen

Im Untersuchungsumfang für die wässrige Phase des Säulenmonitorings enthalten waren Chlorethene und Gase, Anionen, DOC und akute Toxizität mit dem Leuchtbakterienhemmtest.

Zum Nachweis der reduktiv dechlorierenden Mikroorganismen wurden die im Abschnitt 6.2.2.6 bereits vorgestellten molekularbiologischen PCR-Methoden eingesetzt. Für alle Proben wurden sowohl die qualitative PCR als auch Untersuchungen mittels qPCR durchgeführt. Im Folgenden werden nur die Ergebnisse der qualitativen PCR gezeigt, da die Matrix im Säulenversuch die qPCR-Messungen beeinträchtigte.

Die Gasproben wurden mittels GC auf  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , Ethen, Ethan, Methanol, Ethanol und die Chlorethene untersucht.


## 6.4.3 Ergebnisse aus Säulenversuchen

Die Zulauf-Konzentrationen unterlagen Schwankungen, die durch die nFe(0)-Injektionen am Pilotstandort bedingt waren (siehe Kapitel 6.3 Chemisch-analytische Untersuchungen am Feldstandort (TZW)).

### 6.4.3.1 DOC

Der DOC-Anstieg nach rund 250 Tagen resultiert aus der dritten nFe(0)-Dosierung nach 236 Tagen in die Säulen A1 und C1 und der Dosierung von Dispergierungsmedium ohne nFe(0) in B1 und D1. Aufgrund der Injektion stieg der DOC in den Abläufen der ersten Säulen nach 237 Tagen auf Werte bis zu 24.000 mg/L an (Abbildung 32). In den Abläufen der in Reihe geschalteten zweiten Säulen wurden nur Werte bis 1000 mg/L gemessen (Abbildung 33). Vermutlich wurde hier der Zeitpunkt des Durchtritts nicht erfasst.



Abbildung 32: DOC-Konzentrationen im Säulenversuch (Zulauf und Abläufe 1. Säulen).



Abbildung 33: DOC-Konzentrationen im Säulenversuch (Zulauf und Abläufe 2. Säulen).



### 6.4.3.2 pH

Im Verlauf der anaeroben Fe-Korrosion sich bildende OH-Ionen können einen pH-Anstieg bewirken (Ebert, 2004). Im gesamten Versuchsverlauf konnte kein signifikant höherer pH in den Säulen mit nFe(0) gemessen werden. Zeitweise wurden niedrigere pH-Werte in den Säulen mit nFe(0) gemessen. Durch biologische säurebildende Prozesse war eine Abschätzung, ob und in welchem Umfang anaerobe Korrosionsprozesse stattfanden, nicht möglich. In Versuchsphasen mit im Zulauf oder im Säulenverlauf auftretender Versauerung konnte ein Rückgang der biologischen Dechlorierung beobachtet werden (Abschnitt 6.4.3.4). Nach Wiederanstieg der pH-Werte setzten auch die biologischen Prozesse wieder ein.



Abbildung 34: pH-Verlauf im Säulenversuch.

### 6.4.3.3 Wasserstoff-verbrauchende biologische Prozesse

In den ersten Wochen lagen die Nitrat-Ablaufwerte der ersten Säulen immer deutlich unter den Zulaufwerten (Abbildung 35). Aufgrund der wenigen Messpunkte aus dieser Versuchsphase, kann nicht sicher unterschieden werden, ob bei der Nitratreduktion biologische oder abiotische Prozesse überwogen.





### Abbildung 35: Nitratreduktion im Säulenversuch

In allen Säulen konnte in den letzten 80 Versuchstagen eine signifikante Sulfatreduktion nachgewiesen werden. Die Reduktion bei Anwesenheit von nFe(0) in den Säulen A1 und C1 war ausgeprägter (Abbildung 36). Vermutlich diente der in A1 und C1 durch die anaerobe Eisenkorrosion entstandene Wasserstoff als Elektronendonor für die biologische Sulfatreduktion. Der typische H<sub>2</sub>S-Geruch von Proben aus dem letzten Versuchsabschnitt nach dem Anschluss der Vorsäulen, bestätigte die Annahme einer biologischen Sulfatreduktion.



Abbildung 36: Sulfatreduktion im Säulenversuch



Es wurden bis zu 800 mg/L Acetat im Säulenverlauf gemessen (Differenz Ablauf-Zulauf). Da Acetat auch durch Fermentation der Dispergierungsstoffe entstehen kann, ist nicht sicher ob auch Wasserstoff-verbrauchende acetogene Prozesse an der Acetatbildung beteiligt waren. Zu keinem Zeitpunkt wurde eine signifikante Methanbildung in den 4 Säulensystemen gemessen. Eisenreduzierende Prozesse sind in einem System mit Eisen(0) schwer nachweisbar, da gelöstes Eisen(II) auch abiotisch gebildet wird.

### 6.4.3.4 LHKW

Die sich am Pilotstandort (Entnahmepegel B1flach) ändernden Konzentrationen von PCE und dessen Metaboliten, werden durch die Darstellung der Zulaufkonzentrationen in Abbildung 37 ersichtlich.



### Abbildung 37: PCE und Metabolite im Säulenzulauf

Vergleicht man die Werte aus dem Ablauf von Säule A2 mit nFe(0) (Abbildung 38) mit den Zulaufkonzentrationen ist in der ersten Versuchshälfte nur eine geringfügige TCE-Bildung auffällig. Ab dem Tag 159 konnte eine weitgehend vollständige anaerob-reduktive Umsetzung des im zufließenden Grundwasser enthaltenen PCE zu cDCE gezeigt werden.

NAPASAN - Teilprojekt 5 - Synergien und toxische Effekte Schlussbericht



Wasser



Abbildung 38: PCE und Metabolite im Ablauf der Säule A2 (mit nFe(0))

Im Ablauf der Säule B2 ohne nFe(0) zeigte sich ein ähnlicher Verlauf wie in A2 (Abbildung 39). Allerdings wurden bis zum Versuchsende noch höhere Anteile an PCE und TCE detektiert.





Auch im System C mit nFe(0) (Abbildung 40) zeigte sich in der ersten Versuchshälfte keine starke Dechlorierung. Anschließend wurde das PCE zu einem großen Anteil überwiegend zum cDCE dechloriert.

NAPASAN - Teilprojekt 5 - Synergien und toxische Effekte Schlussbericht



Technologiezentrum

Wasser



### Abbildung 40: PCE und Metabolite im Ablauf der Säule C1 (mit nFe(0)).

Wie in der Säule C1 mit nFe(0) konnte im Ablauf der Säule D1 ohne nFe(0) ab der Versuchsmitte eine Dechlorierung zum cDCE gemessen werden (Abbildung 41). Die verbleibenden Stoffmengenkonzentrationen an PCE und TCE waren höher als in dem vergleichbaren System C mit nFe(0).



Abbildung 41: PCE und Metabolite im Ablauf der Säule D1 (ohne nFe(0)).

In den ersten 70 Versuchstagen stellten sich stabile Verhältnisse in allen 4 Systemen ein. Nennenswerte dechlorierende Prozesse wurden in dieser Phase nicht beobachtet. Nach zweimaliger Dosierung von nFe(0) und Dispergierungsmedium trat Dechlorierung im Säulenverlauf auf.



Nach der dritten Dosierung zeigte sich in den Säulensystemen mit nFe(0) eine nahezu vollständige PCE-Dechlorierung bis zum cDCE. Mit Dispergierungsmedium alleine fand ebenfalls eine Dechlorierung statt, wobei hier PCE und TCE noch im Ablauf nachweisbar blieben. Unmittelbar nach dem Anschluss der Vorsäulen mit nFe(0) an A und C und mit Dispergierungsmedium an B und D wurden PCE und TCE nach 7 Tagen in A1 und C1 stöchiometrisch zu cDCE dechloriert, während sich in B1 und D1 noch keine Verschiebung des Stoffmengenanteile zeigte (Abbildung 42).



Abbildung 42: PCE und Metabolite in Port 3 7 Tage nach der dritten Dosierung von nFe(0) in A1 und C1 und Dispergierungsmedium in B1 und D1

Der Chlorethen-Abbau im Säulenversuch wurde hauptsächlich durch die biologische reduktive Dechlorierung geleistet. Da keine mengenmäßig signifikante Bildung von Ethan und Ethen gemessen wurde, trug eine abiotische Dechlorierung höchstens in geringem Umfang zur Chlorethen-Umsetzung bei (Lee et al., 2001). Eine Akkumulation von cDCE bei abiotischen Dechlorierungsprozessen auf Stoffmengeanteile über 5-10% ist aus der Literatur nicht bekannt (Ebert, 2004). Ob die Differenz zwischen dem System mit und ohne nFe(0) auf abiotische Dechlorierung oder die Stimulation des biologischen Abbaus durch Wasserstoff-Bildung aus der anaeroben Fe(0)-Korrosion zurückzuführen war, konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Vermutlich war die inhomogene Verteilung des nFe(0) (Abbildung 31) bei einer Kontaktzeit von max. 12 h im Säulenabschnitt mit nFe(0) Ursache für die nicht signifikant nachweisbare abiotische Dechlorierung. In Säulenversuchen des Projektpartners VEGAS der Universität Stuttgart konnte eine abiotische Dechorierung bei Kontaktzeiten von max. 24 h gezeigt werden.

### 6.4.3.5 Ergebnisse der Gaserfassung

Das im gesamten Versuchszeitraum gebildete Gas wurde in den Sammelbehältern aufgefangen (Tabelle 15). Wasserstoff konnte bei einer Bestimmungsgrenze von 0,001 mg/L nicht nachgewiesen werden. Biologische Nitrat- und Sulfatreduktion traten



zeitweise auf. Vermutlich wurde der entstehende Wasserstoff durch die hydrogenotrophen biologischen Prozesse gezehrt.

Hauptanteile der analysierten Gasbestandteile waren CO<sub>2</sub> und Methanol. Im Säulenzulauf wurden nur geringere Konzentration an Methanol nachgewiesen. Es ist anzunehmen, dass Methanol durch Fermentation aus den Bestandteilen des Dispergierungsmedium entstanden ist. Das in Gas- und Wasserphase nachgewiesene Methanol ist relativ ungiftig auf Bakterien (EC50 von 54.000 mg/L auf Photobacterium phosphoreum; Gartiser, 1999) und gut abbaubar.

Tabelle 15: Gesamtvolumina und prozentuale Gas-Zusammensetzung in den Gassammelbehältern zu Versuchsende

| Volumen (mL) |     | PCE  | TCE  | c-DCE | vc   | Ethan +<br>Ethen | Methan | CO <sub>2</sub> | Methanol | Nicht<br>erfasster<br>Rest(N <sub>2</sub> ,) |
|--------------|-----|------|------|-------|------|------------------|--------|-----------------|----------|--|
| A1           | 120 | 0,29 | 0,05 | 0,03  | 0,04 | 0,21             | 0,38   | 10              | 28       | 61   |
| B1           | 240 | 0,14 | 0,08 | 0,05  | 0,03 | 0,26             | 0,34   | 12              | 26       | 61   |
| C2           | 220 | 0,28 | 0,04 | 0,00  | 0,04 | 0,27             | 0,37   | 16              | 26       | 57   |
| D2           | 240 | 0,31 | 0,03 | 0,00  | 0,03 | 0,21             | 0,31   | 13              | 17       | 69   |

### 6.4.3.6 Molekularbiologische Ergebnisse

Im gemeinsamen Zulauf der 4 Säulensysteme wurden durchschnittlich 2 der 5 mittels PCR untersuchten dechlorierenden Mikroorganismen (Tabelle 9) nachgewiesen. Zu Versuchsbeginn wurden in den Säulenabläufen je ein Organismus bestimmt. Im weiteren Versuchsverlauf stiegen die Zahlen der nachgewiesenen Organismen in den Abläufen aller Säulen auf 3 bis 4 an. Die zunehmende Anzahl der nachgewiesenen reduktiv dechlorierenden Organismen ist ein Indiz für ein Wachstum der untersuchten Bakterien. Es muss dabei berücksichtigt werden, dass auch inaktive oder abgestorbene Zellen mittels PCR erfasst werden können. Die Zunahme deckt sich mit der anhand Metabolitenbildung nachgewiesenen biologischen Dechlorierung. Somit traten keine nachhaltig hemmenden oder toxischen Effekte durch nFe(0) und Dispergierungsmedium auf am Standort vorkommende reduktiv dechlorierende Mikroorganismen auf.

Tabelle 16: Qualitativer Nachweis von reduktiv dechlorierenden Mikroorganismen mittels PCR (Anzahl der nachgewiesenen Organismen

| Tage   | 6 | 76 | 82       | 102 | 110      | 180 | 236     | 244 | 294 |
|--------|---|----|----------|-----|----------|-----|---------|-----|-----|
| Zulauf | 2 | 2  |          | 3   |          | 2   |         | 2   | 1   |
| A1 Ab  |   |    | ٦        |     | _        | 3   | Ę       | 3   | 3   |
| A2 Ab  | 1 | 2  | tion     | 2   | tio      | 3   | nle     | 3   | 4   |
| B1 Ab  |   |    | ek       |     | ek       | 2   | 'sä     | 4   | 3   |
| B2 Ab  | 1 | 2  | Ē        | 2   | Ē        | 3   |         | 3   | 3   |
| C1 Ab  |   |    | <u>e</u> |     | <u>e</u> | 3   | ,<br>(0 | 3   | 4   |
| C2 Ab  | 1 | 2  | Ге       | 2   | Ге       | 3   | )e      | 3   | 3   |
| D1 Ab  |   |    | 2        |     | 2        | 3   | Ē       | 4   | 4   |
| D2 Ab  | 1 | 2  |          | 2   |          | 3   |         | 2   | 3   |



#### Ökotoxikologische und molekularbiologische Untersuchungen am 6.5 Feldstandort (TZW)

### 6.5.1 Zielsetzung

Das begleitende Screening zum Pilotversuch in Braunschweig sollte zur Beobachtung des Zusammenwirkens von mikrobieller und abiotischer Dechlorierung sowie der Entwicklung der Ökotoxizität dienen. Ziel war die Optimierung der Anwendungsstrategie, um zusätzlich zum Abbau der CKW durch nFe(0) auch das Potential zur mikrobiologischen Dechlorierung und Wasserstoff-Zehrung nutzen zu können.

### 6.5.2 Arbeiten

Ein Teil der von den Projektpartnern im Rahmen des Monitorings beprobten GWM vom Feldstandort in Braunschweig wurde für ein Screening mittels PCR und Leuchtbakterien-Hemmtest ausgewählt. Die pH-Werte wurden von Fugro und IBL zur Verfügung gestellt. Die ausgewählten GWM sind in Abbildung 43 ersichtlich. Zusätzlich wurden Grundwasserproben von der Messstelle B1flach (Ergebnisse siehe 6.3) durch das TZW für den Betrieb des in Absatz 6.4 beschriebenen Säulenversuchs entnommen.



Abbildung 43: Lageplan Feldversuch





### 6.5.3 Ergebnisse

Die PCR-Untersuchungen zum Pilotstandort zeigten vorübergehend eine Abnahme der nachgewiesenen Dechlorierer nach der nFe(0)-Injektion vom 8.8.-17.8.2012. Gleichzeitig sank der pH-Wert durch Fermentation der Suspensionsstoffe und der damit verbundenen Versauerung. Im zeitlichen Verlauf stiegen die pH-Werte wieder an. Damit einhergehend stieg die Anzahl der nachgewiesenen Dechlorierer.

Erhöhte Giftigkeit gegenüber Leuchtbakterien wurde vorübergehend für die Untersuchungsstellen 35T, 31 und 28F nachgewiesen (Abbildung 44). Je höher der Glb-Wert, desto toxischer ist die Wasserprobe. Die niedrigste Verdünnungsstufe im Test ist 2, d.h. für eine Wasserprobe mit dem Glb-Wert 2 wurde keine toxische Wirkung bestimmt. Mit erhöhten Glb-Werten einhergehend wurden erniedrigte pH-Werte nachgewiesen. Anschließend ging die Toxizität im Leuchtbakterien-Hemmtest auf den Ausgangswert zurück. Mit einem Glb von 4 zeigte lediglich der letzte Messwert für die Messstelle im Abstrom einen leichten Wiederanstieg der Toxizität.



Abbildung 44: Anzahl der mittels PCR nachgewiesenen Dechlorierer, Glb (Giftigkeit gegenüber Leuchtbakterien) und pH aus U-NAP35 T im Zustrom des Injektionsfeldes, U-NAP33 Mischproben im Injektionsfeld mit GuarGum Zusatz, U-NAP31 Mischproben im Injektionsfeld ohne GuarGum Zusatz, U-NAP28 F im zentralen Abstrom des Injektionsfeldes

Im Laufe des Monitorings mit Proben vom Zustrom, Injektionsfeld und Abstrom konnten somit keine nachhaltigen toxischen oder hemmenden Einflüsse durch die nFe(0)-Injektion



sowohl auf Leuchtbakterien im Standardlaborverfahren als auch auf natürlich vorkommende dechlorierende Mikroorganismen nachgewiesen werden.

#### 6.6 Ökotoxikologische Untersuchungen am Feldstandort (RWTH)

### 6.6.1 Zielsetzung

Das begleitende Screening zum Pilotversuch in Braunschweig sollte im Rahmen der Risiko-Abschätzung der Anwendung von nFe(0) zur Beobachtung der Entwicklung der Okotoxizität dienen.

### 6.6.2 Arbeiten

Grundwasserproben vom Feldstandort wurden an der RWTH mit dem Algenwachstums-Hemmtest mit Desmodesmus subspicatus DIN EN ISO 8692 untersucht. Zu Beginn des Test wird standardmäßig 10-fach konzentriertes Medium mit einem pH-Wert von 8,1 zugeführt. Das Grundwasser wurde in einer Verdünnungsreihe mit 90%, 45%, 22,5%, 12,25% und 5,6% Volumenprozent eingesetzt. Je niedriger die Grundwasser-Konzentration, bei der eine Wachtumshemmung detektiert wurde, desto toxischer war die getestete Probe.

### 6.6.3 Ergebnisse

Schematische Darstellung der Ergebnisse der Grundwasserproben und der pH-Tabelle 17: Werte im Algenwachstums-Hemmtest.

| Beprobung<br>Probe | 6. Aug 12                 | 21. Aug<br>12            | 11. Sep<br>12    | 20. Sep<br>12                   | 8. Okt 12                      | 4. Dez 12 | 22. Jul 13                        | 28. Okt<br>13                     |
|--------------------|---------------------------|--------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| U27F               |                           |                          |                  |                                 |                                |           | 7,7                               |                                   |
| U28A               |                           |                          |                  |                                 |                                |           | 8                                 | 8                                 |
| U28F               | 8,5                       | 7,5                      | 7,9              | 7,9                             | 7,9                            | 6,8       | 7,9                               |                                   |
| U30                | 8,1                       |                          |                  |                                 |                                |           | 7,9                               |                                   |
| U30F               |                           |                          |                  |                                 |                                |           |                                   |                                   |
| U31                |                           | 7,7                      | 7,7              | 6,5                             | 5,8                            |           |                                   | 7,9                               |
| U31F               |                           |                          |                  |                                 |                                |           | 8                                 |                                   |
| U32F               |                           |                          |                  |                                 |                                |           | 7,8                               |                                   |
| U32M               |                           |                          |                  |                                 |                                |           | 8                                 |                                   |
| U32T               |                           |                          |                  |                                 |                                |           | 7,5                               |                                   |
| U33                |                           | 7,7                      | 7,9              | 7,5                             | 8,1                            | 7,9       |                                   | 7,7                               |
| U33F               |                           |                          |                  |                                 |                                |           |                                   | 7,7                               |
| U35F               | 8                         | 7,5                      | 8,3              | 7,8                             | 7,9                            | 7,9       |                                   |                                   |
| Legende            | Deutliche V<br>ab 12,25 V | Wachstums<br>/olumenpro: | hemmung:<br>zent | Moderate<br>hemmung<br>Volumenp | Wachstums<br>ab 22,5<br>rozent | -         | Keine Waa<br>hemmung<br>90 Volume | chstums-<br>auch bei<br>enprozent |



Die Untersuchungen am Pilotstandort zeigten eine zwischenzeitliche Abnahme des pH-Werts durch Fermentation der Suspensionsstoffe und der damit verbundenen Versauerung (Abbildung 44, siehe auch Abbildung 28). Die Pufferzugabe während der Testdurchführung war nicht in allen Fällen ausreichend (Tabelle 17). Die pH-Veränderung im Feld kann dadurch zur gemessenen Toxizität insbesondere bei Untersuchungsstelle U31 beigetragen haben. Zum Zeitpunkt der nFe(0)-Injektion konnte eine deutliche Wachstumshemmung gegenüber Algen für die Untersuchungsstellen U31, U33 und U35F nachgewiesen werden. Die Wachstumshemmung an U28A bzw. U28F im Dezember 2012 bzw. Juli 2013 kann nicht direkt mit der nFe(0)-Injektion und/ oder hydrochemischen Anderungen erklärt werden. Gegebenenfalls können die stark anaeroben Milieubedingungen sowie die Metaboliten-Bildung der mikrobiellen Dechlorierung für diese zwischenzeitliche Erhöhung der Toxizität verantwortlich sein. Zum Ende des Beobachtungszeitraums nahm die Wachstumshemmung aller Proben ab.

#### ZUSAMMENFASSUNG UND WERTUNG DER ERGEBNISSE 7

Die Untersuchungen der Projektpartner am Pilotstandort zeigten einen deutlichen, aber nicht vollständigen Umsatz von Perchlorethen (PCE) und seiner Metabolite. Dabei wurde im Feld die Zunahme von cis-1,2-Dichlorethen, Vinylchlorid und Ethen beobachtet. Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen des TZWs im Feld und im Labor wurde gezeigt, dass biologische Prozesse an der reduktiven Dechlorierung beteiligt waren. Eine quantitative Einschätzung des Anteils biologischer Prozesse am Gesamtumsatz von PCE war nicht möglich.

Eine Stimulierung der biologischen reduktiven Dechlorierung durch die nFe(0)-Suspension konnte im Labor sowohl mit Laborkulturen als auch mit Standortmaterial unter feldnahen Bedingungen gezeigt werden. Im Batchversuch mit Laborkulturen in Mineralmedium zeigte sich eine temporäre Inhibierung der biologischen Dechlorierung. Die Stimulation trat sowohl mit nFe(0) in Dispergierungsmedium als auch in Dispergierungsmedium ohne nFe(0) auf. Im Säulenversuch mit Standortmaterial konnte ein stärkerer PCE-Umsatz mit nFe(0)-Dispersion im Vergleich zum reinen Dispergierungsmedium gezeigt werden. Im Feld gab es in einem Bereich ohne direkten Einfluss von nFe(0) Hinweise auf die Stimulation des biologischen Abbaus von PCE durch das Dispergierungsmedium.

Die Anzahl der molekularbiologisch nachgewiesenen und am Standort natürlich vorkommenden dechlorierenden Mikroorganismen nahm im Pilotversuchsverlauf zu. Ahnliche Resultate ergaben sich in den Säulensystemen mit dispergiertem nFe(0) und Dispergierungsmedium ohne nFe(0). Die Toxizität stieg im Feld nach der Injektion teilweise an. Im weiteren Versuchsverlauf gingen die Werte überwiegend auf die nicht toxischen Ausgangswerte zurück.

Im Feld und im Labor wurde ein Rückgang der pH-Werte nach Injektion der nFe(0)-Suspension gemessen. Mit Batch- und Säulenversuchen wurde am TZW gezeigt, dass die Versauerung auf den biologischen Abbau der Hauptbestandteile des Dispergierungs-



mediums zurückzuführen ist. Es ist davon auszugehen, dass die Versauerung im Feld eine temporäre Hemmung der biologischen Abbauprozesse bewirkte.

Von den weiteren Wasserstoff-zehrenden biologischen Prozessen wurde Sulfatreduktion sowohl im Säulenversuch als auch anhand von sinkenden Sulfatkonzentrationen am Pilotstandort beobachtet. Sowohl die biologische reduktive Dechlorierung als auch sulfatreduzierende Prozesse verringern durch ihren Wasserstoff-Verbrauch das Risiko von Gasclogging.

Die Untersuchung der gealterten NAPASAN-Partikel an der RWTH zeigte eine geringe Toxizität. Nach dem globalen harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien ist für die gealterten Partikel keine Kennzeichnung bezüglich akuter Wassergefährdung erforderlich. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Materialien in ihrer reaktiven Form transportiert und angewendet werden. Weiterführende Studien zur chronischen Toxizität der Partikel sind zu empfehlen.

Der reduktive mikrobiologische Abbau von PCE wurde durch dispergiertes nFe(0) stimuliert. Bleibende toxische Effekte durch Injektion von dispergiertem nFe(0) auf die untersuchten Organismen wurden weder im Feld noch im Säulenversuch mit Grundwasser beobachtet. Durch die Kombination von physikalisch-chemischen Untersuchungen mit biologischen Methoden konnten standortspezifische synergetische und ökotoxikologische Effekte ermittelt werden.

#### NUTZEN / VERWERTBARKEIT DER ERGEBNISSE 8

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens konnte gezeigt werden, dass biologische Schadstoff abbauende Prozesse durch die Injektion von dispergiertem nFe(0) stimuliert wurden. Es konnten des Weiteren biologische Prozesse nachgewiesen werden, die das Risiko von Gasclogging durch Wasserstoff-Bildung verringern. Ökotoxikologische/ inhibierende Effekte wurden lediglich temporär beobachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass die im Projekt angewandten biologischen Untersuchungen zusammen mit physikalischchemischen Parametern zur standortspezifischen Bewertung der synergetischen Effekte sowie der Risiken herangezogen werden können. Bei der Sanierung kontaminierter Altlastenstandorte mit nFe(0)-Technologien ist es damit möglich, synergetische Effekte mit biologischen Prozessen nachzuweisen und dadurch gezielter zu nutzen. Diese Effekte sind abhängig vom verwendeteten nFe(0)-Material und den Standortbedingungen (vorhandene Mikroflora, Milieu etc.). Zur Abschätzung der Risiken sowie der Synergieeffekte abiotischer und mikrobieller reduktiver Dechlorierung/ Wasserstoff-Zehrung wird empfohlen, bei der Anwendung von nFe(0) immer eine standortspezifische Prüfung vorab durchzuführen.



## 9 BEKANNT GEWORDENER FORTSCHRITT AUF DEM GEBIET DES VORHABENS

Während der Projektlaufzeit wurden keine Ergebnisse von Dritten bekannt, die eine Abweichung vom geplanten Untersuchungsprogramm oder wesentliche Änderung der Vorgehensweise erforderlich gemacht hätten. Siehe Kapitel 11 "Verwendete Literatur" für einen Auszug aus der fortgeführten Literaturrecherche.

# 10 EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN

Flecken M., Schiwy A., Maes H. M., Peddinghaus S., Schäffer A., Hollert H., Schmidt K., Schell H., Tiehm A. (2012) Ecotoxic evaluation of iron nanomaterials with the fish embryo toxicity test (*Danio rerio*). SETAC-Jahrestagung, 10.-13.09.12, Leipzig.

Köber R., Hollert H., Hornbruch G., Jekel M., Kamptner A., Klaas N., Maes H., Mangold K.-M., Martac E., Matheis A., Paar H., Schäffer A., Schell H., Schiwy A., Schmidt K. R., Strutz T. J., Thümmler S., Tiehm A., Braun J. (2014) Nanoscale zero-valent iron flakes for groundwater treatment. Environ. Earth Sci.: DOI 10.1007/s12665-014-3239-0.

Schell H., Schiwy A., Maes H., Schäffer A., Schmidt K. R., Hollert H., Tiehm A. (2011) Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung - Synergien und toxische Effekte. Poster. In: Tagungshandbuch DaNa-Clustertreffen zu BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, DECHEMA, 10./11.05.2011, Frankfurt.

Schell H., Schiwy A., Maes H., Schäffer A., Schmidt K. R., Hollert H., Tiehm A. (2012) NAPASAN: Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung – Synergien und toxische Effekte. Poster. 2. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 13.-14. März, Frankfurt.

Schell H., Schiwy A., Maes H., Schäffer A., Schmidt K. R., Hollert H., Tiehm A. (2013) NAPASAN: Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer CKW-Dechlorierung – Synergien und toxische Effekte. Poster. 3. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, 14.-15. Januar, Frankfurt.

Schiwy A., Maes H. M., Schaffer A., Hollert H. (2012) Ecotoxic evaluation of zero-valent iron nanomaterials in the aquatic environment. Poster. In Abstract Book 6th SETAC World Congress/ SETAC Europe 22nd Annual Meeting.

Schiwy A., Maes H. M., Schaffer A., Hollert H. (2013) Aquatic ecotoxicology of iron nanomaterials. Poster. In Abstract Book SETAC Europe 23nd Annual Meeting.

Schmidt K. R., Schell H., Tröster M., Tiehm A. (2011) Nanopartikel zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. Vortrag. 16. TZW-Kolloquium, 6. Dezember, Karlsruhe. In: Innovation und Praxisforschung für das Wasserfach (ISSN 1434-5765), Band 50: 1-14.



Schmidt K., Schell H., Müller A., Tiehm A. (2013) Synergies between abiotic (zero valent iron) and biological reductive dechlorination of chloroethenes. Oral presentation. In: AquaConSoil 2013, Book of Abstracts, 15-19 April, Barcelona, Spain.

# 11 VERWENDETE LITERATUR

- Auffan M., Achouak W., Rose J., Roncato M. A., Chaneac C., Waite D. T., Masion A., Woicik J. C., Wiesner M. R., Bottero J. Y. (2008) Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward Escherichia coli. Environ. Sci. Technol. 42(17): 6730-6735.
- Barnes R.J., Riba O., Gardner M. N., Singer A. C., Jackman S. A., Thompson I. P. (2010) Inhibition of biological TCE and sulphate reduction in the presence of iron nanoparticles. Chemosphere 80: 554–562.
- Bradley P. M. (2003). History and ecology of chloroethene biodegradation: A review. Bioremediation Journal 7(2): 81-109.
- Chen L., Jin S., Fallgren P. H., Liu F., Colberg P. J. (2013a) Passivation of zero-valent iron by denitrifying bacteria and the impact on trichloroethene reduction in groundwater. Water Sci. Technol. 67: 1254-1259.
- Chen P. J., Su C. H., Tseng C. Y., Tan S. W., Cheng C. H. (2011) Toxicity assessments of nanoscale zerovalent iron and its oxidation products in medaka (Oryzias latipes) fish. Marine Pollution Bulletin 63: 339-346.
- Chen P. J., Wu W. L., Wu K. C. (2013b) The zerovalent iron nanoparticle causes higher developmental toxicity than its oxidation products in early life stages of medaka fish. Water Res. 47(12): 3899-3909.
- Crane R. A., Scott T. B. (2012) Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. J. Hazard. Mater. 211-212: 112-125.
- Ebert M. (2004). Elementares Eisen in permeablen reaktiven Barrieren zur in situ-Grundwassersanierung – Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung, Habilitation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 289 S.
- El-Temsah Y. S., Joner E. J. (2012) Ecotoxicological effects on earthworms of fresh and aged nanosized zero-valent iron (nZVI) in soil. Chemosphere 89(1): 76-82.
- El-Temsah Y. S., Joner E. J. (2013) Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods. Chemosphere 92(1): 131-137.
- Fajardo C., Sacca M. L., Martinez-Gomariz M., Costa G., Nande M., Martin M. (2013) Transcriptional and proteomic stress responses of a soil bacterium Bacillus cereus to nanosized zero-valent iron (nZVI) particles. Chemosphere 93: 1077-1083.
- Fu F., Dionysiou D. D., Liu H. (2014) The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. J. Hazard. Mat. 267: 197-205.
- Fuchs G., Schlegel H. G. (2007) Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- Gartiser S., Stiene G. (1999) Umweltverträgliche Desinfektionsmittel im Krankenhausabwasser Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt. Naturschutz und Reaktorsicherheit-Wasserwirtschaft. Forschungsbericht, 297, 526.
- Grieger K. D., Fjordboge A., Hartmann N. B., Eriksson E., Bjerg P. L., Baun A. (2010) Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? J. Contam. Hydrol. 118: 165-183.
- Grieger K. D. (2011) Understanding and assessing potential environmental risks of nanomaterials: Emerging tools for emerging risks, PhD Thesis. DTU Environment.
- He F., Zhao D., Paul C. (2010) Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. Water Res. 44: 2360-2370.
- Jeen S.-W., Amos R. T., Blowes D. W. (2012) Modeling gas formation and mineral precipitation in a granular iron column. Environ. Sci. Technol. 46: 6742-6749.



- Jernbro S., Rocha P. S., Keiter S., Skutlarek D., Farber H., Jones P. D., Giesy J. P., Hollert H., Engwall M., (2007) Perfluorooctane sulfonate increases the genotoxicity of cyclophosphamide in the micronucleus assay with V79 cells – Further proof of alterations in cell membrane properties caused by PFOS. Environmental Science and Pollution Research, 14(2): 85-87.
- Josko I., Oleszczuk P. (2012) Manufactured nanomaterials: The connection between environmental fate and toxicity. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 43: 2581-2616.
- Keenan C. R., Goth-Goldstein R., Lucas D., Sedlak D. L. (2009) Oxidative stress induced by zerovalent iron nanoparticles and Fe(II) in human bronchial epithelial cells. Environ. Sci. Technol. 43(12): 4555-4560.
- Keller A. A., Garner K., Miller R. J., Lenihan H. S. (2012) Toxicity of nano-zero valent iron to freshwater and marine organisms. PLoS One 7(8): e43983.
- Kirschling T. L., Gregory K. B., Minkley E. G., Lowry G. V., Tilton R. D. (2010) Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations in trichloroethylene contaminated aquifer materials. Environ. Sci. Technol. 44: 3474-3480.
- Kumar N., Omoregie E. O., Rose J., Masion A., Lloyd J. R., Diels L., Bastiaens L. (2014) Inhibition of sulfate reducing bacteria in aquifer sediment by iron nanoparticles. Water Res. 51: 64-72.
- Lee T., Tokunaga T., Suyama A., Furukawa K. (2001) Efficient dechlorination of tetrachloroethylene in soil slurry by combined use of an anaerobic *Desulfitobacterium* sp. strain Y-51 and zero-valent iron. J. Bsci. Bioeng. 92(5): 453-458.
- Lee C., Kim J. Y., Lee W. I., Nelson K. L., Yoon J., Sedlak D. L. (2008) Bactericidal effect of zerovalent iron nanoparticles on Escherichia coli. Environ. Sci. Technol. 42(13): 4927-4933.
- Li H., Zhou Q., Wu Y., Fu J., Wang T., Jiang G. (2009) Effects of waterborne nano-iron on medaka (Oryzias latipes): Antioxidant enzymatic activity, lipid peroxidation and histopathology. Ecotoxicology and environmental safety 72(3): 684-692.
- Li Z., Greden K., Alvarez P. J., Gregory K. B., Lowry,G. V. (2010) Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to E. coli. Environ. Sci. Technol. 44(9): 3462-3467.
- Liang L., Korte N., Gu B., Puls R.W., Reeter C. (2000) Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ iron barriers. Advances in Environmental Research 4(4): 273-286.
- Liu Y., Phenrat T., Lowry G. V. (2007) Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H<sub>2</sub> evolution. Environ. Sci. Technol. 41(22): 7881-7887.
- Lowry G. V., Gregory K. B., Apte S. C., Lead J. R. (2012) Transformations of nanomaterials in the environment. Environ. Sci. Technol. 46: 6893-6899.
- Marsalek B., Jancula D., Marsalkova E., Mashlan M., Safarova K., Tucek J., Zboril R. (2012) Multimodal action and selective toxicity of zerovalent iron nanoparticles against cyanobacteria. Environ. Sci. Technol. 46(4): 2316-2323.
- Nagel R. (2002) DarT: The embryo test with the Zebrafish Danio rerio a general model in ecotoxicology and toxicology. Altex, 19, 38.
- O'Carroll D., Sleep B., Krol M., Boparai H., Kocur C. (2013) Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. Advances in Water Resources 51: 104-122.
- Petersen E. J., Henry T. B., Zhao J., MacCuspie R. I., Kirschling T. L., Dobrovolskaia M. A., Hackley V., Xing B., White J. C. (2014) Identification and avoidance of potential artifacts and misinterpretations in nanomaterial ecotoxicity measurements. Environ. Sci. Technol. 48: 4226-4246.
- Phenrat T., Long T. C., Lowry G. V., Veronesi B. (2009) Partial oxidation ("aging") and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron. Environ. Sci. Technol. 43: 195-200.
- Quinn J., Geiger C., Clausen C., Brooks K., Coon C., O'Hara S., Krug T., Major D., Yoon W.-S., Gavaskar A., Holdsworth T. (2005) Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. Environ. Sci. Technol. 39: 1309-1318.
- Rusthon E. K. (2007) Nanoparticle Toxicity and Oxidative Stress Assessed through Pulmonary Cell Models. (PhD), University of Rochester.



- Scherer M. M., Richter S., Valentine R. L., Alvarez P. J. J. (2000) Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 30(3): 363-411.
- Schmidt K. R., Tiehm A. (2008) Natural attenuation of chloroethenes: identification of sequential reductive/oxidative biodegradation by microcosm studies. Water Sci. Technol. 58(5): 1137-1145.
- Schwab F., Bucheli T.D., Lukhele L.P., Magrez A., Nowack B., Sigg L., Knauer K. (2011) Are Carbon Nanotube Effects on Green Algae Caused by Shading and Agglomeration? Environ. Sci. Technol. 45(14): 6136–6144.
- Ševců A., El-Temsah Y. S., Joner E. J., Černík M. (2011) Oxidative Stress Induced in Microorganisms by Zero-valent Iron Nanoparticles. Microbes and Environments 26(4): 271-281.
- Su C., Puls R. W. Krug T. A., Watling M. T., O'Hara S. K., Quinn J. W., Ruiz N. E. (2012) A two and half-year-performance evaluation of a field test on treatment of source zone tetrachloroethene and its chlorinated daughter products using emulsified zero valent iron nanoparticles. Water Res. 46: 5071-5084.
- Tang S., Wang X.-M., Yang H.-W., Xie Y. F. (2013) Haloacetic acid removal by sequential zero-valent iron reduction and biologically active carbon degradation. Chemosphere 90: 1563-1567.
- Tiehm A., Kraßnitzer S., Koltypin Y., Gedanken A. (2009a) Chloroethene dehalogenation with ultrasonically produced air-stable nano iron. Ultrasonics Sonochemistry 16: 617-621.
- Tiehm A., Schell H., Müller A., Verboschi A., Schmidt K. (2009b) Hydrogenotrophic bioprocesses during chloroethene elimination in zero valent iron (ZVI) permeable reactive barriers (PRB). In: Contaminated Site Management in Europe, Book of Abstracts, 27.-29. Oct. 2009, Gent, Belgium: 139.
- Tiehm A., Schmidt K. R. (2011) Sequential anaerobic/ aerobic biodegradation of chloroethenes aspects of field application. Curr. Opin. Biotechnol. 22(3): 415-421.
- Tiehm A., Schmidt K.R., Schell H., Müller A. (2010) Microbial Hydrogen Consuming Processes in ZVI Permeable Reactive Barriers used for Chloroethene Elimination. Oral Presentation. In: ConSoil 2010, Abstracts of Presentations, 22.-24. Sep. 2010, Salzburg, Austria: ThS A9, 58.
- Tilston E. L., Collins C. D., Mitchell G. R., Princivalle J., Shaw L. J. (2013) Nanoscale zerovalent iron alters soil bacterial community structure and inhibits chloroaromatic biodegradation potential in Aroclor 1242-contaminated soil. Env. Poll. 173: 38-46.
- United Nations (2011) Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). Download von ftp://ftp.cdc.gov/pub/Documents/OEL/06.%20Dotson/References/UNECE\_2011-GHS.pdf.
- Wei Y.-T., Wu S.-C., Yang S.-W., Che C.-H., Lien H.-L., Huang D.-H. (2012) Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for in situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichloroethane. J. Hazard. Mater. 211-212: 373-380.
- Xiu Z.-M., Gregory K. B., Lowry G. V., Alvarez P. J. J. (2010a) Effect of bare and coated nanoscale zerovalent iron on tceA and vcrA gene expression in Dehalococcoides spp.. Environ. Sci. Technol. 44: 7647-7651.
- Xiu Z.M., Jin Z.H., Li T.I., Mahendra S., Lowry G.V. and Alvarez P.J.J., (2010b). Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene. Bioresource Technology, 101, 1141-1146.
- Yang G. C. C., Lee H.-L. (2005) Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. Water Res. 39: 884-894.
- Yang Y., Guo J., Hu Z. (2013) Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion. Water Res. 47: 6790-6800.

## 12 ANGABE VON GEMACHTEN ERFINDUNGEN, VORGENOMMENEN SCHUTZRECHTSANMELDUNGEN UND ERTEILTEN SCHUTZRECHTEN

Es wurden keine Schutzrechtsanmeldungen getätigt.



Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Institut für Geowissenschaften Abteilung Angewandte Geologie Prof. Dr. A. Dahmke Olshausenstraße 40 24098 Kiel Tel.: (0431) 880-2858 Fax: (0431) 880-7606

# Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN)

"NanoNature: Nanotechnologien für den Umweltschutz – Nutzen und Auswirkungen"

innerhalb des Rahmenprogramms

"Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING"

### Teilprojekt 3 (CAU Kiel) Charakterisierung des Transportverhaltens und Aufbau eines numerischen Modells

(Schlussbericht zum 30.04.2014)

Projektförderung:BMBFProjektträger:Projektträger Jülich – Forschungszentrum Jülich GmbHFörderkennzeichen:03X0097DProjektlaufzeit:01.05.2010 bis 31.10.2013

Projektleiter.Dr. R. Köber, Prof. Dr. A. DahmkeBearbeitung:Dipl.-Geol. T. Strutz, Dr. G. Hornbruch

Prof. Dr. A. Dahmke

Dr. R. Köber

Dr. G. Hornbruch

T. Strutz

### Inhalt

| 1. | Kurzdarstellung Teilprojekt 3  | 1    |
|----|--|------|
|    | 1.1. Aufgabenstellung  | 1    |
|    | 1.1.1. Experimentelle Arbeiten   | 2    |
|    | 1.1.2. Numerische Modellierung   | 2    |
|    | 1.2. Voraussetzungen, unter denen das FE-Vorhaben durchgeführt wurde               | 4    |
|    | 1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens  | 4    |
|    | 1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde             | 6    |
|    | 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen  | 7    |
| 2. | Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse                                    | 9    |
|    | 2.1. Analytische Methoden (UAP 1)  | 9    |
|    | 2.2. Modellentwicklung (UAP 10)  | 11   |
|    | 2.3. Eindimensionale Transportversuche (Säule)                                     | 19   |
|    | 2.3.1. Experimentelle Methodik (UAP 1)   | 19   |
|    | 2.3.2. Einfluss der Partikelkonzentration (UAP 3, UAP 11)                          | 26   |
|    | 2.3.3. Einfluss der Injektionsgeschwindigkeit (UAP 4, UAP 11)                      | 35   |
|    | 2.3.4. Einfluss der hydraulischen Leitfähigkeit (UAP 5, UAP 11)                    | 46   |
|    | 2.3.5. Vergleich verschiedener NZVI Partikel (UAP 2, UAP 11, UAP 12)               | 53   |
|    | 2.3.6. Einfluss von Guar-Gum   | 64   |
|    | 2.3.7. Transport in natürlichem Sediment (UAP 7)                                   | 67   |
|    | 2.3.8. Flushing (Nachspüleffekt)   | 68   |
|    | 2.4. Zweidimensionale Transportversuche (Gerinne)                                  | 70   |
|    | 2.4.1. Durchführung der Gerinneversuche  | 70   |
|    | 2.4.2. Modellierung  | 72   |
|    | 2.4.3. Einfluss der NZVI-Injektion auf hydraulische und geochemische Bedingungen   |      |
|    | im homogenen Gerinneversuch (UAP 8, UAP 13)  | 72   |
|    | 2.4.4. Einfluss von Kr-Wert-Heterogenitäten auf die NZVI-Verteilung (UAP 9, UAP 13 | 3)83 |
|    | 2.5. Feldstandort (UAP 14 – 18)  | 102  |
|    | 2.5.1. Injektionsversuche (UAP 17, UAP 18)   | 105  |
|    | 2.5.1.1 Vorversuch   | 105  |
|    | 2.5.1.2 Hauptversuch   | 109  |
|    | 2.5.2. Grundwasserbeprobung  | 115  |
|    | 2.6. Nutzen und Verwertbarkeit   | 117  |
|    | 2.7. Während der Durchführung des FE-Vorhabens dem Auftragnehmer bekar             | nnt  |
|    | gewordene Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen             | 119  |
|    | 2.8. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen und Publikationen                   | 120  |
| 3. | Literatur  | 123  |
| 4. | Anhang   | 128  |
|    | 4.1. Experimentelle Ergebnisse   | 128  |
|    | 4.1.1. Methodik  | 128  |
|    | 4.1.2. Experimentelle Ergebnisse   | 133  |

### Abbildungsverzeichnis

| Abbildung 1:                  | Kalibriergerade der magnetischen Suszeptibilität des MS2C Kernsensors (links) und des MS2K Oberflächensensors (rechts)   |
|-------------------------------|--|
| Abbildung 2:                  | Entwickeltes Analysen- und Berechnungsschema für Flüssigproben11   |
| Abbildung 3:                  | Schematische Darstellung wesentlicher Depositionsprozesse beim<br>Partikeltransport  |
| Abbildung 4:                  | Prozesstypischer schematischer Verlauf der Konzentrationsprofile beim<br><i>Blocking, Ripening</i> und <i>Straining</i> zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten t <sub>1</sub><br>und t <sub>2</sub>   |
| Abbildung 5:                  | Vergleich der Simulationsergebnisse (E-MNM1D) mit Laborergebnissen<br>(Exp#6, Exp#8, Exp#14, Exp#16, Exp#18, Exp#21 und Exp#26) hinsichtlich<br>Partikelverteilung (oben) und Druckentwicklung (unten) bei<br>unterschiedlichen Injektionskonzentrationen (links),<br>Injektionsgeschwindigkeiten (mitte) und initialen Permeabilitäten (rechts).15  |
| Abbildung 6:                  | Vergleich der Simulationsergebnisse (E-MNM1D) mit Laborergebnissen<br>(inkl. 20% Fehlerbalken (grau)) hinsichtlich Partikelverteilung bei<br>unterschiedlichen Injektionskonzentrationen (oben links),<br>Injektionsgeschwindigkeiten (oben rechts) und initialen Permeabilitäten<br>(unten links) unter Verwendung eines aus Einzelsimulationen abgeleiteten<br>mittleren Parametersatzes |
| Abbildung 7:                  | Modellvergleich E-MNM1D und OGS bzgl. der Prozesse Blocking, Straining (links) und Ripening (rechts)   |
| Abbildung 8:                  | Skizze des Versuchsaufbaus. a: Vorratsreservoir für Suspension mit Rührer,<br>b: Injektionspumpe (Peristaltikpumpe bis Exp#25,<br>Exzenterschneckenpumpe ab Exp#26), c: Kernscanner MS2C (Fa.<br>Bartington) auf verschiebbarem Waagen, d: Plexiglassäule, e:<br>Drucksensoren, f: Ablaufbehälter auf Wage   |
| Abbildung 9:<br>Abbildung 10: | Probenahme entlang der Fließstrecke  |
| Abbildung 11:                 | (A) $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationsprofile bei vergleichbaren zurückgehaltenen $Fe^{0}$ -<br>Massen von etwa 115 g, (B) Maximale $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentration ( $Fe^{0}_{ges(max)}$ )<br>über zurückgehaltener Eisenmasse bei unterschiedlichen $Fe^{0}_{in}$ -<br>Konzentrationen von 0,6, 10 und 17 g/L  |
| Abbildung 12:                 | Durchflussverläufe über die zurückgehaltene Eisenmasse der Experimente Exp#38, 46, 27 und 49 mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen Fe <sup>0</sup> <sub>in</sub> 0,6, 10, 17 bzw. 59 g/L   |
| Abbildung 13:                 | $K_{r}$ Wert-Abnahme über die maximalen Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationen (Fe <sup>0</sup> <sub>ges(max)</sub> )<br>am Säulenzulauf bei unterschiedlichen Fe <sup>0</sup> <sub>in</sub> von 0,6, 10 und 17 g/L28   |

C A U Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

| Saita | 11 |
|-------|----|
| Selle | 11 |

| Abbildung 14: | Vergleich der gemessenen und mit OGS simulierten<br>Partikelkonzentrationsverteilungen entlang der Säule zu ausgewählten<br>Zeitpunkten bei den Experimenten Exp#38, Exp#46, Exp#27 und Exp#49<br>mit ähnlicher initialer Injektionsgeschwindigkeit aber zw. 0.6 und 59 g/L<br>varijerender Injektionskonzentration   |
|---------------|---|
| Abbildung 15: | Vergleich der Anteile der infolge Blocking und Straining angelagerten<br>Partikel sowie der Partikel in der mobilen Phase an der<br>Gesamtkonzentration bei den Experimenten Exp#38, Exp#46, Exp#27 und<br>Exp#49 mit ähnlicher initialer Injektionsgeschwindigkeit, aber zw. 0.6 und<br>59 g/L variierender Injektionskonzentration zu unterschiedlichen<br>Versuchszeitpunkten ( $t_1$ = erster, $t_2$ = letzter Zeitpunkt entsprechend |
| Abbildung 16: | Abbildung 14)   |
| Abbildung 17: | Simulierte Permeabilitätsveränderungen (oben) und<br>Porositätsveränderungen (unten) entlang der Säule am Ende der<br>Injektionsphase bei den Experimenten Exp#38, Exp#46, Exp#27 und<br>Exp#49 mit ähnlicher initialer Injektionsgeschwindigkeit aber zw. 0.6 und 59<br>g/L varijerender Injektionskonzentration   |
| Abbildung 18: | Aus der Modellparametrisierung abgeleiteteZusammenhänge zwischen der maximalen Anlagerungskapazität s <sub>max</sub> und der Injektionskonzentration Fe <sup>0</sup> <sub>inj</sub> .   |
| Abbildung 19: | $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationsprofile bei etwa gleicher zurückgehaltener Fe <sup>0</sup> -Masse von 80 g bei unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten ( $v_{f}$ )  |
| Abbildung 20: | Partikeltransportreichweite ( $Fe^{0}_{ges} > 1 g/kg(Sand)$ ) über die<br>zurückgehaltene Fe <sup>0</sup> -Masse (links) und maximale Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentration in<br>den ersten 10 cm Fließstrecke über die zurückgehaltene Fe <sup>0</sup> -Masse (rechts)<br>bei unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten ( $v_{f}$ )   |
| Abbildung 21: | Durchfluss- und Druckverläufe bei Exp#43, 26 und 46 mit unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten $v_f = 0.5, 1.5$ bzw. 4.1 m/h   |
| Abbildung 22: | $K_{F}$ Wert-Abnahmen über zurückgehaltenes Eisen (interpolierte Werte aus $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationsprofilen) bei unterschiedlichen<br>Injektionsgeschwindigkeiten (A) bei unterschiedlichen<br>Iniektionsgeschwindigkeiten ( $v_{fe} = 0.5, 1.5$ und $4.1 \text{ m/h}$ )  |
| Abbildung 23: | $K_{\rm F}$ Wert-Abnahmen über die maximalen Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationen am<br>Säulenzulauf (ersten 10 cm Fließstrecke) bei unterschiedlichen   |
| Abbildung 24: | Vergleich der gemessenen und mit OGS simulierten<br>Partikelkonzentrationsverteilungen entlang der Säule zu ausgewählten<br>Zeitpunkten bei den Experimenten Exp#43, Exp#26 und Exp#46 mit<br>ähnlicher Injektionskonzentration von etwa 10 g/L, aber zw. 0.5 und 4.1 m/h<br>variierender Injektionsgeschwindigkeit   |

CAU

| Christian-Albrechts-Universität zu Kiel          |  |
|--|--|
| Mathematisch-<br>Naturwissenschaftliche Fakultät |  |
|  |  |

٦

Seite III

| Abbildung 25: | Vergleich der gemessenen und mit OGS simulierten Druckdifferenzen   |
|---------------|---|
|               | Experimentan Exp#42 Exp#26 and Exp#46 mit Shallsher   |
|               | Experimented Exp#43, Exp#26 und Exp#46 mit annitcher  |
|               | Injektionskonzentration von etwa 10 g/L, aber zw. 0.5 und 4.1 m/n   |
|               | Variierender Injektionsgeschwindigkeit40  |
| Abbildung 26: | Vergleich der Anteile der infolge Blocking und Straining angelagerten   |
|               | Partikel sowie der Partikel in der mobilen Phase an der   |
|               | Gesamtkonzentration bei den Experimenten Exp#43 (oben links), Exp#26  |
|               | (oben rechts) und Exp#46 (unten links)41  |
| Abbildung 27: | Simulierte Permeabilitätsveränderungen (oben) und   |
|               | Porositätsveränderungen (unten) entlang der Säule am Ende der   |
|               | Injektionsphase bei den Experimenten Exp#43, Exp#26 und Exp#46 mit  |
|               | ähnlicher initialer Injektionskonzentration aber zw. 0.5 und 4.1 m/h  |
|               | variierender Injektionsgeschwindigkeit42  |
| Abbildung 28: | Funktionale Abhängigkeit der maximalen Anlagerungskapazität s <sub>max</sub> und                                  |
|               | der vorherrschenden Fließgeschwindigkeit v <sub>f</sub> abgeleitet aus den  |
|               | Modellergebnissen mit OGS43   |
| Abbildung 29: | Vergleich der gemessenen Partikelkonzentrationsverteilungen mit den   |
|               | simulierten unter Verwendung des gemittelten Parametersatzes  |
|               | entsprechend Tabelle 1244   |
| Abbildung 30: | Vergleich der mit OGS simulierten Druckdifferenzen zwischen Säulenzu-   |
|               | und ablauf über die Versuchslaufzeit bei den Experimenten Exp#43,   |
|               | Exp#26 und Exp#46 mit ähnlicher Injektionskonzentration von etwa 10 g/L,  |
|               | aber zw. 0.5 und 4.1 m/h variierender Injektionsgeschwindigkeit unter   |
|               | Verwendung des gemittelten Parametersatzes (MPS) entsprechend   |
|               | Tabelle 12 im Vergleich zu den Einzelmodellanpassungen45  |
| Abbildung 31: | Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationsverläufe von mit unterschiedlichen d <sub>50</sub> von 0,103, 0,31, |
|               | 0,95 und 1,8 mm (Exp#17, 18, 21 bzw. 16), aber gleichen   |
|               | zurückgehaltenen Fe <sup>0</sup> -Massen von etwa 26 g (A) und 121 g (B, ohne $d_{50}$ =                          |
|               | 0,103 mm)47   |
| Abbildung 32: | Transportreichweiten (A) und maximale Fe <sup>0</sup> ges-Konzentrationen am Zulauf                               |
| -             | (B) über zurückgehaltenes Eisen bei unterschiedlichen d <sub>50</sub> von 0,103, 0,31,                            |
|               | 0,95 und 1,8 mm (Exp#17, 18, 21 bzw. 16)  |
| Abbildung 33: | Zulaufdruck und Durchfluss über die zurückgehaltene Fe <sup>0</sup> Masse48                                       |
| Abbildung 34: | $K_r$ Wert-Entwicklung in Abhängigkeit der maximalen Fe <sup>0</sup> <sub>ges(max)</sub> -                        |
| 0             | Konzentrationen bei verschiedenen Sedimentkorngrößen  |
| Abbildung 35: | Gegenüberstellung von Fe <sup>0</sup> moh. Fenart moh und Fe <sup>0</sup> ges über die Fließstrecke               |
| 5             | der Versuche Exp#16. 17. 18 und 21 mit d <sub>50</sub> von 0.103. 0.31. 0.95 bzw.                                 |
|               | 1.8 mm  |
| Abbilduna 36: | Mit E-MNM1D modellierte und experimentell bestimmte   |
| <b>J</b>      | Konzentrationsprofile der letzten Zeitschritte für die Experimente /18. /21                                       |
|               | und /16. Links (A-C); einzeln für sich angepasste Modelle. Rechts (D-F):  |
|               | Modellergebnisse unter Verwendung eines aus den drei Versuchen  |
|               | gemittelten Parametersatzes (verändert nach Stephan (Stephan, 2012)), 51  |
|               |   |

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

CAU

Seite IV

| Abbildung 37:   | Vergleich der zeitlichen Druckentwicklung der drei modellierten                                    |
|-----------------|--|
|                 | Experimente / 18, /21 und / 16 unter Nutzung der jeweils für die Versuche                          |
| Albhildung a OO | angepassien Parameter (veränden hach Stephan (Stephan, 2012))                                      |
| Abbildung 36.   | (oben links) Gegenuberstellung der Pe $_{ges}$ -Nonzentrationsvertellungen der 1.                  |
|                 | Produktionscharge mit Exp#7, 8, 9, 10 und 11, (oben rechts) Fe <sup>r</sup> ges-                   |
|                 | Konzentrationsprofile der 2. Produktionschargengruppe mit den Chargen                              |
|                 | NAPASAN_14 (Exp#19), 15 (Exp#20) und 19 (Exp#23) mit den   |
|                 | kommerziellen N25S-Partikeln (Exp#8) bei vergleichbarer zurückgehaltener                           |
|                 | Fe <sup>°</sup> -Masse, (unten links) Fe <sup>°</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationsverteilung zum |
|                 | Injektionsende der 2. Produktionschargengruppe von NAPASAN_18                                      |
|                 | (Exp#22), NAPASAN_12 (Exp#24), NAPASAN_09 (Exp#25), (unten rechts)                                 |
|                 | Fe <sup>°</sup> <sub>ges</sub> -Konzentratiornverläufe der Partikelchargen NAPASAN_14 (Exp#19),    |
|                 | 23 (Exp#41), 24 (Exp#44) und N25S (Exp#43) bei vergleichbarer                                      |
|                 | zurückgehaltener Fe <sup>v</sup> -Masse, halb-logarithmische Darstellung                           |
| Abbildung 39:   | Fe <sup>o</sup> ges-Konzentrationsverteilung zu Injektionsende von Exp#13 mit                      |
|                 | NAPASAN_09-Partikeln, mit $v_f$ von 0,5 m/h, Sediment 0,25-1,0 mm und                              |
|                 | Fe <sup>°</sup> <sub>in</sub> von 9 g/L57  |
| Abbildung 40:   | Vergleich der gemessenen und simulierten Partikelverteilungen entlang der                          |
|                 | Säule am Ende der Injektionsphase bei Exp#41 mit Charge NAPASAN_23                                 |
|                 | (links) und Exp#44 mit Charge NAPASAN_24 (rechts) unter Verwendung                                 |
|                 | eines mittleren Parametersatzes (PSM)58  |
| Abbildung 41:   | Vergleich der gemessenen und nach Anpassung der Modellparameter                                    |
|                 | simulierten Partikelverteilungen entlang der Säule am Ende der                                     |
|                 | Injektionsphase (Injektion von 40 g) (links) sowie der Druckentwicklung                            |
|                 | über die Versuchsdauer (rechts) bei Exp#41 mit Charge NAPASAN_23                                   |
|                 | (oben) und Exp#44 mit Charge NAPASAN_24 (unten) inkl. Ausbreitungs-                                |
|                 | und Druckentwicklungsprognose (Injektion von 140 g)59  |
| Abbildung 42:   | Korrigierte PCE-Konzentrationsprofile gegen die mittlere Aufenthaltszeit                           |
|                 | über die Versuchslaufzeit60  |
| Abbildung 43:   | Berechnete Ratenkonstante pseudo erster Ordnung ( $k_{obs}$ , oben) und                            |
|                 | spezifische Ratenkonstante (k <sub>sa</sub> , unten, halb-logarithmische Darstellung)              |
|                 | gegen ausgetauschte Porenvolumen (V/V <sub>0</sub> ) für den Abbau von PCE bei                     |
|                 | den Reaktivitätsversuchen Exp#45_N25S und Exp#45_NAPASAN_2461                                      |
| Abbildung 44:   | Vergleich der Messdaten aus dem Reaktivitätsversuch von VEGAS mit den                              |
|                 | Simulationsergebnissen (OGS)62   |
| Abbildung 45:   | Fe <sup>0</sup> ges-Konzentrationen bei etwa gleicher zurückgehaltener Eisenmasse für              |
|                 | Exp#31 (ohne Guar Gum) und Exp#32 (mit 6 g/L Guar Gum,   |
|                 | Sandkorngröße: 0,6-1,2 mm)65   |
| Abbildung 46:   | Druckverläufe P <sub>abs</sub> am Säulenzulauf (links) und Durchflüsse Q (rechts) über             |
|                 | die Versuchslaufzeit bei Exp#31 (ohne Guar Gum) und Exp#32 (mit 6 g/L                              |
|                 | Guar Gum)65  |
| Abbildung 47:   | Fe <sup>0</sup> ges-Verteilungen bei für Exp#35 (ohne Guar-Gum) und Exp#36 (mit                    |
|                 | 6 g/L Guar-Gum, Sandkorngröße: 0,1-0,5 mm)66   |
| Abbildung 48:   | Zulaufdrücke (links) und Durchflüsse (rechts) über die Versuchslaufzeit bei                        |
|                 | Exp#35 (ohne Guar-Gum) und Exp#36 (mit 6 g/L Guar-Gum)66   |

Seite V

| Abbildung 49: | Exp#4 (links) und Exp#11 (rechts) im Vergleich dargestellt die Fe <sup>0</sup> ges-<br>Konzentrationen zum Injektionsende und nach weiterer Durchspülung der            |
|---------------|---|
| Abbildung 50: | Säule von 30 Minuten bei gleicher Geschwindigkeit wie zur Injektion68<br>Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationsverteilungen des Exp#13 zum Injektionsende sowie |
|               | nach 548 min und 722 min Nachspülen mit Wasser69  |
| Abbildung 51: | Versuchsskizze der Gerinneversuche: (a) Gerinne mit Verstärkung, (b)  |
|               | Rührer, (c) Zulaufreservoir, (d) Exzenterschneckenpumpe, (e)  |
|               | Peristaltikpumpe, (f) Drucksensoren, (g) Injektionslanze (Lage bei GE1  |
|               | weiter links), (h) Ablaufbehälter, (i) Waage, (j) Vorratsbeutel für entgastes   |
|               | und deionisiertes Wasser71  |
| Abbildung 52: | Skizze des Versuchsaufbaus GE1. Kreuze: Messpunkte der magnetischen   |
|               | Suszeptibilität, Punkte: Lage aller Probenahmeports (es wurden nicht alle   |
|               | Ports beprobt)71  |
| Abbildung 53: | Injektion von Nanoeisenpartikeln im homogenen Gerinne73   |
| Abbildung 54: | Fe <sup>0</sup> ges-Konzentrationen des homogenen Gerinneversuches (GE1) am Ende  |
|               | der Partikelinjektion74   |
| Abbildung 55: | Entwicklung der Fe <sup>0</sup> ges-Konzentration an einzelnen Messpunkten im Bereich   |
|               | der Partikelabagerung nach Beendigung der NZVI-Injektion74  |
| Abbildung 56: | Tracerdurchbruchskurven an den Probenahmeports C1, C2, C5 und C8 vor  |
|               | der NZVI-Injektion, Bromidkonzentration prozentual von der  |
|               | Zulaufkonzentration75   |
| Abbildung 57: | Lage der Probenahmeports für die Entnahme der Tracerproben  |
|               | (schwarzgefärbten) Injektionsbereich (links). Bräunliche Verfärbung im  |
|               | Umfeld der Partikelablagerung (rechts)76  |
| Abbildung 58: | Vergleich der Tracerdurchbruchskurven vor und nach der Injektion der  |
|               | Nanopartikel für die Probenahmeports C1, C2, C5 und C876  |
| Abbildung 59: | Tracerdurchbruchskurven nach der Injektion der Nanopartikel für die   |
|               | Probenahmeports B1, B2, B5 und B8 (links) sowie C1, C2, C5 und C8   |
|               | (rechts)  |
| Abbildung 60: | Ergebnisse der Beprobung 5 Tage nach der Injektion. Interpolation mittels   |
|               | Kriging-Verfahren78   |
| Abbildung 61: | Ergebnisse der Beprobung 36 Tage nach der Injektion. Interpolation mittels  |
|               | nach dem Kriging-Verfahren  |
| Abbildung 62: | Schematische Darstellung des homogenen Gerinneversuchs ( $K_f = 2E-3 m/s$ )   |
|               | inkl. Lage der Beobachtungspunkte und des angenommenen Bereichs, in   |
|               | dem es zu einer Permeabilitätsabnahme kam (K <sub>f,red</sub> = 1E-5 m/s)80   |
| Abbildung 63: | Verteilung der Fließgeschwindigkeiten beim Gerinneversuch GE1 infolge   |
|               | der Annahme einer Zone mit reduzierter Permeabilität infolge der  |
|               | Partikelinjektion. Die Farbverläufe kennzeichnen die  |
|               | Abstandsgeschwindigkeiten, die uniformen Pfeile die Fließrichtung81   |
| Abbildung 64: | Vergleich der simulierten und gemessenen Tracerdurchbruchskurven an   |
|               | den Probenahmeports C1, C2, C5 und C8 vor und nach der  |
|               | Partikelinjektion   |
| Abbildung 65: | Skizze des Versuchsaufbaus GE2. Kreuze: Messpunkte der magnetischen Suszeptibilität, Punkte: Lage der Probenahmeports, rot: Schichtgrenzen mit                          |

Seite VI

|               | dazugehörigen Korngrößenangaben in mm, blaue Kreise: Messpunkte der magnetischen Suszeptibilität für Zeitreihen mit höherer zeitlicher Auflösung |
|---------------|--|
|               | (Abblidung 68)   |
| Abbildung 66: | Fe <sup>*</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationsverteilung im versuch GE2 nach 449 min injektion   |
|               | Tag 1 (links) und nach injektionsende nach 968 min injektion Tag 2 (rechts).   |
| ALL'IL 07     | Rote Linien (norizontal): Kennzeichnung der Schichtgrenzen   |
| Abbildung 67: | Zeitpunkten  |
| Abbildung 68: | Fe <sup>0</sup> ges-Konzentration über die Injektionszeit an je einem Messpunkt in   |
|               | Schicht 1 ( $d_{50} = 0.31$ mm), Schicht 2 ( $d_{50} = 0.95$ mm) und Schicht 3 ( $d_{50} = 0.95$ mm)   |
|               | 0,43 mm). Lage der Messpunkte der magnetischen Suszeptibilität sind  |
|               | Abbildung 65 zu entnehmen87  |
| Abbildung 69: | Versuch GE2 nach Versuchsende. Querschnitt des Sedimentes in 52 cm   |
|               | Gerinnehöhe (Schicht 1, 0,1 – 0,5 mm). Erkennbar ist eine  |
|               | Partikelablagerung im Bereich der Injektionslanze  |
| Abbildung 70: | Ergebnisse der Probenahme des Versuches GE2 14 Tage nach   |
|               | Injektionsende. Schwarze Linien (horizontal): Kennzeichnung der  |
|               | Schichtgrenzen, schwarz-gestrichelt: Bereich der sichtbaren  |
|               | Partikelablagerung, schwarze Linie (vertikal): Lage der Injektionslanze.   |
|               | Darstellung der Ergebnisse nach dem Verfahren der Triangulation mit  |
|               | linearer Interpolation   |
| Abbildung 71: | Skizze des Versuches GE3. Rote Kästen: Lage der Linsen mit   |
|               | Korngrößenangabe des Sediments in mm, Kreuze: Lage der Messpunkte  |
|               | der magn. Suszeptibilität, Punkte: Lage der Probenahmeports, blaue Kreise:   |
|               | Messpunkte der magnetischen Suszeptibilität für Zeitreihen mit höherer   |
|               | zeitlicher Auflösung (Abbildung 74)89  |
| Abbildung 72: | Gerinneversuch GE3 während der Partikelinjektion91   |
| Abbildung 73: | Fe <sup>0</sup> ges-Konzentrationsverteilungen während der Eiseninjektion zu   |
|               | verschiedenen Zeitpunkten. Rote Rechtecke: Bereiche der Linsen,  |
|               | schwarze Linie (vertikal): Lage der Injektionslanze92  |
| Abbildung 74: | Fe <sup>0</sup> ges-Konzentration in den unterschiedlichen Schichten über die  |
|               | Versuchslaufzeit. Linse 1, 0,31 mm; umgebendes Sediment, $d_{50} = 0,43$ mm;   |
|               | Linse 2, $d_{50}$ = 0,95 mm; Linse 3, $d_{50}$ = 1,8 mm. Die Lage der Messpunkte ist   |
|               | Abbildung 71 zu entnehmen93  |
| Abbildung 75: | Ergebnisse der 1. Probenahme des Versuches GE3 6 Tage nach   |
|               | Injektionsende. Rote Rechtecke: Bereiche der Linsen, schwarz-gestrichelt:  |
|               | Bereich der sichtbaren Partikelablagerung, schwarze Linie (vertikal): Lage   |
|               | der Injektionslanze. Darstellung der Ergebnisse nach dem Verfahren der   |
|               | Triangulation mit linearer Interpolation94   |
| Abbildung 76: | Simulierte und gemessene Durchbruchskurven während des   |
|               | Tracerversuchs vor der Partikelinjektion an den Probenahmeports E3, E5,  |
|               | E7 und E995  |
| Abbildung 77: | Tracerausbreitung etwa 1.5h nach Versuchsbeginn.   |
| Abbildung 78: | Im 2D-Modell simulierte resultierende Geschwindigkeitsvektoren (uniforme   |
|               | Länge) während der Tracerinjektion über die Injektionslanze (vor   |

CAU

Seite VII

|                   | Partikelinjektion) unter Verwendung der hydraulischen Parameter aus<br>Tabelle 22. Der linke Bereich ist im Wesentlichen durch die Grundströmung<br>der rechte Bereich durch die Iniektion über die Lanze beeinflusst |
|-------------------|---|
| Abbildung 79:     | Im 2D-Modell simulierte resultierende Geschwindigkeitsvektoren zu Beginn<br>der Partikelinjektion und nach 780 Min. im Detail für die obere Linse (oben)  |
|                   | und die mittlere und untere Linse (unten)   |
| Abbildung 80:     | Im 2D-Modell simulierte Partikelkonzentrationsverteilung (oben) und   |
| C C               | dadurch bedingte relative Permeabilitätsveränderung (unten) infolge der   |
|                   | Partikelanlagerung nach 120 (links) und 780 (rechts) Minuten Injektionszeit.  |
| Abbilduna 81:     | Vergleich der Partikelausbreitungen im Labor (links) und im Modell (rechts)   |
| g e n             | etwa 780 Minuten nach Iniektionsbeginn. Ausbreitungsweite der   |
|                   | Isokonzentrationslinie von 10 g/kg wird im abstromigen Bereich relativ gut  |
|                   | getroffen, oberstromig ist jedoch keine Übereinstimmung zwischen Labor  |
|                   | und Modell vorhanden  |
| Abbildung 82:     | Im 3D-Modell simulierte Geschwindigkeitsverteilung und -vektoren (uniform)  |
|                   | in der unteren Gerinnehälfte infolge der Iniektion ohne   |
|                   | Permeabilitätsabnahme (oben) und unter Annahme einer  |
|                   | Permeabilitätsabnahme um 4 Größenordnungen im abstromig gelegenen   |
|                   | Linsenbereich (unten). Das dargestellte Längsprofil liegt mittig in der Säule   |
|                   | (v=0.05  m) 100   |
| Abbildung 83      | Im 3D-Modell simulierte Partikelausbreitung (oben) sowie die relative   |
| ribbildurig 00.   | Permeabilitätsabnahme (unten links) und die absolute Permeabilität (unten   |
|                   | rechts) etwa 780 Minuten nach Injektionsbeginn  |
| Abbildung 84.     | Lagenlan einiger Rammkernsondierungen aus dem Bestand (oben) sowie  |
| , isolidarig e i. | zweier Profilschnitte (mitte: Profil 1 unten: Profil 2) zur Ableitung von   |
|                   | Informations defiziten im Untersuchungsbereich 103  |
| Abbildung 85      | Standortübersicht mit Lage der Punkte zur detaillierten Vorerkundung sowie  |
| ribbildurig 66.   | der Areale für den Vor- und Hauntversuch  |
| Abbildung 86      | Dreidimensionales bydraulisch beterogenes Modell im   |
| ribbildurig 66.   | Untersuchungsbereich auf Grundlage der Detailerkundung seitens <i>Fugro</i>   |
|                   | 104   |
| Abbildung 87      | Radialsymmetrische Abnahme der Eließgeschwindigkeit bei Iniektion inkl  |
| risolidarig or .  | der untersuchten Fließgeschwindigkeiten aus den Säulenversuchen 105   |
| Abbildung 88.     | Lage der Partikeliniektionsstelle (ohne Guar-Gum) sowie die Positionen der  |
| ribbildurig 66.   | Liperentrahmen im Vorversuch  |
| Abbildung 89      | Mittels magnetischer Suszentihilität bestimmte Fe <sup>0</sup> -Verteilung des  |
| Abbildung 00.     | Vorversuches an den Injektionsstellen III-II8 ohne Zusatz von Guar-Gum  |
|                   | (links) und den Injektionsstellen G1-G8 mit Zusatz von Guar-Gum (rechts)  |
|                   | (initial) und den injektionsstellen Gr-Go mit Zusatz von Guar-Gum (rechts),<br>gestrichelte Linien geben die Tiefenlage der Injektionen an  |
|                   | Simulierte Partikelverteilung im Radialmodell in Abhängigkeit der   |
|                   | Injektionerate hei unterschiedlichen Gesamtmassen   |
|                   | Simulierte Partikelverteilung im Radialmodell im Verdeich zu den  |
|                   | Mossdaton der Sedimentliner aus dem Verversuch  |
|                   |   |

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

CAU

Seite VIII

| Abbildung 92:             | Links: Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Verteilung beim Hauptversuch bestimmt mittels magnetischer<br>Suszeptibilität, gestrichelte Linien geben die Tiefenlage der Injektionen an.<br>Rechts: Mittelwerte der Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentration (über LP1-7) sowohl für die<br>einzelnen Injektionstiefen als auch über die gesamte Tiefe inkl. |
|---------------------------|---|
|                           | Konzentrationsspannbreite in Abhängigkeit der Entfernung zum  |
| Abbildung 02:             | Injektionspunkt   |
| Abbildung 35.             | schematische Ausweisung von Einflussradien der Injektionen (ROI) von 0.5<br>bzw. 1 m sowie der daraus resultierenden Überlappungsbereiche   |
| Abbildung 94:             | Variante 1 (nur Depositionsprozesse): Simulierte  |
|                           | Partikelkonzentrationsverteilung im Vergleich zu den gemittelten  |
|                           | Messdaten (inkl. Schwankungsbreite) im Rahmen des Hauptversuchs unter<br>der Annahme einer Beeinflussung der Messdaten einzelner Liner durch<br>unterschiedliche Anzahlen von Injektionsstellen aufgrund sich   |
| Abbildung 05:             | Variante 2 (oben) und 3 (unten): Simulierte Partikelkenzentrationsverteilung  |
| Abbildung 55.             | bei Berücksichtigung einer fließgeschwindigkeitsabhängigen maximalen<br>Anlagerungskapazität sowie Permeabilitätsveränderungen im Vergleich zu<br>den gemittelten Messdaten (inkl. Schwankungsbreite) im Rahmen des   |
|                           | Hauptversuchs unter der Annahme einer Beeinflussung der Messdaten   |
|                           | einzelner Liner durch unterschiedliche Anzahlen von Injektionsstellen   |
|                           | autgrund sich überlagernder Flielspfade   |
| Abbildung 96:             | Wit Variante 2 und 3 simulierte raumliche Veranderung der Permeabilität   |
|                           | und Porositat nach 90 Minuten Injektionszeit im Rahmen des  |
|                           | Hauptversuchs (Annanme: keine Beeinnussung durch weitere umliegende   |
| Abbildung 07:             | Figeriorispurister  |
| Abbildung 97.             | flach M: Mitte T: tiof)   |
| Abbildung 08:             | MS2C Kernsensor (links) und MS2K Oberflächensensor mit MS3-   |
| Abbildulig 50.            | Messgerät (rechts) der Fa. Bartington zur Messung der magnetischen  |
|                           | Suszentibilität   |
| Abbildung 99 <sup>.</sup> | Gemessene und erwartet Gasvolumina aus den Sedimentausschlüsse  |
| , isolidarig ee.          | Versuchsreihe 1 mit Eisenkonzentrationen zwischen 0.6 und   |
|                           | 1.2 g/kg(Sand). Versuchsreihe 2 mit Eisenkonzentrationen zwischen 20  |
|                           | und 0.05 g/kg(Sand) und Versuchsreihe 3 mit Eisenkonzentrationen  |
|                           | zwischen 5 und 1 g/kg(Sand), bei allen Versuchsreihen wurden  |
|                           | Sandmengen von 20 oder 40 g verwendet   |
| Abbildung 100:            | Probenahmeports aus Plexiglas (oben) und Messing (unten) für die  |
| Ũ                         | Flüssigbeprobung entlang der Fließstrecke   |
| Abbildung 101:            | Zulaufstopfen (links) und Sicherung am Säulenende (rechts)  |
| Abbildung 102:            | Befüllvorrichtung von der Seite (links) und von unten (rechts)  |
| Abbildung 103:            | Gemessene Eisenkonzentrationen (partikulär) entlang der Fließstrecke  |
|                           | über eine Pumpe entnommen (blau) und manuell in eine Spritze gezogen  |
|                           | (schwarz)132  |
| Abbildung 104:            | Probenahmeport mit Kanüle132  |

| C                               | A | U |  |
|---------------------------------|---|---|--|
|                                 |   |   |  |
| Christian-Albrechts-Universität |   |   |  |

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

| Abbildung 105: | Exp#26 (oben) und Exp#27 (unten), Mittelwerte der gemessenen $Fe_{mob}^{0}$ -<br>Konzentrationen über die gesamte Probenahmedauer mit max. und min.<br>Abweichungen sowie $Fe_{mob}^{0}$ -Verteilung am Ende der Injektionsphase |
|----------------|--|
| Abbildung 106: | Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationsprofile entlang der Fließstrecke zu verschiedenen<br>zurückgehaltenen Eisenmassen bei unterschiedlichen  |
|                | Partikelinputkonzentrationen Fe <sup>o</sup> <sub>in</sub> von 0,6 (Exp#38), 10,0 (Exp#46), 17,0 (Exp#27) und 59,0 g/L (Exp#49) (A, B, C bzw. D) und ähnlicher   |
| Abbildung 107: | Druckverläufe über das zurückgehaltene Eisen der Experimente Exp#38,<br>46, 27 und 49 mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen Fe <sup>0</sup> <sub>in</sub> 0,6, 10,<br>17 bzw. 59 g/L                                     |
| Abbildung 108: | Abnahme der $K_r$ -Werte über das zurückgehaltener Fe <sup>0</sup> -Masse bei<br>unterschiedlichen Fe <sup>0</sup> <sub>in</sub> von 0,6, 10, 17 und 59 g/L  |
| Abbildung 109: | Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationsprofile entlang der Fließstrecke zu verschiedenen<br>zurückgehaltenen Eisenmassen bei unterschiedlichen  |
|                | Injektionsgeschwindigkeiten $V_f$ von 0,5 (A, Exp#43), 1,5 (B, Exp#26) und 4,1 m/h (C, Exp#46)136  |
| Abbildung 110: | Vergleichende Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationsprofile unterschiedlicher<br>Injektionsgeschwindigkeiten, aber etwa gleicher zurückgehaltener<br>Eisenmasse von 215 g  |
| Abbildung 111: | Veränderung der $\text{Fe}^{0}_{\text{mob}}$ -Konzentrationen entlang der Fließstrecke a) 6,5-62,1 cm und b) 82,4-190,0 cm über V/V <sub>0</sub> für Exp#43137   |
| Abbildung 112: | Veränderung der H <sub>2(aq)</sub> -Konzentrationen entlang der Fließstrecke bei<br>Exp#43137  |
| Abbildung 113: | Veränderung des a) pH-Wertes, b) Redoxpotentials und c) Leitfähigkeit<br>entlang der Fließstrecke bei Exp#43138  |
| Abbildung 114: | Gegenüberstellung der $\text{Fe}^{0}_{\text{ges}}$ -Konzentrationen aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität und der $\text{Fe}^{0}_{\text{mob}}$ - sowie $\text{Fe}^{11/111}_{\text{mob}}$ -                            |
| Abbildung 115: | $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationsverläufe von Exp#17 (A), 18 (B), 21 (C) und 16 (D) mit unterschiedlichen d <sub>50</sub> von 0.103, 0.31, 0.95 bzw. 1.8 mm   |
| Abbildung 116: | Konzentrationsentwicklung am Ablauf über die Injektionszeit von $Fe_{part,mob}$<br>und $Fe_{mob}^{0}$ bei d <sub>50</sub> von 0,103, 0,31, 0,95 und 1,8 mm   |
| Abbildung 117: | Entwicklung des pH-Wertes (links) und der Leitfähigkeit (rechts) am Ablauf<br>über die Injektionszeit für d <sub>50</sub> von 0,103, 0,31, 0,95 und 1,8 mm   |
| Abbildung 118: | $Fe_{mob}^{0}$ -Konzentrationsverteilung entlang der Fließstrecke. A: $d_{50}$ von 0,95 und 1.8 mm und B: $d_{50}$ von 0,103 und 0,31 mm   |
| Abbildung 119: | Entwicklung von pH-Wert (links) und Leitfähigkeit (rechts) entlang der Fließstrecke bei unterschiedlichen $d_{50}$ von 0,103, 0,31, 0,95 und 1,8 mm.   |
| Abbildung 120: | Entwicklung der Drücke am Säulenzulauf von Exp#19 (NAPASAN_14),<br>Exp#20 (NAPASAN_15), Exp#23 (NAPASAN_19)  |
| Abbildung 121: | Entwicklung der Drücke am Säulenzulauf von Exp#22 (NAPASAN_18),<br>Exp#24 (NAPASAN_12), Exp#25 (NAPASAN_09)142   |

|  | Christian-Albrechts-Universität zu Kiel          |
|--|--|
|  | Mathematisch-<br>Naturwissenschaftliche Fakultät |

CAU

| Seite | Х |
|-------|---|
|-------|---|

| Abbildung 122:   | Fe <sup>0</sup> ges-Konzentrationsverläufe bei Exp#41 zu verschiedenen   |
|------------------|--|
|                  | zurückgehaltenen Eisenmassen143  |
| Abbildung 123:   | Durchfluss (Q) und Druckverlauf (absoluter Druck) am Säulenzulauf (P <sub>abs</sub> )  |
|                  | über die Versuchslaufzeit bei Exp#41 ( $v = 0.5$ m/h und Fe <sup>0</sup> <sub>in</sub> = 14 g/L)143  |
| Abbildung 124:   | Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationsverläufe bei Exp#42 zu verschiedenen   |
| ·                | zurückgehaltenen Eisenmassen144  |
| Abbildung 125:   | Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub> -Konzentrationsverläufe bei Exp#44 zu verschiedenen   |
| 0                | zurückgehaltenen Fe <sup>0</sup> -Massen144  |
| Abbildung 126:   | Durchfluss (Q) und Druckverlauf (absoluter Druck) am Säulenzulauf (P <sub>abs</sub> )  |
| 5                | über die Versuchslaufzeit bei Exp#42145  |
| Abbildung 127:   | Durchfluss (Q) und Druckverlauf (absoluter Druck) am Säulenzulauf (Pate)   |
|                  | über die Versuchslaufzeit bei Exp#44   |
| Abbildung 128:   | Druckverlauf (links) und Durchflussentwicklung (rechts) bei Exp#13   |
| , isolidang 1201 | (NAPASAN 09). Mit $v_{f}=0.5$ m/h. Sediment 0.25 – 1.0 mm und Fe <sup>0</sup> <sub>in</sub> = 9 g/l.   |
|                  | (1.4, 1.7, 1.6, 1.4, 1.6, 1.6, 1.6, 1.6, 1.6, 1.6, 1.6, 1.6  |
| Abbildung 129    | Fe <sup>II/III</sup> Konzentrationen gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die   |
| / loondarig 120. | Versuchslaufzeit für die Experimente (links) Exp#45, N25S und (rechts)   |
|                  | Exp#45 NAPASAN 24  |
| Abbildung 130    | $H_{\alpha(x)}$ -Konzentrationen gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die   |
| roblidding 100.  | $V_{2(aq)}$ (kenzentrationen gegen die finitiere / dreinindiezeit deer die Versuchslaufzeit für die Experimente (links) Exp#45, N25S und (rechts)  |
|                  | Figure 45 NAPASAN 24 $146$   |
| Abbildung 131    | Redoxpotential gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit  |
| Abbildung 101.   | für die Experimente (a) S30T (b) Exp#45_N25S und (c)   |
|                  | $E_{VD} = \frac{1}{2} 1$ |
| Abbildung 132    | $P_{\mu}$ Physical Additional and the second   |
| Abbildung 152.   | die Experimente (a) \$30T (b) Exp#45 N25S und (c)  |
|                  | $\frac{1}{147}$  |
| Abbildung 133    | $L_{p\pi+3}$ NATAOAN_24  |
| Abbildung 155.   | dia Experimento (a) Exp#45 N255 und (b) Exp#45 NADASAN 24 148  |
| Abbildung 124:   | Chlorid Konzontrationon gogon dia mittlero Aufonthaltszait über dia  |
| Abbildung 134.   | Voreuchelaufzeit für die Experimente (a) Exp#45 N25S und (b)   |
|                  |  |
| Abbildung 125    | Exp#45_INAPASAN_24   |
| Abbildung 155.   | Varausbalaufzait für die Experimente Exp#45 N258 (linke) und Exp#45  |
|                  | VEISUCHSIAUZEILIULUE EXPERIMENTE EXP#45_IN255 (IIIIKS) UNU EXP#45_<br>NADASAN 24 (roobto) $440$  |
| Abbildurge 100   | TIC Konzontrotionon gogon die mittlere Aufortheltereit über die  |
| Abbildung 136:   | Versuebeleufzeit für die Experimente (lieke) Exettite NOSE und (restate)   |
|                  | versuchslaufzeit für die Experimente (IINKS) Exp#45_N255 und (rechts)  |
|                  | Exp#45_NAPASAN_24148   |

### Tabellenverzeichnis

| Tabelle 1:  | Unter-Arbeitspakete (UAP) der experimentellen Arbeiten des Teilprojekt (TP) 3 laut Projektantrag und in der Projektlaufzeit durchgeführte UAP. SV   |
|-------------|---|
| Tabelle 2:  | <ul> <li>Saulenversuch, GV = Gerinneversuch.</li> <li>Im Projektantrag formulierte und durchgeführte Unter-Arbeitspakete (UAP)</li> <li>der Modellierung im Teilprojekt 3.</li> </ul>   |
| Tabelle 3:  | Arbeitspakete des NAPASAN-Projekts mit den jeweils beteiligten  |
| Tabelle 4:  | Systemparameter für die OGS-Modelle zur Simulation der Säulenversuche   |
| Tabelle 5:  | Übersicht der durchgeführten Säulenversuche. Mit L =<br>Sedimentfließstrecke, ID = Innendurchmesser Säule, n = Porosität, GG =<br>Guar Gum, $v_f$ (in) = inititale Filtergeschwindigkeit, N25S = Nanofer 25S.<br>Sediment 0,2–0,8 mm Schlingmeier Quarzsand S30T; 0,06–0,3, 0,1–0,5,<br>0,6–1,2 und 1,0–2,5 mm Dorsilit® Geba, Nr.9, Nr.7 bzw. Nr. 5,<br>Fa. Quarzsande GmbH, *Zielkonzentration. Exp#1, 2 und 28 waren<br>Testversuche, bei Exp#30 und 37 wurden Lufteinschlüsse im<br>Standortsediment eingebaut und Exp#45 waren die Reaktivitätsversuche,<br>diese Versuche sind daher nicht mit aufgeführt |
| Tabelle 6:  | Übersicht der Randbedingungen der Reaktivitätsversuche (Exp#45)24   |
| Tabelle 7:  | Übersicht über die Zeitpunkte der Probenahmen der Reaktivitätsversuche Exp#45 und der jeweils durchgesetzten Porenvolumen (V/V <sub>0</sub> )24   |
| Tabelle 8:  | Initiale und finale <i>K</i> <sub>r</sub> -Werte der Säulenversuche mit unterschiedlichen Fe <sup>0</sup> <sub>in</sub> -Konzentrationen  |
| Tabelle 9:  | Für die Simulationen mit OGS verwendete Prozessparameter bei den<br>Experimenten Exp#38, Exp#46, Exp#27 und Exp#49 mit ähnlicher initialer<br>Injektionsgeschwindigkeit aber zw. 0.6 und 59 g/L variierender<br>Injektionskonzentration   |
| Tabelle 10: | Initiale und finale Kr-Werte der Säulenversuche mit unterschiedlichen<br>Filtergeschwindigkeiten volume 37  |
| Tabelle 11: | Für die Simulationen verwendete Prozessparameter bei den Experimenten Exp#43, Exp#26 und Exp#46 mit ähnlicher Injektionskonzentration von etwa 10 g/L, aber zw. 0.5 und 4.1 m/h variierender  |
| Tabelle 12: | Aus den Versuchen mit unterschiedlicher Injektionskonzentration (Exp#38,<br>Exp#46, Exp#27, Exp#49) und Injektionsgeschwindigkeit (Exp#43, Exp#26,<br>Exp#46) abgeleiteter integraler Parametersatz MPS   |
| Tabelle 13: | Initiale und finale $K_r$ Werte der Säulenversuche mit unterschiedlichen d <sub>50</sub> ,<br>*erster bestimmbarer Wert   |
| Tabelle 14: | Übersicht der Firmen, bei denen nach NZVI-Partikeln angefragt wurde53   |
| Tabelle 15: | Übersicht der in TP3 verwendeten NAPASAN-Partikelchargen. MEG:<br>Monoethylenglykol, MEEE: 2-[2-(Methoxyethoxy)-ethoxy]essigsäure, PEG:<br>Polyethylenglykol. Blau hinterlegt sind die besten Chargen der einzelnen   |

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

CAU

| Produktionsgruppen. Grün hinterlegt ist die Charge (MMA01), die für den |
|---|
| Feldversuch verwendet wurde54   |
| Zusammenstellung der verwendeten Parametersätze (*) PSM abgeleitet aus  |
| mit E-MNM1D simulierten SV mit Nanofer 25S Partikeln)58                 |
| Im Modell verwendete kinetische Parameter für den CKW-Abbau62           |
| Übersicht der vergleichenden Versuche mit und ohne Guar-Gum64           |
| Übersicht zum Gerinneversuch GE1. *aus Sedimentmenge bestimmt72         |
| Übersicht zum Gerinneversuch GE2  |
| Übersicht zum Gerinneversuch GE3, Gesamtporosität aus Sedimentmasse     |
| bestimmt  |
| Im Modell verwendete hydraulische Durchlässigkeiten und Porositäten zur |
| Simulation der gemessenen Durchbruchskurven während des                 |
| Tracerversuchs (vor der Partikelinjektion)95                            |
| Parametrisierung für Radialmodell im Rahmen des Hauptversuchs111        |
| Zuordnung der beeinflussten Linerprobenahmepositionen zu den            |
| Injektionspunkten bei Annahme eines Einflussradius (ROI) von 0.5 m,     |
| sowie der mittleren, minimalen und maximalen gemessenen                 |
| Partikelkonzentration in den entsprechenden Sedimentlinern112           |
| Grundwasserbeprobung am Feldstandort in Braunschweig. *Geräteausfall,   |
| **Proben wurden nicht im Kieler Labor analysiert116                     |
| Übersicht der Abstände der Probenahmeports und der Probenahmeraten      |
| bei Exp#26 und Exp#27132  |
|   |

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite XIII

### Abkürzungen

| Parameter                              | Einheit   | Beschreibung                                  |
|--|---|---|
| Fe <sup>0</sup> <sub>ges</sub>         | [M⋅M⁻¹] z.B. [g⋅kg⁻¹]   | Gesamtkonzentration der reaktiven Partikel    |
| Ū                                      |   | als Summe der Konz. in der mobilen und        |
|  |   | immobilen Phase                               |
| Fe <sup>0</sup> ini                    | [M·L <sup>-3</sup> ] z.B. [g/L]   | Konzentration des elementaren Eisens in       |
|  |   | der Injektionssuspension                      |
| Fe <sub>gel</sub>                      | [M⋅L <sup>-3</sup> ] z.B. [g/L]   | gelöste Eisenkonzentration                    |
| Fe <sub>part,mob</sub>                 | [M·L⁻³] z.B. [g/L]  | Konzentration des reaktiven und               |
|  |   | nichtreaktiven partikulären mobilen Eisens    |
| ${\sf Fe}^{\sf 0}{}_{\sf mob}$         | [M·L⁻³] z.B. [g·l⁻¹]  | Konzentration der reaktiven Partikel in der   |
|  |   | mobilen Phase                                 |
| Fe <sup>0</sup> <sub>mat</sub> (=s)    | [M⋅M⁻¹] z.B. [g⋅kg⁻¹]   | Konzentration der angelagerten reaktiven      |
|  |   | Partikel in der immobilen Phase               |
| S <sub>1</sub>                         | [M⋅M⁻¹] z.B. [g⋅kg⁻¹]   | Konzentration der angelagerten reaktiven      |
|  |   | Partikel in der immobilen Phase infolge von   |
|  |   | Blocking o. Ripening (Prozess 1)              |
| <b>S</b> <sub>2</sub>                  | [M⋅M⁻¹] z.B. [g⋅kg⁻¹]   | Konzentration der angelagerten reaktiven      |
|  |   | Partikel in der immobilen Phase infolge von   |
|  |   | Straining (Prozess 2)                         |
| n                                      | [M <sup>-3</sup> · M <sup>-3</sup> ]  | Gesamtporosität des Systems                   |
| n <sub>e</sub>                         | [M <sup>-3</sup> ⋅M <sup>-3</sup> ]   | Anteil der mobilen Phase (effektive           |
|  |   | Porosität)                                    |
| Q                                      | [L <sup>-3</sup> ·T <sup>-1</sup> ] z.B. [m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> ] | Durchfluss, Injektionsrate                    |
| $\alpha_L,  \alpha_{th},  \alpha_{tv}$ | [L] z.B. [m]  | Dispersivität (longitudinal, transversal      |
|  |   | horizontal, transversal vertikal)             |
| D                                      | [L <sup>2</sup> ·T <sup>-1</sup> ] z.B. [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]  | Dispersionskoeffizient                        |
| D <sub>m</sub>                         | [L <sup>2</sup> ·T <sup>-1</sup> ] z.B. [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]  | Molekul. Diffusionskoeffizient                |
| K <sub>f</sub>                         | [m/s]   | K <sub>f</sub> -Wert, Durchlässigkeitsbeiwert |
| К                                      | [L²] z.B. [m²]  | Permeabilität                                 |
| K <sub>0</sub>                         | [L²] z.B. [m²]  | Initiale Permeabilität                        |
| A                                      | [L <sup>2</sup> ] z.B. [cm <sup>2</sup> ]                                   | Querschnittsfläche                            |
| i                                      | [-]   | Gradient                                      |
| V <sub>f</sub>                         | [L·T <sup>-1</sup> ] z.B. [m·s <sup>-1</sup> ]                              | Filtergeschwindigkeit                         |
| Х                                      | [SI]  | Magnetische Suszeptibilität                   |
| σ                                      | [T³⋅l²⋅M <sup>-1</sup> ⋅L <sup>-3</sup> ] z.B. [µS/cm]                      | Leitfähigkeit                                 |
| ρ <sub>mat</sub>                       | [M·L <sup>-3</sup> ] z.B. [kg·m <sup>-3</sup> ]                             | Korndichte der Sedimentmatrix                 |
| ρ <sub>b</sub>                         | [M⋅L⁻³] z.B. [kg⋅m⁻³]   | Lagerungsdichte des Sediments                 |
| dp                                     | [L] z.B. [m]  | Mittlerer Partikeldurchmesser                 |
| ρ <sub>s</sub>                         | [M·L⁻³] z.B. [kg·m⁻³]   | Dichte der Partikelanlagerungen               |
| d <sub>50</sub>                        | [L] z.B. [m]  | Mittlerer Sedimentkorndurchmesser             |
| ρ <sub>ρ</sub>                         | [M·L <sup>-3</sup> ] z.B. [kg·m <sup>-3</sup> ]                             | Dichte der Partikel                           |
| a <sub>p</sub>                         | [L <sup>2</sup> ·L <sup>-3</sup> ] z.B. [m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> ]  | Spezifische Partikeloberfläche                |

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite XIV

| ρ <sub>f,0</sub>  | [M·L <sup>-3</sup> ] z.B. [kg·m <sup>-3</sup> ]                  | Dichte des partikelfreien Fluids             |
|-------------------|--|--|
| µ <sub>m,∞</sub>  | [M⋅L <sup>-1</sup> ⋅T <sup>-1</sup> ] z.B. [Pa⋅s <sup>-1</sup> ] | Viskosität des partikelfreien Fluids         |
| μ <sub>m</sub>    | [M⋅L <sup>-1</sup> ⋅T <sup>-1</sup> ] z.B. [Pa⋅s <sup>-1</sup> ] | Viskosität der Partikelsuspension            |
| р                 | [M·L <sup>-1</sup> ·T <sup>-2</sup> ] z.B. [Pa]                  | Systemdruck                                  |
| p <sub>rel</sub>  | [M⋅L <sup>-1</sup> ⋅T <sup>-2</sup> ] z.B. [bar]                 | Relativer Druck                              |
| P <sub>abs</sub>  | [M⋅L <sup>-1</sup> ⋅T <sup>-2</sup> ] z.B. [bar]                 | Absoluter Druck                              |
| θ                 | [-]  | Anteil der Partikeloberfläche, der zur       |
|                   |  | Oberflächenvergrößerung der                  |
|                   |  | Sedimentmatrix beiträgt                      |
| k <sub>ai,j</sub> | [T <sup>-1</sup> ] z.B. [1/s]                                    | Anlagerungsratenkonstant (Attachment) für i- |
|                   |  | ten Prozess und j-tes Fluid (z.B. Wasser     |
|                   |  | oder viskose Medien)                         |
| $k_{di,j}$        | [T <sup>-1</sup> ] z.B. [1/s]                                    | Ablöseratenkonstante (Detachment)            |
| β <sub>i</sub>    | [-]  | Anlagerungsexponent für i-ten Prozess        |
| A <sub>1</sub>    | [-]  | Anlagerungsmultiplikator; beim Blocking      |
|                   |  | Kehrwert der maximalen Anlagerungskonz.      |
| $H_{2(aq)}$       | [M⋅L <sup>-3</sup> ] z.B. [µmol/L]                               | Wasserstoff in Lösung                        |
| Eh                | [M·L²·T <sup>-3</sup> ·I <sup>-1</sup> ] z.B. [mV]               | Redoxpotential                               |
| PCE               | [M·L <sup>-3</sup> ] z.B. [µg/L]                                 | Tetrachlorethen, Perchlorethen               |
| TCE               | [M·L <sup>-3</sup> ] z.B. [µg/L]                                 | Trichlorethen                                |
| cDCE              | [M·L <sup>-3</sup> ] z.B. [µg/L]                                 | Cis-Dichlorethen                             |
| tDCE              | [M·L <sup>-3</sup> ] z.B. [µg/L]                                 | Trans-Dichlorethen                           |
| VC                | [M·L <sup>-3</sup> ] z.B. [µg/L]                                 | Vinylchlorid, Monochlorethen                 |
| pН                | [-]  | pH-Wert                                      |

# 1. Kurzdarstellung Teilprojekt 3

# 1.1. Aufgabenstellung

Im Forschungs- und Verbundprojekt NAPASAN "Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen" innerhalb des Rahmenprogramms "Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING" sollten Nanoeisenpartikel (NZVI, nanoscale zerovalent iron) unter Berücksichtigung ökonomischer und anwendungsorientierter Gesichtspunkte entwickelt und hinsichtlich der Eigenschaften Reaktivität, Toxizität und Transporteigenschaften im Labor- sowie Feldmaßstab untersucht werden. Das Verbund-Projekt NA-PASAN war in verschiedene Arbeitspakete (AP 1 – 5) und Teilprojekte (TP 1 – 9) mit unterschiedlichen Forschungsschwerpunkten, wie Herstellung und Charakterisierung, Ausbreitung von Nanopartikeln im Untergrund, In-Situ-Messtechnik, Modellerstellung und Feldanwendung untergliedert (s. auch Kapitel 1.5). Parallel zur Entwicklung der Partikelsuspensionen musste eine Gefahrenabschätzung der Anwendung dieser Nanopartikel stattfinden sowie ein Nachweis der sicheren Anwendung im Hinblick auf den Sanierungserfolg geführt werden. Zur erfolgversprechenden Planung und Auslegung eines Feldversuchs waren eine detaillierte Erkundung sowie eine numerische Modellierung der Strömungs- und Transportvorgänge am Standort erforderlich. Das hierfür notwendige und zu entwickelnde numerische Modell sollte auf genauen Kenntnissen der im Rahmen des Vorhabens experimentell abzuleitenden konstitutiven Beziehungen basieren. Zum Nachweis der Partikelausbreitung im Feld sowie zum Nachweis des Sanierungserfolgs war eine im Rahmen des Forschungsvorhabens zu entwickelnde Mess- und Monitoringtechnik dringend erforderlich. Im Rahmen der Forschungsarbeiten bestand weiterhin das Ziel, die Hersteller von Partikeln (KMU) bei deren Modifizierung für eine neue, wirtschaftlich und gesellschaftlich hoch relevante Anwendung (Grundwassersanierung) zu unterstützen und parallel dazu den Sanierungsfirmen und Ingenieurbüros als Anwender (KMU) die notwendigen Werkzeuge für die Implementierung einer Grundwassersanierung zu liefern und somit einen direkten Zugang von Lieferanten und Anwendern zu schaffen.

Die Forschungsschwerpunkte des im vorliegenden Berichts dargestellten Teilprojekts 3 (Christian-Albrechts-Universität Kiel) lagen auf der experimentellen Charakterisierung des Transportverhaltens der neu entwickelten Nanoeisenpartikel im Vergleich zu kommerziell verfügbaren Produkten sowie der Parametrisierung der wesentlichen steuernden Einflussgrößen. Aufbauend auf den experimentellen Grundlagen sollte ein numerisches Modell entwickelt werden, um das Transport- und Reaktionsverhalten des Nanoeisens unter verschiedenen Randbedingungen prognostizieren zu können. Die experimentellen Untersuchungen und die Modellentwicklung zielten darauf ab, das Anwendungspotential der neu zu entwickelnden Nanopartikel (NAPASAN-Partikel) zu beurteilen und anhand von Prognosen für unterschiedliche Standortgegebenheiten die Anwendbarkeit dieses Sanierungsverfahrens einschätzen und standortspezifisch optimieren zu können.



## 1.1.1. Experimentelle Arbeiten

Zur Untersuchung der einzelnen Fragestellungen wurden sowohl Säulen- (1D) als auch Gerinneversuche (2D) durchgeführt. In den Versuchen wurden neben dem Einfluss variabler Größen wie der Suspensionskonzentration und der Injektionsgeschwindigkeit auch nicht steuerbare Randbedingungen wie der Einfluss hydrogeologischer Parameter (hydraulische Leitfähigkeit, Heterogenitäten) auf das Transportverhalten untersucht. Ziel dieser Transportuntersuchungen war es, geeignete Injektionsbedingungen abzuleiten, um möglichst weitreichende Transportreichweiten und eine möglichst gleichmäßige räumliche Partikelerteilung im Untergrund zu erreichen. Des Weiteren sollten hydraulische und hydrochemische Änderungen, die mit einer NZVI-Injektion einhergehen, untersucht und mögliche Monitoringparameter zur Erfassung der Partikelausbreitung ermittelt werden.

Nanoeisenpartikel besitzen aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche eine hohe Reaktivität, was für den Schadstoffabbau z.B. von Tetrachlorethen (PCE) entsprechend GI. 1 von Vorteil ist. Allerdings wird elementares Eisen unter anderem durch die anaerobe Korrosion als natürlicher Alterungsprozess verbraucht (GI. 2), wodurch die Gesamtreaktivität langfristig verringert wird.

$$C_2Cl_4 + 4Fe^0 + 4H_2O \iff C_2H_4 + 4Fe^{2+} + 4Cl^- + OH^-$$
 GI. 1

$$Fe^{0} + 2H_{2}O \leftrightarrow Fe^{2+} + H_{2}(g) + 2OH^{-}$$
 Gl. 2

Ziel der Reaktivitätsuntersuchungen war es, die Reaktivität der in der Feldanwendung verwendeten NAPASAN-Partikel mit kommerziellen Partikel vergleichend zu quantifizieren, um das Potential für eine Sanierung abschätzen zu können. Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten dienten des Weiteren zur Validierung und Kalibrierung des entwickelten numerischen Modells.

### 1.1.2. Numerische Modellierung

Am Beginn des Projektes standen keine numerischen Werkzeuge zur Verfügung, um insbesondere im dreidimensionalen Raum den Transport sowie die Reaktionen von Nanoeisenpartikeln zu simulieren. Aus diesem Grund sollte ein Modell entwickelt werden, das basierend auf den Erkenntnissen eindimensionaler Laborversuche, die wesentlichen Depositionsprozesse in Abhängigkeit verschiedenster Randbedingungen berücksichtigen sowie hinreichend genau abbilden kann und auf zwei- und dreidimensionale Anwendungsbereiche übertragbar ist, um für eine Konzipierung einer Feldanwendung verwendet werden zu können. Im Rahmen der Bearbeitung sollten durch die Modellierung folgende Fragestellungen beantwortet werden:

(1) Lässt sich mit Hilfe eines numerischen Modells das Transportverhalten sowohl kommerzieller als auch der neu entwickelten Partikel sowie das Systemverhalten (hydraulische Beeinflussung infolge der Partikelanlagerung) hinreichend gut beschreiben?

(2) Können konstitutive Beziehungen zwischen prozessbeschreibenden Parametern abgeleitet und in einem neuen Modellansatz berücksichtigt werden, um die Simulationsgüte und somit das Anwendungsspektrum des entwickelten Modells zu erhöhen?


Seite 3

(3) Inwieweit ist der entwickelte Modellansatz auf mehrdimensionale Fragestellungen übertragbar und konkret zur Simulation des im Projekt durchgeführten Feldversuchs geeignet?

# 1.2. Voraussetzungen, unter denen das FE-Vorhaben durchgeführt wurde

Der Lehrstuhl für Angewandte Geologie am IfG der Universität Kiel befasste sich im Vorfeld dieses Forschungsvorhabens bereits im Rahmen vorausgegangener BMBF-, EU-, und DFG-Scherpunkte (z.B. KORA, SAFIRA, RUBIN, Pore-to-Core) seit vielen Jahren mit der Entwicklung und Untersuchung unterschiedlicher Methoden der Grundwassersanierung. Die Arbeitsgruppe wurde seit 1996 u.a. im Rahmen von fünf BMBF-Projekten zur Entwicklung der Fe<sup>0</sup>-Technologie gefördert und war maßgeblich an deren Markteinführung beteiligt. Hierdurch wurden grundlegende Kompetenzen entwickelt, auf denen das NAPASAN-Projekt aufbauen konnte. Dennoch war es zunächst erforderlich, neue, auf das Transportverhalten der Fe<sup>0</sup>-Nanopartikel angepasste experimentelle Untersuchungsmethoden zu entwickeln und zu etablieren.

Für die Entwicklung eines Modellansatzes zur Prognose des mehrdimensionalen Transports der Fe<sup>0</sup>-Partikel konnte anfänglich auf ein an der Universität Turin entwickeltes Modell zurückgegriffen werden, das u.a. jedoch auf die Simulation von eindimensionalem Transport beschränkt war, und auch keine Berücksichtigung von Schadstoffabbauprozessen erlaubte.

## 1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung und Bearbeitung der einzelnen Arbeitsschritte des Forschungsprojekts erfolgte in enger Abstimmung mit den Projektpartnern und wurde im Rahmen regelmäßiger Treffen aller Projektpartner sowie zusätzlicher themenbezogener Treffen oder Telefonkonferenzen mit einzelnen Beteiligten abgestimmt, sodass auch kurzfristig auf neue Untersuchungsergebnisse reagiert werden konnte. Der allgemeine Ablauf des CAU-Teilprojekts war in Unterarbeitspakete (UAP) gegliedert und verlief weitgehend planmäßig (Tabelle 1 und Tabelle 2). Abweichungen von der im Forschungsantrag vorgesehenen Planung ergaben sich beim Vergleich unterschiedlicher kommerziell erhältlicher Fe<sup>0</sup>-Partikel. Entgegen vorausgegangener Informationen waren im Bearbeitungszeitraum abgesehen von den untersuchten Nanofer-Partikeln von keinem anderen Produzenten Partikel erhältlich. Durch die große Zahl der vom Projektpartner UVR-FIA hergestellten und von der CAU untersuchten Partikelchargen ist es insgesamt jedoch zu einem größeren Untersuchungsumfang, als ursprünglich geplant gekommen.

Mit UAP 6 sollten durch die Partikelanlagerung verursachte Veränderungen der hydraulischen Leitfähigkeit untersucht werden, falls die hierdurch ausgelösten Veränderungen nicht über eine Druckaufzeichnung erfassbar gewesen wären. Da sich die *K*<sub>r</sub>-Wertveränderungen aber in den vorausgegangenen Versuchen als sehr groß und problemlos über Drucksensoren messbar zeigten, wurde auf diese Versuchsoption zur Kompensation der insgesamt erweiterten Versuchsanzahl verzichtet.

Da sich die NAPASAN-Partikel während der Projektlaufzeit im Entwicklungs- und Herstellungsprozess befanden und anfänglich erwartungsgemäß nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung standen, wurden die systematischen Transportuntersuchungen (UAP 3 – 5) sowie die Gerinneversuche (UAP 8, 9) mit kommerziellen Partikeln (Fa. Nanoiron, Nanofer 25S, N25S) durchgeführt.

Zu Projektbeginn stand für den Feldversuch noch kein Untersuchungsstandort fest, und es lagen hierfür auch noch keine Optionen vor. Die CAU beteiligte sich deshalb in Zusammen-



Seite 5

arbeit mit der Landesbehörde in Schleswig-Holstein an der Suche nach einem geeigneten Standort. Aus der Recherche resultierte ein Standort eines ehemaligen Chemikalienhandels in Neumünster (Stoverweg), der sich nach Durchsicht verschiedener Berichte (u.a. weiterführende Detailuntersuchung) als für den vorgesehenen Feldversuch geeignet zeigte. Aufgrund der Nähe des für die Standortcharakterisierung verantwortlichen Projektpartners Fugro fiel die Wahl jedoch auf einen Standort in Braunschweig.

Tabelle 1: Unter-Arbeitspakete (UAP) der experimentellen Arbeiten des Teilprojekt (TP) 3 laut Projektantrag und in der Projektlaufzeit durchgeführte UAP. SV = Säulenversuch, GV = Gerinneversuch.

| UAP lau | it Projektantrag   | Durchführung   |
|---------|--|--|
| UAP 1   | Aufbau und Optimierung der Ver-<br>suchsanlagen und analytischer<br>Verfahren      | Aufbau und Optimierung der Versuchsanla-<br>gen und analytischer Verfahren   |
| UAP 2   | Vergleichende SV mit verschiede-<br>nen Nanoeisenpartikeln                         | 18 vergleichende SV mit verschiedenen Na-<br>noeisenpartikeln)   |
|         |  | 3 SV 201 Untersuchung der Reaktivität  |
| UAP 3   | 3 SV mit variierenden Partikelkon-<br>zentrationen                                 | 7 SV mit variierenden Partikelkonzentratio-<br>nen   |
| UAP 4   | 3 SV mit variierenden Strömungs-<br>geschwindigkeiten                              | 8 SV mit variierenden Strömungsgeschwin-<br>digkeiten  |
| UAP 5   | 3 SV mit variierenden Permeabili-<br>täten/Korngrößen bei konstantem<br>Durchfluss | 4 SV mit variierenden Permeabilitä-<br>ten/Korngrößen bei konstantem Durchfluss  |
| UAP 6   | 3 SV mit variierenden Korngrößen bei konstantem Gradienten                         | Aufgrund hoher Änderungen des Drucks und<br>der hydraulischen Leitfähigkeit in vorausge-<br>gangenen SV nicht hilfreich. Aufgrund er-<br>höhter Versuchsanzahl in anderen UAP<br>nicht durchgeführt. |
| UAP 7   | 3 SV mit natürlichem Sediment  | 4 SV mit natürlichem Sediment  |
| UAP 8   | 1 GV mit homogenem Sediment  | 1 GV mit homogenem Sediment  |
| UAP 9   | 1 GV mit heterogenem Sediment  | 2 GV mit heterogenem Sediment  |
|         |  | 4 SV mit Guar Gum (zur Vorbereitung des<br>Feldversuchs zusätzlich ins Untersuchungs-<br>programm aufgenommen)   |



Tabelle 2:Im Projektantrag formulierte und durchgeführte Unter-Arbeitspakete (UAP) der Model-<br/>lierung im Teilprojekt 3.

| UAP 10 | Anpassung des Modellprogramms an die Erfordernisse des Partikeltransports  |  |  |  |  |  |
|--------|--|--|--|--|--|--|
| UAP 11 | Integration der Transportparameter aus den Säulenversuchen                 |  |  |  |  |  |
| UAP 12 | Integration der Reaktivitätsparameter aus den Säulenversuchen              |  |  |  |  |  |
| UAP 13 | Modellevaluierung anhand der Gerinneversuche und gegebenenfalls            |  |  |  |  |  |
|        | Rekalibrierung   |  |  |  |  |  |
| UAP 14 | Entwicklung eines Standortmodells auf Grundlage bereits vorliegender Daten |  |  |  |  |  |
| UAP 15 | Modellgestützte Ableitung eines Informationsdefizits zur Konzipierung der  |  |  |  |  |  |
|        | weiteren Standorterkundung   |  |  |  |  |  |
| UAP 16 | Aktualisierung des Standortmodells mit den erhobenen Erkundungsergebnissen |  |  |  |  |  |
| UAP 17 | Modellgestützte Konzipierung der Partikelinjektion am Standort             |  |  |  |  |  |
| UAP 18 | Modellgestützte Konzipierung von Monitoringmaßnahmen am Standort           |  |  |  |  |  |

# 1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Angaben in der Literatur bezüglich der Injektionsreichweite von Nano-Partikeln divergieren stark. Während teilweise von Reichweiten von mehreren Metern berichtet wird (Glazier et al., 2003, Varadhi et al., 2005), konnten bei den meisten Untersuchungen lediglich Reichweiten im Zentimeter- bis Dezimeterbereich nachgewiesen werden (de Boer, 2007). Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie wurden in VEGAS Methoden zur systematischen Untersuchung der Reichweiten einer Nano-Eisen-Suspensionen entwickelt (de Boer et al., 2007). Die Untersuchungen (eindimensionale Strömung) zeigen, dass die Mobilität und somit die Reichweite einer Injektion von Nano-Partikeln von folgenden Faktoren abhängig ist: Abstandsgeschwindigkeit der Injektionsströmung, Größe der Nano-Teilchen, bzw. der Nano-Eisen-Agglomerationen, spezifische Dichte der Nano-Partikel, Konzentration der Suspension, Formulierung der Suspension/Beimengung von Tensiden, Alter der Suspension und Adsorption (de Boer, 2007). Müller et. al. (2006a, 2006b) nennen zusätzlich die Ionenstärke bzw. Chloridkonzentration sowie die elektrische Ladung der Teilchen. In der Literatur wird regelmäßig über Feldanwendungen zum Zwecke der Altlastensanierung berichtet (Varadhi et al., 2005, Müller et al., 2006b), dabei wurde jedoch die Ausbreitungsentfernung nach Wissen der Antragsteller nie messtechnisch nachgewiesen. Experimentelle Studien fanden bisher lediglich in Säulenversuchen statt, sodass auch numerische Simulationen zumeist eindimensional und nur sehr vereinzelt zweidimensional durchgeführt wurden, um das Prozessverständnis weiter voranzutreiben.

Hinsichtlich der mathematischen Beschreibung des Partikeltransports berücksichtigten erste Ansätze die Anlagerung von Partikeln an Sedimentoberflächen als Sorptionsprozess unter Gleichgewichtsbedingungen (Mills et al., 1991, Vance et al., 2004). Erweitert wurden diese Ansätze bei der Untersuchung zum Transport von natürlichen (Bio-)Kolloiden, pathogenen Mikroben sowie zum kolloidgebundenen Schadstofftransport (Bitton und Harvey, 1994, Camesano et al., 1999, Lührmann, 1999, Buchan und Flury, 2004, Nascimento et al., 2006).

## CAU

#### Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Neuere Ansätze beinhalten neben den Attachment und Detachmentprozessen, ein Vielfaches an weiteren Effekten wie physiko-chemische Wechselwirkungen zwischen Partikel und dem porösen Medium, wie *Ripening* (Nascimento et al., 2006, Tosco und Sethi, 2010) - Anlagerung von Partikeln an sich selber (Aufwachsen)- und *Blocking* - Reduzierung der Anhaftung von Partikeln durch bereits an der Sedimentmatrix angelagerte Partikel, durch Reduzierung der verfügbaren Sedimentoberfäche, was sich z.B. in einem Anstieg der Partikelkonzentration im Ablauf widerspiegelt (Loveland et al., 2003) -, aber auch rein physikalischen Prozessen wie *Straining* (druckbedingtes Eindringen und Festsetzen von Partikeln in den Porenraum (reversibel), *Aggregation* und *Sedimentation* (Bradford et al., 2002). Infolge dieser Prozesse kann es zu einer Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit kommen (Clogging), sodass für den Fall eine modelltechnische Kopplung zwischen Permeabilität und dem Transport der Partikel erforderlich ist.

Es existieren einige analytische Lösungsansätze und numerische Modellprogramme wie STANMOD (Simunek et al., 2003), SEAWAT (Langevin, 2009), TBCC (Thullner et al., 2004), HYDRUS (Simunek et al., 1998), die vereinzelte relevante Prozesse im Hinblick auf Nanoeisenpartikeltransport oder verwandte Problemstellungen simulieren können. Das bzgl. der implementierten Prozesse zu Projektbeginn wohl komplexeste Modell ist E-MNM1D (Tosco und Sethi, 2010), was die o.g. physiko-chemischen Wechselwirkungen in newton'schen aber auch nicht-newton'schen Fluiden sowie Permeabilitätsänderungen infolge von Partikelanlagerungen berücksichtigen kann. Allerdings beschränkt sich diese Anwendung auf eindimensionale Geometrien. Hinsichtlich mehrdimensionaler Anwendungen zur Simulation des Partikeltransports existierten jedoch nur wenige Simulationsstudien. Beispielsweise wurden der Transport von nC60 (Fulleren) Nanopartikeln und Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes) im 2-dimensionalen hydraulisch heterogenen Raum unter Berücksichtigung der klassischen Filtrationstheorie sowie eines Blocking Prozesses untersucht (Cullen et al., 2010a), der auf Grundlage einer empirisch ermittelten Beziehung zwischen Fließgeschwindigkeit und Sedimentkorndurchmesser speziell für nC60 beruht (Li et al., 2008). Andere simulierten die Ausbreitung und Dichteeffekt stabilisierter NZVI-Suspension in einem homogenen 2D-Gerinneversuch unter Verwendung von MODFLOW und MT3DMS (Zheng und Bennett, 2002) und SEAWAT (Langevin und Guo, 2006), berücksichtigten hierbei aber keine der o.g. Depositionsprozesse, da die verwendeten stabilisierten Partikel gegenüber dem konservativen Tracer nicht retardiert wurden (Kanel et al., 2007). Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss geochemischer und hydraulischer Heterogenität auf die Partikeldeposition (Sun et al., 2001) unter Annahme dynamischer Blocking-Funktionen (lineare Langmuir'sche Funktion, nicht-lineare "random sequential adsorption" (RSA) Funktion) in Anlehnung an die Studie von Johnson & Elimelech (1995). Die hier verwendeten bzw. entwickelten komplexeren Modelle sind i.d.R. nicht frei verfügbar oder erweiterbar und waren daher für die in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen nicht anwendbar, konnten aber wichtige Grundlagen für die Entwicklung des eigenen Modells liefern.

## 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit innerhalb des NAPASAN-Projekts gliederte sich in fünf Arbeitspakete, wobei die Schwerpunkte der CAU Kiel innerhalb der experimentellen Untersuchung des Transportverhaltens der Fe<sup>0</sup>-Partikel (AP 2), der Modellentwicklung und Ausbreitungsprognose (AP 4) sowie der modelltechnischen Konzipierung und Bewertung der Felduntersu-



Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

chungen (AP 5) lagen. Eine enge Zusammenarbeit bestand dabei insbesondere in AP 2 mit der UVR-FIA GmbH hinsichtlich der Charakterisierung der Transporteigenschaften neu entwickelter Produktionschargen und mit VEGAS in Bezug auf die Abstimmung der Transportuntersuchungen, in AP 4 und 5 mit Fugro und VEGAS bezüglich der Standortcharakterisierung, Versuchsauslegung und –bewertung. In Tabelle 3 ist die Zusammenarbeit mit den allen Institutionen zusammengefasst.

|            | Arbeitspaket   | Beteiligte                               |
|------------|--|--|
| AP1        | Herstellung und Charakterisierung von Nano-Fe-Partikeln                    | UVR-FIA, KWI, TU Berlin, TZW,            |
|            |  | RWIH                                     |
| AP 2       | Untersuchungen zur Einbringung uns Ausbreitung von Nano-                   | VEGAS, CAU Kiel, TU Berlin, TZW,         |
|            | partikeln im Untergrund  | IBL                                      |
| AP 3       | Entwicklung und Bereitstellung von In-Situ-Messtechnik zum                 | VEGAS, ITE, TU Berlin, Fugro,            |
|            | Nachweis von Schadstoffen und Nano-Partikeln im Aquifer                    | Hermes                                   |
| AP 4       | Modellerstellung und modellgestützte Konzipierung der Stan-                | CAU Kiel, Fugro                          |
|            | dorterkundung, der Partikeliniektion und des Monitoring-                   |  |
|            | Systems  |  |
| AP 5       | Planung und Durchführung der wissenschaftlich begleiteten                  | VEGAS, IBL, Fugro, CAU Kiel              |
|            | Feldanwendung  |  |
| VEGAS:     | Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, VEGAS (J. Braun, N. Klaas   | s, A. Mattheis)                          |
| CAU Kiel:  | Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Geowissenschaften (I | R. Köber, G. Hornbruch, T. Strutz, A.    |
|            | Dahmke)  |  |
| Fugro:     | Fugro Consult GmbH, In-Situ Technologies Department (E. Martac, A. C       | Oppermann)                               |
| UVR-FIA:   | Fa. UVR-FIA GmbH, Freiberg (S. Thümmler, A. Kamptner, H. Heegn)            | ,  |
| TU Berlin: | Technische Universität Berlin, Institut für Technischen Umwetschutz (M     | . Jekel, H. Paar)                        |
| TZW:       | DVGW Technologiezentrum Wasser, Abteilung Umweltbiotechnologie u           | und Altlasten (H. Schell, K. Schmidt, A. |
|            | Thiem)   |  |
| KWI:       | Karl-Winnacker-Institut, DECHEMA eV (KM. Mangold)                          |  |
| RWTH:      | RWTH Aachen, Institut für Umweltforschung, Abteilung Ökosystemanal         | yse (H. Hollert, A. Schiwy)              |
| ITE:       | Universität Stuttgart, Institut für Theorie der Elektrotechnik (A. Buchau) | - · · · · · · · ·                        |
| Hermes:    | Hermessmesstechnik (H. Hermess)  |  |
| IBL:       | IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH (F. Seitz, A. Wanner)                      |  |

 Tabelle 3:
 Arbeitspakete des NAPASAN-Projekts mit den jeweils beteiligten Institutionen.

# 2. Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse des Teilprojekts zusammengefasst. Eingehendere Informationen zu den jeweiligen Untersuchungen können auch aus den in Kapitel 2.8 aufgelisteten Publikationen, Berichten, Dissertationen, Diplom-, Master- und Bachelorarbeiten entnommen werden. Weitere Ergänzungen zu den Methoden und Ergebnissen finden sich außerdem im Anhang.

## 2.1. Analytische Methoden (UAP 1)

### PartikeInachweismethoden

Da der Schwerpunkt des TP3 in der Charakterisierung und Beschreibung des Partikeltransports lag, kam dem Partikelnachweis eine besondere Rolle zu. Da sich die Partikel sowohl in der wässrigen Phase befinden, als auch an der Festphase angelagert sind, wurden verschiedene Ansätze und Methoden entwickelt und getestet. Die Eisenverteilung im Sediment wurde mittels Messungen der magnetischen Suszeptibilität und Sedimentaufschlüssen bestimmt. Eisenkonzentrationen in der wässrigen Phase konnten anhand von Beprobung der Flüssigphase am Säulenauslauf und entlang der Fließstrecke bestimmt werden.

### Magnetische Suszeptibilität

In den im TP3 durchgeführten Säulenversuchen wurde die magnetische Suszeptibilität mittels MS2C Kernsensor (Fa. Bartington, Core Logging Sensor) und in den Gerinneversuchen mittels MS2K Oberflächensensor (Fa. Bartington, Surface Scanning Sensor) gemessen (vgl. Anhang 4.1.1, Abbildung 98). Um die aus den Messungen erhaltenen SI-Werte (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) in Eisengesamtkonzentrationen der mobilen und immobilen Phase (Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>) in g/kg(Sand) umzurechnen, wurde für jedes Gerät eine Kalibrierreihe mittels bekannter Eisenkonzentrationen erstellt (Abbildung 1). Die für die Kalibrierung verwendeten Fe<sup>0</sup>-Konzentrationen unter 1 g/kg(Sand) schwankten stark, sodass dieser Wert als Bestimmungsgrenze festgelegt wurde.



Abbildung 1: Kalibriergerade der magnetischen Suszeptibilität des MS2C Kernsensors (links) und des MS2K Oberflächensensors (rechts).

Aufgrund der flexiblen Anwendung entlang der Fließstrecke, der kurzen Messzeit sowie der Möglichkeit, schon während und direkt nach der NZVI-Injektion Eisenkonzentrationsprofile zu erhalten, ohne dabei das poröse Medium oder die Säule zerstören zu müssen, wurde diese Messmethodik zur Bestimmung der Eisenkonzentrationen im Sediment favorisiert.

#### Sedimentaufschlüsse

Eine Bestimmung der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen im Sediment durch Sedimentaufschlüsse war erst nach Beendigung eines Injektionsversuchs möglich. Durch das Ansäuern der entnommenen Sedimentprobe mit Salzsäure (HCl, 30%) wurde das elementare Eisen (Fe<sup>0</sup>) entsprechend Gl. 3 oxidiert und dann der freigesetzte Wasserstoff (H<sub>2</sub>) analysiert.

 $Fe^{0} + 2 HCl \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2Cl^{-} + 2H_{2}(g)$  Gl. 3

Für dieses Messverfahren wurde ein Gasauffangsystem mit Gaswaschflaschen entwickelt. Über ein Schlauchsystem wurde das Gas in der Gaswaschflasche aufgefangen, gravitativ bestimmt und über das gemessene Gasvolumen die Eisenmenge und –konzentration im Sediment ermittelt.

Es wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, um das Messsystem zu optimieren und die Genauigkeit zu überprüfen. Bei einigen Proben war die Abweichung auch nach Optimierung des Systems allerdings sehr groß, sodass neben weiteren Nachteilen diese Messmethodik als weniger geeignet für die Bestimmung des Eisengehaltes im Sediment eingestuft wurde (vgl. Anhang 4.1.1, Abbildung 99). Aufgrund der deutlichen Vorteile bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität, wurde die Aufschlussmethode nicht weiter verfolgt.

#### Flüssigbeprobung

Die Bestimmung der Fe<sup>0</sup>-Konzentration über die magnetische Suszeptibilität lässt keine Rückschlüsse auf die Partikelverteilung zwischen mobiler und immobiler Phase sowie eine eventuell vorhandene Korrelationen zwischen diesen Phasen zu. Eine solche Korrelation würde gegebenenfalls einen Partikelnachweis im Gelände auch über eine Grundwasserbeprobung ermöglichen und somit zusätzlich zu den von den Verbundpartnern VEGAS entwickelten stationären in-situ Detektionsspulen eine räumlich flexible Möglichkeit zum Nachweis der Partikelausbreitungsreichweiten zur Verfügung stellen.

Um Informationen über mobile Eisenpartikel sowie hydrochemische Änderungen entlang der Fließstrecke zu erhalten, wurden Probenahmeverfahren entwickelt und durch einen Vergleich mit den Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Profilen aus den Suszeptibilitätsmessungen auf ihre Eignung getestet. Die entnommenen Proben wurden aufbereitet und hinsichtlich der Zielparameter (pH, Eh, Leitfähigkeit, H<sub>2(aq)</sub> Fe<sub>gel</sub>, Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>, Fe<sub>part,mob</sub>) analysiert (Abbildung 2). Ein Teil der Proben wurde mit 0,1 µm gefiltert und mit Salzsäure (HCl, 1 mol) angesäuert, um NZVI Partikel aus der Probe zu entfernen und nur die Konzentration an gelöstem Eisen (Fe<sup>III</sup> und Fe<sup>III</sup>) zu bestimmen. Zur Bestimmung der Konzentration der Summe an partikulärem und gelöstem Eisen, wurde ein Teil der Probe erst mit HCl angesäuert und für mind. 12 Stunden stehen gelassen, damit sich das Eisen vollständig auflösen konnte und anschließend mit 0,1 µm gefiltert. Die Analyse dieser Proben erfolgte mittels ICP-AES (Fa. Varian, Typ Vista AX). Aus der Differenz ließen sich die Konzentrationen des mobilen partikulären Eisens (Fe<sub>part.mob</sub>) bestimmen. Mittels Gaschromatographie (Fa. Hewlett-Packard, P-Series Micro-GC P200) wurde die Konzentration an Wasserstoff in Lösung (H<sub>2(aq)</sub>) und über Ansäuern der Proben mit HCl indirekt die Konzentration an mobilem elementarem Eisen (Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>) bestimmt. Anhand dieser Messmethoden ließen sich die Anteile an reaktivem und nichtreaktivem mobilen Eisen bestimmten.



Des Weiteren wurden bei den Proben der pH-Wert, die Leitfähigkeit (Lf.) und das Redoxpotential (Eh) mittels Sonden gemessen.





## 2.2. Modellentwicklung (UAP 10)

#### Grundlagen

Der Partikeltransport kann auf Grundlage der advektiv-dispersiven Transportgleichung (Gl. 4), die gegenüber dem Transport von gelösten Stoffen in Bezug auf den Senkenterm erweitert wird, beschrieben werden.

$$\frac{\partial (nC_i)}{\partial t} + \sum_i \rho_b \frac{\partial (S_i)}{\partial t} = -\nabla (v_f C_i) + \nabla (nD_i \nabla C_i)$$
  
mit  $f_i(c, S_i) = \rho_b \frac{\partial (S_i)}{\partial t}$  Gl. 4

 $C_i$  und  $S_i$  sind dabei die Konzentrationen der mobilen bzw. der an der Festphase angelagerten Partikel, t ist die Zeit,  $v_i$  die Darcy Geschwindigkeit, n die Porosität und D der Diffusions-Dispersionstensor.

In der Literatur zum Partikeltransport wird im Rahmen der Partikelanlagerung von Deposition (Attachment/Detachment) gesprochen. Das Transportverhalten von Nanopartikeln wird von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln selber, zwischen Partikeln und dem Transportmedium und zwischen Partikel und dem Sediment gesteuert. Diese Wechselwirkungen bei der Deposition können durch drei wesentliche kinetische Prozesse, wie sie auch in der Lite-



ratur oftmals beobachtet und beschrieben sind (McDowell-Boyer et al., 1986, Ryan und Elimelech, 1996, Camesano et al., 1999, Bradford et al., 2002, Li et al., 2008, Cullen et al., 2010b, Tosco und Sethi, 2010, Raychoudhury et al., 2014) mathematisch abgebildet werden. Diese Prozesse sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt und werden nachfolgend kurz erläutert.



Abbildung 3: Schematische Darstellung wesentlicher Depositionsprozesse beim Partikeltransport.

#### Prozesse der Partikeldeposition

Ein Prozess ist das *"Blocking"* (Gl. 5), bei dem sich Partikel an der Sedimentoberfläche anlagern. Analog zu einer Langmuir-Isotherme wird dabei von einer maximalen Anlagerungskapazität s<sub>max</sub> des Sediments ausgegangen. Ist diese durch bereits angelagerte Partikel erschöpft, werden nachströmende Partikel an ihrer Anlagerung gehindert und somit weitertransportiert, bis sie an abstromigen freien Oberflächenplätzen anlagern können. Dadurch bildet sich eine prozesstypische Partikelkonzentrationsverteilung entlang eines Fließpfades aus, die durch ein Konzentrationsplateau sowie durch eine steile Konzentrationsfront gekennzeichnet ist (Abbildung 4).

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \frac{n}{\rho_b} k_{a,1} (1 + A_1 S_1^{\beta_1}) C_i - k_{d,1} S_1$$
Gl. 5

Im Fall des *Blocking* Prozesses ist  $A_1 = -1/s_{max}$ , d.h. die negative inverse maximale Rückhaltekapazität des Sediments  $s_{max}$  nach (Johnson et al., 1996).

Ein weiterer Prozess ist das *"Ripening"* (Gl. 5). Dieser beschreibt die Anhaftung von Partikeln an bereits an der Sedimentmatrix abgelagerten Partikeln. Die angelagerten Partikel fungieren daher selber als potentielle Anlagerungsflächen. Dadurch bilden sich mehrlagige Partikelablagerungen, was zu einem Clogging der Porenräume führen kann und direkt Auswirkungen auf die Permeabilität des Systems hat. Mathematisch gesehen ist die Anlagerungskapazität dann unbegrenzt und wird mit  $A_1 \ge 1$  parametrisiert. Die resultierende Partikelkonzentrationsverteilung entlang eines Fließpfades nimmt daher exponentiell mit zunehmender Fließstrecke ab (Abbildung 4).

Der dritte rein physikalische Prozess, der ebenfalls ein Clogging bewirken kann, wird als *"Straining"* oder *"Filtration"* bezeichnet und entsprechend GI. 6 nach einem Ansatz von Bradford et al. (2003) beschrieben. Dieser Prozess wird durch das Verhältnis von Partikel- zu Sedimentkorndurchmesser (d<sub>50</sub>) bestimmt und beschreibt das Zusetzen von Porenhälsen, deren Durchmesser kleiner ist als der der Partikel und eine Passage der Partikel dadurch



verhindert wird. Dieser Prozess spielt z.B. eine Rolle, wenn es zu Agglomerationen von Partikeln kommt. Er führt ebenfalls zu einer eher exponentiell abnehmenden Gesamtpartikelverteilung entlang der Fließstrecke (Abbildung 4). Die dimensionslose Strainingfunktion  $\psi_{str}$  (GI. 7) ist eine Funktion der Entfernung der Partikel zum Zugabepunkt (Bradford et al., 2003).

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \frac{n}{\rho_b} k_{a,2} \psi_{Str} C_i - k_{d,2} S_2$$
Gl. 6

$$\psi_{Str} = \left(1 + \frac{L}{d_{50}}\right)^{-\beta_2}$$
GI. 7

Diese Depositionsprozesse sind kinetisch limitiert. Ihre Geschwindigkeit wird über die jeweilige prozessspezifische Ratenkonstante (k) gesteuert, die in den vorangegangenen Gleichungen als Summenparameter verstanden wird und Parameter wie Kollisionseffizienz etc. basierend auf der klassischen Filtertheorie (Yao et al., 1971) implizit beinhalten. Diese Prozesse können entgegen der Annahme in der klassischen Filtertheorie auch reversibel sein, was in den Gleichungen über die Detachmentrate (k<sub>d</sub>) berücksichtigt wird. In den Säulenversuchen hat sich allerdings gezeigt, dass die Detachmentprozesse (vgl. Kap. 1.4) unter diesen Randbedingungen sehr langsam ablaufen und daher von untergeordneter Bedeutung sind. Neben den Ratenkonstanten sind die Exponenten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  weitere, die Dynamik der Anlagerung steuernde Größen.



Abbildung 4: Prozesstypischer schematischer Verlauf der Konzentrationsprofile beim *Blocking*, *Ripening* und *Straining* zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$ .

#### Modellgestützte Auswertung der Säulenversuche

Um der Frage nachzugehen, inwieweit es mit den o.g. aus der Literatur für den Kolloidtransport bekannten Anlagerungsprozessen möglich ist, die Partikelausbreitung und hydraulischen Veränderungen in den Säulenversuchen unter den im Projekt zu variierenden Randbedingungen ( $v_{f_{5}}$  Fe<sup>0</sup><sub>inj</sub>, K) zu beschreiben, wurde durch Variation der prozessbeschreibenden aber unbekannten Parameter in Vorwärtssimulationen versucht, eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Modell und Säulenversuchsergebnissen zu erzielen. Hierbei wurde zu Beginn auf das bestehende, frei verfügbare, matlab-basierte Modell E-MNM1D (Tosco und Sethi, 2010) zurückgegriffen. Dieses Modell erlaubt die Berücksichtigung der o.g.

## Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Depositionsprozesse, sodass mit diesen Simulationen eine wesentliche Grundlage für die spätere Modellweiterentwicklung geschaffen wurde. Diese Simulationen waren jedoch sehr zeitintensiv, da die Variation der Modellparameter im Zuge des Anpassungsprozess für jeden einzelnen Versuch manuell durchgeführt werden musste. Für detailliertere Ausführungen zu diesen Simulationen wird an dieser Stelle auf die entsprechenden Zwischenberichte (2. Hj 2011) verwiesen und lediglich ein zusammenfassender Gesamtüberblick gegeben. Die für die Simulationen verwendeten Injektionskonzentrationen Fe<sup>0</sup><sub>ini</sub> wurden aus den im Laborversuch mittels magnetischer Suszeptibiltätsmessung bestimmten kumulativen Eisenmassen je Messzeitpunkt über die jeweilig injizierten Volumen zurückgerechnet, da die analytische Bestimmung oftmals starke Abweichungen zu der Zielinjektionskonzentration zeigte. In der Sedimentmatrix (Fe<sup>0</sup><sub>mat</sub>) sowie im Porenraum (Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>) war anfänglich keine Eisenpartikelkonzentrationen vorhanden. Die jeweilige Injektionsrate Q wurde über eine Flussrandbedingung modelliert und innerhalb eines Versuches als konstant angenommen. Zusammen mit den im Labor beobachteten Druckunterschieden ( $\Delta P$ ) zwischen Säulenzu (P<sub>in</sub>)- und ablauf (Pout) vor Injektionsbeginn wurde die initiale Permeabilität K<sub>0</sub> für das Modellsystem abgeleitet, die effektive Porosität (n) wurde für alle so simulierten Experimente zu 25% angenommen. Der mittlere Korndurchmesser der verwendeten Sedimente (d<sub>50</sub>) wurde entsprechend der Herstellerangaben verwendet. Als Vergleichsgrößen zwischen Labor und Modell wurden die über die magnetische Suszeptibilität bestimmten Gesamteisenpartikelkonzentrationen (Fe<sup>0</sup><sub>aes</sub>) entlang der Säulen sowie die Druckunterschiede über die Injektionsdauer herangezogen.

Die Ergebnisse der Simulationen mit E-MNM1D (Abbildung 5) zeigten, dass das Ausbreitungsverhalten der Partikel für die untersuchten Randbedingungen unter der Annahme nachbildbar war, dass *Blocking* und *Straining* die wesentlichen stattfindenden Prozesse waren. Grundlage für diese Annahme waren die in den entsprechend simulierten Laborversuchen (Exp#6, Exp#8, Exp#14, Exp#16, Exp#18, Exp#21 und Exp#26) beobachteten Konzentrationsprofile entlang der Säulen, die prozesstypische Ausbreitungsmerkmale wie Konzentrationsplateaus und/oder exponentielle Verläufe aufwiesen (vgl. Abbildung 4).

Für eine belastbare Prognose zum Partikelausbreitungsverhalten sollte jedoch ein für einen großen Anwendungsbereich gültiger Modellparametersatz vorhanden sein. Daher wurde auf Grundlage der hier dargestellten Einzelmodellergebnisse mit E-MNM1D durch Mittelung der jeweiligen Prozessparameter ein Gesamtparametersatz abgeleitet, der auf seine Anwendbarkeit auf alle untersuchten Randbedingungen hin beurteilt wurde. Dabei ergab sich eine recht gute Übereinstimmung bezüglich der Partikelkonzentrationsprofile unter standortnahen Injektionsbedingungen wie Injektionskonzentrationen um 10 g/L, Injektionsgeschwindigkeiten bis 1.5 m/h und initiale Permeabilitäten im Bereich von 4E-11 m<sup>2</sup> (Abbildung 6). Die Simulationsgüte nahm jedoch bei höheren Injektionskonzentrationen (17.5 g/L), -geschwindigkeiten (4.5 m/h) und höheren initialen Permeabilitäten (4.3E-10 m<sup>2</sup>) ab. Im Rahmen der Modellweiterentwicklung wurde hier eine Optimierung der Modellergebnisse z.B. durch die Implementierung konstitutiver Beziehungen erzielt.



Abbildung 5: Vergleich der Simulationsergebnisse (E-MNM1D) mit Laborergebnissen (Exp#6, Exp#8, Exp#14, Exp#16, Exp#18, Exp#21 und Exp#26) hinsichtlich Partikelverteilung (oben) und Druckentwicklung (unten) bei unterschiedlichen Injektionskonzentrationen (links), Injektionsgeschwindigkeiten (mitte) und initialen Permeabilitäten (rechts).



Abbildung 6: Vergleich der Simulationsergebnisse (E-MNM1D) mit Laborergebnissen (inkl. 20% Fehlerbalken (grau)) hinsichtlich Partikelverteilung bei unterschiedlichen Injektionskonzentrationen (oben links), Injektionsgeschwindigkeiten (oben rechts) und initialen Permeabilitäten (unten links) unter Verwendung eines aus Einzelsimulationen abgeleiteten mittleren Parametersatzes.

#### Modellweiterentwicklung und Benchmarking

Auf Grundlage der Ergebnisse mit E-MNM1D wurden die identifizierten Anlagerungsprozesse entsprechend der Gl. 5 - Gl. 7 in dem neuen Modell berücksichtigt. Für die Implementierung der Partikeltransportprozesse vor dem Hintergrund der Optimierung der Prognostizierbarkeit sowie einer mehrdimensionalen Anwendung wurde der Programmcode OpenGeoSys (OGS) (Kolditz et al., 2012) gewählt. Hierbei handelt es sich um ein open-source Programm zur Simulation von gesättigter und ungesättigter Strömung sowie Dichteströmung, Wärmetransport und Ein- oder Mehrphasenstofftransport. Es können eine Vielzahl an Spezies inkl. mikrobieller Abbaureaktionen, Sorptionsprozessen und geochemischer Reaktionen (Kopplung an PHREEQC) simuliert und der Programmcode auf eigene Bedürfnisse angepasst werden.

Abbildung 7 zeigt die für die einzelnen Anlagerungsprozesse typischen und gut übereinstimmenden Gesamtpartikelverteilungen als Modellvergleich zwischen E-MNM1D und der Weiterentwicklung von OGS. Geringfügige Unterschiede sind aufgrund der verschiedenen numerischen Verfahren (E-MNM1D: Finite Differenzen, OGS: Finite Elemente) zu erwarten gewesen.

Während in einigen Studien beschrieben wird, dass entweder nur Blocking oder nur Ripening auftreten kann, und diese Prozesse als "Entweder-Oder"-Option in E-MNM1D integriert sind, schließen Camesano et al. (1999) unter bestimmten Bedingungen auch ein gleichzeitiges Auftreten nicht aus. Daher wurde in OGS die Möglichkeit geschaffen, diese beiden Prozesse parallel zu berücksichtigen.



Abbildung 7: Modellvergleich E-MNM1D und OGS bzgl. der Prozesse Blocking, Straining (links) und Ripening (rechts).

Der Modellaufbau für OGS zur Simulation der im späteren Projektverlauf durchgeführten Laborversuche entspricht im Wesentlichen dem in E-MNM1D. Die darin verwendeten Injektionskonzentrationen Fe<sup>0</sup><sub>inj</sub> sind wie auch bei E-MNM1D aus den ermittelten Gesamtmassen je Messzeitpunkt und je Zeitintervall gemittelten Durchflüssen abgeschätzt worden. Da die Durchflüsse in einigen Versuchen nicht konstant waren, wurde der zeitliche Verlauf der Injektionsraten Q<sub>inj</sub> auch im Modell berücksichtigt. Dies war in E-MNM1D nicht möglich. Weitere Systemparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Seite 17

| Tabelle 4. Systemparameter für die OGS-wodelle zur Simulation der Saulemersuch | Tabelle 4: | Systemparameter für die OGS-Modelle zur Simulation der Säulenversuche |
|--|------------|---|
|--|------------|---|

| Parameter                                   | Wert     | Einheit  |
|---|----------|----------|
| Säulenlänge L                               | 2        | m        |
| Porosität n                                 | variabel | [-]      |
| Diskretisierung ∆x                          | 0.01     | [m]      |
| Korndichte $\rho_{Sed}$                     | 2.65     | [kg/m³]  |
| Longitudinale Dispersivität $\alpha_L$      | 0.005    | m        |
| Sedimentkorndurchmesser $d_{50}$            | variabel | [m]      |
| Injektionsrate Q <sub>inj</sub>             | variabel | [m³/s]   |
| Injektionskonzentration Fe <sup>0</sup> inj | variabel | [mol/m³] |
| Druck P                                     | variabel | [Pa]     |

#### Clogging

Durch die Depositionsprozesse kann es zudem zu Änderungen der Permeabilität und der effektiven Porosität kommen, sodass dadurch auch die Hydraulik des Systems beeinflusst wird.

Die Änderung der Porosität n wird in OGS für jeden Zeitschritt Δt mittels der Änderung der einzelnen Festphasenvolumen berechnet und lautet für den Zeitschritt t:

$$n_{t+\Delta t} = n_t + (1 - n_t) \sum \left( S_{i,t} - S_{i,t+\Delta t} \right) M W_i / \rho_i$$
Gl. 8

wobei  $n_t$  die Porosität zum Zeitpunkt t,  $S_i$  die Konzentration der an der Festphase angelagerten Spezies i (Partikel) sowie MW<sub>i</sub> und  $\rho_i$  die molare Masse der Partikel bzw. die Dichte der angelagerten Partikel ist. Die Partikelkonzentration wird definiert als mol/m<sup>3</sup> Flüssigkeit im Fall der Suspension und mol/m<sup>3</sup> Festphase für die angelagerten Partikel.

Aus Studien zu Permeabilitäts-Porositätsbeziehungen geht hervor, dass bereits geringe Porositätsänderungen zu gravierenden Permeabilitätsänderungen führen können (z.B. Verma und Pruess (Verma und Pruess, 1988)). Die verbreitetste Korrelation zur Berechnung der Permeabilitätsveränderung ist die von Kozeny-Carman entsprechend der Gl. 9, die allerdings Einflussgrößen wie die Korngrößenverteilung, die spezifische Oberfläche oder die Porenform vernachlässigt.

$$K_{neu} = K_{init} \left[ \frac{(1 - n_{init})}{(1 - n_{neu})} \right]^2 \left[ \frac{(n_{neu})}{(n_{init})} \right]^3$$
Gl. 9



Daher wurde diese Beziehung in Anlehnung an die in E-MNM1D berücksichtigte entsprechend Gl. 10 und Gl. 11 implementiert. Hierbei wird entgegen E-MNM1D die Annahme getroffen, dass nur die Anlagerung infolge eines Ripening- und/oder Strainingprozesses einen signifikanten Beitrag zur Permeabilitätsabnahme liefert, da es sich dabei um relevante Cloggingprozesse handelt. Ø beschreibt nach Tosco und Sethi (Tosco und Sethi, 2010) den Anteil der Oberfläche bereits angelagerter Partikel, die tatsächlich zur Erhöhung der Gesamtoberfläche führen und ist ein Maß für die Irregularität der Partikelanlagerung.

$$K_{neu} = K_{init} \left[ \frac{(a_0)}{(a_{neu})} \right]^2 \left[ \frac{(n_{neu})}{(n_{init})} \right]^3$$
Gl. 10

$$a_{neu} = a_0 + a_p \theta \frac{(1 - n_{neu})}{\rho_p} S$$
Gl. 11

In OGS ist noch eine weitere Permeabilitäts-Porositätsbeziehung implementiert. Dabei handelt es sich um den Ansatz von Verma-Pruess (Verma und Pruess, 1988), bei dem eine kritische Grenzporosität definiert wird, unter der die Permeabilität quasi gegen Null geht. Nach anfänglichen vielversprechenden Simulationsergebnissen, konnten weitere Versuche hiermit nicht erfolgreich nachgebildet werden, sodass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

#### Konstitutive Beziehungen

Aus der Literatur ist bekannt, dass die das *Blocking* beeinflussende maximale Rückhaltekapazität des Sediments  $s_{max}$  abhängig von der vorherrschenden Fließgeschwindigkeit ist (Ko et al., 2000, Ko und Elimelech, 2000, Li et al., 2008). Ursächlich hierfür ist die Ausbildung eines Fließschattens hinter einem bereits angelagerten Partikel, der mit zunehmender Fließgeschwindigkeit größer wird (van Loenhout et al., 2009). Dadurch verringert sich die tatsächlich für eine Partikelanlagerung zur Verfügung stehende Sedimentoberfläche. Diese Abhängigkeit von  $s_{max}$  zu  $v_f$  wurde auf Grundlage der durchgeführten Säulenversuche sowie deren Simulation parametrisiert und als empirische Korrelation in OGS implementiert. Dadurch erfolgt eine negativ korrelierte Abhängigkeit der Anlagerungskinetik von der Fließgeschwindigkeit, was insbesondere im radialen Abstand zu einer Injektionsstelle von Bedeutung ist (vgl. Kapitel 2.3.3).

#### Partikelreaktivität

Zur Simulation der (Langzeit-)Reaktivität und des CKW-Abbaus mittels elementarem Eisen existieren verschiedene Studien mit unterschiedlicher Komplexität, die zumeist mit granularem Eisen durchgeführt wurden. Neben Ansätzen wie einer Kinetik pseudo 1. Ordnung mit spezifischen Ratenkonstanten, die die reaktive Oberfläche des Eisens mitberücksichtigen (z.B. Scherer und Tratnyek (1995)) gibt es weitaus komplexere Ansätze wie Michaelis-Menten-Kinetiken (Wüst et al., 1999, Prommer et al., 2008) oder eine kompetitive Sorption der Ausgangs- und Zwischenabbauprodukte an den Eisenoberflächen über eine kinetische Sorptionsisotherme (Schäfer et al., 2003).

E-MNM1D ist entgegen OGS nicht in der Lage, CKW-Abbauprozesse zu simulieren. Hier liegt ein weiterer Vorteil in der Weiterentwicklung von OGS, da es zudem in der Formulierung der Abbaukinetiken sehr flexibel ist. In Anlehnung an Wüst et al. (1999) und Prom-

| AU   |
|--|
| ristian-Albrechts-Universität zu Kiel        |
| thematisch-<br>turwissenschaftliche Fakultät |

mer et al. (2008) wurde für die Simulation des Abbaus von PCE basierend auf einem Säulenversuch der Projektpartner von VEGAS ein Ansatz analog zu einer Michaelis-Menten-Kinetik zur Simulation des CKW-Abbaus verwendet (Gl. 12), der die Abhängigkeit von der Schadstoff- und Eisenkonzentration berücksichtigen kann. Da in dem betrachteten Säulenversuch keine Zwischenprodukte des PCE-Abbaus detektiert bzw. analysiert wurden, wurden die einzelnen Abbauraten für typische Zwischenprodukte nicht kalibriert. Die PCE Zulaufkonzentration c<sub>0.PCE</sub> lag zwischen 80 und 120 mg/L und wird im Modell über eine Festkonzentrationsrandbedingung eingetragen. Die Abstandsgeschwindigkeit in der Säule (ID = 3.6 cm) ergibt sich aus einem injizierten konstanten Volumenstrom von etwa 0.175 L/d und einer abgeschätzten Porosität von 0.36. Die Eisenpartikelkonzentrationen (verwendete Partikelcharge: V89, vgl. Köber et al. (2014)) lagen in dem betrachteten Versuch überstöchiometrisch vor ( $Fe^{0}_{qes}$  = 15 g/kg), sodass im Modell eine Abbaulimitierung durch das elementare Eisen vernachlässigt werden kann. Die Abnahme der Reaktivität der Nanoeisenpartikel infolge der anaeroben Korrosion erfolgt über eine Kinetik 0. Ordnung entsprechend Prommer et al. (2008) (GI. 13). Einflüsse weiterer Inhaltsstoffe wie Sauerstoff, Nitrat oder Sulfat als Elektronenakzeptoren, die die Langzeitreaktivität der NZVI Partikel beeinträchtigen können, werden nicht berücksichtigt, könnten aber über weitere analoge Michalis-Menten-Terme simuliert werden.

Umsatz der CKW:

$$\frac{\partial C_{CKW}}{\partial t} = -k \cdot C_{Fe^0_{mat}} \cdot \frac{C_{CKW}}{MM_{CKW} + C_{CKW}}$$

Anaerobe Korrosion:

$$\frac{\partial C_{Fe_{mat}^0}}{\partial t} = -k_{cor}$$
 Gl. 13

GI. 12

## 2.3. Eindimensionale Transportversuche (Säule)

## 2.3.1. Experimentelle Methodik (UAP 1)

#### Transportversuche

Um die wesentlichen Einflussfaktoren wie Injektionsgeschwindigkeit, Partikelkonzentration und hydraulische Leitfähigkeit auf die NZVI-Partikelverteilung und Transporteigenschaften unterschiedlicher NZVI-Partikel systematisch zu untersuchen, wurden 1-dimensionale horizontale Säulenversuche durchgeführt (Tabelle 5). Um Effekte der hydrochemischen Zusammensetzung des Wassers auf den Transport auszuschließen, wurde in allen Transportversuchen deionisiertes Wasser verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Säulen und der Säulenbefüllung befindet sich im Anhang (Abschnitt 4.1.1).

Die unterschiedlichen Ausgangssuspensionen (siehe Tabelle 5) wurden vor der Injektion mit einem Dispergierer (Fa. IKA, Typ Ultra-Turrax T18 basic) dispergiert, um eventuell bereits agglomerierte Partikel wieder zu zerkleinern. Die gewünschten Suspensionspartikelkonzentrationen wurden aus den unterschiedlichen Ausgangssuspensionen sowie deionisiertem und



entgastem Wasser angemischt und ebenfalls dispergiert. Um den Fe<sup>0</sup>-Gehalt der Suspension zu bestimmen, wurden während der Injektion Proben der Suspension genommen, angesäuert und der gebildete Wasserstoffanteil gemessen. Während der Injektion wurde die Suspension im Zulaufbehälter gerührt, um Sedimentation der Partikel zu verhindern (Abbildung 8). Über eine Pumpe wurde die Suspension in die Säule injiziert, bis zum Exp#25 mit einer Peristaltikpumpe (Fa. Ismatec), ab Exp#26 mit einer Exzenterschneckenpumpe (Fa. Seepex GmbH, Typ MD), um die Pumpleistung zu erhöhen.



Abbildung 8: Skizze des Versuchsaufbaus. a: Vorratsreservoir für Suspension mit Rührer, b: Injektionspumpe (Peristaltikpumpe bis Exp#25, Exzenterschneckenpumpe ab Exp#26), c: Kernscanner MS2C (Fa. Bartington) auf verschiebbarem Waagen, d: Plexiglassäule, e: Drucksensoren, f: Ablaufbehälter auf Wage.

Der MS2C Kernsensor war auf einem verschiebbaren Wagen montiert, sodass bei den Säulenversuchen während und nach der NZVI-Injektion eine Bestimmung der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration möglich war. Um Hintergrundwerte der magnetische Suszeptibilität in und um die Säule zu erfassen, wurde vor jeder Injektion eine Nullmessung der Säule durchgeführt und die eigentliche Messung so korrigiert.

Für einen Vergleich der einzelnen Versuche und eine quantifizierende Bewertung hinsichtlich der transportbestimmenden Einflussgrößen wurden die resultierenden Partikelkonzentrationsverteilungen soweit möglich bei gleicher zurückgehaltener Fe<sup>0</sup> Masse verwendet. Als Transportreichweite wurden entsprechend der definierten Bestimmungsgrenze Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen von 1 g/kg(Sand) festgelegt.

Die Druckaufzeichnung am Säulenzulauf und -ablauf erfolgte alle 30 s mittels Drucktransmittern (Fa. Sensor Technics, Typ CTE GEO, 0 - 1, 0 - 5, 0 - 10 bar). Das System war für Drücke bis etwa 5 bar ausgelegt, bei höheren Drücken brach die hierfür vorgesehene Sicherung am Zulaufstopfen und/oder die Injektion wurde gestoppt. Der Durchfluss wurde gravimetrisch (Fa. Kern und Sohn GmbH, Typ EW6200-2NM) bestimmt und jede Minute digital aufgezeichnet. Bei einigen Versuchen nahm der Durchfluss über die Versuchslaufzeit ab, was auf Abnahmen in der Permeabilität zurückzuführen war. Aus den Druck- und Durchflussdaten konnte der  $K_r$ -Wert ermittelt werden.

Um die gewünschte Masse an Partikeln in die Säulen zu injizieren, mussten bei einigen Versuchen aufgrund der längeren Injektionszeit mehrere Injektionsperioden durchgeführt wer-

| Christian-Albrechts-Universität zu Ki | el |
|---------------------------------------|----|

Naturwissenschaftliche Fakultät

den. Zwischen den Injektionsperioden wurden die Säulen mit entgastem und deionisiertem Wasser und einer geringen Fließrate von etwa 12 ml/min durchströmt, um mögliche Gasakkumulationen im Sediment zu minimieren. Von einem Weitertransport der Partikel während dieser Ruhephasen ist aufgrund des geringen Durchflusses nicht auszugehen, da selbst bei deutlich höheren Durchflüssen eine nur sehr geringe Remobilisierung beobachtet werden konnte (vgl. Abbildung 49 und Abbildung 50).

Zur Untersuchung des Einflusses von Guar Gum als Stabilisierungsfluid wurden die Partikelsuspensionen im gewünschten Verhältnis mit 6 g/L Guar Gum-Lösungen angemischt. Die Guar Gum-Lösung wurde hergestellt aus 567,9 ml deionisiertem Wasser sowie 24 ml NaCl-Lösung (0,2 M), 5 ml CaCl-Lösung (0,2 M) und 3,6 g Guar Gum Pulver (Fa. Rautec, HV 9000). Das Pulver wurde langsam eingerührt, so dass keine Klumpen oder Blasen entstanden. Danach wurde die Lösung weitere 15 min gerührt und kalt gestellt. Die Verwendung der Lösung fand bei Raumtemperatur statt.

Tabelle 5: Übersicht der durchgeführten Säulenversuche. Mit L = Sedimentfließstrecke, ID = Innendurchmesser Säule, n = Porosität, GG = Guar Gum,  $v_f$  (in) = initiale Filtergeschwindigkeit, N25S = Nanofer 25S. Sediment 0,2–0,8 mm Schlingmeier Quarzsand S30T; 0,06–0,3, 0,1–0,5, 0,6–1,2 und 1,0–2,5 mm Dorsilit® Geba, Nr.9, Nr.7 bzw. Nr. 5, Fa. Quarzsande GmbH, \*Zielkonzentration. Exp#1, 2 und 28 waren Testversuche, bei Exp#30 und 37 wurden Lufteinschlüsse im Standortsediment eingebaut und Exp#45 waren die Reaktivitätsversuche, diese Versuche sind daher nicht mit aufgeführt.

| Exp# | L [cm] | ID   | Sediment  | n    | Partikel   | Fe <sup>0</sup> in | GG    | Fe⁰Masse | v <sub>f</sub> (in) |
|------|--------|------|-----------|------|------------|--------------------|-------|----------|---------------------|
|      |        | [cm] | [mm]      |      |            | [g/L]              | [g/L] | [g]      | [m/h]               |
| 3    | 190,0  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,35 | N25S       | 10*                |       |          | 3,0                 |
| 4    | 192,0  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,34 | N25S       | 5*                 |       |          | 3,0                 |
| 5    | 192,0  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,33 | N25S       | 10*                |       |          | 1,4                 |
| 6    | 192,0  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,34 | N25S       | 5*                 |       |          | 0,5                 |
| 7    | 192,0  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,33 | NAPASAN_06 | 5                  |       | 37       | 0,5                 |
| 8    | 192,5  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,34 | N25S       | 7                  |       | 69       | 0,5                 |
| 9    | 190,5  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,34 | NAPASAN_05 | 7                  |       | 7        | 0,5                 |
| 10   | 190,5  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,34 | NAPASAN_07 | 2                  |       | 5        | 0,5                 |
| 11   | 192,5  | 8    | 0,2-0,8   | 0,34 | NAPASAN_08 | 6                  |       | 41       | 0,5                 |
| 12   | 193,0  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,35 | NAPASAN_09 | 10*                |       | 16       | 0,5                 |
| 13   | 190,5  | 8    | 0,25– 1,0 | 0,36 | NAPASAN_09 | 9                  |       | 1254     | 0,5                 |
| 14   | 189,5  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,35 | N25S       | 30*                |       | 274      | 0,5                 |
| 15   | 193,2  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,34 | N25S       | 20*                |       | 198      | 0,5                 |
| 16   | 190,5  | 8    | 1,0 – 2,5 | 0,36 | N25S       | 10*                |       | 153      | 0,5                 |
| 17   | 191,4  | 8    | 0,06- 0,3 | 0,39 | N25S       | 10*                |       | 18       | 0,5                 |
| 18   | 194,1  | 8    | 0,1 – 0,5 | 0,40 | N25S       | 10*                |       | 177      | 0,5                 |
| 19   | 191,7  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,35 | NAPASAN_14 | 10*                |       | 126      | 0,5                 |
| 20   | 189,8  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,34 | NAPASAN_15 | 10*                |       | 66       | 0,5                 |
| 21   | 192,8  | 8    | 0,6 – 1,2 | 0,37 | N25S       | 10*                |       | 197      | 0,5                 |
| 22   | 191,2  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,32 | NAPASAN_18 | 10*                |       | 36       | 0,5                 |
| 23   | 191,5  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,36 | NAPASAN_19 | 10*                |       | 107      | 0,5                 |
| 24   | 190,6  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,35 | NAPASAN_12 | 10*                |       | 20       | 0,5                 |
| 25   | 192,0  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,29 | NAPASAN_09 | 10*                |       | 15       | 0,5                 |
| 26   | 193,0  | 8    | 0,2 - 0,8 | 0,35 | N25S       | 9,4                |       | 269      | 1,5                 |

CAU

| ristian-Albrechts-Universität zu Kiel |
|---------------------------------------|
|                                       |

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite 22

| 27 | 188,2 | 8 | 0,2 - 0,8 | 0,35 | N25S       | 17   |   | 142 | 4,5 |
|----|-------|---|-----------|------|------------|------|---|-----|-----|
| 29 | 38,0  | 4 | Standort  | 0,41 | N25S       | 2,7  |   | <1  | 0,1 |
| 31 | 88,0  | 4 | 0,6 - 1,2 | 0,36 | N25S       | 12,5 |   | 127 | 1,7 |
| 32 | 90,7  | 4 | 0,6 – 1,2 | 0,35 | N25S       | 9,3  | 6 | 31  | 1,4 |
| 33 | 89,3  | 4 | 0,6 – 1,2 | 0,36 | N25S       | 5,   | 6 | 21  | 1,4 |
| 34 | 37,0  | 4 | Standort  | 0,32 | N25S       | 3,2  | 6 | <1  | 0,1 |
| 35 | 88,8  | 4 | 0,1 – 0,5 | 0,36 | N25S       | 8,7  |   | 48  | 2,2 |
| 36 | 88,5  | 4 | 0,1 – 0,5 | 0,36 | N25S       | 12,1 | 6 | 2   | 2,2 |
| 38 | 192,5 | 8 | 0,2-0,8   | 0,33 | N25S       | 0,6  |   | 151 | 4,5 |
| 39 | 189,2 | 8 | 0,2 - 0,8 | 0,33 | N25S       | 8,3  |   | 56  | 0,5 |
| 40 | 189,6 | 8 | 0,2 - 0,8 | 0,34 | NAPASAN_24 | 50,3 |   | 22  | 0,5 |
| 41 | 189,0 | 8 | 0,2 - 0,8 | 0,33 | NAPASAN_23 | 14,3 |   | 429 | 0,5 |
| 42 | 188,0 | 8 | 0,2 - 0,8 | 0,34 | NAPASAN_24 | 8,3  |   | 93  | 0,5 |
| 43 | 189,2 | 8 | 0,2 - 0,8 | 0,35 | N25S       | 10,2 |   | 689 | 0,5 |
| 44 | 185,0 | 8 | 0,2 - 0,8 | 0,35 | NAPASAN_24 | 6    |   | 37  | 0,5 |
| 46 | 189   | 8 | 0,2 - 0,8 | 0,35 | N25S       | 10   |   | 203 | 4,1 |
| 47 | 188   | 8 | 0,2 - 0,8 | 0,35 | TODA       | 3,1  |   | 8   | 0,5 |
| 48 | 188   | 8 | 0,2-0,8   | 0,34 | TODA       | 3,1  |   | <8  | 0,5 |
| 49 | 188   | 8 | 0,2-0,8   | 0,33 | N25S       | 59   |   | 156 | 3,2 |

#### Partikelnachweis und hydrochemische Änderungen in der Flüssigphase

Um einen möglichen Partikeldurchbruch und Informationen über die Eisenkonzentrationen und hydrochemischen Änderungen über die Versuchslaufzeit am Säulenablauf zu ermitteln, ohne dabei den Versuchsverlauf zu stören, wurden während der NZVI-Injektion wässrige Proben am Auslauf genommen, unterschiedlich aufbereitet (siehe Abschnitt 2.1) und hinsichtlich der Zielparameter analysiert (Abbildung 2).

Um Informationen über mobile Eisenpartikel sowie hydrochemische Änderungen entlang der Fließstrecke zu erhalten, wurden Wasserproben entlang der Säulen entnommen. Diese Probenahmen konnte nicht während einer Injektion durchgeführt werden, da die Messung der magnetischen Suszeptibilität durch die Kanülen beeinflusst worden wäre und der Wagen, auf dem der Kernsensor installiert war, nicht mehr entlang der Säule hätte verschoben werden können.

Für die Probennahme waren an den Säulen 10 Ports in Abständen von 14, 19, 29, 39, 49, 69, 89, 114, 149 und 184 cm angebracht. Aufgrund der verschiebbaren Stopfen und der daraus bei der Befüllung resultierenden unterschiedlich langen Sedimentstrecken wichen die Probenahmepunkte bei den einzelnen Versuchen etwas voneinander ab. Die Beschreibung der der Probenahmeport-Entwicklung befindet sich im Anhang (Abschnitt 4.1.1).

Die Probenahmen erfolgten über Edelstahlkanülen (Fa. Kratz, L = 10 cm, Durchmesser = 1 mm), die in die Probenahmeports eingebracht wurden (vgl. Anhang 4.1.1, Abbildung 104). Zunächst wurden die Proben manuell aus der Säule entnommen. Es zeigte sich jedoch, dass bei dieser Methode aufgrund der hohen Probenahmerate Partikel zu stark remobilisiert wurden. Die Eisenkonzentrationen der manuell genommenen Proben lagen etwa um den Faktor 100 über den Konzentrationen der Proben, die mittels Pumpe genommen wurden (vgl. Anhang 4.1.1, Abbildung 103). Bei den folgenden Probenahmen wurde daher mittels Schläuchen (erst Teflon, später Viton) und einer Peristaltikpumpe (Fa. Ismatec) Wasserproben aus



den Säulen in Einmalspritzen (Fa. Braun, Omnifix, 60 ml) gepumpt, wobei die Summe der Probenahmerate aller Ports geringer als der Durchfluss innerhalb der Säule war (Abbildung 9). Die Bearbeitung und Analyse der Proben erfolgte wie bei den Ablaufproben (Abbildung 2).



Abbildung 9: Probenahme entlang der Fließstrecke.

Um zu untersuchen, ob die Probenahmegeschwindigkeit einen Einfluss auf die Probenahme hat und bei welcher Probenahmerate eine möglichst geringe Partikelremobilisierung zu erwarten war, wurden bei Exp#26 und Exp#27 (siehe Tabelle 5) unterschiedliche Entnahmeraten von 0,05, 0,1 und 0,2 ml/min getestet (vgl. Anhang 4.1.1, Tabelle 26). Die Kanülen wurden nach einer Durchströmung der Säulen mit 10 ml/min über 51 h bzw. direkt nach der Injektionsphase in die Probenahmeports entlang der Fließstrecke eingebracht. Bei beiden Versuchen wurde über 284 h (etwa 12 Tage) kontinuierlich Wasser aus den Probenahmeports gepumpt und zu bestimmten Zeitpunkten insgesamt 10 (Exp#26) bzw. 9 (Exp#27) Probennahmen durchgeführt.

Die Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-Konzentrationen waren bei beiden Versuchen ähnlich hoch und bei einer Probenahmerate von 0,05 ml/min am geringsten (vgl. Anhang 4.1.1, Abbildung 105). Bei Exp#26 waren die Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-Konzentrationen bei 0,2 ml/min am höchsten, bei Exp#27 dagegen bei 0,1 ml/min. Die Ergebnisse der Probenahmen ließen vermuten, dass bei Probenahmeraten größer 0,05 ml/min die Partikel stärker remobilisiert wurden und daher im Mittel größere Konzentrationen auftraten. Daher wurden die Beprobungen mit 0,05 ml/min durchgeführt.

#### Reaktivitätsversuche

Es wurden insgesamt drei Säulenversuche durchgeführt, ein Blindversuch ohne Nanoeisenpartikel (Exp#45\_S30T), ein Versuch mit Nanofer 25S-Partikeln (Exp#45\_N25S) und ein Versuch mit NAPASAN\_24-Partikeln (Exp#45\_NAPASAN\_24). Die verwendeten Plexiglassäulen hatten eine Länge von 30 cm sowie einen ID von 4 cm und wurden mit Quarzsand mit einem d<sub>50</sub> von 0,43 mm (Fa. Schlingmeier, S30T) befüllt. Die NZVI-Partikel wurden vor der Befüllung mit dem Sand vermischt und die Säulen sofort im Anschluss unter Wassersättigung befüllt. Diese Vorgänge wurden rasch durchgeführt, um eine Oxidation der Partikel möglichst gering zu halten. Die Fe<sup>0</sup>-Konzentration in den Säulen betrug etwa 30 g/kg(Sand). Die Übersicht über die Randbedingungen der Versuche ist Tabelle 6 zu entnehmen.

| С              | AU                          |                     |
|----------------|-----------------------------|---------------------|
| Christ         | ian-Albrechts-I             | Jniversität zu Kiel |
| Mathe<br>Natur | matisch-<br>wissenschaftlic | he Fakultät         |

Seite 24

| Reaktivitätsversuch          | Exp#45_S30T | Exp#45_N25S | Exp#45_NAPASAN_24 |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------------|
| Sandmenge [g]                | 673,78      | 640,97      | 628,89            |
| Leitungswasser [ml]          | 128,06      | 116,07      | 116,41            |
| Nanoeisensuspension          | keine       | 14,76       | 12,51             |
| [ml]                         |             |             |                   |
| Fe <sup>0</sup> [g/kg(Sand)] | 30          | 30          | 30                |
| PCE [mg/L]                   | 10          | 10          | 10                |
| n <sub>e</sub> (angenommen)  | 0,25        | 0,25        | 0,25              |
| n (gesamt)                   | 0,34        | 0,35        | 0,34              |
| Fließstrecke [cm]            |             |             |                   |
| Zulauf (Zu)                  | 0,0         | 0,0         | 0,0               |
| Port 1 (P1)                  | 6,4         | 6,2         | 6,1               |
| Port 2 (P2)                  | 15,4        | 15,2        | 15,1              |
| Port 3 (P3)                  | 24,4        | 24,2        | 24,1              |

Tabelle 6: Übersicht der Randbedingungen der Reaktivitätsversuche (Exp#45).

Die Säulen wurden vertikal mit einer PCE-Konzentration von 10 mg/L sowie einer Filtergeschwindigkeit  $v_f$  von 7,5 cm/d durchströmt. Um auch den Einfluss typischer Nebenreaktionen auf die Langzeitreaktivität wie sie z.B. durch Karbonatausfällungen auftreten können mit zu berücksichtigen, wurden die Versuche mit Leitungswasser als Stellvertreter für ein exemplarisches Grundwasser betrieben. An den Abläufen waren Gaswaschflaschen angeschlossen, um das entstandene Gasvolumen aufzufangen und gravimetrisch zu messen. Der Auslauf wurde ebenfalls gravimetrisch ermittelt und digital aufgezeichnet (Abbildung 10).

Über Probenahmeports wurden zu verschiedenen Zeitpunkten Proben entlang der Fließstrecke genommen und hinsichtlich chlorierter und nicht chlorierter Kohlenwasserstoffe, Kationen, Anionen, TIC/TOC, pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential analysiert (Tabelle 7).

Bis zu 14 (Exp#45\_S30) und 18 (Exp#45\_N25S und Exp#45\_NAPASAN\_24) ausgetauschten Porenvolumen (V/V<sub>0</sub>) wurden Tygonschläuche verwendet, wodurch das PCE wahrscheinlich zum Teil entwich und so die PCE-Zulaufkonzentrationen zunächst geringer waren als ursprünglich angesetzt. Die Tygonschläuche wurden nachfolgend durch Vitonschläuche ersetzt.

Tabelle 7: Übersicht über die Zeitpunkte der Probenahmen der Reaktivitätsversuche Exp#45 und der jeweils durchgesetzten Porenvolumen (V/V<sub>0</sub>).

| Probenahme- | Versuchs- | Exp#45_S30T      | Exp#45_N25S      | Exp#45_NAPASAN_24 |
|-------------|-----------|------------------|------------------|-------------------|
| datum       | laufzeit  | V/V <sub>o</sub> | V/V <sub>o</sub> | V/V <sub>o</sub>  |
|             | [d]       |                  |                  |                   |
| 31.07.2012  | 5         | 4                | 5                | 5                 |
| 02.08.2012  | 7         | 6                | 7                | 7                 |
| 07.02.2012  | 12        | 12               | 15               | 15                |
| 09.08.2012  | 14        | 14               | 18               | 18                |
| 21.08.2012  | 26        | 26               | 30               | 32                |
| 23.08.2012  | 28        | 29               | 32               | 34                |





Abbildung 10: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Reaktivitätsversuche Exp#45. (a) Lösungsvorrat im Tedlarbeutel, Leitungswasser und 10 mg/L PCE, (b) Peristaltikpumpe, (c) 3-Wege-Hahn zur Entnahme der Zulaufproben, (d) Säule Exp#45\_S30T mit Probenahmeports, (e) Säule Exp#45\_Nanofer 25S mit Probenahmeports, (f) Säule Exp#45\_NAPASAN\_24 mit Probenahmeports, (g) Gaswaschflaschen auf Waage, (h) Ablaufbehälter auf Waage.

issenschaftliche Fakultät

Seite 26

## 2.3.2. Einfluss der Partikelkonzentration (UAP 3, UAP 11)

Die Partikelkonzentration der Suspension gehört neben der Injektionsgeschwindigkeit zu den beiden wichtigsten steuerbaren Größen während einer NZVI-Injektion. Um eine Injektion hinsichtlich dieses Parameters anzupassen und zu optimieren, ist es wichtig, den Einfluss der Partikelkonzentration auf eine NZVI-Injektion und die Partikelverteilung im Sediment zu kennen. Es sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Partikelkonzentration auf eine NZVI-Injektion große Transportreichweiten mit möglichst homogener Verteilung erreicht werden können.

Zur Untersuchung der Partikelkonzentration auf die NZVI-Partikelverteilung wurden insgesamt sieben Säulenversuche durchgeführt. Für die Auswertung wurden vier Säulenversuche mit unterschiedlichen Fe<sup>0</sup><sub>in</sub>-Konzentrationen (N25S-Partikel) von 0,6, 10, 17 und 59 g/L (Exp#38, 46, 27 bzw. 49) und hohen Injektionsgeschwindigkeiten von etwa 4 m/h verwendet (Tabelle 5) und modelliert.

#### Experimentelle Ergebnisse

Die  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationsverteilungen zeigten in Abhängigkeit der jeweiligen Injektionskonzentration unterschiedliche Partikelverteilungen entlang der Fließstrecke, wobei sich bei  $Fe^{0}_{in}$ von 10 und 17 g/L höhere  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationen in den ersten 10 cm der Fließstrecke ergaben, die entlang der weiteren Fließstrecke abnahmen (siehe Anhang 4.1.2, Abbildung 106). Bei der geringsten  $Fe^{0}_{in}$  von 0,6 g/L hingegen ergaben sich über einen längeren Bereich der Fließstrecke zwischen 20 bis 40 cm höhere  $Fe^{0}_{ges}$ , die bis max. 100 cm Fließstrecke vollständig abnahmen, dadurch war die Partikelverteilung entlang der gesamten Fließstrecke von etwa 2 m ungleichmäßiger als bei den anderen  $Fe^{0}_{in}$ .

Bei vergleichbaren zurückgehaltenen Eisenmassen von etwa 115 g verliefen die Fe<sup>0</sup> ges-Konzentrationsprofile bei Fe<sup>0</sup> in von 10 g/L am gleichmäßigsten entlang der Fließstecke (Abbildung 11). "Gleichmäßig" bedeutet in diesem Fall und im Folgenden möglichst geringe Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsschwankungen über eine möglichst lange Fließstrecke (max. 2 m). Die hohen Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen am Zulauf werden dabei nicht berücksichtigt. Bei geringerer oder höherer Fe<sup>0</sup>in-Konzentration verliefen die Konzentrationsprofile ungleichmäßiger entlang der Fließstrecke, da die Partikel bei diesen Fe<sup>0</sup>in früher abgelagert wurden. Bei höheren Fe<sup>0</sup>in-Konzentrationen führen verstärkte magnetische Anziehungskräfte, die sowohl durch Magnetitumhüllungen als auch durch Fe<sup>0</sup> ausgeübt werden, zu mehr Aggregation und schnellerer Sedimentation der Partikel (Phenrat et al., 2007). Die frühere Partikelablagerung bei geringen Fe<sup>0</sup> in war wahrscheinlich auf das Verhältnis zwischen Sedimentoberfläche und Partikelanzahl in der mobilen Phase zurückzuführen, welches größer bei geringeren Partikelkonzentrationen war. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass die verschiedene Anlagerungsprozesse bei unterschiedlichen Partikelkonzentrationen in unterschiedlichem Ausmaß abliefen. So könnte bei höheren Fe<sup>0</sup> in das Zusetzen von Porenhälsen durch Partikel (Straining) verstärkt stattgefunden haben, wohingegen Partikelanlagerung ans Sediment (Blocking) und Partikelanlagerung an schon angelagerte Partikel (Ripening) bei geringeren Konzentrationen die Hauptanlagerungsprozesse gewesen sein könnten. Bradford und Bettahar (2006) beobachteten ebenfalls vermehrte Ablagerungen von Kolloiden bei geringeren Konzentrationen, besonders am Säulenzulauf, gaben aber keine mögliche Ursache dafür an.



Die Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub> in den ersten 25 cm Fließstrecke waren bei allen Versuchen ähnlich, so dass davon auszugehen war, dass die Partikelkonzentrationen keinen wesentlichen Einfluss auf die erreichten Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub> hatte (Abbildung 11).



Abbildung 11: (A)  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationsprofile bei vergleichbaren zurückgehaltenen  $Fe^{0}$ -Massen von etwa 115 g, (B) Maximale  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentration ( $Fe^{0}_{ges(max)}$ ) über zurückgehaltener Eisenmasse bei unterschiedlichen  $Fe^{0}_{in}$ -Konzentrationen von 0,6, 10 und 17 g/L.

Bei allen Versuchen nahm der Durchfluss (*Q*) über die Versuchslaufzeit ab (Abbildung 12), wobei er bei Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> von 59 g/L (Exp#49) im Gegensatz zu den anderen Versuchen direkt nach Injektionsbeginn auf unter 50 ml/min abnahm. Dies ist beim Vergleich der Versuche zu berücksichtigen. Der Druck am Säulenzulauf stieg bei allen Versuchen außer Exp#49 über die Versuchslaufzeit an (vgl. Anhang 4.1.2, Abbildung 107).



Abbildung 12: Durchflussverläufe über die zurückgehaltene Eisenmasse der Experimente Exp#38, 46, 27 und 49 mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> 0,6, 10, 17 bzw. 59 g/L.

Die  $K_r$ -Werte nahmen bei allen Versuchen um etwa eine Größenordnung ab (siehe Tabelle 8 und vgl. Anhang 4.1.2, Abbildung 108). Jeweils nach etwa 60 – 90 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse begann die  $K_r$ -Werte-Abnahme. Bei höheren Fe<sup>0</sup><sub>in</sub>-Konzentrationen nahmen die  $K_r$ Werte dabei etwas früher ab, was auf erhöhte Aggregation und Sedimentation zurückgeführt wird. Verstärkte Aggregations- und Sedimentationsraten bei höheren Konzentrationen wurden ebenfalls von Phenrat et al. (2007) und Phenrat et al. (2009) beobachtet.

Seite 28

| Fe <sup>0</sup> in [g/L] | K <sub>f</sub> initial [m/h] | K <sub>f</sub> final [m/h] |
|--------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 0,6                      | 4,5x10 <sup>-4</sup>         | 1,6x10 <sup>-5</sup>       |
| 10                       | 4,2x10 <sup>-4</sup>         | 1,5x10⁻⁵                   |
| 17                       | 4,9x10 <sup>-4</sup>         | 4,5x10 <sup>-5</sup>       |
| 59                       | 3,8x10 <sup>-4</sup>         | 2,7x10 <sup>-5</sup>       |

Tabelle 8: Initiale und finale  $K_r$ Werte der Säulenversuche mit unterschiedlichen Fe<sup>0</sup><sub>in</sub>-Konzentrationen.

Bei den Versuchen mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen  $Fe^{0}_{in}$  und der  $K_{r}$ -Wert-Abnahme festgestellt werden. Die  $K_{r}$ -Wert-Abnahmen begannen bei den Versuchen mit 0,6, 10 und 17 g/L unabhängig von der zurückgehaltenen  $Fe^{0}$  Masse nach einer erreichten  $Fe^{0}_{ges(max)}$ -Konzentration von 14 – 18 g/kg(Sand). Daraus ließ sich folgern, dass ab einer  $Fe^{0}_{ges(max)}$  von 14 – 18 g/kg(Sand) Ablagerungsprozesse auftraten, die zur  $K_{r}$ -Wert-Abnahme führten. Es war davon auszugehen, dass die gesamte Sedimentoberfläche des verwendeten Sandes ( $d_{50} = 0,43$  mm) ab diesem Zeitpunkt durch Anlagerung von Partikeln bedeckt war, so dass andere Ablagerungsprozesse wie z. B. Straining dominierten, die zu einer verstärkten  $K_{r}$ -Wert-Abnahme führten. Dieser Konzentrationsbereich deckt sich mit der in der Modellierung durch das Fitting abgeleiteten maximalen Rückhaltekapazität  $s_{max}$  im Bereich von 2 - 25 g/kg(Sand) (siehe Modellergebnisse).



Abbildung 13:  $K_r$ Wert-Abnahme über die maximalen Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen (Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub>) am Säulenzulauf bei unterschiedlichen Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> von 0,6, 10 und 17 g/L.

 $K_r$ -Wert-Abnahmen konnten bei allen Säulenversuchen beobachtet werden (vgl. Abschnitt 2.3.3 und 0). Eine durch eine NZVI-Injektion verursachte  $K_r$ -Wert-Abnahme kann für eine Quellensanierung vorteilhaft sein, da dies zu einem Anstieg der Aufenthaltszeit und damit längeren Reaktionszeit des Schadstoffes mit dem Eisen sowie zu einem langsameren Schadstoffaustrag aus der Quelle führen würde. Für weitere NZVI-Injektionen in diesen Bereich könnte eine  $K_r$ -Wert-Abnahme allerdings nachteilig sein, da eine Partikelinjektion bei geringeren Durchlässigkeiten schwieriger ist (vgl. Abschnitt 0). Für eine Sanierung im Abstrombereich einer Quelle mittels einer reaktiven Zone, wären  $K_r$ -Wert-Abnahmen eben-



falls nachteilig, da dies zu einer Umströmung diese Bereiches führen könnte, wenn der  $K_r$ Wert im Bereich der Partikelablagerung geringer als im umgebenden Sediment ist. Aufgrund der beobachteten Verringerungen der  $K_r$ Werte, wird diese Technologie eher für eine Quellensanierung als geeignet erachtet.

#### Modellergebnisse (UAP 11)

Die einzelnen Modellergebnisse zu den jeweiligen Versuchen mit unterschiedlicher Injektionskonzentration liefern hinsichtlich der Nachbildung der Partikelkonzentrationsverläufe entlang der Säule gute Übereinstimmungen mit den Messwerten bei der Berücksichtigung von *Blocking* und *Straining* als wesentliche Anlagerungsprozesse (Abbildung 14). Exp#49 kann allerdings nur eingeschränkt in einen Vergleich mit einbezogen werden, da über den Großteil der Versuchszeit die Injektionsgeschwindigkeit mit ~ 0.5 m/h deutlich unter der zu Beginn eingestellten von 3.2 m/h lag.



Abbildung 14: Vergleich der gemessenen und mit OGS simulierten Partikelkonzentrationsverteilungen entlang der Säule zu ausgewählten Zeitpunkten bei den Experimenten Exp#38, Exp#46, Exp#27 und Exp#49 mit ähnlicher initialer Injektionsgeschwindigkeit aber zw. 0.6 und 59 g/L variierender Injektionskonzentration.

Betrachtet man die zeitliche und räumliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung innerhalb der Versuche lassen sich zwei unterschiedliche Verläufe ausmachen, was auf die verschiedenen Einzelprozesse hinweist, die für die Anlagerung der Partikel am Sediment verantwortlich sind. Zum einen zeigt sich bei den Injektionskonzentrationen von 10 und 17 g/L Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

ein eher exponentiell abnehmendes Konzentrationsprofil entlang der Säule (Abbildung 14), was auf einen dominierenden Einfluss des *Straining*-Prozesses zurückzuführen ist und bei Betrachtung der einzelnen Prozessanteile an der Gesamtpartikelkonzentration verdeutlicht wird (Abbildung 15).

Bei Exp#38 mit den sehr geringen Injektionskonzentration von etwa 0.6 g/L überwiegt hingegen der *Blocking*-Prozess, was man zum einen an dem Ausbilden eines Konzentrationsplateaus beim Erreichen der maximalen Anlagerungskapazität verbunden mit einer steileren Konzentrationsabnahme im Bereich der Ausbreitungsfront erkennen kann. Dies spiegelt sich zum anderen auch in den Anteilen der einzelnen Prozesse an der Gesamtpartikelverteilung wider. Mit über 80% macht das *Blocking* bei Exp#38 den größeren Anteil an der insgesamt angelagerten Partikelmasse im Vergleich zum *Straining* (Abbildung 15 oben links) aus. Die Dominanz des *Blocking*-Prozesses deutet sich auch in Exp#49 mit hohen Injektionskonzentrationen von 59 g/L an, ist aber nicht so intensiv ausgeprägt, da sich den Simulationsergebnissen nach ein Großteil der Partikel noch in der mobilen Phase befindet und demnach noch nicht angelagert wurde. Ein Beleg anhand der Labordaten dafür, dass der Großteil der Partikel tatsächlich noch mobil vorliegt, existiert nicht, da z.B. eine Beprobung der Flüssigphase oder ein Nachspülen im Anschluss an die Injektion in diesem Versuch nicht durchgeführt wurde.

Bei den mittleren Injektionskonzentrationen gibt es räumlich und zeitlich Wechsel in den Prozessverhältnissen (Abbildung 15 oben rechts, unten links). Während es zumindest bei EXP#46 zum betrachteten Zeitpunkt t1 noch eine Dominanz des *Blocking*-Prozesses gegenüber *Straining* ab ca. 0.4 m Fließstrecke gibt, ist im weiteren Versuchsverlauf und dann auch über die gesamte Säule *Straining* der dominierende Prozess, was auch in dem vorwiegend exponentiellen Verlauf der Partikelkonzentrationsverteilungen entlang der Säulen erkennbar wird. Je höher die Injektionskonzentration, desto höher wird auch der Anteil der Partikel in der mobilen Phase aufgrund der kinetisch limitierten Deposition und der begrenzten Anlagerungskapazität.



Abbildung 15: Vergleich der Anteile der infolge Blocking und Straining angelagerten Partikel sowie der Partikel in der mobilen Phase an der Gesamtkonzentration bei den Experimenten Exp#38, Exp#46, Exp#27 und Exp#49 mit ähnlicher initialer Injektionsgeschwindigkeit, aber zw. 0.6 und 59 g/L variierender Injektionskonzentration zu unterschiedlichen Versuchszeitpunkten ( $t_1$  = erster,  $t_2$  = letzter Zeitpunkt entsprechend Abbildung 14).

Infolge von Straining kommt es zu einer Veränderung der Hydraulik, was sich in der Druckentwicklung wiederspiegelt (Abbildung 16). Es kann in allen Versuchen die absolute Druckhöhe, der zeitliche Verlauf zumindest in Exp#46 und Exp#49 mit dem Modell nachgebildet werden. Obwohl zu den betrachteten Zeitpunkten am Ende der Injektion ähnlich viel Gesamteisenmasse im System ist (etwa 150 g), kommt es bei den geringen Injektionskonzentrationen zu einer höheren Druckdifferenz zum Injektionsende von etwa 5 bar (Exp#38, Abbildung 16), was so nicht zu erwarten war. Vielmehr wäre ein deutlicher Anstieg in der Druckdifferenz bei hohen Injektionskonzentrationen plausibel, da mit höheren Konzentrationen die Aggregation und Sedimentation und damit die Verblockung zunimmt (Phenrat et al., 2007, Phenrat et al., 2009). Die Modellparametrisierung zeigt jedoch, dass mit abnehmender Injektionskonzentration die Anlagerungsrate tendenziell zunimmt, was sich in einem Anstieg der Attachmentraten k<sub>a,bl</sub> und k<sub>a,str</sub> und einer Abnahme der Detachmentraten k<sub>d,bl</sub> und k<sub>d,str</sub> widerspiegelt. Dieses Verhalten ist wiederum konsistent mit Beobachtungen für Kolloide von Bradford und Bettahar (Bradford und Bettahar, 2006) und erklärt somit die in diesem Fall beobachtete erhöhte Druckzunahme. Dass ein erwarteter deutlicher Druckanstieg in Exp#49 mit den höchsten Injektionskonzentrationen nicht auftritt, liegt vermutlich an dem bereits nach



etwa 8 Minuten Versuchslaufzeit deutlich abnehmenden Durchfluss von anfänglich etwa 280 auf 50 ml/min (vgl. Abbildung 12). Bei Versuchen mit unterschiedlicher Injektionsgeschwindigkeit und ähnlicher Injektionskonzentration wurden bei geringen Durchflüssen im ähnlichen Bereich von 50 ml/min ebenfalls nur sehr geringe Druckanstiege verzeichnet (vgl. Abbildung 25), sodass bei diesem Experiment der Einfluss der Fließgeschwindigkeit mit berücksichtigt werden muss. Ergebnisse dazu werden im nächsten Kapitel genauer dargestellt.



Abbildung 16: Vergleich der gemessenen und mit OGS simulierten Druckdifferenzen zwischen Säulenzulenzu- und ablauf über die Versuchslaufzeit bei den Experimenten Exp#38, Exp#46, Exp#27 und Exp#49 mit ähnlicher initialer Injektionsgeschwindigkeit, aber zw. 0.6 und 59 g/L variierender Injektionskonzentration.

Tabelle 9: Für die Simulationen mit OGS verwendete Prozessparameter bei den Experimenten Exp#38, Exp#46, Exp#27 und Exp#49 mit ähnlicher initialer Injektionsgeschwindigkeit aber zw. 0.6 und 59 g/L variierender Injektionskonzentration.

| Exp# | C <sub>inj</sub> | V <sub>f</sub> | k <sub>a,bl</sub> | k <sub>d, bl</sub> | β1   | S <sub>max</sub> | k <sub>a,str</sub> | k <sub>d,str</sub> | β2     | θ    |
|------|------------------|----------------|-------------------|--------------------|------|------------------|--------------------|--------------------|--------|------|
|      | [g/L]            | [m/h]          | [1/s]             | [1/s]              | [-]  | [kg/kg]          | [1/s]              | [1/s]              | [-]    | [-]  |
| 38   | 0.6              | 4.66           | 4.50E-02          | 2.00E-05           | 0.89 | 2.53E-02         | 4.00E-03           | 5.00E-05           | -0.050 | 0.15 |
| 46   | 10               | 4.05           | 4.50E-03          | 5.00E-05           | 0.89 | 2.11E-03         | 1.90E-03           | 1.00E-05           | -0.200 | 0.07 |
| 27   | 17               | 4.61           | 1.50E-03          | 5.00E-05           | 0.89 | 1.69E-03         | 4.00E-03           | 2.00E-04           | -0.100 | 0.10 |
| 49   | 59               | 2.39           | 9.75E-04          | 3.00E-04           | 0.79 | 1.10E-02         | 6.00E-04           | 1.00E-04           | -0.400 | 0.82 |



Die Modellergebnisse ermöglichen neben dem Vergleich mit gemessenen Druckentwicklungen in den Säulen auch eine räumlich Auflösung der Permeabilitäts- und Porositätsveränderungen, die so aus den Laborversuchen nicht abzuleiten sind. Relativ geringe Abnahmen in der Porosität führen dabei zu deutlichen Abnahmen der Permeabilität, die im Bereich von maximal 1-2 Größenordnungen simuliert wird (Abbildung 17).

Auffällig ist der Verlauf der Porosität und Permeabilität bei Injektionskonzentrationen von 0.6 g/L (Exp#38) im Vergleich zu beispielsweise Exp#49 mit der höchsten Injektionskonzentration von 59 g/L, was den oben diskutierten Effekt der erhöhten Anlagerung bei geringeren Konzentrationen wiederspiegelt



Abbildung 17: Simulierte Permeabilitätsveränderungen (oben) und Porositätsveränderungen (unten) entlang der Säule am Ende der Injektionsphase bei den Experimenten Exp#38, Exp#46, Exp#27 und Exp#49 mit ähnlicher initialer Injektionsgeschwindigkeit aber zw. 0.6 und 59 g/L variierender Injektionskonzentration.

Aus den gefitteten Modellparametern (Tabelle 9) lassen sich neben der Abhängigkeit der Depositionsrate von der Injektionskonzentration  $Fe^{0}_{inj}$  auch Zusammenhänge zwischen  $s_{max}$  und  $Fe^{0}_{inj}$  ableiten.  $S_{max}$  ist sowohl bei geringeren als auch bei hohen Injektionskonzentrationen erhöht. Diese Zusammenhänge können ebenfalls über empirische Beziehungen im Modell berücksichtigt werden. Eine Realisation ist im Zuge der anstehenden Publikation (Hornbruch et al., in Vorbereitung) geplant.



Abbildung 18: Aus der Modellparametrisierung abgeleiteteZusammenhänge zwischen der maximalen Anlagerungskapazität s<sub>max</sub> und der Injektionskonzentration Fe<sup>0</sup><sub>inj</sub>.

#### Zusammenfassung

Bei Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> von 10 g/L verliefen die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofile am gleichmäßigsten (siehe oben) entlang der Fließstrecke, sodass nach der Injektion von insgesamt 203 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse entlang der gesamten Säulenlänge von 1,8 m Fe<sup>0</sup>-Konzentrationen von mindestens 9 g/kg(Sand) vorlagen. Bei geringer oder höherer Fe<sup>0</sup><sub>in</sub>-Konzentration verliefen die Konzentrationsprofile steiler, da die Partikel bei diesen Fe<sup>0</sup><sub>in</sub>-Konzentrationen früher abgelagert wurden. Hierdurch waren über größere Bereiche der Säulenlange teilweise nur wesentlich geringere Fe<sup>0</sup>-Konzentrationen bei gleicher injizierter Masse zu erreichen. Bei höheren Fe<sup>0</sup><sub>in</sub>-Konzentrationen führen verstärkte magnetische Anziehungskräfte zu mehr Aggregation und schnellerer Sedimentation der Partikel, bei geringen Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> war das größere Verhältnis zwischen Sedimentoberfläche und Partikelanzahl in der mobilen Phase Ursache für vermehrte Partikelanlagerung.

Nach einer  $\text{Fe}_{ges(max)}^{0}$  von 14 – 18 g/kg(Sand) kam es in allen Versuchen zu starken  $K_r$ -Wert-Abnahmen. Es war davon auszugehen, dass die gesamte Sedimentoberfläche des verwendeten Sandes (d<sub>50</sub> = 0,43 mm) ab diesem Zeitpunkt von Partikeln bedeckt war und danach Ablagerungsprozesse wie z.B. Straining dominierten, die zu einer verstärkten  $K_r$ -Wert-Abnahme führten.  $K_r$ -Wert-Abnahmen können für eine Quellensanierung aufgrund der längeren Aufenthaltszeit und somit längeren Reaktionszeit des Schadstoffes am Eisen und des Verringerten Schadstoffaustrages aus der Quelle vorteilhaft sein, für eine Fahnensanierung kann eine  $K_r$ -Wert-Abnahme jedoch zu einer Umströmung der reaktiven Zone führen.

Insgesamt konnte unter Berücksichtigung der Depositionsprozesse *Blocking* und *Straining* eine recht gute Übereinstimmung der Modellergebnisse mit den im Labor beobachteten Partikelkonzentrationsverteilungen bei unterschiedlichen Injektionskonzentrationen erreicht werden. Die durch die Partikelanlagerungen hervorgerufenen absoluten Druckänderungen am Ende der Injektionsphasen sind mit dem Modell nachbildbar und liefern Hinweise auf die maximale Abnahme der Permeabilität. Vorhandene Abweichungen zu den Messdaten beschränken sich lediglich auf die Nachbildung des zeitlichen Verlaufs der Druckentwicklung. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite 35

## 2.3.3. Einfluss der Injektionsgeschwindigkeit (UAP 4, UAP 11)

Die Injektionsgeschwindigkeit ist neben der Suspensionskonzentration die zweite maßgebliche steuerbare Größe während einer NZVI-Injektion. Es sollte untersucht werden, bei welchen Injektionsgeschwindigkeiten große Transportreichweiten ( $\geq 1 \text{ g}(\text{Fe}^0)/\text{kg}(\text{Sand})$ ) mit möglichst gleichmäßiger Verteilung entlang der Fließstrecke erreicht werden können. Zur Untersuchung der Injektionsgeschwindigkeit auf die NZVI-Partikelverteilung wurden insgesamt acht Säulenversuche durchgeführt von denen drei (Exp#43, 26 und 46) mit unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten (Filtergeschwindigkeit)  $v_f$  von 0,5, 1,5 bzw. 4,1 m/h und einer Fe<sup>0</sup><sub>in</sub>-Konzentrationen von ca. 10 g/L für die weitere Auswertung hier dargestellt (Tabelle 5) und modelliert wurden.

#### Experimentelle Ergebnisse

Die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsverteilungen bei den untersuchten Injektionsgeschwindigkeiten zeigten unterschiedliche Partikelverteilungen entlang der Fließstrecke, aber bei allen Versuchen ergaben sich höhere Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen in den ersten 10 cm der Fließstrecke und entlang der weiteren Fließstrecke nahmen die Konzentrationen ab. Die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofile sowie eine detaillierte Beschreibung zu den einzelnen Versuchen sind dem Anhang zu entnehmen (Abschnitt 4.1.2, Abbildung 109).

Bei der Gegenüberstellung der Partikelverteilungen bei gleicher zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse von etwa 80 g (bis 80 g keine signifikanten Durchflussabnahmen) und 215 g (vgl. Anhang 4.1.2, Abbildung 110) wurden größere Transportreichweiten und eine gleichmäßigere Partikelverteilung entlang der Fließstrecke bei höheren Geschwindigkeiten beobachtet (Abbildung 19 und Abbildung 20). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei höheren Fließgeschwindigkeiten größere hydrodynamische Kräfte die Anlagerung der Partikel erschweren und hierdurch ein weiterer Transport erfolgt, bevor es zur Anlagerung kommt. Als der Durchfluss im Versuch mit  $v_f$  von 4,1 m/h abnahm (Abbildung 21), näherte sich Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub> dem des Versuches mit  $v_f$  von 0,5 m/h an. Daraus ließ sich ebenfalls schließen, dass bei geringeren Geschwindigkeiten die Partikel weniger weit transportiert und schneller abgelagert werden. Des Weiteren war bei höheren Geschwindigkeiten weniger Eisenmasse nötigt, um Transport-reichweiten von mindestens 2 m zu erreichen.



Abbildung 19:  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationsprofile bei etwa gleicher zurückgehaltener  $Fe^{0}$ -Masse von 80 g bei unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten ( $v_{f}$ ).



Abbildung 20: Partikeltransportreichweite ( $Fe^{0}_{ges} > 1 g/kg(Sand)$ ) über die zurückgehaltene  $Fe^{0}$ -Masse (links) und maximale  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentration in den ersten 10 cm Fließstrecke über die zurückgehaltene  $Fe^{0}$ -Masse (rechts) bei unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten ( $v_{f}$ ).

Die Auswertung der Durchfluss- und Druckentwicklung ließ auch hier Aussagen zur Entwicklung des  $K_r$ -Wertes zu. Bei Exp#46 ( $v_f = 4,1$  m/h entspricht Q = 330 ml/min) sank der Durchfluss ab etwa 80 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse bis auf 55 ml/min (Abbildung 21). Bei Exp#43 ( $v_f = 0,5$  m/h, entspricht Q = 40 ml/min) sank der Durchfluss ebenfalls nach etwa 80 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse, wurde aber zu Beginn jeder Injektionsperiode wieder auf den Startdurchfluss angepasst. Bei Exp#26 ( $v_f = 1,5$  m/h entspricht Q = 130 ml/min) blieb der Durchfluss über die gesamte Versuchslaufzeit konstant. Die Injektionsgeschwindigkeit ist daher in allen Versuchen bis 80 g zurückgehaltener Eisenmasse unbeeinflusst von der Injektionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist. Der Druck (P) am Säulenzulauf stieg bei allen Versuchen über die Versuchslaufzeit an (Abbildung 21). Je höher die Injektionsgeschwindigkeit war, desto steiler war der Verlauf des Druckanstiegs in Bezug auf die injizierte Fe<sup>0</sup>-Masse.



Abbildung 21: Durchfluss- und Druckverläufe bei Exp#43, 26 und 46 mit unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten  $v_f = 0.5$ , 1,5 bzw. 4,1 m/h.

Die  $K_r$ -Werte nahmen bei allen drei Versuchen um eine Größenordnung ab (siehe Tabelle 10 und Abbildung 22), wobei die  $K_r$ -Werte bei  $v_f$  von 0,5 m/h bereits von Anfang an und somit bei einer deutlich geringeren zurückgehaltenen Fe<sup>0</sup>-Masse abnehmen als bei den Versuchen mit 1,5 und 4,1 m/h. Vergleich man des Weiteren die  $K_r$ -Wertentwicklungen in Abhängigkeit der auftretenden Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub>-Konzentrationen, so zeigt sich für die unterschiedlichen Versuche ein vergleichbares Verhalten, bei dem es erst ab Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub>-Konzentrationen zwischen 14

#### Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-

Naturwissenschaftliche Fakultät

und 18 g/kg(Sand) zu einer wesentlichen  $K_r$ -Wertverringerung kommt (Abbildung 23). Dies deutet auf einen maßgeblichen Einfluss der Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub>-Konzentrationen auf die Entwicklung des Kr-Wertes. Der wesentlich schnellere Anstieg der Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub>-Konzentrationen in der Anfangsphase (ca. bis 100g injiziertes  $Fe^{0}$ ) bei geringer Fließgeschwindigkeit ( $v_{f} = 0.5$  m/h) als bei höheren Fließgeschwindigkeiten ist somit als Grund für die in Bezug auf die zurückgehaltene Fe<sup>0</sup>-Masse früher abnehmenden  $K_r$ -Werte bei geringer Fließgeschwindigkeit zu sehen. Der Hintergrund hierfür kann in Anlehnung an vergleichbare Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses der Transportgeschwindigkeit aus der Kolloidforschung in unterschiedlichen Ablagerungsmorphologien gesehen werden. Veerapaneni und Wiesner (Veerapaneni und Wiesner, 1997) gehen davon aus, dass sich bei geringeren Fließgeschwindigkeiten Partikelablagerungen mit höherer interner Porosität bilden, die hierdurch einen vergleichsweise großen Volumenanteil der primären Sedimentporosität einnehmen. Bei höheren Fließgeschwindigkeiten und die dadurch größeren wirkenden Kräfte wird demgegenüber von der Bildung kompakterer Partikelablagerungen ausgegangen, die ein geringeres Volumen einnehmen und die primäre Sedimentporosität weniger verringern. Eine stärkere Verringerung der Primärporosität durch Bildung poröser Ablagerungen bei geringer Fließgeschwindigkeit führt zu einer geringeren Transportierbarkeit sowie verstärkter Ablagerung nachströmender Partikel und somit zu einem verstärkten Konzentrationsanstieg im Anstrombereich. Solche durch die Fließgeschwindigkeit bedingte Unterschiede in der Ablagerungsmorphologie können auch die hier beobachteten Kr-Wertverringerungen erklären.

Ergebnisse zur Probenahme der Flüssigphase bei Exp#43 befinden sich im Anhang (Vgl. 4.1.2).



Abbildung 22:  $K_r$  Wert-Abnahmen über zurückgehaltenes Eisen (interpolierte Werte aus Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofilen) bei unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten (A) bei unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten ( $v_f = 0.5, 1.5$  und 4.1 m/h).

Tabelle 10: Initiale und finale  $K_r$ -Werte der Säulenversuche mit unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten  $v_f$ .

| <i>v<sub>f</sub></i> [m/h] | $K_{\rm f}$ initial [m/h] | K₁ final [m/h] |
|----------------------------|---------------------------|----------------|
| 0,5                        | 3,3x10⁻⁴                  | 1,5x10⁻⁵       |
| 1,5                        | 4,0x10 <sup>-4</sup>      | 2,2x10⁻⁵       |
| 4,1                        | 4,2x10 <sup>-4</sup>      | 1,5x10⁻⁵       |



Abbildung 23:  $K_r$ Wert-Abnahmen über die maximalen Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen am Säulenzulauf (ersten 10 cm Fließstrecke) bei unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten ( $v_f$ ).

#### Modellergebnisse (UAP 11)

Da sich unter realen Bedingungen bei der Injektion der Partikel eine mit zunehmender Entfernung zum Injektionspunkt abnehmende Fließgeschwindigkeit einstellt, ist die Simulation des geschwindigkeitsabhängigen Partikeltransports sowie eine entsprechende Prozessparametrisierung von großem Interesse, sodass die Laborversuche Exp#43, Exp#26 und Exp#46 mit Fließgeschwindigkeiten von 0.5, 1.5 und 4.1 m/h bei gleichbleibenden Injektionskonzentrationen von etwa 10 g/L auch modelltechnisch nachgebildet wurden.

Die Laborergebnisse lassen eine deutliche Abhängigkeit der Partikelverteilungsmuster von der vorherrschenden Fließgeschwindigkeit erkennen, die auch vom Modell nachgebildet werden kann (Abbildung 24). Während bei geringen Fließgeschwindigkeiten von 0.5 m/h das *Blocking* den wesentlichen Anteil an der Deposition ausmacht, gewinnt bei hohen Geschwindigkeiten von 4.1 m/h der *Straining*-Prozess mit zunehmender Versuchsdauer an Bedeutung. Gleichzeitig ist der Anteil von Partikeln in der mobilen Phase höher, je größer die Fließgeschwindigkeit ist, was zu einer homogeneren Gesamtpartikelverteilung in der Säule führt.

Auch die Druckentwicklung ist bei diesen Versuchen gut reproduzierbar (Abbildung 25), was gleichzeitig bedeutet, dass die Größenordnung der Permeabilitätsabnahme und ihre zeitlich Entwicklung während der Injektionsphase mit dem Modell innerhalb des betrachteten Geschwindigkeitsbereichs prognostizierbar ist (Abbildung 27).


Abbildung 24: Vergleich der gemessenen und mit OGS simulierten Partikelkonzentrationsverteilungen entlang der Säule zu ausgewählten Zeitpunkten bei den Experimenten Exp#43, Exp#26 und Exp#46 mit ähnlicher Injektionskonzentration von etwa 10 g/L, aber zw. 0.5 und 4.1 m/h variierender Injektionsgeschwindigkeit.



Abbildung 25: Vergleich der gemessenen und mit OGS simulierten Druckdifferenzen zwischen Säulenzu- und ablauf über die Versuchslaufzeit bei den Experimenten Exp#43, Exp#26 und Exp#46 mit ähnlicher Injektionskonzentration von etwa 10 g/L, aber zw. 0.5 und 4.1 m/h variierender Injektionsgeschwindigkeit.



Abbildung 26: Vergleich der Anteile der infolge Blocking und Straining angelagerten Partikel sowie der Partikel in der mobilen Phase an der Gesamtkonzentration bei den Experimenten Exp#43 (oben links), Exp#26 (oben rechts) und Exp#46 (unten links).



Abbildung 27: Simulierte Permeabilitätsveränderungen (oben) und Porositätsveränderungen (unten) entlang der Säule am Ende der Injektionsphase bei den Experimenten Exp#43, Exp#26 und Exp#46 mit ähnlicher initialer Injektionskonzentration aber zw. 0.5 und 4.1 m/h variierender Injektionsgeschwindigkeit.

Betrachtet man die einzelnen Prozessparameter (Tabelle 11), so zeigt sich im Wesentlichen eine Veränderung in der maximalen Anlagerungskapazität  $s_{max}$ . Eine solche Abhängigkeit ist bereits aus anderen Studien mit Nanopartikeln wie nC60 oder *Polystyrollatex* bekannt (Ko et al., 2000, Ko und Elimelech, 2000, Li et al., 2008). Im vorliegenden Fall lässt sich die mit abnehmender Fließgeschwindigkeit zunehmende Anlagerungskapazität (Abbildung 28) mathematisch in Anlehnung an die empirische Korrelationsfunktion von Li et al. (2008) für nC60 Partikel mit folgender Gleichung beschreiben:

$$s_{max} = \alpha \cdot \frac{1}{v_f^{\xi}}$$
 GI. 8

Tabelle 11:Für die Simulationen verwendete Prozessparameter bei den Experimenten Exp#43,Exp#26 und Exp#46 mit ähnlicher Injektionskonzentration von etwa 10 g/L, aber zw. 0.5 und 4.1 m/hvariierender Injektionsgeschwindigkeit.

| Exp# | C <sub>inj</sub> | V <sub>f</sub> | k <sub>a,bl</sub> | k <sub>d, bl</sub> | $\beta_1$ | S <sub>max</sub> | k <sub>a,str</sub> | k <sub>d,str</sub> | β2     | θ    |
|------|------------------|----------------|-------------------|--------------------|-----------|------------------|--------------------|--------------------|--------|------|
|      | [g/L]            | [m/h]          | [1/s]             | [1/s]              | [-]       | [kg/kg]          | [1/s]              | [1/s]              | [-]    | [-]  |
| 43   | 10.2             | 0.45           | 6.50E-03          | 5.00E-05           | 0.89      | 2.32E-02         | 1.00E-03           | 1.00E-05           | -0.150 | 0.08 |
| 26   | 9.4              | 1.46           | 4.50E-03          | 5.00E-05           | 0.89      | 8.43E-03         | 1.00E-03           | 1.00E-05           | -0.005 | 0.10 |
| 46   | 10               | 4.05           | 4.50E-03          | 5.00E-05           | 0.89      | 2.11E-03         | 1.90E-03           | 1.00E-05           | -0.200 | 0.07 |

Diese konstitutive Beziehung wurde bereits in OGS implementiert, um sie bei der Simulation heterogener Systeme sowie im radialsymmetrischen Fall berücksichtigen zu können.



Abbildung 28: Funktionale Abhängigkeit der maximalen Anlagerungskapazität s<sub>max</sub> und der vorherrschenden Fließgeschwindigkeit v<sub>f</sub> abgeleitet aus den Modellergebnissen mit OGS

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit dieser empirischen Beziehung wurden die Simulationen nach erfolgter Implementierung nochmals durchgeführt. Verwendet wurde dabei ein aus den Versuchen mit unterschiedlicher Injektionskonzentration (Exp#38, Exp#46, Exp#27, Exp#49) und Injektionsgeschwindigkeit (Exp#43, Exp#26, Exp#46) abgeleiteter integraler Parameter-satz MPS (Tabelle 12), wobei die Parameter geometrisch gemittelt wurden.

Tabelle 12: Aus den Versuchen mit unterschiedlicher Injektionskonzentration (Exp#38, Exp#46, Exp#27, Exp#49) und Injektionsgeschwindigkeit (Exp#43, Exp#26, Exp#46) abgeleiteter integraler Parametersatz MPS

|     | k <sub>a,bl</sub> [1/s] | k <sub>d,bl</sub> [1/s] | β <sub>1</sub> [-] | α        | ξ     | k <sub>a,str</sub> [1/s] | k <sub>d,str</sub> [1/s] | β <sub>2</sub> [-] | θ[-]     |
|-----|-------------------------|-------------------------|--------------------|----------|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------|----------|
| MPS | 4.53E-03                | 5.79E-05                | 8.72E-01           | 4.52E-02 | 1.137 | 1.62E-03                 | 3.16E-05                 | -1.20E-01          | 1.64E-01 |

Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikelkonzentrationsverteilungen für alle untersuchten Fließgeschwindigkeiten recht gut wiedergegeben werden können (Abbildung 29). Bei Exp#46 kommt es allerdings zu einer Überschätzung der Konzentrationen im Säulenanfangsbereich mit zunehmender Versuchslaufzeit. Die Ursache dafür liegt in dem stark abnehmenden Durchfluss nach etwa 30 Minuten Versuchslaufzeit und der damit einhergehenden verringerten Fließgeschwindigkeit. Infolgedessen erhöht sich im Modell die Anlagerungskapazität entsprechend Gl. 8. Durch den steilen Verlauf der angepassten Funktion im Bereich geringer Geschwindigkeiten kommt es so möglicherweise zu einer Überschätzung von s<sub>max</sub>.Transportversuche bei Filtergeschwindigkeiten kleiner 0.45 m/h wurden jedoch nicht durchgeführt, sodass die abgeleitete konstitutive Beziehung anhand von Labordaten nicht weiter untersetzt werden konnte.



Abbildung 29: Vergleich der gemessenen Partikelkonzentrationsverteilungen mit den simulierten unter Verwendung des gemittelten Parametersatzes entsprechend Tabelle 12

Die simulierten Druckentwicklungen zeigen ebenfalls größere Abweichungen zu den Messdaten als in den jeweiligen Einzelsimulationen (Abbildung 30), was in der hohen Sensitivität des Parameters  $\theta$  (Anteil der Partikeloberfläche, der zur Oberflächenvergrößerung der Sedimentmatrix beiträgt) begründet ist. Eine Korrelation zwischen  $\theta$  und der Fließgeschwindigkeit kann aus den Simulationsergebnissen allerdings nicht abgeleitet werden und ist aus der Literatur auch nicht bekannt.



Abbildung 30: Vergleich der mit OGS simulierten Druckdifferenzen zwischen Säulenzu- und ablauf über die Versuchslaufzeit bei den Experimenten Exp#43, Exp#26 und Exp#46 mit ähnlicher Injektionskonzentration von etwa 10 g/L, aber zw. 0.5 und 4.1 m/h variierender Injektionsgeschwindigkeit unter Verwendung des gemittelten Parametersatzes (MPS) entsprechend Tabelle 12 im Vergleich zu den Einzelmodellanpassungen

#### Zusammenfassung

Durch höhere Injektionsgeschwindigkeiten ( $\geq 1,5$  m/h) lassen sich weitere Transportreichweiten der Partikel sowie eine homogenere Partikelverteilung entlang der Fließstrecke erzielen, was auf höhere hydrodynamische Kräfte bei höheren Geschwindigkeiten zurückgeführt wird. Bei allen Injektionsgeschwindigkeiten erfolgte eine  $K_r$ -Wertverringerung um ca. eine Größenordnung, wobei die  $K_r$ -Werte erst nach dem Erreichen von Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub>-Konzentrationen zwischen 14 und 18 g/kg(Sand) wesentlich abnahmen. Der  $K_r$ -Wert nahm dabei bei kleineren Injektionsgeschwindigkeiten bereits bei geringeren injizierten Partikelmassen ab. Die Unterschiede in den  $K_r$ -Wert-Abnahmen werden auf unterschiedliche Ablagerungsmorphologien bei verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten zurückgeführt.

Die Simulationen bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten zeigten unter der Annahme von *Blocking* und *Straining* als wesentliche transportbestimmende Prozesse sowohl in Bezug auf die Fe<sup>0</sup>-Konzentrationsverteilungen über die Säulen als auch bei den Druckentwicklungen gute Übereinstimmungen mit den Laborergebnissen. In der Realität kommt es vermutlich parallel auch zu einem Aufwachsen von Partikelschichten (*Ripening*), was aber experimentell und quantitativ kaum vom Einfluss eines *Strainings* zu unterscheiden ist, sodass Ripening im Modell nicht berücksichtigt wird.

Unter Verwendung eines gemittelten Parametersatzes als Voraussetzung für eine belastbare Prognose hinsichtlich einer Feldanwendung sowie der Berücksichtigung der konstitutiven Beziehung zwischen Anlagerungskapazität und Fließgeschwindigkeit lieferte das Modell ebenfalls weitgehende Übereinstimmungen für die Konzentrationsverteilung, mit stellenweise erhöhten Abweichungen auch in der Nachbildung der Druckentwicklung. Mit dem erweiterten Modellansatz und der abgeleiteten Parametrisierung steht damit ein Werkzeug zur Verfügung, was in der Lage ist, die komplexen Prozesse sowie die partikelinduzierten hydraulischen Beeinflussungen abzubilden. Für Untersuchungen zur Übertragbarkeit auf mehrdimensionale Anwendungen wird auf die Kap 2.4 und 2.5 verwiesen.

## 2.3.4. Einfluss der hydraulischen Leitfähigkeit (UAP 5, UAP 11)

Mit der Untersuchung des Einfluss der hydraulischen Leitfähigkeit ( $K_i$ ) auf die Transportreichweite sollte eine Partikelinjektion in Sedimente mit unterschiedlichen hydraulischen Leitfähigkeiten beurteilt und optimiert werden. Hierzu wurden zunächst vier Säulenversuche mit Quarzsanden unterschiedlicher Korngrößen mit mittleren Korngrößen ( $d_{50}$ ) von 0,103 mm (0,06 – 0,3 mm, Exp#17 0,31 mm (0,1 – 0,5 mm, Exp#18), 0,95 mm (0,6 – 1,2 mm, Exp#21) und 1,8 mm (1,0 – 2,5 mm, Exp#16) der Fa. Quarzsande GmbH durchgeführt (Tabelle 5) und modelliert.

#### Experimentelle Ergebnisse

Die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen zeigten bis auf Exp#17 (d<sub>50</sub> = 0,103 mm) ähnliche Partikelverteilungen (vgl. Anhang 4.1.2, Abbildung 115). Das Experiment mit d<sub>50</sub> von 0,103 mm musste bereits nach etwa 18 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse und einer erreichten Transportreichweite der Partikel von 10 cm abgebrochen werden, da der Druck zu stark anstieg. Die anderen Versuche zeigten bei gleichen zurückgehaltenen Fe<sup>0</sup>-Massen ähnliche Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofile entlang der Fließstrecke (Abbildung 31 und Abbildung 32 B). Die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen am Zulauf waren bei dem Experiment mit d<sub>50</sub> von 0,103 mm höher und die Transportreichweite geringer als bei den anderen Versuchen. Anhand der Gegenüberstellung der Versuche bei etwa 121 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Massen (ohne Exp#17, d<sub>50</sub> = 0,103 mm)und konstant gehaltenem Durchfluss ließ somit keinen direkten Zusammenhang zwischen der Sedimentkorngröße und der erzielten Transportreichweite erkennen.



Abbildung 31:  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationsverläufe von mit unterschiedlichen d<sub>50</sub> von 0,103, 0,31, 0,95 und 1,8 mm (Exp#17, 18, 21 bzw. 16), aber gleichen zurückgehaltenen Fe<sup>0</sup>-Massen von etwa 26 g (A) und 121 g (B, ohne d<sub>50</sub> = 0,103 mm).

Die  $Fe^{0}_{ges(max)}$ -Konzentrationen in den ersten 10 cm Fließstrecke zeigten ebenfalls ähnliche Verläufe, außer bei d<sub>50</sub> von 0,103 mm (Exp#17) mit höheren  $Fe^{0}_{ges(max)}$  (Abbildung 32). Die Ursache, dass bei dem feinsten Sand größere  $Fe^{0}_{ges(max)}$  bei geringerer zurückgehaltener  $Fe^{0}$ -Masse auftraten, könnte auf eine größere spezifische Oberfläche dieses Sandes zurückzuführen sein. Dadurch stünden mehr Plätze zur Partikelanlagerung zur Verfügung und  $Fe^{0}_{ges(max)}$  am Zulauf würde schneller steigen. Bei den gröberen Sanden müssen sich mehr Partikel an schon abgelagerten Partikeln anlagern (Ripening), um gleiche  $Fe^{0}_{ges(max)}$  zu erreichen wie bei dem feinen Sand.



Abbildung 32: Transportreichweiten (A) und maximale  $Fe_{ges}^0$ -Konzentrationen am Zulauf (B) über zurückgehaltenes Eisen bei unterschiedlichen d<sub>50</sub> von 0,103, 0,31, 0,95 und 1,8 mm (Exp#17, 18, 21 bzw. 16).

Einen größeren Einfluss hatte die Korngröße des Sandes auf die Druck- und Durchflussentwicklung (Abbildung 33). Bei den gröberen Sanden mit  $d_{50}$  von 0,95 (Exp#21) und 1,8 mm (Exp#16) blieben der Druck und der Durchfluss über die gesamte Versuchslaufzeit konstant, wohingegen das Experiment mit  $d_{50}$  von 0,31 (Exp#18) einen Druckanstieg ab etwa 100 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse (entspricht 250 Min) bis auf 3 bar zeigte und der Durchfluss ab etwa 120 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse (entspricht 300 Min) abnahm. Während des Versuches mit der geringsten Korngröße  $d_{50}$  von 0,103 mm (Exp#17) stieg der Druck schon nach kurzer Zeit bis auf 4,5 bar an und der Durchfluss nahm bis auf 2 ml/min ab. Die leichte Druckabnahme ab etwa 100 min wurde durch eine Leckage im System verursacht. Der Druck stieg umso schneller an, je niedriger der  $d_{50}$  des Sandes war. Die Schwankungen in



den Druckaufzeichnungen, insbesondere in der zweiten Versuchshälfte bei  $d_{50}$  von 0,95 mm (Exp#21) und 1,8 mm (Exp#16), waren auf kurzfristige Druckentlastungen während der Zulaufprobenahmen zurückzuführen. Generell war ein Zusammenhang zwischen den Druckanstiegen mit einem zeitlich leicht verzögerten Durchflussabfall ersichtlich, was auf Abnahmen der *K*<sub>r</sub>-Werte zurückzuführen war.



Abbildung 33: Zulaufdruck und Durchfluss über die zurückgehaltene Fe<sup>0</sup> Masse.

In allen Versuchen nahm der  $K_r$ Wert über die Versuchslaufzeit um mindestens eine Größenordnung ab (siehe Tabelle 13). Der  $K_r$ Wert bei d<sub>50</sub> von 1,8 mm zeigte zu Beginn der Versuchslaufzeit keine plausiblen Werte. Dies war auf die Druckaufzeichnung zurückzuführen, da die Messgenauigkeit der Drucksensoren für die hier aufgetretenen geringen Drücke nicht ausreichend war.

Bei der feinsten Korngröße mit  $d_{50}$  von 0,103 mm nahm der  $K_r$ -Wert am schnellsten ab. Es ist davon auszugehen, dass sich hier die kleineren Porenhälse durch die Partikelanlagerung (v.a Straining und Ripening) schneller zusetzen und somit zu einer vergleichsweise früheren  $K_r$ -Wert-Abnahme führen . Bei den gröberen Korngrößen war keine weitere Korrelation zwischen dem  $d_{50}$  und der  $K_r$ -Wert-Abnahme zu beobachten.

| <i>d</i> ₅₀ [mm] | $K_{\rm f}$ initial [m/h] | K <sub>f</sub> final [m/h] |
|------------------|---------------------------|----------------------------|
| 0,103            | 7,5x10⁻⁵                  | 9x10 <sup>-7</sup>         |
| 0,31             | 3x10 <sup>-4</sup>        | 2,5x10 <sup>-6</sup>       |
| 0,95             | 2x10 <sup>-3</sup>        | 7x10 <sup>-4</sup>         |
| 1,8              | ≥ 5x10 <sup>-2*</sup>     | 7x10 <sup>-4</sup>         |

Tabelle 13: Initiale und finale  $K_r$ -Werte der Säulenversuche mit unterschiedlichen d<sub>50</sub>, \*erster bestimmbarer Wert.

Bei der Gegenüberstellung der  $K_r$ -Werte gegen Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub>, ausgenommen des  $K_r$ -Wert-Verlaufs bei d<sub>50</sub> von 1,8 mm aufgrund der oben beschriebenen Schwierigkeiten, zeigte sich teilweise, dass die  $K_r$ -Werte zunächst langsam und dann schnell abnahmen (Abbildung 34).



Abbildung 34:  $K_r$ -Wert-Entwicklung in Abhängigkeit der maximalen Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub>-Konzentrationen bei verschiedenen Sedimentkorngrößen.

#### Probenahme der Flüssigphase

In den Versuchen mit einem  $d_{50}$  von 0,31, 0,95 und 1,8 mm wurden Konzentrationen des mobilen elementaren Eisens (Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>) von größer 1 mg/l nur in Bereichen festgestellt, in denen auch erhöhte Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen (≥1 g/kg(Sand)) vorlagen. In den Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-freien Bereichen wurde hingegen kein mobiles elementares Eisen detektiert. Dieser Zusammenhang deutete auf die Möglichkeit, das Vorhandensein signifikanter Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen eventuell über eine Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-Detektion anhand von Wasserproben nachweisen zu können. Um diese Möglichkeit weiter zu untersuchen, wurden in einem Großteil der nachfolgenden Versuche ebenfalls die entsprechenden Probenahmen und Analysen durchgeführt (z.B. Kapitel 0, Anhang 4.1.2, Abbildung 116 bis Abbildung 119).



Abbildung 35: Gegenüberstellung von  $Fe_{mob}^{0}$ ,  $Fe_{part,mob}$  und  $Fe_{ges}^{0}$  über die Fließstrecke der Versuche Exp#16, 17, 18 und 21 mit d<sub>50</sub> von 0,103, 0,31, 0,95 bzw. 1,8 mm.

#### Modellergebnisse (UAP 11)

Nachfolgend vorgestellte Simulationen wurden zeitlich bedingt mit dem Modell E-MNM1D durchgeführt, da die Weiterentwicklung von OGS zum Zeitpunkt der Simulationen noch nicht abgeschlossen war. Simuliert wurden die Experimente Exp#18, /21, /16, bei denen die initialen Permeabilitäten zu etwa 7.5E-11 ( $K_f$  = 7.34E-4 m/s), 4.3E-10 ( $K_f$  = 4.19E-2 m/s) und 6.3E-09 m<sup>2</sup> ( $K_f = 6.16E-2 \text{ m/s}$ ) ausgehend von den Druckdifferenzen kurz vor Injektionsbeginn berechnet wurden. Dabei wurden zunächst die Versuche mit dem aus allen bisherigen Simulationen mit E-MNM1D gemittelten Parametersatz simuliert, um zu überprüfen, inwieweit dieser geeignet ist, das Ausbreitungsverhalten unter hydraulisch heterogenen Bedingungen abzubilden. Während bei Exp#18 eine gute Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen Partikelverteilungen erreichbar war, wiesen Exp#16 und Exp#21 größere Abweichungen zwischen Modell und Messwerten auf (vgl. ZB 2012-1). Durch Veränderung der Prozessparameter konnte allerdings die Anpassung der Modellergebnisse verbessert werden und auch die Verwendung eines aus diesen drei Versuchen gemittelten Parametersatzes lieferte akzeptable Übereinstimmungen der Partikelverteilung für alle drei Sedimenttypen (Abbildung 36).



Endbericht - NAPASAN – Teilprojekt 3

С

U

A

Abbildung 36: Mit E-MNM1D modellierte und experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der letzten Zeitschritte für die Experimente /18, /21 und /16. Links (A-C): einzeln für sich angepasste Modelle. Rechts (D-F): Modellergebnisse unter Verwendung eines aus den drei Versuchen gemittelten Parametersatzes (verändert nach Stephan (Stephan, 2012)).

Ein Vergleich der Druckdifferenzen zwischen Zu- und Ablauf über die Versuchszeit zeigt, dass diese bei Exp#16 und Exp#18 bis zu einer Versuchsdauer von 200 bis 300 Minuten sehr gut nachbildbar sind. Auch bei Exp#21 ist der prinzipielle Verlauf reproduzierbar. Erst die bei längerer Injektionsdauer auftretenden plötzlichen Druckanstiege wurden vom Modell nicht erfasst.



Abbildung 37: Vergleich der zeitlichen Druckentwicklung der drei modellierten Experimente /18, /21 und /16 unter Nutzung der jeweils für die Versuche angepassten Parameter (verändert nach Stephan (Stephan, 2012)).

#### Zusammenfassung

Die  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationen, Transportreichweiten und die maximalen  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationen verliefen bei allen Versuchen außer bei der feinsten Korngröße (d<sub>50</sub> = 0,103 mm) ähnlich, und es konnte anhand der Säulenversuche bei vorgegebenem Durchfluss kein eindeutiger Einfluss des initialen  $K_{r}$ -Werts auf die Partikelverteilung entlang der Fließstrecke ermittelt werden. Bei einem d<sub>50</sub> von 0,103 mm ergaben sich bei geringerer zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse höhere Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub>, was auf eine größere spezifische Oberfläche des Sandes zurückzuführen sein könnte, wodurch mehr Anlagerungsplätze am Sand zur Verfügung stehen. Es ist davon auszugehen, dass bei dem feineren Sand aufgrund der geringeren Porengröße Straining einen größeren Anteil an den Partikelablagerungsprozessen hat als bei den gröberen Sedimenten, was zu einer schnelleren  $K_{r}$ -Wert-Abnahme führte.

Der Modellansatz scheint demnach auch im Grundsatz dafür geeignet, das Ausbreitungsverhalten der Partikel bei höheren Permeabilitäten als bisher mit E-MNM1D untersucht zu beschreiben. Die Verwendung eines aus den drei Versuchen abgeleiteten gemittelten Parametersatzes lieferte akzeptable Übereinstimmungen hinsichtlich der Partikelverteilung für alle drei untersuchten Sedimenttypen, was eine Anwendungsmöglichkeit auch für heterogene Systeme impliziert. Ebenso ist der prinzipielle Verlauf der Druckentwicklung reproduzierbar, auch wenn die im weiteren Versuchsverlauf plötzlich ansteigenden Drücke nicht mit dem Modell erfasst werden können.

## 2.3.5. Vergleich verschiedener NZVI Partikel (UAP 2, UAP 11, UAP 12)

Bei den Versuchen mit verschiedenen Nanoeisenpartikeln sollten die entwickelten NA-PASAN-Partikel mit unterschiedlichen kommerziellen und anderer Institutionen hergestellten Partikeln hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften und Reaktivität verglichen und beurteilt werden. Während der Projektlaufzeit wurde bei mehreren Herstellern nach NZVI-Partikeln angefragt (Tabelle 14). Allerdings war es nur möglich, bei der Fa. Nanoiron aus Tschechien Partikel zu erhalten. Partikel der Fa. Toda Kogyo Corp. konnten erst Mitte des Jahres 2012 geliefert werden. Daher wurde für den Vergleich verschiedener Nanoeisenpartikel die kommerziell verfügbaren Produkte Nanofer N25S der Fa. Nanoiron und RNIP-10DP der Fa. Toda Kogyo Corp sowie die projektintern entwickelten NAPASAN-Partikel verwendet.

| Tabelle 14: | Übersicht der Firmen, bei denen nach NZVI-Partikeln angefragt wurde. |
|-------------|--|
|             |  |

| Firma                         | Partikellieferung                   |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| Nanolron (Tschechien)         | Partikel lieferbar                  |
| Toda Kogyo Corp.              | Lieferschwierigkeiten 2010 bis 2012 |
| PolyMetallix (USA)            | Lieferung nur in Nordamerika        |
| Golder Associates (BRD)       | Kein Verkauf von Partikeln          |
| PARS Environmental Inc. (USA) | Kein Verkauf von Partikeln          |
| Ars. Technology Inc. (USA)    | Kein Verkauf von Partikeln          |

Ein prinzipieller Unterschied zwischen den NAPSAN und kommerziell erhältlichen Partikeln ist die Herstellungsweise (Köber et al., 2014). Kommerziell erhältliche Partikel werden durch chemische Fällung produziert, die NAPASAN-Partikel wurden durch Mahlung gröberer Eisenpartikel hergestellt, um den Produktionskosten möglichst gering zu halten. Aus den unterschiedlichen Herstellungsweisen ergeben sich andere Partikelformen. NZVI-Partikel, die aus chemischer Fällung entstehen, sind eher kugelförmig, Partikel, die durch Mahlung entstehen, sind eher flockenartig geformt, sodass aus den verschiedenen Strukturen unterschiedliche Transporteigenschaften hervorgehen können.

Neben den verschiedenen Partikeltypen sollten insbesondere die unterschiedlichen NA-PASAN-Partikelchargen untersucht werden, um somit durch Rückmeldung hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften zur Optimierung des Herstellungsprozesses seitens der Projektpartner der UVR beizutragen. Des Weiteren sollte überprüft werden, ob die NAPASAN-Partikel über 2 m (Meilenstein) oder weiter transportiert werden können. Um eine Vergleichbarkeit aller Partikelchargen zu gewährleisten, wurden all diese Versuche mit einer Injektionsgeschwindigkeit von etwa 0,5 m/h und einer Fe<sup>0</sup>-Zielkonzentration von 10 g/L durchgeführt (Tabelle 5). Es wurden während der Projektlaufzeit drei NAPASAN-Produktionschargengruppen mit insgesamt 13 unterschiedlichen Partikelchargen untersucht (Tabelle 15).



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Tabelle 15: Übersicht der in TP3 verwendeten NAPASAN-Partikelchargen. MEG: Monoethylenglykol, MEEE: 2-[2-(Methoxyethoxy)-ethoxy]essigsäure, PEG: Polyethylenglykol. Blau hinterlegt sind die besten Chargen der einzelnen Produktionsgruppen. Grün hinterlegt ist die Charge (MMA01), die für den Feldversuch verwendet wurde.

|                     | UVR-<br>FIA | Rohmaterial                         | Vorm                   | Vormahlung                     |        | Nassmahlung       |             |            |
|---------------------|-------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------------|--------|-------------------|-------------|------------|
|                     |             |                                     | Zusatz                 | Gerät                          | Zusatz | Gerät             | Medi-<br>um |            |
| əddr                | V 71        | Eisen-<br>schwamm;<br>(Höganäs)     | -                      | -                              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_05 |
| <b>ktionsgr</b> u   | V 72        | Eisen-<br>schwamm;<br>(Höganäs)     | -                      | Scheiben-<br>Schwing-<br>Mühle | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_06 |
| 1.Produl            | V 73        | Eisen-<br>schwamm;<br>(Höganäs)     | -                      | Scheiben-<br>Schwing-<br>Mühle | Nr. 4  | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_07 |
|                     | V 74        | Eisen-<br>schwamm;<br>(Höganäs)     | Nr. 5                  | Scheiben-<br>Schwing-<br>Mühle | Nr. 4  | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_08 |
|                     | V 80        | Eisen-<br>schwamm;<br>(Höganäs)     | 2 %<br>Aktiv-<br>kohle | Trommel-<br>mühle              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_09 |
| addn                | V 81        | Grau-<br>gusseisen<br>(iPutec)      | MEEE                   | Trommel-<br>mühle              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_12 |
| onsgr               | V 84b       | ATOMET 57<br>(Rio Tinto)            | -                      | Trommel-<br>mühle              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_14 |
| dukti               | V85         | ATOMET 57<br>(Rio Tinto)            | -                      | Trommel-<br>mühle              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_15 |
| 2.Pro               | V 88        | Ei-<br>senschwam<br>m;<br>(Höganäs) | PEG 400                | Trommel-<br>mühle              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_18 |
|                     | V 89        | ATOMET 57<br>(Rio Tinto)            | PEG 400                | Trommel-<br>mühle              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_19 |
| oduktions<br>Jruppe | ZAB0<br>3   | Ei-<br>senschwam<br>m;<br>(Höganäs) | PEG 400                | Trommel-<br>mühle              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_23 |
| 3.Pr                | ZAB0<br>4   | ATOMET 58<br>(Rio Tinto)            | PEG 400                | Trommel-<br>mühle              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_24 |
|                     | MMA<br>01   | ATOMET 57<br>(Rio Tinto)            | PEG 400                | Trommel-<br>mühle              | MEEE   | Trommel-<br>mühle | MEG         | NAPASAN_27 |



#### Experimentelle Ergebnisse - Transportversuche

Bei der 1. Produktionschargengruppe mit den Partikelchargen NAPASAN\_05, 06, 07 und 08 ließen sich die Partikel NAPASAN\_06 (Exp#7) und 08 (Exp#11) gut transportieren und erzielten bei ungefähr gleicher zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse ähnliche Transportreichweiten  $(Fe_{aes}^{0} \ge 1g/kg(Sand))$  wie die kommerziellen 25S-Partikel (Exp#8) (Abbildung 38). Bei den Partikelchargen NAPASAN\_05 und 07 konnten nur wenige Gramm Eisen in die Säule injiziert werden. Aus der 1. Produktionschargengruppe wurden die Partikel-Chargen 06 und 08 für die Weiterentwicklung empfohlen. Ursachen für die unterschiedlichen Transporteigenschaften sind in erster Linie in den unterschiedlichen Zusatzstoffen der Suspension zu sehen. Bei der 2. Produktionschargengruppe mit den Chargen NAPASAN\_09, 12, 14, 15, 18 und 19 (Exp#25, 24, 19, 20, 22 bzw. 23), zeigten die verschiedenen NAPASAN-Partikelchargen deutliche Unterschiede hinsichtlich ihres Transportverhaltens. Die Chargen NAPASAN\_14, 15 und 19 ließen sich gut transportieren (Abbildung 38) und führten zu maximalen Druckanstiegen von nur 0,1 bar (vgl. Anhang, Abbildung 120), während die Chargen NAPASAN\_09, 12 und 18 weniger weit transportiert wurden und die Drücke bis auf 5 bar stiegen (vgl. Anhang, Abbildung 121). Die unterschiedlichen Transporteigenschaften waren auf verschiedene Ausgangsmaterialien im Herstellungsprozess zurückzuführen. Die besser zu transportierenden Partikelchargen wurden alle aus dem Ausgangsmaterial ATOMET 57 hergestellt (Tabelle 15). Im Vergleich mit kommerziellen N25S-Partikeln erreichen die NAPASAN\_14-Fe<sup>0</sup><sub>des</sub>-Partikel ähnliche Transportreichweiten (Abbildung 38). Die maximalen Konzentrationen am Zulauf waren bei den NAPASAN-Partikeln höher als bei den N25S-Partikeln. Anhand der Ergebnisse wurde der UVR die Empfehlung ausgesprochen, die Partikelcharge NAPASAN\_14 in größerer Menge für die weiteren Versuche herzustellen und weiter zu entwickeln.

Die 3. Produktionschargengruppe bestand aus den Partikelchargen NAPASAN\_23 (Ausgangsmaterial Höganäs, Exp#41) und NAPASAN\_24 (Ausgangsmaterial Atomet, Exp#40, Exp#42 und Exp#44). Die Charge NAPASAN\_24 zeigte dabei die größten Transportreichweiten (Abbildung 38) und die Herstellungsweise dieser Charge wurde ebenfalls für den Feldversuch verwendet. Die Ergebnisse der Versuche Exp#41, und 42 befinden sich im Anhang (vgl. Abschnitt 4.1.2, Abbildung 122 bis Abbildung 126).

Beim Vergleich der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofile der Chargen NAPASAN\_14, 23, 24 und N25S bei etwa gleichen zurückgehaltenen Fe<sup>0</sup>-Massen zeigte sich, dass die Partikelcharge NAPASAN\_24 weitere Transportreichweiten als die empfohlene "Vorgänger"-Partikelcharge NAPASAN\_14 aus der 2. Produktionsgruppe aufwies (Abbildung 38). Es konnte also eine Verbesserung im Herstellungsprozess hinsichtlich der Transporteigenschaften erzielt werden. Im Vergleich zu NAPASAN\_23 aus dem Ausgangsmaterial Höganäs erreichten die ATO-MET-Chargen größere Transportreichweiten. Auf Grundlage dieser Untersuchungen wurde die Charge NAPASAN\_24 für den Feldversuch als geeignet eingestuft.

C A U Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät





Abbildung 38: (oben links) Gegenüberstellung der  $Fe_{ges}^{0}$ -Konzentrationsverteilungen der 1. Produktionscharge mit Exp#7, 8, 9, 10 und 11, (oben rechts)  $Fe_{ges}^{0}$ -Konzentrationsprofile der 2. Produktionschargengruppe mit den Chargen NAPASAN\_14 (Exp#19), 15 (Exp#20) und 19 (Exp#23) mit den kommerziellen N25S-Partikeln (Exp#8) bei vergleichbarer zurückgehaltener  $Fe^{0}$ -Masse, (unten links)  $Fe_{ges}^{0}$ -Konzentrationsverteilung zum Injektionsende der 2. Produktionschargengruppe von NA-PASAN\_18 (Exp#22), NAPASAN\_12 (Exp#24), NAPASAN\_09 (Exp#25), (unten rechts)  $Fe_{ges}^{0}$ -Konzentrationsverläufe der Partikelchargen NAPASAN\_14 (Exp#19), 23 (Exp#41), 24 (Exp#44) und N25S (Exp#43) bei vergleichbarer zurückgehaltener  $Fe^{0}$ -Masse, halb-logarithmische Darstellung.

Beim Exp#13 mit der Partikelcharge NAPASAN\_09 (stand zu diesem Zeitpunkt in größerer Menge zur Verfügung) sowie einer  $v_f$  von 0,5 m/h, einer Sandkorngröße von 0,25 – 1,0 mm und Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> 9,0 g/L konnte gezeigt werden, dass die neu entwickelten NAPASAN-Partikel über praxisrelevante Reichweiten von 2 m oder mehr transportiert werden können (Meilenstein) (Abbildung 39). Der Druck stieg über die gesamte Versuchslaufzeit nur gering an und der Durchfluss blieb über die gesamte Versuchslaufzeit konstant (vgl. Anhang 133, Abbildung 128). Da kein nennenswerter Druckanstieg während der Versuchsdauer zu verzeichnen war, ist davon auszugehen, dass bei längerer Fließstrecke und Injektionsdauer auch größere Transportweiten erreichbar gewesen wären.

Bei den Versuchen Exp#47 und 48 mit RNIP-10DP der Fa. Toda Kogyo Corp. konnten aufgrund von hohen Druckanstiegen nur bis zu 8 g Fe<sup>0</sup> in die Säulen injiziert werden. Auf eine Darstellung der Ergebnisse wird daher verzichtet.



Abbildung 39:  $Fe_{ges}^{0}$ -Konzentrationsverteilung zu Injektionsende von Exp#13 mit NAPASAN\_09-Partikeln, mit  $v_{f}$  von 0,5 m/h, Sediment 0,25-1,0 mm und Fe<sub>in</sub> von 9 g/L.

#### Modellergebnisse (UAP 11)

Im Rahmen der Simulation der verschiedenen Nanoeisenpartikel wurden neben den Versuchen mit Nanofer N25S Partikeln einige Experimente mit den projektintern entwickelten Partikeln aus den Chargen NAPASAN\_14, NAPASAN\_19 und NAPASAN\_09 (Exp# 19, 23 und 25) sowie den Chargen NAPASAN\_23 (Ausgangsmaterial Höganäs) und NAPASAN\_24 (Ausgangsmaterial Atomet 57) (Exp#41 und 44) simuliert (Struß, 2012). Diese nachfolgend vorgestellten Simulationen wurden mit dem Modell E-MNM1D durchgeführt, da zu diesem Zeitpunkt die Weiterentwicklung von OGS noch nicht abgeschlossen war. Die Grundlage lieferten die gewonnenen Erkenntnisse und Prozessparametrisierungen der modellierten Versuche mit kommerziellen N25S Partikeln, die in Kap. zusammenfassend dargestellt wurden.

Ziel hierbei war, Aussagen zur Anwendbarkeit prozessspezifischer Parameter auf unterschiedliche Partikeltypen bzw. mögliche konkrete Unterschiede in der Parametrisierung abzuleiten, da die herstellungsbedingt von den kommerziellen Partikeln (rundliche Form) abweichenden Partikelgeometrien der NAPASAN-Partikel (plattige Formen) auch Unterschiede in der Modellparametrisierung erwarten ließen. Der Fokus lag dabei auf den Chargen NA-PASAN\_23 und NAPASAN\_24, da diese Partikel explizit hinsichtlich ihrer Eignung für den Feldeinsatz noch einmal im Labor getestet wurden. Daher werden auch nur diese Simulationsergebnisse nachfolgend dargestellt und diskutiert.

Ein Vergleich zwischen Simulations- und Messergebnis für die Experimente NAPASAN\_23 (Exp#41) und NAPASAN\_24 (Exp#44) zum Ende der Injektionsphase unter Verwendung eines aus allen bis zur damaligen Zeit durchgeführten Simulationen mit E-MNM1D abgeleiteten Parametersatzes (PSM) (Tabelle 16) zeigt bei beiden Versuchen mit NAPASAN-Partikeln eine recht deutliche Abweichung über den gesamten Säulenbereich (Abbildung 40). Während die simulierte Konzentrationsverteilung bei NAPASAN\_24 (Exp#44) der gemessenen zumindest in ihrem grundsätzlichen Verlauf ähnlich ist, kann bei NAPASAN\_23 (Exp#41) der Konzentrationsbereich bis etwa 0.75 m Fließstrecke mit im Mittel etwa 35 g/kg und auch der nachfolgend steile Abfall unter Verwendung dieses Parametersatzes nicht adäquat nachgebildet werden.

| С              |                       | U       |         |              |
|----------------|-----------------------|---------|---------|--------------|
| Christ         | ian-Albre             | chts-l  | Jnivers | sität zu Kie |
| Mathe<br>Natur | matisch-<br>wissenscl | haftlic | he Fak  | ultät        |

| Parameter                | #41<br>(NAPASAN_23) | #44<br>(NAPASAN_24) | PSM*<br>(N25S) |
|--------------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| Θ[-]                     | 0.0564              | 0.0564              | 0.0564         |
| k <sub>a,Bl</sub> [1/s]  | 0.015               | 0.011               | 0.0112         |
| k <sub>d,Bl</sub> [1/s]  | 0.0000407           | 0.001               | 0.0000407      |
| β <sub>1</sub> [-]       | 0.97                | 0.94                | 0.939          |
| A <sub>1</sub> [-]       | -60                 | -50                 | -115           |
| s <sub>max</sub> [kg/kg] | 0.017               | 0.02                | 0.0087         |
| k <sub>a,Str</sub> [1/s] | 0.002               | 0.0035              | 0.0032         |
| k <sub>d,Str</sub> [1/s] | 0.00015             | 0.00016             | 0.000138       |
| β <sub>2</sub> [-]       | 0.01                | 0.02                | 0.06           |

Tabelle 16: Zusammenstellung der verwendeten Parametersätze (<sup>\*)</sup> PSM abgeleitet aus mit E-MNM1D simulierten SV mit Nanofer 25S Partikeln)



Abbildung 40: Vergleich der gemessenen und simulierten Partikelverteilungen entlang der Säule am Ende der Injektionsphase bei Exp#41 mit Charge NAPASAN\_23 (links) und Exp#44 mit Charge NA-PASAN\_24 (rechts) unter Verwendung eines mittleren Parametersatzes (PSM).

Eine Veränderung der Parametrisierung (Tabelle 16) gegenüber dem PSM liefert hinsichtlich Partikelverteilung geringfügig bessere Ergebnisse der (Abbildung 41, links). Die Unterschiede in der Parametrisierung zwischen N25S und NAPASAN-Partikeln liegen insbesondere bei NAPASAN\_24 (Exp#44) in einem erhöhten Blocking-Parameter kd.Bl, der die Ablösegeschwindigkeit beschreibt, und bei NAPASAN\_23 (Exp#41) und NAPASAN\_24 (Exp#44) in einer höheren maximalen Anlagerungskapazität smax. Aber auch unter den NAPASAN-Chargen selbst lassen sich Unterschiede erkennen. Diese verschiedenen Partikelverteilungsmuster resultieren aus einer erhöhten Blocking –Rate k<sub>a,Bl</sub> bei gleichzeitiger langsamerer Detachment-Rate k<sub>d.Bl</sub> sowie einer geringeren Straining -Rate k<sub>a,Str</sub> bei NAPASAN\_23 (Exp#41) gegenüber NAPASAN\_24 (Exp#44).

Die Druckverläufe zeigten bei den Säulenversuchen einen geringen Anstieg mit zunehmender Injektionsmasse, was auch mit dem Modell gut wiedergegeben werden kann (Abbildung 41, rechts). Auch bei NAPASAN\_24 (Exp#44) zeigt sich ein nur geringer Anstieg der Druckdifferenz bis zur vergleichsweise gering injizierten Gesamtmasse (~40 g) am Ende der Injektionsphase. Eine Modellprognose zeigt, dass auch bei zunehmender Injektionsmasse (bis ~140 g) kein signifikanter Druckanstieg zu erwarten ist.



Abbildung 41: Vergleich der gemessenen und nach Anpassung der Modellparameter simulierten Partikelverteilungen entlang der Säule am Ende der Injektionsphase (Injektion von 40 g) (links) sowie der Druckentwicklung über die Versuchsdauer (rechts) bei Exp#41 mit Charge NAPASAN\_23 (oben) und Exp#44 mit Charge NAPASAN\_24 (unten) inkl. Ausbreitungs- und Druckentwicklungsprognose (Injektion von 140 g).

#### Experimentelle Ergebnisse - Reaktivitätsversuche

Bei den Abbauversuchen von PCE mit elementarem Eisen stiegen die pH-Werte, die elektr. Leitfähigkeit sowie die Fe<sub>gel</sub>- und H<sub>2(aq)</sub>-Konzentrationen an, während die Eh-Werte sanken, was auf die anaerobe Korrosion zurückzuführen war (vgl. Anhang 4.1.2, Abbildung 129 bis Abbildung 133). Die PCE-Konzentrationen nahmen entlang der Fließstrecke aufgrund des Abbaus am elementaren Eisen ab (Abbildung 42). Mit zunehmender Versuchslaufzeit wurden die PCE-Abnahmen jedoch geringer, was auf eine Reaktivitätsabnahme der NZVI-Partikel hindeutete. Die geringe aber ebenfalls vorhandene Abnahme der PCE-Konzentration im Blindversuch ohne Nanoeisenpartikel (Exp#45\_S30T), ließ auf eine Sorption des PCE an der Sedimentmatrix schließen. Daher wurden für die Berechnung der Ratenkoeffizienten pseudo erster Ordnung (k<sub>obs</sub>) und der spezifischen Reaktionskoeffizienten (k<sub>SA</sub>) für die Versuche Exp#45\_N25S und Exp#45\_NAPASAN\_24 die PCE-Konzentrationen mit den PCE-Abnahmen des Blindversuches korrigiert. Die PCE-Abbauraten wurden nur für den Bereich zwischen P1 und P2 berechnet, da es am Zulauf und P3 teilweise zu Randeffekten kam.



Abbildung 42: Korrigierte PCE-Konzentrationsprofile gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit.

Für den PCE-Abbau bei Exp#45\_N25S und Exp#45\_NAPASAN\_24 nahmen die kobs-Werte (beobachtete Ratenkonstante pseudo erster Ordnung) mit zunehmender Versuchslaufzeit von 1,58\*10<sup>-1</sup> auf 6,63\*10<sup>-2</sup> 1/h bzw. 1,75\*10<sup>-1</sup> auf 3,25\*10<sup>-2</sup> 1/h ab (Abbildung 43). Die k<sub>SA</sub>-Werte (spezifische Ratenkonstante, normiert auf Verhältnis Oberfläche zu Lösungsvolumen) von 2,14\*10<sup>-3</sup> auf 8,98\*10<sup>-4</sup> 1/h\*m<sup>2</sup> nahmen bei Exp#45 N25S ab. Bei Exp#45 NAPASAN 24 nahmen die  $k_{SA}$ -Werte von 4,49\*10<sup>-2</sup> auf 8,35\*10<sup>-3</sup> 1/h\*m<sup>2</sup> ab du waren über die gesamte Versuchslaufzeit höher als bei N25S. Dieses Verhalten bestätigte sich grundsätzlich auch in den Versuchen des Projektpartners VEGAS (Köber et al., 2014). Hieraus wird deutlich dass, die innerhalb des NAPASAN-Projekts entwickelten Fe(0)-Partikel eine wesentlich höhere Reaktivität als das Refenzprodukt N25S oder andere bereits kommerziell produzierte Fe(0)-Partikel wie z.B. RNIP 10DS (Toda) mit einem k<sub>SA</sub>-Wert von 1,7\*10<sup>-4</sup> 1/h\*m<sup>2</sup> (Taghavy et al., 2010) aufweisen.

Aus der Entwicklung und Untersuchung von in Reaktionswänden eingesetztem grobkörnigem Fe(0) ist bekannt, dass Mineralbildungen auf der Oberfläche der Eisenkörner mit der Zeit zu einem Reaktivitätsrückgang führen, wobei insbesondere die Bildung von Eisen(hydr)oxiden und Karbonaten und der damit verlangsamte Elektronentransfer vom Fe(0) zu den Schadstoffen hierfür verantwortlich sind (z.B. Ebert (Ebert, 2004)). Es ist grundsätzlich davon auszugehen, dass bei NZVI prinzipiell die selben Nebenreaktion und Mineralbildungen wie bei grobkörnigem Fe(0) stattfinden und diese auch hier zu einer allmählichen Reaktivitätsabnahme führen. Hierfür sprechen auch die abnehmenden Kalzium und TIC-Konzentraionen der Versuche Exp#45\_N25S und Exp#45\_ATOMET, die auf eine stattfindende Kalziumkarbonatfällung hinweisen. (vgl. Anhang 4.1.2, Abbildung 135 bzw. Abbildung 136).



Abbildung 43: Berechnete Ratenkonstante pseudo erster Ordnung ( $k_{obs}$ , oben) und spezifische Ratenkonstante ( $k_{SA}$ , unten, halb-logarithmische Darstellung) gegen ausgetauschte Porenvolumen (V/V<sub>0</sub>) für den Abbau von PCE bei den Reaktivitätsversuchen Exp#45\_N25S und Exp#45\_NAPASAN\_24.

#### Modellergebnisse (UAP 12)

Im Rahmen der modelltechnischen Berücksichtigung der Reaktivität konnte durch Anpassung der kinetischen Abbauparameter (Tabelle 17) die Konzentrationsentwicklung sowohl der gemessenen CKW als auch von Chlorid als Reaktionsprodukt mit dem verwendeten Abbauschema bei dem von VEGAS durchgeführten Laborversuch relativ gut nachgebildet werden (Abbildung 44). Eine Berechnung der initialen Abbauratenkonstante erster Ordnung liefert für das hier betrachtete Szenario einen Wert von 4.0E-2 1/h, der in der selben Größenordnung liegt, wie die in den eigenen Versuchen (Exp#45) ermittelten Ratenkonstanten (Abbildung 43) und beispielsweise den in der Studie von Liu et al (Liu et al., 2005). Mit diesem komplexen Ansatz ist es demnach möglich, mit dem bestehenden Modell und der Parametrisierung den Abbau von PCE mit NZVI-Partikeln unter derartigen Randbedingungen zu prognostizieren.

| PCE → TCE                 | $k_{PCE} = 4.22E-09 \text{ s}^{-1}$                                    |
|---------------------------|--|
|                           | $MM_{PCE} = 7.28E-5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$                   |
| TCE $\rightarrow$ DCE     | $k_{TCE} = 3.80E-09 \text{ s}^{-1}$                                    |
|                           | $MM_{TCE} = 7.28E-5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$                   |
| DCE $\rightarrow$ Ethylen | $k_{DCE} = 3.92E-09 \text{ s}^{-1}$                                    |
|                           | $MM_{PCE} = 7.28E-5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$                   |
| Anaerobe Korrosion        | $k_{cor} = 3.3E-8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|                           |  |

Tabelle 17: Im Modell verwendete kinetische Parameter für den CKW-Abbau.



Abbildung 44: Vergleich der Messdaten aus dem Reaktivitätsversuch von VEGAS mit den Simulationsergebnissen (OGS).

#### Zusammenfassung

Anhand der Transportversuche mit unterschiedlichen NAPASAN-Chargen konnten die Transporteigenschaften der einzelnen Chargen untersucht und die Herstellungsverfahren beurteilt werden. Die Charge NAPASAN\_24 wies die besten Transporteigenschaften auf und wurde für die Feldanwendung empfohlen. Die genaue Herstellung und Zusatzstoffe der Suspension sind dem Bericht der Projektpartner UVR zu entnehmen. Anhand der Charge NA-PASAN\_09 konnte gezeigt werden, dass sich die NAPASAN-Partikel unter den verwendeten Injektionsbedingungen über praxisrelevante Entfernungen von 2 oder mehr Metern transportieren ließen. Im Vergleich erreichten die flockenartigen NAPSAN\_24-Partikel größere Transportreichweiten als die sphärischen N25S-Partikel. Es ist davon auszugehen, dass die Ursache dafür in einer verringerten Sedimentationsrate liegt.

Ein Vergleich der Modellparametrisierung für N25S und NAPASAN-Partikel zeigte insbesondere beim *Blocking*-Prozess einen Einfluss der unterschiedlichen Partikelgeometrien, der ursächlich darauf zurückzuführen ist, dass plattige Partikel aufgrund der unterschiedlichen Sphärizität ein anderes Transportverhalten zeigen als runde. Aber auch bei den NAPASAN-Chargen untereinander lassen sich Einflüsse der Herstellungsverfahren und Materialien

# C|AU

| Christian-Albrechts-Universität zu Kiel |
|---|
| Mathematisch-                           |

Seite 63

vermuten, wobei hier für konkretere Aussagen hinsichtlich potentieller Einflussgrößen eine zu geringe Datengrundlage vorhanden ist. Auch, wenn in Bezug auf die Simulation des Transportverhalten sowie die Modellparametrisierung hinsichtlich der NAPASAN-Partikel aufgrund der zumeist geringen injizierten Gesamtpartikelmasse und der geringen Versuchsanzahl eine eher eingeschränkte Aussagfähigkeit gegeben ist, zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass der Modellansatz und die gewählte Parametrisierung grundsätzlich auch für die NAPASAN-Partikel verwendbar sind.

Die Reaktivität der NZVI-Partikel nahm sowohl bei den N25S als auch bei den NA-PASAN\_24-Partikeln über die Versuchslaufzeit ab. Allerdings waren die K<sub>SA</sub>-Werte bei den NAPASAN-Partikeln über die gesamte Versuchslaufzeit höher. Diese höhere Reaktivität ist zum einen auf die Plättchen-förmige Gestalt der NAPASAN-Partikel zurückzuführen, die eine Vielzahl von Ecken und Kanten ausweist, wodurch es in verstärktem Maße zu Lochfraßkorrosion und hierbei zu einem beschleunigten, auch den Schadstoffabbau begünstigenden Elektronentransfer kommen kann. Gegenüber relativ reinen i.d.R. ausgefällten NZVI werden Korrosion und Elektronentransfer bei den NAPASAN-Partikeln auch durch die mit den recycelten Ausgangsmaterialien eingebrachten Fremdelemente verstärkt.

Der für den Partikeltransport erweiterte Modellansatz wurde erfolgreich mit der Simulation des Schadstoffabbaus mittels NZVI Partikel kombiniert. Unter Verwendung einer komplexen Michaelis-Menten-Kinetik konnten die Konzentrationsentwicklungen von PCE, TCE sowie Chorid während des Säulenversuchs (VEGAS) zufriedenstellend nachgebildet werden.

Um insbesondere standortspezifische Bedingungen zu berücksichtigen, können zudem relevante Milieubedingungen wie Redoxverhältnisse oder pH-Werte sowie Grundwasserinhaltsstoffe wie Nitrat, Sulfat etc., die die Reaktivität der Partikel beeinflussen, im Modell Eingang finden.

## 2.3.6. Einfluss von Guar-Gum

#### Experimentelle Ergebnisse

Guar-Gum, auch bekannt als Guarkernmehl, ist ein Polymer aus Polysacchariden und kann die Viskosität einer Lösung stark erhöhen. In den hier durchgeführten Versuchen sollte durch die Guar-Gum-Lösung die Stabilität der Suspension erhöht werden und so die Sedimentation der NZVI-Partikel verringert werden. Die Polymere adsorbieren an der Oberfläche der Eisenpartikel und bilden dort eine leicht negativ geladene (fast neutrale) Hülle und verringern so die elektrostatische Anziehung zwischen der silikatischen Sedimentmatrix und den Partikeln. Die Anlagerung der Partikel an das Sediment wird so verringert. Des Weiteren führt diese Polymerhülle zu einer Abstoßung der Partikel untereinander, und so zu weniger Agglomeration (Tiraferri et al., 2008). Aufgrund positiver Ergebnisse hinsichtlich der Verbesserung des NZVI-Transportverhaltens durch die Verwendung von Guar-Gum von z.B. (Tiraferri et al., 2008) und beim Projektpartner VEGAS, wurden kurzfristig zusätzliche Versuchsreihen mit den in diesem Projekt verwendeten NZVI-Partikeln mit in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Untersucht wurde, ob mit der Zugabe von Guar-Gum eine Verbesserung der Transportreichweiten von NZVI-Partikeln erzielt werden kann und ob möglicherweise insbesondere für feinkörnige Sedimente sich so die Injizierbarkeit und die Transportreichweiten verbessern lassen.

Zur Untersuchung des Einflusses von Guar-Gum auf den Nanoeisenpartikeltransport wurden zwei vergleichende Versuchsreihen mit unterschiedlichen Sedimenten jeweils ohne Guar-Gum (Exp#31 und Exp#35) und mit einer Guar-Gum-Lösung von 6 g/L (Exp#32 und Exp#36) durchgeführt (Tabelle 18, siehe auch Tabelle 5). Für Exp#31 und Exp#32 wurde der Sand mit einer Korngröße von 0,6–1,2 mm verwendet. Da sich bei vorherigen Untersuchungen zeigte, dass bei Injektionen in feinkörnigere Sedimente nur geringe Transportweiten zu erreichen waren, wurde für Exp#35 und Exp#36 feineres Sediment mit einer Korngröße von 0,1–0,5 mm verwendet und untersucht, ob sich durch die Zugabe von Guar-Gum größere Transportreichweiten erzielen lassen.

| Exp# | L [cm] | ID   | Sediment  | n    | Partikel | Fe <sup>0</sup> | GG    | Fe⁰Masse | <i>v<sub>f</sub></i> (in) |
|------|--------|------|-----------|------|----------|-----------------|-------|----------|---------------------------|
|      |        | [cm] | [mm]      |      |          | [g/L]           | [g/L] | [g]      | [m/h]                     |
| 31   | 88,0   | 4    | 0,6 - 1,2 | 0,36 | N25S     | 12,5            |       | 127      | 1,7                       |
| 32   | 90,7   | 4    | 0,6 – 1,2 | 0,35 | N25S     | 9,3             | 6     | 31       | 1,4                       |
| 35   | 88,8   | 4    | 0,1 – 0,5 | 0,36 | N25S     | 8,7             |       | 48       | 2,2                       |
| 36   | 88,5   | 4    | 0,1 – 0,5 | 0,36 | N25S     | 12,1            | 6     | 2        | 2,2                       |

| Tabelle 18: Ubersicht der vergleichenden Versuche mit und ohne Guar-Gum. |
|--|
|--|

Bei Exp#31 (ohne Gur-Gum, 0,6-1,2 mm Sandkorn) wurden insgesamt 127 g Fe<sup>0</sup> über 370 min injiziert. Bei Exp#32 (mit Guar-Gum) konnten insgesamt nur 31 g Fe<sup>0</sup> über 331 min injiziert werden, da der Durchfluss über die Versuchszeit stark abnahm und der Druck am Säulenzulauf stieg (Abbildung 46). Beim Vergleich der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofile von Exp#31 und Exp#32 zeigte sich bei etwa gleicher zurückgehaltener Fe<sup>0</sup> Masse von 16 g/kg(Sand) bei beiden Versuchen eine Abnahme der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen entlang der Fließstrecke, wobei sich die Partikel bei Exp#32 mit Guar-Gum gleichmäßiger entlang der Fließstrecke verteilten (Abbildung 45). Die gleichmäßigeren Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Verteilung entlang der



Fließstrecke bei dem Versuch mit Guar-Gum sind auf geringere Sedimentationsraten der Eisenpartikel zurückzuführen. Die Druckanstiege und Durchflussabnahmen, könnten möglicherweise auf unvollständiges Auflösen des Guarkernmehles in der Lösung zurückzuführen sein, wodurch größere Akkumulationen in der Lösung blieben, die die Poren zusetzten.



Abbildung 45: Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen bei etwa gleicher zurückgehaltener Eisenmasse für Exp#31 (ohne Guar Gum) und Exp#32 (mit 6 g/L Guar Gum, Sandkorngröße: 0,6-1,2 mm).



Abbildung 46: Druckverläufe P<sub>abs</sub> am Säulenzulauf (links) und Durchflüsse Q (rechts) über die Versuchslaufzeit bei Exp#31 (ohne Guar Gum) und Exp#32 (mit 6 g/L Guar Gum).

Bei Exp#36 (mit Guar Gum) konnte nur etwa 2 g Fe<sup>0</sup> injiziert werden (Abbildung 47), da der auf Druck am Säulenzulauf auf 10 bar anstieg und der Durchfluss innerhalb kürzester Zeit zurückging (Abbildung 48). Aus den Ergebnissen im Vergleich zu Exp#35 (ohne Guar Gum) lässt sich keine verbesserte Transportierbarkeit der Partikel ableiten (Abbildung 47).



Abbildung 47: Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Verteilungen bei für Exp#35 (ohne Guar-Gum) und Exp#36 (mit 6 g/L Guar-Gum, Sandkorngröße: 0,1-0,5 mm).



Abbildung 48: Zulaufdrücke (links) und Durchflüsse (rechts) über die Versuchslaufzeit bei Exp#35 (ohne Guar-Gum) und Exp#36 (mit 6 g/L Guar-Gum).

#### Zusammenfassung

Insgesamt ließ sich bei dem gröberen Sand mit d<sub>50</sub> von 0,95 mm unter Verwendung von Guar Gum eine gleichmäßigere Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Verteilung entlang der Fließstrecke beobachten, allerdings stiegen die Drücke hierbei stark an. Für eine Feldanwendung kann keine eindeutige Empfehlung ausgesprochen werden. Es wurden teilweise bessere Transportergebnisse bei der Verwendung von Guar Gum erzielt, allerdings ist bei einer Anwendung mit Guar-Gum darauf zu achten, dass sich das Pulver vollständig auflöst, damit keine Akkumulationen zurückbleiben, die die Poren zusetzen und eine Partikelinjektion behindern könnten.

# 2.3.7. Transport in natürlichem Sediment (UAP 7)

#### Experimentelle Ergebnisse

Im Vorfeld des Feldversuchs sollte die grundsätzliche Injizierbarkeit der entwickelten Partikel in das natürliche Sediment des Versuchsstandortes in Braunschweig getestet werden. Hierzu wurden insgesamt vier Säulenversuche mit einer Länge von 0,5 m und einem ID von 4 cm (Exp#29, 30, 43 und 37) mit Standortsediment aufgebaut. Es konnte allerdings nur bei zwei Versuchen (Exp#29 und 34) eine Injektion gestartet werden, da es bei den anderen beiden Versuchen zu Schwierigkeiten beim Sedimenteinbau kam und diese nicht verwendet werden konnten. In den beiden durchgeführten Säulenversuchen war eine Partikelinjektion aufgrund der geringen  $K_r$ Werte von  $6,0x10^{-6}$  m/s bzw.  $6,5x10^{-6}$  m/s des eingebauten Standortsedimentes mit dem vorhandenen Versuchsstand jedoch nur begrenzt möglich. Durch die Homogenisierung und die Verdichtung des Sedimentes bei der Befüllung waren die  $K_r$ Werte des in die Säulenversuche eingebauten Sedimentes ein bis zwei Größenordnungen geringer als die vom Projektpartner Fugro im Gelände bei natürlicher Lagerung ermittelten ( $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  m/s).

Bei Exp#29 (ohne Guar-Gum) und Exp#34 (mit Guar-Gum) konnten nur weniger als 1 g Fe<sup>0</sup> injiziert werden, da der Druck sehr schnell auf über 5 bar anstieg und keine weitere Durchströmung mehr möglich war. Auf eine weitere Darstellung der Ergebnisse wird daher verzichtet. Wie der Feldversuch jedoch zeigte (Köber et al. 2014, Kapitel 2.5), stellt die Injektion der NAPASAN-Partikel in natürliche Sedimente grundsätzlich keine Schwierigkeit dar. Betrachtet man die gute Injizierbarkeit innerhalb des Feldversuchs bei ermittelten  $K_r$ -Werten von 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-5</sup> m/s zusammen mit den dargestellten Laborversuchen mit Sediment vom selben Standort bei  $K_r$ -Werten von ca. 6\*10<sup>-6</sup> m/s, so ist davon auszugehen, dass die Injizierbarkeit unter Aufwendung moderater Drücke bei  $K_r$ -Werten zwischen 10<sup>-5</sup> und 10<sup>-6</sup> m/s eine Grenze erreicht.

# 2.3.8. Flushing (Nachspüleffekt)

#### Experimentelle Ergebnisse

Um eine mögliche Remobilisierung und einen Weitertransport der Partikel nach der Injektion zu beurteilen, wurden im Anschluss an einige Injektionsversuche die Säulen mit entgastem und deionisiertem Wasser bei gleicher Geschwindigkeit wie zur Injektion durchströmt. Hierbei wurde untersucht, inwiefern die Partikel durch das Nachspülen mit unterschiedlichen Wassermengen (0,4, 2,3, 6,7 und 8,8 ausgetauschten Porenvolumen (V/V<sub>0</sub>)) nach Beendigung der Injektion noch über einen weiteren Bereich ausgebreitet werden können.

Es zeigte sich, dass zwar bei einer relativ kurzen Nachspüldauer von 30 Minuten sowohl die kommerziellen Partikel Nanofer 25S (Exp#4, entsprach 2,3 (V/V<sub>0</sub>)) als auch die NA-PASAN\_08-Partikel (Exp#11, 0,4 V/V<sub>0</sub>) eine gewissen Weitertransport der Partikel zeigen (Abbildung 49). Bei einer deutlich längeren Nachspülungsphase von 722 min (Exp#13, NA-PASAN\_09-Partikel, 8,8 V/V<sub>0</sub>) wurde allerdings ebenfalls nur ein geringfügiger Weitertransport der Partikel von etwa 5 cm im hinteren Bereich der Fließstrecke beobachtet (Abbildung 50), der bereits nach 548 min beendet war.

Anhand dieser Ergebnisse ließ sich schließen, dass ein Detachment (Ablösung) der NZVI-Partikel während und nach der Injektion für die hier verwendeten Partikelchargen nur in sehr geringem Maße und nur im direkten Anschluss der Injektion stattfindet. Es ist also davon auszugehen, dass der Großteil der Partikel im gewünschten Injektionsbereich verbleibt und nicht abtransportiert wird und auch nicht durch weitere Wasserinjektionen wesentlich weitert ausgebreitet werden kann.



Abbildung 49: Exp#4 (links) und Exp#11 (rechts) im Vergleich dargestellt die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen zum Injektionsende und nach weiterer Durchspülung der Säule von 30 Minuten bei gleicher Geschwindigkeit wie zur Injektion.





# 2.4. Zweidimensionale Transportversuche (Gerinne)

Anhand von Gerinneversuchen ließen sich neben dem zweidimensionalen Ausbreitungsverhalten der Partikel auch hydraulische und geochemische Änderungen in und um den Bereich der Partikelablagerung untersuchen und Einflüsse hydraulischer Heterogenitäten auf den Transport charakterisieren. Aus den Säulenversuchen (vgl. Abschnitt 0) war bekannt, dass Partikel sowohl in grob- als auch in feinkörnige Sedimente injiziert, dort ähnliche Eisenkonzentrationen erreicht werden können und eine Abnahme der hydraulischen Leitfähigkeit infolge der Partikelanlagerung auftritt. Bei einer Injektion im heterogenen System war zu erwarten, dass die Partikel bevorzugt in gut durchlässige Sedimente transportiert und auch hauptsächlich dort abgelagert werden. Als Folge davon war zu erwarten, dass sich die hydraulischen Bedingungen im System, die Transportwege und somit auch die Ablagerungsbereiche ändern. Ob und in welchem Maße bei einer Partikelinjektion im heterogenen System Partikel in relevanten Konzentrationen dadurch auch in feinkörnige Sedimente, in denen sich an realen Standorten meist die größte Schadstoffmenge befindet, transportiert werden können, war ein Untersuchungsschwerpunkt dieser Versuche. Des Weiteren sollte ermittelt werden, ob es einen Zusammenhang zwischen initialem K-Wert und der zu erreichenden Eisenkonzentration im Sediment gab. Die Versuchsergebnisse wurden auch zur Modellvalidierung und -kalibrierung genutzt.

# 2.4.1. Durchführung der Gerinneversuche

Es wurden ein homogener (GE1) und zwei heterogene Gerinneversuche (GE2 und GE3) mit unterschiedlichem Sedimentaufbau durchgeführt. Untersucht wurden die hydraulischen und geochemischen Veränderungen sowie der Einfluss von Schichten und Sedimentlinsen. Die Gerinne waren aus Acrylglas (Fa. Acryl-Design) aufgebaut und hatten eine Abmessung (L x H x B) von 100 x 60 x 10 cm, wobei am Zulauf und Ablauf je ein 5 cm wassergefüllter Bereich für einen gleichmäßigen An- und Abstrom installiert war. Die Sedimentstrecke betrug somit 90 cm. Die Gerinne wurden unter Wassersättigung mit Sediment befüllt, um eine möglichst homogene und dichte Sedimentfüllung in den einzelnen Sedimentpaketen zu erhalten. Über die gesamte Versuchslaufzeit, während und auch nach der NZVI-Injektion, war eine Grundströmung von etwa 12 ml/min ( $v_f = 0,1$  m/h) mit destilliertem und entgastem Wasser von links nach rechts an das Gerinne angelegt. Der Durchfluss, der Druck am Zu- und Ablauf sowie an der Injektionslanze wurden kontinuierlich aufgezeichnet (Abbildung 51).





Abbildung 51: Versuchsskizze der Gerinneversuche: (a) Gerinne mit Verstärkung, (b) Rührer, (c) Zulaufreservoir, (d) Exzenterschneckenpumpe, (e) Peristaltikpumpe, (f) Drucksensoren, (g) Injektionslanze (Lage bei GE1 weiter links), (h) Ablaufbehälter, (i) Waage, (j) Vorratsbeutel für entgastes und deionisiertes Wasser.

Während der NZVI-Injektion wurde in den Injektionspausen und am Ende der Injektion punktuell die magnetische Suszeptibilität (Fa. Bartington, Typ MS2K) zur Bestimmung der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration (gesamtes reaktives Eisen in der mobilen und immobilen Phase) entlang der Fließstrecke gemessen (Abbildung 52). Die Berechnung der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration aus der magn. Suszeptibilität erfolgte wie auch bei den Säulenversuchen anhand einer vorher durchgeführten Kalibrierung.



Abbildung 52: Skizze des Versuchsaufbaus GE1. Kreuze: Messpunkte der magnetischen Suszeptibilität, Punkte: Lage aller Probenahmeports (es wurden nicht alle Ports beprobt).

An der Frontseite des Gerinnes waren 54 Probenahmeports angebracht (Abbildung 52) über die Wasserproben entlang der Fließstrecke genommen werden konnten. Durch die Beprobung des Gerinnes nach der Injektion, ließen sich wesentliche geochemische Änderungen untersuchen, die durch Reaktionen der Partikel mit dem durchströmten Wasser auftraten.



Die Proben wurden mittels Peristaltikpumpe mit einem Fluss von 0,2 ml/min gewonnen (bei GE1 teilweise auch manuell mittels Spritze) und analysiert. Im oberen Bereich des Gerinnes konnten teilweise aufgrund von Gasakkumulationen keine Flüssigproben entnommen werden. Es war davon auszugehen, dass es sich bei diesem Gas um Wasserstoff (H<sub>2</sub>) handelte, das durch die anaerobe Korrosion entstanden war.

## 2.4.2. Modellierung

Für die Simulation der Gerinneversuche GE1 und GE3 wurde der jeweils aktuelle OGS-Modellentwicklungsstand verwendet. Für den Gerinneversuch GE1 wurden die beiden durchgeführten Tracerversuche simuliert. Bei Gerinneversuch GE3 erfolgte neben einer Tracersimulation die Modellierung der Partikelinjektion unter Berücksichtigung der neu implementierten kinetischen Anlagerungsprozesse sowie der Permeabilitätsveränderungen und der aus den Säulenversuchen abgeleiteten konstitutiven Beziehung, um so die Modellentwicklung zu evaluieren. Dieser Gerinneversuch wurde zuerst zweidimensional simuliert. Da sich Abweichungen zwischen Labor- und Modellergebnis zeigten, die auf die Modelldimensionalität zurückzuführen waren, erfolgte eine Erweiterung auf 3D.

# 2.4.3. Einfluss der NZVI-Injektion auf hydraulische und geochemische Bedingungen im homogenen Gerinneversuch (UAP 8, UAP 13)

#### Experimentelle Durchführung

Der Gerinneversuch GE1 wurde homogen befüllt und es wurde an 2 Tagen über insgesamt 10 Stunden (606 min) Eisensuspension mit N25S-Partikeln und einer Fe<sup>0</sup>-Konzentration von 9 g/L sowie einem initialen Durchfluss von 120 ml/min injiziert.

Vor und nach der NZVI-Injektion wurden Tracerversuche zur Untersuchung der hydraulischen Bedingungen durchgeführt. Die Tracer Lithiumbromid (analytische Bestimmung) und Uranin (optische Verfolgung) wurde über die Grundströmung mit 12 ml/min zugegeben. Um das Totvolumen zu verringern, wurde daher bei diesem Versuch in der linken Zulaufkammer zusätzlich ein PFTE-Einsatz eingebracht. Die Eiseninjektion wurde punktuell über eine Injektionslanze (Ø: 6 mm) bei 18 cm Länge und 30 cm Höhe injiziert. Nach der NZVI-Injektion wurde zu mehreren Zeitpunkten Flüssigproben entlang der Fließstrecke entnommen, um geochemische Prozesse und mögliche Parameter zur Beurteilung der Partikelverteilung zu untersuchen.

| Volumen [cm <sup>3</sup> ]           | 52800          |
|--------------------------------------|----------------|
| Korngröße [mm]                       | 0,6 – 1,2      |
| Sedimenttyp                          | Dorsilit Nr. 7 |
| Sedimentmenge [g]                    | 85103          |
| Wasser [g]                           | 23381          |
| Lagerungsdichte [g/cm <sup>3</sup> ] | 1,61           |
| Gesamtporosität* [-]                 | 0,39           |

Tabelle 19: Übersicht zum Gerinneversuch GE1. \*aus Sedimentmenge bestimmt.

### Experimentelle Ergebnisse

Während der Partikelinjektion verlief die Partikelausbreitung nicht wie erwartet radial, sondern deutlich zur Gerinneoberseite hin aufsteigend (Abbildung 53). Dies könnte durch Randläufigkeiten an der nachträglich von oben eingeschobenen Injektionslanze induziert sein. Es wurden Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen von bis zu 38 g/kg(Sand) im Bereich der Injektionsstelle erreicht (Abbildung 54).



Abbildung 53: Injektion von Nanoeisenpartikeln im homogenen Gerinne.



Mathematisch-

Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen des homogenen Gerinneversuches (GE1) am Ende der Parti-Abbildung 54: kelinjektion.

Die Entwicklung der Fe<sup>0</sup><sub>des</sub>-Konzentrationen im Bereich der Partikelablagerung wurde nach der Injektion an einzelnen Positionen gemessen (Abbildung 55). Durch die Fe<sup>0</sup>-Oxidation infolge anaerober Korrosion nahm die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration mit Raten zwischen 0,24 und 0,36 g(Fe<sup>0</sup>) kg(Sand)<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> um insgesamt 40 bis 67% über die Versuchslaufzeit von 59 Tagen ab. Die im Versuch angelegte Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1 m/d repräsentiert relativ



Entwicklung der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration an einzelnen Messpunkten im Bereich der Par-Abbildung 55: tikelabagerung nach Beendigung der NZVI-Injektion.


hohe Grundwasserfließbedingungen. Da davon auszugehen ist, dass die Fließgeschwindigkeit i.d.R. einen wesentlichen Einfluss auf die Fe<sup>0</sup>-Oxidation hat (Copson, 1952), ist für die meisten Standorte mit geringeren Fließgeschwindigkeiten wie sie z.B. beim Feldversuch in Braunschweig vorlagen (ca. 15 m/d) mit einer deutlich langsameren Abnahme der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen und somit einer länger anhaltenden Reaktivität zu rechnen. Dies bestätigen auch die Ergebnisse des Feldversuchs die auch noch nach über einem Jahr eine hohe Reaktivität hinsichtlich des PCE-Abbaus aufweisen (Köber et al., 2014).

#### Tracerversuch - Änderungen der hydraulischen Bedingungen

Die zur Erfassung des Ausgangszustandes vor der Nanopartikelinjektion durchgeführten Tracerversuche mit Lithiumbromid verdeutlichen anhand der Bromiddurchbruchskurven (Abbildung 56), dass trotz einer möglichst gleichmäßigen Befüllung des Gerinnes, gewisse Heterogenitäten nicht zu vermeiden waren. Dadurch traten im obersten Bereich (Port C1 und C2) geringere Fließgeschwindigkeiten als im mittleren (C5) und unteren (C8) Bereich auf.



Abbildung 56: Tracerdurchbruchskurven an den Probenahmeports C1, C2, C5 und C8 vor der NZVI-Injektion, Bromidkonzentration prozentual von der Zulaufkonzentration.

Ein Vergleich mit einem unter gleichen Randbedingungen nach der NZVI-Injektion durchgeführten Tracerversuch, zeigte an allen diesen vier Positionen Veränderungen der Fließbedingungen (Abbildung 58). An den Positionen, die außerhalb des geschwärzten Injektionsbereichs lagen (C1, C5 und C8, siehe Abbildung 57) traten die Tracerdurchbrüche früher auf, was auf einen verringerten Fluss durch den Injektionsbereich und einen erhöhten Fluss durch die umgebenden Bereiche zurückzuführen war. Der Durchbruch am Probenahmeport C2, der als einziges dieses Versuchs innerhalb des Injektionsbereichs lag, erfolgte in etwa zur gleichen Zeit wie vor der Injektion, allerdings mit deutlich verringerten Konzentrationen. Wenn davon auszugehen ist, dass der Fluss durch den Injektionsbereich verringert war, wurde durch die Entnahme der Tracerproben mehr Flüssigkeit an dieser Stelle entnommen, als durch den Anstrom nachgeführt wurde. Daher war davon auszugehen, dass sich der Entnahmebereich vergrößerte und ein Teil der Entnahmemenge außerhalb des schwarzen Injektionsbereichs stammte. Daher waren im Fließschatten des Injektionsbereichs die geringsten Tracerkonzentrationen zu erwarten, was auch die niedrigen Tracerkonzentrationen an Port C2 erklären würde. Da auch der Port C2 nur im Randbereich der Injektion lag, wurde ein weiterer Tracerversuch an den entsprechenden Ports der B-Transekte ergänzend durchgeführt (siehe Abbildung 57). An denen im Injektionsbereich liegenden Ports B2 und B5 wurde ebenfalls eine durch die NZVI-Injektion verursachte Veränderung der Strömungsverhält-



nisse an den verringerten Tracerkonzentrationen und den späteren Durchbruchszeiten deutlich (Abbildung 59).

Aufgrund der Änderungen der hydraulischen Bedingungen im Gerinneversuch, war davon auszugehen, dass der  $K_r$ -Wert im Bereich der Partikelablagerungen abnahm und der Großteil des Durchflusses den Bereich der Partikelablagerung umströmte.



Abbildung 57: Lage der Probenahmeports für die Entnahme der Tracerproben (schwarzgefärbten) Injektionsbereich (links). Bräunliche Verfärbung im Umfeld der Partikelablagerung (rechts).



Abbildung 58: Vergleich der Tracerdurchbruchskurven vor und nach der Injektion der Nanopartikel für die Probenahmeports C1, C2, C5 und C8.



Abbildung 59: Tracerdurchbruchskurven nach der Injektion der Nanopartikel für die Probenahmeports B1, B2, B5 und B8 (links) sowie C1, C2, C5 und C8 (rechts).

#### Probenahme – Änderungen der geochemischen Bedingungen

Durch die Beprobung des Gerinnes nach der NZVI-Injektion ließen sich wesentliche geochemische Veränderungen untersuchen, die durch Reaktionen der Partikel mit dem durchströmenden Wasser auftraten. Die Folgen der anaeroben Korrosion (Anstieg von pH, elektrischer Leitfähigkeit,  $H_{2(aq)}$  und Fe<sub>gel</sub>, Eh-Werterniedrigung) ließen sich am deutlichsten im Bereich der Partikelablagerung (vgl. Abbildung 53), aber durch die nach rechts gerichtete Grundströmung in geringerem Maße auch im Abstrombereich davon erkennen (Abbildung 60 und Abbildung 61).

Während pH-Wert- und Leitfähigkeitsanstieg bereits direkt nach der Injektion deutlich ausgeprägt sind, verstärken sich die Eh-Werterniedrigung und die  $H_{2(aq)}$ -Konzentrationen erst mit der Zeit. Aufgrund der Ausbildung einer Reaktionsfahne im Abstrom der Injektion lassen sich die Messgrößen pH, Eh, Leitfähigkeit,  $H_{2(aq)}$  und Fe<sub>gel</sub> deshalb nur mit deutlichen Einschränkungen für den Nachweis der Partikelausbreitung nutzen. Die Bestimmung des partikulären mobilen Eisens ermöglicht dagegen eine wesentlich bessere Abgrenzung der Bereiche, in denen sich die Fe<sup>0</sup>-Partikel abgelagert haben. Die Darstellung der Probenahmeergebnisse erfolgte nach dem Kriging Verfahren. Daher ist zu berücksichtigen, dass in den Bereichen, in denen keine Messpunkte vorlagen, die Werte interpoliert bzw. auch extrapoliert wurden, wodurch Unsicherheiten in diesen Bereichen auftreten können. C A U Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite 78



Abbildung 60: Ergebnisse der Beprobung 5 Tage nach der Injektion. Interpolation mittels Kriging-Verfahren.

C A U Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät



Abbildung 61: Ergebnisse der Beprobung 36 Tage nach der Injektion. Interpolation mittels nach dem Kriging-Verfahren.

#### Modellergebnisse GE1

Da im Gerinneversuch eine Bestimmung der partikelinduzierten Permeabilitätsabnahme nicht möglich ist, war ein Ziel der Modellierung diese zu quantifizieren und zu untersuchen, inwieweit die aus den Säulenversuchen abgeleiteten Ergebnisse auf ein zweidimensionales System übertragbar sind. Die Tracerversuche wurden in diesem Fall rein konservativ simuliert.

In einem ersten Schritt erfolgte die Charakterisierung der initialen Strömungsbedingungen anhand des Tracerversuches vor der Partikelinjektion. Die Grundströmung, mit der der LiBr-Tracer mit einer Konzentration von 87 mg/L über den linken Modellrand vor und nach Partikelinjektion zugegeben wurde, wurde über einen Durchfluss von 11.5 ml/min angelegt. Für den Vergleich der Modellergebnisse mit den Messdaten wurden die Punkte C1, C2, C5 und C8 herangezogen. Zur Berücksichtigung der partikelinduzierten Veränderung der Hydraulik wurde der visuell identifizierte Injektionsbereich zur Simulation des zweiten Tracerversuchs im Modell mit einer auf 1E-5 m/s herabgesetzten hydraulischen Durchlässigkeit versehen (Abbildung 62). Diese Reduzierung wurde auf Grundlage der Ergebnisse der Säulenversuche angenommen, da sich dort Abnahmen um etwa zwei Größenordnungen zeigten. Die aus den gemessenen Durchbruchskurven abgeleitete Heterogenität im Gerinne wurde im Modell vernachlässigt.



Abbildung 62: Schematische Darstellung des homogenen Gerinneversuchs ( $K_f = 2E-3 \text{ m/s}$ ) inkl. Lage der Beobachtungspunkte und des angenommenen Bereichs, in dem es zu einer Permeabilitätsabnahme kam ( $K_{f,red} = 1E-5 \text{ m/s}$ ).

Mit dem Modell und den getroffenen Annahmen lassen sich relativ gute Übereinstimmungen der zeitlichen Tracermaxima in den Beobachtungspunkten C5 und C8 erzielen (Abbildung 64), sodass die Abstandsgeschwindigkeiten im unbeeinflussten Szenario ausreichend gut wiedergegeben werden können. Diese liegt mit einer angenommenen effektiven Porosität von 0.40 bei etwa 0.7 m/d. Bei C1 und C2 werden frühere Tracerdurchbrüche simuliert, was die bereits im experimentellen Teil diskutierte tatsächlich vorhandene hydraulische Inhomogenität wiederspiegelt.

Infolge der Partikelinjektion kommt es zu Veränderungen des hydraulischen Systems (Abbildung 63), was auch an den verlagerten Durchbruchskurven zu erkennen ist (Abbildung 64). Mit Ausnahme von C2 bricht der Tracer früher an den Beobachtungspunkten durch, was auf erhöhte Fließgeschwindigkeiten in den Randbereichen außerhalb der geringer durchläs-



sigen Zone zurückzuführen ist. Der Probenahmeport C2 liegt im Fließschatten dieser Zone, sodass hier das Tracersignal später ankommt und dispersionsbedingt deutlich geringere Konzentrationen aufzeigt. Tendenziell ist diese Entwicklung in den Tracerdurchbruchskurven auch mit dem Modell nachbildbar, was die Annahme der partikelinduzierten Permeabilitätsabnahme um etwa zwei Größenordnungen sowie der Geometrie des beeinflussten Bereichs untermauert und damit erste grundlegende und validierte Informationen hinsichtlich der zu erwartenden Permeabilitätsabnahme in den nächsten Gerinneversuchen lieferte.



Abbildung 63: Verteilung der Fließgeschwindigkeiten beim Gerinneversuch GE1 infolge der Annahme einer Zone mit reduzierter Permeabilität infolge der Partikelinjektion. Die Farbverläufe kennzeichnen die Abstandsgeschwindigkeiten, die uniformen Pfeile die Fließrichtung.



Abbildung 64: Vergleich der simulierten und gemessenen Tracerdurchbruchskurven an den Probenahmeports C1, C2, C5 und C8 vor und nach der Partikelinjektion.

#### Zusammenfassung

Im Bereich der Partikelablagerung nahm der *K*<sub>r</sub>-Wert ab und führte Verringerung der Strömung und teilweise zur Umströmung dieses Bereiches. Ausgehend von den Modellergebnissen kann wie bei den Säulenversuchen auch im zweidimensionalen Fall von einer partikelinduzierten Permeabilitätsabnahme von mindestens zwei Größenordnungen ausgegangen werden.

Anhand der Flüssigbeprobung entlang der Fließstrecke ließen sich Folgen der anaeroben Korrosion wie Anstieg von pH, elektrischer Leitfähigkeit, H<sub>2(aq)</sub> und Fe<sub>gel</sub> sowie Eh-Werterniedrigung sowohl im Bereich der Partikelablagerung als auch im Abstrombereich davon nachweisen. Da anhand dieser Parameter nicht näher bestimmt werden kann, ob sich eine Grundwassermessstelle im Bereich der Partikelablagerung oder im Abstrombereich davon befinde, sind diese Parameter zwar für den generellen Nachweis von reaktivem Eisen geeignet, für eine räumliche Eingrenzung der Partikelverteilung jedoch nur eingeschränkt geeignet. Die Fe<sub>part,mob</sub>-Konzentration hingegen bildeten den Bereich der Partikelablagerung relativ gut nach, stiegen im Abstrombereich nicht wesentlich an und sind somit für den Nachweis von Partikelablagerungen besser geeignet.

Für die Abnahme der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration um insgesamt 40 bis 67% über die Versuchslaufzeit von 59 wurden in diesem Versuch Raten zwischen 0,24 und 0,36 g(Fe<sup>0</sup>) kg(Sand)<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> bestimmt. Da der Versuch jedoch bei einer relativ hohen Fließgeschwindigkeit von ca. 1 m/d durchgeführt wurde ist für die meisten Standorte mit einer deutlich länger anhaltenden Reaktivität zu rechnen.

# 2.4.4. Einfluss von K<sub>r</sub>-Wert-Heterogenitäten auf die NZVI-Verteilung (UAP 9, UAP 13)

Bei den Gerinneversuchen mit eingebauten  $K_r$ Wert-Heterogenitäten sollte der Einfluss von Sedimentschichtungen und Aquiferlinsen auf die Partikelverteilung während einer NZVI-Injektion untersucht werden. Besonders Interesse lag dabei auf der Frage, ob trotz Heterogenitäten auch in feinkörnigen Bereichen ausreichend hohe Partikelkonzentrationen erzielt werden können.

## Experimentelle Durchführung

Bei den heterogenen Gerinneversuchen (GE2 und GE3) wurde über eine in der Mitte der Fließstrecke (bei 44 cm Länge) eingebaute Injektionslanze (Ø: 6 mm) die Eisensuspension über die gesamte Gerinnehöhe von 60 cm injiziert. Die Partikelsuspension (N25S-Partikel) wurde mit einer Fe<sup>0</sup>-Konzentration von etwa 10 g/L und einem initialen Durchfluss (Q) von 160 ml/min aufgrund der langen Versuchsdauer in zwei (GE2) und sieben (GE3) Phasen injiziert. Um auszuschließen, dass es Randläufigkeiten in den Versuchsaufbauten gibt, wurden vor den NZVI-Injektionen Tracerversuche mit Uranin bei gleichem Durchfluss von 160 ml/min durchgeführt.

#### Gerinneversuch GE2

#### Experimentelle Durchführung

Der Gerinneversuch GE2 wurde mit drei horizontalen Schichten aus Sedimenten unterschiedlicher Körnung aufgebaut (Abbildung 65, Tabelle 20). Es wurde an 2 Tagen über insgesamt 16 Stunden (968 min) Eisensuspension mit einer Fe<sup>0</sup>-Konzentration von 10 g/L injiziert. Der Durchfluss sank mit zunehmender Versuchslaufzeit auf 15 ml/min ab, was auf eine abnehmende hydraulische Leitfähigkeit im Bereich der Partikelablagerung zurückzuführen war. Nach der Injektion wurde 14 Tage nach Injektionsende eine Beprobung der Flüssigphase an 20 Probenahmeports in und um den sichtbaren Bereich der Partikelablagerung durchgeführt. Die Proben wurden wie in Abschnitt 2.1 beschrieben bearbeitet und analysiert.



Abbildung 65: Skizze des Versuchsaufbaus GE2. Kreuze: Messpunkte der magnetischen Suszeptibilität, Punkte: Lage der Probenahmeports, rot: Schichtgrenzen mit dazugehörigen Korngrößenangaben in mm, blaue Kreise: Messpunkte der magnetischen Suszeptibilität für Zeitreihen mit höherer zeitlicher Auflösung (Abbildung 68).

| Christian-Albrechts                  | -Universität zu Kiel |
|--------------------------------------|----------------------|
| Mathematisch-<br>Naturwissenschaftli | iche Fakultät        |
|                                      | iene i anatatat      |

CA

Seite 84

|                                      | Schicht 1 (oben) | Schicht 2 (mittig) | Schicht 3 (unten) |
|--------------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| Mächtigkeit [cm]                     | 21,5             | 18,5               | 20,0              |
| Volumen [cm <sup>3</sup> ]           | 19350            | 16650              | 18000             |
| Korngröße [mm]                       | 0,1 – 0,5        | 0,6 – 1,2          | 0,2 - 0,8         |
| Sedimenttyp                          | Dorsilit Nr. 9   | Dorsilit Nr. 7     | S30T              |
| d <sub>50</sub> [mm]                 | 0,31             | 0,95               | 0,43              |
| Sedimentmenge [g]                    | 30309            | 27927              | 29739             |
| Wasser [g]                           | 7337             | 5639               | 7117              |
| Lagerungsdichte [g/cm <sup>3</sup> ] | 1,57             | 1,68               | 1,65              |
| Gesamtporosität                      | 0,40             | 0,36               | 0,38              |

Tabelle 20: Übersicht zum Gerinneversuch GE2.

#### Experimentelle Ergebnisse

Während der NZVI-Injektion breiteten sich die Partikel erwartungsgemäß vorwiegend im gröbsten Sediment in Schicht 2 aus (Abbildung 66 und Abbildung 67). Sie verteilten sich in beide Richtungen von der Lanze aus, allerdings etwas stärker in Richtung der Grundströmung (nach rechts). Das Verhältnis zwischen dem Wasserfluss der Grundströmung und dem Wasserfluss der initialen Partikelinjektion betrug dabei 1:13. Mit fortschreitender Versuchszeit verteilten sich die Partikel auch in geringerem Maße in die feinkörnigeren Schichten. Fe<sup>0</sup><sub>des</sub>-Konzentrationsmessungen über die gesamte Querschnittsfläche nach Versuchsende zeigten maximale  $Fe_{aes}^{0}$ -Konzentrationen in der grobkörnigsten Schicht 2 (d<sub>50</sub> = 0,95 mm) von 35 g/kg(Sand), 20 g/kg(Sand) in Schicht 3 (d<sub>50</sub> = 0,43 mm) und 6 g/kg(Sand) in Schicht 1  $(d_{50} = 0.31 \text{ mm})$  (Abbildung 66). Der in Abbildung 67 ersichtliche gräuliche ellipsenförmige Saum um die Partikelablagerungen bestand sehr wahrscheinlich aus denen der Ausgangssuspension (Nanofer 25S, Fa. Nanoiron) zugegebenen Tenside (Herstellerangaben: Fe 14-18%, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 6-2%, C 0-1%, H<sub>2</sub>0 77% und Tenside 3%), da in diesem Bereich keine Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konmzentration gemessen wurde. Anhand der ellipsenförmigen Ausbreitung um den Bereich der Partikelablagerung ist anzunehmen, dass der Saum durch den Bereich der Partikelablagerung transportiert wurde und nicht direkt aus der Lanze stammte.



Abbildung 66: Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsverteilung im Versuch GE2 nach 449 min Injektion Tag 1 (links) und nach Injektionsende nach 968 min Injektion Tag 2 (rechts). Rote Linien (horizontal): Kennzeichnung der Schichtgrenzen.

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Die zeitlich höher aufgelösten Messungen an den drei hierfür vorgesehenen Messpunkten (vgl. Abbildung 65) zeigen einen steilen Anstieg der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration in Schicht 2 bis 35 g/kg(Sand) und einen verzögerten langsameren Anstieg in Schicht 3 bis 5 g/kg(Sand), während die Messungen in der feinkörnigsten Schicht 1 kein Fe<sup>0</sup> des nachweisen konnten. Während des Abbaus des Versuches wurde jedoch ersichtlich, dass über die gesamte Gerinnehöhe Partikel im direkten Umfeld der Injektionslanze abgelagert wurden (Abbildung 69). Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die räumliche Ausbreitung der Partikel in einem geschichteten Aquifer primär durch die K-Werte der erfassten Schichten beeinflusst wird. In wieweit die in den Säulenversuchen im Zuge der Partikelanlagerung festgestellten K<sub>f</sub>-Wertverringerungen über einen längeren Zeitraum zu einer Angleichung der K-Werte im direkten Umfeld der Injektion und somit gegebenenfalls zu einer Homogenisierung der Partikelverteilung führen können, lässt sich anhand dieses Versuchs nicht abschließend beurteilen. Um zu überprüfen, ob sich nach  $K_r$ Wert-Abnahmen in gröberen Bereichen die Strömungsbedingungen im heterogenen System so ändern, dass sich die Partikel vermehrt in den feinkörnigeren Sanden ablagern, wurde ein weiterer Gerinneversuch konzipiert, bei dem die grobkörnigeren Bereiche kleiner und horizontal begrenzt waren (siehe Gerinneversuch GE3).

CAU

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite 86



Abbildung 67: Gerinneversuch GE2 während der Partikelinjektion zu verschiedenen Zeitpunkten.



Abbildung 68:  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentration über die Injektionszeit an je einem Messpunkt in Schicht 1 (d<sub>50</sub> = 0,31 mm), Schicht 2 (d<sub>50</sub> = 0,95 mm) und Schicht 3 (d<sub>50</sub> = 0,43 mm). Lage der Messpunkte der magnetischen Suszeptibilität sind Abbildung 65 zu entnehmen.



Abbildung 69: Versuch GE2 nach Versuchsende. Querschnitt des Sedimentes in 52 cm Gerinnehöhe (Schicht 1, 0,1 - 0,5 mm). Erkennbar ist eine Partikelablagerung im Bereich der Injektionslanze.

Anhand der Flüssigbeprobung zeigten sich wie auch beim Versuch GE1 geochemische Veränderungen, besonders im Bereich der Partikelablagerung und in geringerem Ausmaße auch im Abstrom (Abbildung 70). Es ließ sich ein mit der anaeroben Korrosion einhergehender typischer Anstieg des pH-Wertes auf etwa 10, ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, eine Eh-Werterniedrigung und Anstieg der H<sub>2(aq)</sub>-Konzentration beobachten. Ebenso stiegen die Fe<sub>gel</sub>-, Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>– und Fe<sub>part,mob</sub>-Konzentrationen. Die Fe<sup>0</sup><sub>part,mob</sub>-Konzentrationen, die bei GE1 den Bereich der Partikelablagerung relativ gut abbilden konnten, ließen bei diesem Versuch jedoch keinen zufriedenstellenden Rückschluss auf die Partikelverteilung zu.

Die Interpolation der Ergebnisse, kann zu Unsicherheiten führen. Am Beispiel des pH-Wertes wird dies deutlich. Die Werte im linken Bereich der Partikelablagerung waren vermutlich höher als abgebildet, was auf die lineare Interpolation zurückzuführen war. Auch anhand der dargestellten Ergebnisse der H<sub>2(aq)</sub>-Konzentrationen konnten Verfälschungen der Ergebnisse vermutet werden, da auch auf der Zustromseite außerhalb der Partikelablagerungen Konzentrationen auftraten, was eher unwahrscheinlich ist.

C A U Christian-Albrechts-Universität zu Kiel



Abbildung 70: Ergebnisse der Probenahme des Versuches GE2 14 Tage nach Injektionsende. Schwarze Linien (horizontal): Kennzeichnung der Schichtgrenzen, schwarz-gestrichelt: Bereich der sichtbaren Partikelablagerung, schwarze Linie (vertikal): Lage der Injektionslanze. Darstellung der Ergebnisse nach dem Verfahren der Triangulation mit linearer Interpolation.

#### Gerinneversuch GE3

#### Experimentelle Durchführung

Der Gerinneversuch GE3 wurde mit einem Sand ( $d_{50} = 0,43$  mm) für die Matrix und drei integrierten Linsen aufgebaut, von denen Linse 1 (oben) feiner ( $d_{50} = 0,31$  mm) und Linsen 2 (mittig) und 3 (unten) gröber waren ( $d_{50} = 0,95$  mm bzw. 1,8 mm) (Abbildung 71, Tabelle 21). Die Linsen lagen mittig zur Lanze in unterschiedlichen Höhen. Die Eisensuspension wurde über 7 Tage in 46 Stunden (2737 min) mit einer Fe<sup>0</sup>-Konzentration von 10 g/L injiziert. Der Durchfluss nahm mit zunehmender Versuchslaufzeit bis auf 15 ml/min ab.

Es wurden an 20 Probenahmeports im und um den sichtbaren Bereich der Eisenpartikelanlagerungen Wasserproben entnommen (Abbildung 71). Allerdings konnten aufgrund eines Geräteausfalls die H<sub>2(aq)</sub>- und die Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-Konzentration bei diesem Versuch nicht bestimmt werden.



Abbildung 71: Skizze des Versuches GE3. Rote Kästen: Lage der Linsen mit Korngrößenangabe des Sediments in mm, Kreuze: Lage der Messpunkte der magn. Suszeptibilität, Punkte: Lage der Probenahmeports, blaue Kreise: Messpunkte der magnetischen Suszeptibilität für Zeitreihen mit höherer zeitlicher Auflösung (Abbildung 74).

| Taballa 21: | Übersicht zum | Corinnovorsuch CE3 | Gesamtnorosität aus | Sodimontrosso bostimmt |
|-------------|---------------|--------------------|---------------------|------------------------|
|             | Obersient Zum |                    | Oesamporositat aus  |                        |

|                                      | Matrix     | Linse 1 (oben) | Linse 2 (mittig) | Linse 3 (unten) |
|--------------------------------------|------------|----------------|------------------|-----------------|
| Mächtigkeit [cm]                     |            | 7,5            | 7,5              | 7,5             |
| Länge [cm]                           |            | 35,0           | 35,0             | 35,0            |
| Lage X [cm]                          | 0,0 - 90,0 | 26,0 - 61,0    | 26,0 - 61,0      | 26,0 - 61,0     |
| Lage Y [cm]                          | 0,0 - 60,0 | 40,0 - 47,5    | 15,0 – 22,5      | 0,0 – 7,5       |
| Volumen [cm <sup>3</sup> ]           | 46125      | 2625           | 2625             | 2625            |
| Korngröße [mm]                       | 0,2 - 0,8  | 0,1 – 0,5      | 0,6 – 1,2        | 1,0 – 2,5       |
| d <sub>50</sub> [mm]                 | 0,43       | 0,31           | 0,95             | 1,8             |
| Sedimentbezeichnung                  | S30T       | Dorsilit Nr. 9 | Dorsilit Nr. 7   | Dorsilit Nr. 5  |
| Sedimentmasse [g]                    | 79991,69   | 3802,86        | 4115,56          | 4136,93         |
| Wassermasse insg. [g]                | 19734,75   |                |                  |                 |
| Lagerungsdichte [g/cm <sup>3</sup> ] | 1,73       | 1,45           | 1,57             | 1,58            |
| Gesamtporosität                      | 0,35       | 0,45           | 0,41             | 0,40            |

### Experimentelle Ergebnisse

Die Partikel breiteten sich während der NVZI-Injektion ähnlich wie im Gerinneversuch GE2 zunächst wie erwartet im gröbsten Sediment in Linse 3 ( $d_{50} = 1,8$  mm) aus (Abbildung 72, siehe auch Geschwindigkeitsvektoren der Modellierung Abbildung 78). Mit zunehmender Injektionszeit breiteten sich die Partikel auch in der Linse 2 ( $d_{50} = 0,95$  mm) und dann in das umgebende Sediment ( $d_{50} = 0,43$  mm) zwischen den Linsen und oberhalb von Linse 1 ( $d_{50} = 0,31$  mm) aus. In der feinen Linse 1 waren bis zum Injektionsende nur geringfügige Partikelablagerungen im unteren Bereich zu erkennen (Abbildung 72).

In den gröberen Linsen 2 und 3 resultierten die Partikelablagerungen in  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationen von bis zu 60 g/kg(Sand) (Abbildung 73). Mit zunehmender Versuchslaufzeit stiegen die  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationen auch im umgebenden Sediment ( $d_{50} = 0,43$  mm) zwischen und über den Linsen auf bis zu 38 g/kg(Sand) an. In der feinen Linse 1 breiteten sich zu Versuchsende in der Nähe der Lanze sowie im unteren Bereich der Linse Partikel aus, wodurch auch hier  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationen von bis zu 36 g/kg(Sand) auftraten.

Aus den Zeitreihen der einzelnen Messpunkte in den unterschiedlichen Sedimentbereichen (Abbildung 74) wird ersichtlich, dass nach Erreichen einer  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentration in Linse 3 von etwa 40 g/kg(Sand) die Konzentration in Linse 3 sich nur noch langsam erhöhte und dafür in Linse 2 zu steigen begann. Als in Linse 2  $Fe^{0}_{ges}$  etwa 35 g/kg(Sand) erreichte, verlangsamte sich hier ebenfalls die  $Fe^{0}_{ges}$ -Zunahme, und ab einer  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentration von 40 g/kg(Sand) begann  $Fe^{0}_{ges}$  auch im umgebenden Sediment (d<sub>50</sub> = 0,43 mm) und in geringen Maße auch in Linse 1 anzusteigen.

Anhand der Verschiebung der Partikelablagerung von den groben zu den feineren Sanden ließ sich auch hier schließen, dass im Bereich der Partikelablagerung der *K*<sub>r</sub>-Wert abnahm, sich die Strömung in den feinkörnigeren Sanden verstärkte, sodass Partikel verstärkt in diese Bereiche transportiert wurden und sich dort ablagerten. Anhand der durchgeführten Säulenversuche in Abschnitt 0 (Abbildung 34) mit unterschiedlichen Sanden, die auch bei GE 3 Verwendung fanden, wurden die *K*<sub>r</sub>-Werte abgeschätzt, die bei Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration von etwa 40 g/kg(Sand) in diesen Sanden vorlagen. Innerhalb der Säulenversuche lag der *K*<sub>r</sub>-Wert bei beiden Versuchen (d<sub>50</sub> von 0,95 und 1,8 mm) bei etwa 7 x 10<sup>-4</sup> m/s. Bei Erreichen von *K*<sub>r</sub>-Werten in diesem Bereich scheinen sich für diese Sande die Fließbedingungen und so auch die Ablagerungsbereiche deutlich zu ändern und zu verschieben, so dass sich die Partikel auch in feineren Sedimentbereichen ablagern können.



Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite 91



Abbildung 72: Gerinneversuch GE3 während der Partikelinjektion.





Abbildung 73: Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsverteilungen während der Eiseninjektion zu verschiedenen Zeitpunkten. Rote Rechtecke: Bereiche der Linsen, schwarze Linie (vertikal): Lage der Injektionslanze.





36:00:00

48:00:00

Abbildung 74:  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentration in den unterschiedlichen Schichten über die Versuchslaufzeit. Linse 1, 0,31 mm; umgebendes Sediment,  $d_{50} = 0,43$  mm; Linse 2,  $d_{50} = 0,95$  mm; Linse 3,  $d_{50} = 1,8$  mm. Die Lage der Messpunkte ist Abbildung 71 zu entnehmen.

12:00:00

0

0:00:00

Anhand der Probenahme der Flüssigphase ließen sich wie bei GE1 und GE2 die Folgen der anaeroben Korrosion (Anstieg von pH, elektrischer Leitfähigkeit, Fe<sub>gel</sub>, Eh-Werterniedrigung) am deutlichsten im Bereich der Partikelablagerung, aber auch in geringerem Maße im Abstrombereich rechts davon erkennen (Abbildung 75). Berücksichtigt man die im Vergleich zu den Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Messungen begrenzte Auflösung der geochemischen Untersuchungen, so zeigt sich in diesem Versuch eine relativ gute Übereinstimmung zwischen dem Partikelablagerungsbereich und dem Bereich mit ausgeprägten Anzeichen anaerober Korrosion. Die Ausbildung einer charakteristischen Abstromfahne findet hier nur in sehr begrenztem Ausmaß bzw. nur in den untersten 10 cm des Gerinnes statt. Dies lässt sich durch eine Fokussierung der Strömung auf den Bereich mit der geringsten Partikelkonzentration (Höhe: ca. 40-50 cm) und eine Aufweitung abstromig der Injektionslanze erklären. Hierdurch kommt es zu einer Verdünnung des aus dem Partikelablagerungsbereich abströmenden Wassers und somit zu einer Abschwächung der Korrosionsanzeiger.



Abbildung 75: Ergebnisse der 1.Probenahme des Versuches GE3 6 Tage nach Injektionsende. Rote Rechtecke: Bereiche der Linsen, schwarz-gestrichelt: Bereich der sichtbaren Partikelablagerung, schwarze Linie (vertikal): Lage der Injektionslanze. Darstellung der Ergebnisse nach dem Verfahren der Triangulation mit linearer Interpolation.

#### Modellergebnisse GE3

Bei der Simulation dieses Gerinneversuchs wurden auf Grundlage der Simulationen der Säulenversuche die Depositionsprozesse *Blocking* und *Straining* sowie Permeabilitätsveränderungen infolge dieser Anlagerungen und die Abhängigkeit der maximalen Anlagerungskapazität von der Fließgeschwindigkeit berücksichtigt. Für die Parametrisierung wurde der aus den Säulenversuchen abgeleitete mittlere Parametersatz verwendet (Tabelle 12), um eine Evaluierung der bisherigen Modellerweiterungen zu ermöglichen.

In einem ersten Schritt erfolgte die Nachbildung des vor der eigentlichen Partikelinjektion durchgeführten Tracerversuches zur Charakterisierung und Parametrisierung des hydrauli-



schen Systems. Entsprechend der experimentellen Anordnung wurde am linken Modellrand für die Simulation der Grundströmung ein konstanter Fluss ( $Q_{in} = 10 \text{ ml/min}$ ) definiert, am rechten Modellrand ein Festpotential angesetzt. Für die Injektion des Tracers wurde ebenfalls ein konstanter Fluss von 150 ml/min ( $Q_{inj}$ ) verwendet. Der Bereich der Injektionslanze wurde mit einer Permeabilität von 1E-7 m<sup>2</sup> als sehr gut durchlässig parametrisiert, damit es im Modell zu einer den angrenzenden hydraulischen Widerständen entsprechenden Verteilung der Injektionsvolumen kommt. Startwerte der Sedimentpermeabilitäten für die Modellkalibrierung wurden nach Hazen (1893) berechnet. Zugrunde liegen dafür d<sub>50</sub>-Werte aus Siebanalysen der Lieferfirmen für die verwendeten künstlichen Sedimente. Im Zuge der Modellkalibrierung wurden die Permeabilitäten und Porositäten der einzelnen Linsen und des umgebenen Sediments variiert (Tabelle 22), bis die während des Tracerversuches gemessenen Konzentrationsdurchbrüche in den Probenahmeports E3, E5, E7 und E9 in den unterschiedlich durchlässigen Bereichen nachgebildet werden konnten (Abbildung 76).

Tabelle 22:Im Modell verwendete hydraulische Durchlässigkeiten und Porositäten zur Simulationder gemessenen Durchbruchskurven während des Tracerversuchs (vor der Partikelinjektion).

| Bereich | n <sub>e</sub> [-] | <i>K<sub>f</sub></i> [m/s] | K [m²]   |
|---------|--------------------|----------------------------|----------|
| Matrix  | 0.38               | 3.73E-04                   | 3.80E-11 |
| Linse 1 | 0.37               | 6.20E-05                   | 6.32E-12 |
| Linse 2 | 0.48               | 4.43E-03                   | 4.52E-10 |
| Linse 3 | 0.48               | 7.41E-03                   | 7.55E-10 |



Abbildung 76: Simulierte und gemessene Durchbruchskurven während des Tracerversuchs vor der Partikelinjektion an den Probenahmeports E3, E5, E7 und E9

Die visuelle Verfolgung des Tracertransport zeigte die Hauptausbreitung der Uraninfahne in Richtung des rechten Festpotentialrands und eine Fokussierung im Wesentlichen auf den Bereich der unteren Linsen sowie oberhalb der oberen Linse (Abbildung 77).

Bei Betrachtung der simulierten resultierenden Geschwindigkeitsvektoren erkennt man ebenfalls eine Fokussierung des Zustroms auf den unteren Gerinnebereich (Abbildung 78), die durch die beiden im Verhältnis zum umgebenen Sediment gut durchlässigen Linsen hervorgerufen wird. Der geringer durchlässige Bereich der oberen Linse führt aufgrund des erhöh-



ten Fließwiderstandes zu einer Umlenkung der Strömung und gegenüber den übrigen Gerinnebereichen ebenfalls erhöhten Fließgeschwindigkeit, was sich mit den Beobachtungen der Uraninausbreitung deckt.

Dieser Strömungssimulation nach kommt es durch die Tracerinjektion im abstromigen Bereich der Lanze zwar zu einer deutlichen Erhöhung der Fließgeschwindigkeit gegenüber der Grundströmung, jedoch zu keiner Ausbildung der Strömung entgegen der Grundströmung. Eine oberstromige Ausbreitung wurde jedoch bei der nachfolgenden Partikelinjektion beobachtet, was darauf schließen lässt, dass eine Beeinflussung der hydraulischen Bedingungen infolge der Anlagerungsprozesse im Wesentlichen ursächlich ist.



Abbildung 77: Tracerausbreitung etwa 1.5h nach Versuchsbeginn.



Abbildung 78: Im 2D-Modell simulierte resultierende Geschwindigkeitsvektoren (uniforme Länge) während der Tracerinjektion über die Injektionslanze (vor Partikelinjektion) unter Verwendung der hydraulischen Parameter aus Tabelle 22. Der linke Bereich ist im Wesentlichen durch die Grundströmung, der rechte Bereich durch die Injektion über die Lanze beeinflusst.

Auf Grundlage dieses hydraulischen Systems erfolgte dann die Simulation der Partikelinjektion. Die Injektionsrate der Partikelsuspension war im Laborversuch über die gesamte Injek-



tionsphase nicht konstant, was im Modell durch variable Zuflüsse berücksichtigt wurde. Dies führt zusammen mit den hydraulischen Heterogenitäten zu räumlich variablen Fließgeschwindigkeiten und lokal unterschiedlichen Anlagerungskapazitäten s<sub>max</sub> resultierend aus der im Modell implementierten konstitutiven Beziehung.

Wie im Laborversuch (vgl. Abbildung 72) zeigt sich auch in den Modellergebnissen die anfängliche Partikelausbreitung bis etwa zwei Stunden nach Beginn der Partikelinjektion primär in den gut durchlässigen Linsen (unten und mitte) (Abbildung 80). Der im Gerinne im weiteren Verlauf der Partikelinjektion stattfindende zunehmende Transport entgegen der Hauptfließrichtung wird jedoch durch eine partikelinduzierte Verblockung auf abstromiger Seite der Injektionslanze hervorgerufen. Obwohl eine abnehmende Permeabilität der gutdurchlässigen Sedimentbereiche um bis zu vier Größenordnungen abstromig der Lanze im Modell simuliert wird, führt dies nicht zu einer auch entgegen der Grundströmung gerichteten Partikelausbreitung, wie es im Laborversuch beobachtetet wurde. Es gibt lediglich Richtungs- und Größenänderungen in den Geschwindigkeitsvektoren (Abbildung 79), die zusammen mit Porositätsabnahmen Auswirkungen auf die abstromige Partikelverteilung haben.



Abbildung 79: Im 2D-Modell simulierte resultierende Geschwindigkeitsvektoren zu Beginn der Partikelinjektion und nach 780 Min. im Detail für die obere Linse (oben) und die mittlere und untere Linse (unten)



Abbildung 80: Im 2D-Modell simulierte Partikelkonzentrationsverteilung (oben) und dadurch bedingte relative Permeabilitätsveränderung (unten) infolge der Partikelanlagerung nach 120 (links) und 780 (rechts) Minuten Injektionszeit.

Vergleicht man die simulierten Transportweiten bezogen auf 10 g/kg(Sand) mit interpolierten Messwerten aus den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen, so liegen diese ausgehend von der Injektionslanze im Bereich von etwa 15 cm (Abbildung 81) und decken sich somit annähernd mit den Messwerten. Man erkennt, wie auch im Laborversuch, die höher konzentrierten Bereiche in der unteren und mittleren Linse, wobei die dortigen Partikelkonzentrationen zwischen Modell (~140 g/kg bei 780 Min.) und Messung (~ 40 g/kg bei 780 Min.) nicht übereinstimmen. Unter der Annahme einer symmetrischen Partikelverteilung im Modell würden sich die Konzentrationen halbieren und lägen mit etwa 70 g/kg deutlich näher an den Gemessenen.



Abbildung 81: Vergleich der Partikelausbreitungen im Labor (links) und im Modell (rechts) etwa 780 Minuten nach Injektionsbeginn. Ausbreitungsweite der Isokonzentrationslinie von 10 g/kg wird im abstromigen Bereich relativ gut getroffen, oberstromig ist jedoch keine Übereinstimmung zwischen Labor und Modell vorhanden.

## CAU

#### Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite 99

Eine mögliche Ursache für die Unterschiede in der Partikelausbreitung zwischen den Laborund Modellergebnissen könnte darin begründet sein, dass infolge einer im Laborversuch beobachteten Gasphasenentwicklung aufgrund der anaeroben Korrosion der NZVI Partikel veränderte Strömungsrandbedingungen hervorgerufen wurden, die nicht genau definierbar sind. Wie in Abbildung 72 erkennbar, sinkt durch die Akkumulation des Wasserstoffs im oberen Gerinnebereich der Wasserspiegel im Zu- und Ablaufbereich bereits am Versuchstag 2 unter die Gerinneoberkante, was eine ungesättigte Zone von etwa 10 cm zur Folge hatte. Somit ist das System nicht mehr als gespannt sondern als ungespannt zu betrachten, was in der aktuell verwendeten OGS-Version allerdings nicht berücksichtigt werden kann.

Eine weitere Möglichkeit zeigten ergänzende dreidimensionale Simulationen. Die vorherige Annahme eines 2D-Systems für die Modellierung der Gerinneversuche war demnach nicht ausreichend. Aufgrund der zentralen Positionierung der Injektionslanze und der damit punktuellen Injektion handelt es sich trotz des um Faktor 15 höheren Durchflusses durch die Injektionslanze im Vergleich zur Basisdurchfluss über den linken Modellrand bei einer Gerinnetiefe von 10 cm um ein 3D-System, wodurch sich eine vom 2-dimensionalen System abweichende Strömung ergibt (Abbildung 82). Zu Beginn der Injektion zeigt sich im 3D-System mit deutlich höheren abstromig gerichteten Geschwindigkeiten in den gröberen Sedimentlinsen ein ähnliches Bild der Fließvektoren wie im 2D-System. Durch diese Fokussierung der Strömung in den unteren Gerinnebereich sind auch die anstromigen Geschwindigkeitsvektoren abwärts gerichtet. Abweichend zum 2D-System erkennt man aber im Bereich der Lanze bereits auch geringe Fließgeschwindigkeiten, die nach Oberstrom gerichtet sind. Unter der Annahme, dass infolge der Partikelanlagerung eine Permeabilitätsabnahme von 4 Größenordnungen im gesamten abstromigen Bereich der mittleren und unteren Linse hervorgerufen wird, finden dort kaum noch Fließbewegungen statt und der Hauptstrom verlagert sich in den Bereich zwischen den Linsen sowie deutlich nach Oberstrom. Des Weiteren wird aufgrund der Verblockung die Grundströmung nun eher aufwärts gerichtet. Diese Geschwindigkeitsverteilungen liefern ein schlüssigeres Bild zur Erklärung der im Laborversuch beobachteten Partikelausbreitung. Aus diesem Grund erfolgte eine Simulation der Partikelinjektion inklusive der anlagerungsinduzierten Wechselwirkungen in diesem 3-dimensionalen Gerinnemodell. Die Ergebnisse dieser Simulation (Abbildung 83, oben) zeigen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messdaten und liefern ähnliche Ausbreitungsweiten (bezogen auf eine Isokonzentrationslinie von 10 g/kg). Es findet eine mit der Zeit leicht zunehmende Ausbreitung der Partikel entgegen der Grundströmung statt, die dazu führt, dass auch oberstromig der Injektionslanze eine Verblockung des Porenraums stattfindet. Die Permeabilitäten nehmen in den anfangs gut durchlässigen Linsen um etwa vier Größenordnungen ab (Abbildung 83, unten). In den übrigen Bereichen liegt die Abnahme bei etwa zwei Größenordnungen, sodass es absolut gesehen zu einer Angleichung der Permeabilitäten im Injektionsbereich kommt.

In den oberen 20 cm des Gerinnes erfolgte im Laborversuch eine nur mäßige Ausbreitung der Partikel, was darauf zurückgeführt wird, dass in diesem Bereich infolge der bereits erwähnten Gasbildung während der mehrtägigen Injektionsphase kein Partikeltransport stattfinden konnte, da sich dort eine ungesättigte Zone ausgebildet hatte. Ein solches Strömungssystem kann in der verwendeten OGS-Version noch nicht berücksichtigt werden, was zu einer dortigen Überschätzung der simulierten Partikelausbreitung führt.



Auch wenn die in oberstromige Richtung simulierten Transportweiten von den beobachteten abweichen, so ermöglicht die 3-dimensionale Betrachtung im Grundsatz die in den Laborversuchen beobachteten Ausbreitungsphänomene ohne weitere Rekalibrierung des Modells hinsichtlich der Prozessparametrisierung.



Abbildung 82: Im 3D-Modell simulierte Geschwindigkeitsverteilung und –vektoren (uniform) in der unteren Gerinnehälfte infolge der Injektion ohne Permeabilitätsabnahme (oben) und unter Annahme einer Permeabilitätsabnahme um 4 Größenordnungen im abstromig gelegenen Linsenbereich (unten). Das dargestellte Längsprofil liegt mittig in der Säule (y=0.05 m).

C A U Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät



Abbildung 83: Im 3D-Modell simulierte Partikelausbreitung (oben) sowie die relative Permeabilitätsabnahme (unten links) und die absolute Permeabilität (unten rechts) etwa 780 Minuten nach Injektionsbeginn

#### Zusammenfassung

Erwartungsgemäß lagerten sich die Partikel anfänglich primär in den gröberen Sedimenten ab, da hier der größte Durchfluss vorhanden war. Dieses Verhalten wurde auch mit dem weiterentwickelten Modell im 2-dimensionalen System nachgebildet. Mit zunehmender Injektionszeit und aufgrund der in diesen Bereichen zunehmenden Verblockung des Porenraums infolge der Partikelanlagerungen kam es zu Änderungen in den Fließbedingungen (Richtung und Geschwindigkeit), sodass die Partikel sowohl in die oberstromig der Injektionslanze gelegenen gut durchlässigen Linsen als auch in die umliegenden feineren Sedimentschichten eindrangen. Demnach ist davon auszugehen, dass sich die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen bei zunehmender Injektionsdauer in den unterschiedlichen Sanden weiter angleichen und auch in einem derartigen heterogenen System nach einer gewissen Injektionsdauer eine relativ gleichmäßige Partikelverteilung zu erwarten ist. Unter Verwendung der aus den Säulenversuchssimulationen abgeleiteten Parametrisierung (mittlerer Parametersatz, s. Tabelle 12) war die im 2D-System simulierte Transportweite in Richtung der Grundströmung mit der im Laborversuch beobachteten bereits vergleichbar. Die oberstromige Anlagerung der Partikel

erfasste dieses Modell jedoch nicht. Mögliche Ursachen hierfür, wie die beobachtete Gasphasenakkumulation, konnten aufgrund modelltechnischer Limitierungen (Mehrphasentransport, ungespanntes System) sowie nicht eindeutig definierbarer Versuchsrandbedingungen nicht behoben werden. nicht Allerdings zeigten ergänzende Simulationen im 3D-System, dass die vorherige Annahme eines 2D-Gerinnes nicht ausreichend war. Die 3D-Simulation lieferte bessere Ergebnisse und konnte auch die entgegen der Grundströmung gerichtete Partikelausbreitung im Grundsatz nachbilden. Ableitend daraus ist ein Upscaling der Prozessparametrisierung von 1D auf 2D als durchaus erfolgreich zu werten. Unserer Kenntnis nach ist das die erste 3-dimensionale Simulation des NZVI-Partikeltransports unter Berücksichtigung komplexer Anlagerungskinetiken sowie der dadurch induzierten hydraulischen Veränderungen, die zudem anhand von Messdaten evaluiert wurde.

## 2.5. Feldstandort (UAP 14 – 18)

Im Rahmen der Evaluierung der neu entwickelten Partikel an einem konkreten Schadensfall, wurde an einem mit CKWs kontaminierten Standort in Braunschweig Partikelinjektionsversuche durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Feldstandortes inkl. der Vorerkundungen, der Durchführung der NZVI-Injektionen sowie der Probenahmen sind den Berichten der Projektpartner Fugro und IBL zu entnehmen. Zur Charakterisierung der Partikelausbreitung sowie zur Untersuchung des Sanierungseffektes wurden Grundwasser- und Bodenproben sowohl im direkten Bereich der Injektionen (Grundwasser- und Bodenproben) als auch abstromig (Grundwasserproben) genommen.

Begleitend zu den Arbeiten der Projektpartner erfolgte der Aufbau eines Geostrukturmodells mit zu Projektbeginn verfügbaren Standortdaten (Bohrprofile), um mögliche Informationsdefizite, die Lage des Versuchsfeldes sowie Ansatzpunkte für die Vorerkundung abzuleiten. Der überwiegende Teil der Daten stammte aus Rammkernsondierungen, die jedoch lediglich bis zu einer maximalen Tiefe von 6.1 m uGOK abgeteuft wurden und daher für tiefere Bereiche und die Auskartierung einer Aquiferbasis keine Informationen lieferten. Für tieferliegende Aquiferbereiche bis zu einer Tiefe von 19.5 m uGOK konnten die Daten dreier Grundwassermessstellen (B1, B2 und B3) herangezogen werden.





Abbildung 84: Lageplan einiger Rammkernsondierungen aus dem Bestand (oben) sowie zweier Profilschnitte (mitte: Profil 1, unten: Profil 2) zur Ableitung von Informationsdefiziten im Untersuchungsbereich.



Die weitere detaillierte Standorterkundung seitens Fugro (siehe Endbericht Fugro, Abbildung 85) lieferte ein 3-dimensionales Bild der hydraulischen Durchlässigkeiten um den Bereich der geplanten Injektion (Abbildung 86). Gut erkennbar sind die zwei von einander getrennten gering durchlässigen Schluffzonen (blau) im unteren Aquiferbereich, die die beiden Grundwasserstockwerke abgrenzen sowie die mäßig durchlässigen schluffigen Sande (grünlich) mit wechselnden sandigen Bereichen (gelb-rot) im oberen Aquifer.

Für die Injektion wurde ein eher sandiger Bereich empfohlen, da sich in den Laborversuchen gezeigt hat, dass bereits hydraulische Durchlässigkeiten von <1.0E-3 m/s zu Druckanstiegen am Säuleneinlauf führen können, was nachteilige Auswirkungen auf die Injizierbarkeit und Transportweite der Partikel haben kann.







Abbildung 86: Dreidimensionales hydraulisch heterogenes Modell im Untersuchungsbereich auf Grundlage der Detailerkundung seitens Fugro.



#### Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite 105

Neben der Planung und Durchführung der Injektionsversuche am Feldstandort auf Grundlage der Ergebnisse aus den einzelnen Arbeitsgruppen des Projektes, erfolgte auch eine dem jeweiligen Entwicklungsstand entsprechende transportmodellgestützte Begleitung unter Berücksichtigung standortspezifischer Bedingungen, um zum einen mögliche Positionierungen der Injektionslanzen sowie Monitoringsysteme für die Injektionsversuche abzuleiten und zum anderen die Modellansätze zu evaluieren. Hierbei wurden hydraulisch homogene Radialmodelle verwendet, um die in der Realität vorhandene mit zunehmendem Abstand zum Injektionspunkt abnehmende Fließgeschwindigkeit zu berücksichtigen (Abbildung 87). Diese Art der Modelldimensionierung war in diesem Fall ausreichend, da die räumliche horizontale Charakterisierung der hydraulischen Durchlässigkeiten trotz der sehr hoch aufgelösten Erkundung keine Informationen in Abständen von weniger als etwa zwei Metern zwischen den Ansatzpunkten lieferte, die wesentliche Partikelausbreitung nach Vorabsimulationen jedoch innerhalb dieses Radius zu erwarten war. Die Prozessparametrisierung erfolgte auf Grundlage der simulierten Säulenversuche, da sich eine Übertragbarkeit von 1D auf 2D bereits im Rahmen der Simulationen der Gerinneversuche gezeigt hatte. Die hydraulischen Parameter wurden anhand der Detailerkundung am Standort gewählt. Die Zielhorizonte für die Injektion waren durch  $K_r$ -Werte im Bereich von 1E-5 m/s gekennzeichnet.



Abbildung 87: Radialsymmetrische Abnahme der Fließgeschwindigkeit bei Injektion inkl. der untersuchten Fließgeschwindigkeiten aus den Säulenversuchen.

## 2.5.1. Injektionsversuche (UAP 17, UAP 18)

#### 2.5.1.1 Vorversuch

Vor dem eigentlichen Injektionsversuch fand ein Vorversuch statt, aus dem standortspezifische technische Randbedingungen für die Injektion abgeleitet wurden (s. Endbericht Fugro). Dabei wurde in zwei Tiefen (6.50 und 7.00 m uGOK) die NZVI-Suspension inkl. eines Tracers (Uranin) injiziert. An einer entfernteren Position erfolgte ergänzend die Injektion einer mit Guar-Gum stabilisierten Partikelsuspension (5.50 und 6.00 m uGOK).

Durch die Entnahme von Sedimentkernen im direkten Umfeld der Injektionen (Abbildung 88) konnten bereits in diesem Vorversuch Analysen zum Ausbreitungsverhalten der Partikel durchgeführt werden. Die dafür entnommenen etwa 1 m langen Sedimentkerne in Abständen zu den Injektionspunkten zwischen 0.3 und 0.7 m wurden im Labor der CAU hinsichtlich ihrer



magnetischen Suszeptibilität untersucht. Bei den U-Linern handelt es sich um die Liner im Bereich der Injektionsstelle ohne Guar-Gum (mit Uranin), die G-Liner wurden im Bereich der Injektionsstelle mit Guar-Gum entnommen (Abbildung 89).



Abbildung 88: Lage der Partikelinjektionsstelle (ohne Guar-Gum) sowie die Positionen der Linerentnahmen im Vorversuch.

Die höchsten Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen um den Injektionspunkt ohne Guar-Gum wurden in Liner U1 und U4 gemessen und betrugen bis zu 5,6 g/kg(Sand), um den Injektionspunkt mit Guar-Gum betrugen die höchsten Konzentrationen in Liner G3, G6 und G7 bis zu 4,4 g/kg(Sand) und in G8 sogar bis zu 8 g/kg(Sand), wobei die Verteilung über die Tiefe in den G und U-Linern sehr unterschiedlich war. In den U-Linern zeigte sich, dass sich das Eisen vertikal über mehrere 10er cm verteilte, in den G-Linern wurden hingegen nur einzelne Peaks mit hohen Konzentrationen gemessen. Ursache dafür könnten schon vorhandene oder aber durch hohe Injektionsdrücke aufgrund des höherviskosen Guar-Gums verursachte präferentielle Fließwege (Fracking) gewesen sein. Obwohl bei der Injektion mit Guar-Gum etwas höhere Eisenkonzentrationen im Sediment erreicht wurden, wurde für den Hauptversuch aufgrund der Partikelverteilung und der geringeren Drücke eine NZVI-Injektion ohne Guar-Gum empfohlen.





Abbildung 89: Mittels magnetischer Suszeptibilität bestimmte Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Verteilung des Vorversuches an den Injektionsstellen U1-U8 ohne Zusatz von Guar-Gum (links) und den Injektionsstellen G1-G8 mit Zusatz von Guar-Gum (rechts), gestrichelte Linien geben die Tiefenlage der Injektionen an.

#### Modellierung des Vorversuchs

Parallel zur Vorversuchsplanung erfolgte eine Abschätzung der Partikeltransportweite unter der Annahme eines linear retardierten Tracertransports in einem 3-dimensionalen homogenen Aquifer, für den entsprechend der Vorerkundungen der Projektpartner eine Permeabilität von 1E-12 m<sup>2</sup> (K<sub>f</sub> = 1E-5 m/s) angenommen wurde. Mit einer effektiven Porosität von 0.15 ergab sich eine an den Standort angelehnte Grundströmung von 15 m/a. Der Retardations-koeffizient für den Tracer wurde aus Ergebnissen der Säulenversuche zu R=10 abgeschätzt. Die Injektionsrate betrug 7.2 L/min (Pumpenleistung It. Fugro) mit einer Injektionskonzentration von 2 g/L. Unter der Annahme, dass sich während einer Injektionsdauer von etwa 4 Stunden stationäre Strömungsbedingungen im Injektionsbereich einstellen und radial abnehmende Fließgeschwindigkeiten bei zunehmender Entfernung vom Injektionspunkt berücksichtigt werden, ergab die 3D-Simulation einen Ausbreitungsradius der Partikel von etwa 1 m (bzg. auf c/c0 = 1 ‰), wodurch die getroffenen Annahmen zur Auslegung der Positionierung der Linerentnahmepunkte im Feld bestätigt wurden.

Nach Abschluss der Implementierung der Anlagerungsprozesse in das Modell, wurden ergänzende radialsymmetrische Modellierungen unter Berücksichtigung der Depositionsprozesse *Blocking* und *Straining* durchgeführt. Durch diesen Modellaufbau wird ebenfalls eine abnehmende Fließgeschwindigkeit mit zunehmendem Abstand von der Injektionsstelle berücksichtigt. Die homogen verteilte Permeabilität wurde auch hier zu 1E-12 m<sup>2</sup> (K<sub>f</sub> = 1E-5 m/s) gewählt, die effektive Porosität zu n<sub>e</sub>=0.20 angenommen und die resultierende Strömung als stationär definiert. Die räumliche Diskretisierung betrug in direkter Umgebung der Injektionsstelle 0.10 m aufgrund der dort vorhandenen hohen Fließgeschwindigkeiten.

Da die tatsächlichen Injektionsbedingungen zu diesem Zeitpunkt noch nicht abschließend feststanden, erfolgten Prognosesimulationen unter Annahme verschiedener Injektionsraten (20 und 80 l/min), wobei die Prozessparameter nach den bis dato abgeleiteten Erkenntnissen der Säulenversuche (Injektionskonzentration von 10 g/l, Prozessparametrisierung:  $k_{a,1}$ =1E-2 1/s,  $k_{d,1}$ =1E-7 1/s,  $\beta_1$ =1,  $s_{max}$  = 8 g/kg,  $k_{a,2}$ =1.5E-2,  $k_{d,1}$ =1E-7 1/s,  $\beta_2$ =0.005) gewählt wurden. Eine Veränderung der Permeabilität und Porosität infolge der Partikelanlagerung wurden in diesen Simulationen noch nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse dieser radialsymmetrischen Modellierungen (Abbildung 90) zeigten bei ähnlicher injizierter Eisenpartikelmasse von etwa 125 kg eine zunehmend gleichmäßigere und weiter ausgedehnte Partikelverteilung bei höherer Injektionsrate, was auch in den Säulenversuchen mit höherer Fließgeschwindigkeit beobachtet wurde (vgl. Kap. 2.3.3). Die prognostizierte Ausbreitung zur Planung des Vorversuchs betrug bei etwa 12.5 kg injizierter Gesamteisenmasse ungefähr 1 m und bei 125 kg etwa 1.60 m bezogen auf eine Konzentration von 0.5 g/kg.



Abbildung 90: Simulierte Partikelverteilung im Radialmodell in Abhängigkeit der Injektionsrate bei unterschiedlichen Gesamtmassen.

Die modelltechnische Umsetzung des Vorversuchs erfolgte dann mit einer Injektionsrate von 13 L/min und einer Injektionskonzentration von 2 g/L sowie der Parametrisierung aus der Modellanpassung für den Säulenversuch (Exp#44) mit den entsprechenden NAPASAN-Partikeln (NAPASAN\_24) (Abbildung 91). Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen lieferte ein Vergleich der Modellergebnisse mit den Messdaten aus den Sedimentlinern, die aufgrund lokaler Heterogenitäten eine ungleichmäßige Verteilung der gemessenen Partikelkonzentrationen über die Tiefe und eine entsprechenden Streuung aufwiesen, bereits eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Ausbreitungsweite der Partikel von etwa 0.7 m (Abbildung 91). Auch die räumliche Verteilung der simulierten Konzentrationen mit zunehmendem Abstand von der Injektion war den Messdaten bezogen auf die Mittelwerte sehr ähnlich.



Abbildung 91: Simulierte Partikelverteilung im Radialmodell im Vergleich zu den Messdaten der Sedimentliner aus dem Vorversuch.

#### 2.5.1.2 Hauptversuch

Nach dem Hauptversuch, bei dem an mehreren Stellen NVZI ohne Guar-Gum-Lösung injiziert wurden, wurden ebenfalls Sedimentliner am Standort genommen und hinsichtlich ihrer Eisenverteilung im Kieler Labor untersucht (Abbildung 92, links). Die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen betrugen in den meisten Linern bis etwa 20 g/kg(Sand), wobei die Partikelverteilung nicht gleichmäßig über die gesamte Höhe war. In LP 4 wurden sogar Konzentrationen bis 60 g/kg(Sand) und in LP1 bis zu 100 g/kg(Sand) gemessen. Die Streuung der Messdaten insgesamt ist zudem sehr groß, was auf kleinräumige hydraulische Heterogenitäten zurückzuführen ist, die das Ausbreitungsverhalten beeinflussen und so für die einzelnen Injektionstiefen und Entfernungen vom Injektionspunkt stark unterschiedliche mittlere Konzentrationen liefern (Abbildung 92, rechts). Die räumliche Partikelverteilung und Interpretation ist dem Bericht der Projektpartner Fugro zu entnehmen, die die in Kiel erhobenen Daten zur weiteren Auswertung verwendet haben.





Abbildung 92: Links: Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Verteilung beim Hauptversuch bestimmt mittels magnetischer Suszeptibilität, gestrichelte Linien geben die Tiefenlage der Injektionen an. Rechts: Mittelwerte der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration (über LP1-7) sowohl für die einzelnen Injektionstiefen als auch über die gesamte Tiefe inkl. Konzentrationsspannbreite in Abhängigkeit der Entfernung zum Injektionspunkt.


## Modellierung des Hauptversuchs

Im Rahmen des Hauptversuchs wurden ebenfalls Simulationen durchgeführt, die zum einen nur unter Berücksichtigung der Depositionsprozesse *Blocking* und *Straining* (Variante 1), zum anderen inklusive einer partikelinduzierten Permeabilitätsverringerung sowie der Berücksichtigung der fließgeschwindigkeitsabhängigen Anlagerungskapazität des Sediments (Variante 2) erfolgten. Die Prozessparametrisierung wurde für die Varianten 1 und 2 entsprechend der aus den Säulenversuchen mit den NAPASAN-Partikeln verwendet (vgl. Tabelle 16), für eine weitere Variante 3 wurde exemplarisch die Detachmentrate  $k_{d,BI}$  reduziert, da die Remobilisierung auch sehr viel langsamer ablaufen kann, wie es z.B. auch aus der Parametrisierung der Säulenversuche mit N25S Partikeln abgeleitet wurde.

|            | Blocking          |                                |      |                  |          |       |                                 | Straining/Filtration            |       |         |  |
|------------|-------------------|--------------------------------|------|------------------|----------|-------|---------------------------------|---------------------------------|-------|---------|--|
|            | k <sub>a,Bl</sub> | K <sub>d</sub> , <sub>Bl</sub> | β1   | S <sub>max</sub> | α        | ξ     | k <sub>a</sub> , <sub>Str</sub> | K <sub>d</sub> , <sub>Str</sub> | β2    | θ       |  |
|            | (1/s)             | (1/s)                          | (-)  | (g/kg)           | (*)      | (-)   | (1/s)                           | (1/s)                           | (-)   | (-)     |  |
| Variante 1 | 1.1E-2            | 1.0E-3                         | 0.94 | 20               | -        | -     | 3.5E-3                          | 1.6e-4                          | -0.02 | -       |  |
| Variante 2 | 1.1E-2            | 1.0E-3                         | 0.94 | -                | 4.52E-02 | 1.137 | 3.5E-3                          | 1.6e-4                          | -0.02 | 1.64E-1 |  |
| Variante 3 | 1.1E-2            | 4.07-5                         | 0.94 | -                | 4.52E-02 | 1.137 | 3.5E-3                          | 1.6e-4                          | -0.02 | 1.64E-1 |  |

 Tabelle 23:
 Parametrisierung für Radialmodell im Rahmen des Hauptversuchs.

\*) Einheit in Abh. von  $v_f$  (hier m/s) und  $s_{max}$  (hier mol/m<sup>3</sup><sub>Sed</sub>)

Für den Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messdaten aus den gewonnenen Sedimentlinern wurden die mittleren Partikelkonzentrationen über die gesamte Injektionstiefe herangezogen (vgl. Abbildung 92). Dabei war zu berücksichtigen, dass sich an den Entnahmepunkten der Liner (LP) Mischsignale durch Überlagerung mehrere angrenzender Injektionspunkte (IP) ergaben, was bei dem Vorversuch nicht der Fall war. Somit konnte die gemessene Partikelkonzentrationsverteilung an einem Probenahmepunkt nicht eindeutig einer bestimmten Injektionsstelle zugeordnet werden (Abbildung 93). Unter der Annahme eines Radius für den Einflussbereich (ROI) einer Injektionsstelle von 0.5 m, ergeben sich die in Tabelle 24 dargestellten Zuordnungen der beeinflussten Linerpositionen zu den jeweiligen Injektionsstellen. Mit Ausnahme von LP5 wäre somit jeder Probenahmeposition eine primär beeinflussende Injektionsstelle zuzuordnen. Nimmt man eine potentielle Einflussreichweite von 1 m an, wäre lediglich die Linerposition LP1 durch nur einen Injektionspunkt (IP06) beeinflusst, alle anderen Liner bereits durch zwei bzw. eher drei Injektionsstellen. Bei einem Einflussradius von etwa 1.20 m wird die Linerposition LP1 bereits von 6 benachbarten Injektionspunkten beeinflusst, was auch die dort deutlich höheren maximalen Partikelkonzentrationen von etwa 100 g/kg erklären würde. Andererseits befindet sich z.B. LP3 in einem zentralen Bereich der Versuchsfläche, weist aber nur geringe Partikelkonzentrationen auf, was auf kleinräumige hydraulische Heterogenitäten schließen lässt. Derartige Heterogenitäten wären über stochastische Ansätze modellierbar, für einen konkreten Standort wie hier aber trotz sehr detaillierter und hochaufgelöster Erkundung nicht parametrisierbar. Da im radialsymmetrischen Modell nur ein Injektionspunkt berücksichtigt wurde, wurde der Effekt der räumlichen Überlagerung durch eine entsprechende Erhöhung der injizierten Masse simuliert.

C A U Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät



Abbildung 93: Lage der Injektions- und Linerentnahmepunkte beim Hauptversuch sowie schematische Ausweisung von Einflussradien der Injektionen (ROI) von 0.5 bzw. 1 m sowie der daraus resultierenden Überlappungsbereiche.

Tabelle 24:Zuordnung der beeinflussten Linerprobenahmepositionen zu den Injektionspunkten<br/>bei Annahme eines Einflussradius (ROI) von 0.5 m, sowie der mittleren, minimalen und maximalen<br/>gemessenen Partikelkonzentration in den entsprechenden Sedimentlinern

| Liner                          | LP1   | LP2   | LP3  | LP4   | LP6   | LP7   |
|--------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| beeinflusst durch              | IP06  | IP07  | IP08 | IP01  | IP08  | IP09  |
| Entfernung [m]                 | 0.15  | 0.29  | 0.44 | 0.63  | 0.34  | 0.37  |
| MW Fe <sup>0</sup> ges [g/kg]  | 6.25  | 1.57  | 0.62 | 4.60  | 1.68  | 2.43  |
| Min Fe <sup>0</sup> ges [g/kg] | 0.18  | 0.28  | 0.27 | 0.00  | 0.43  | 0.44  |
| Max Fe <sup>0</sup> ges [g/kg] | 99.57 | 26.45 | 3.10 | 57.74 | 10.03 | 16.28 |

Vergleicht man die Messwerte mit den Simulationsergebnissen der Variante 1 (nur Depositionsprozesse), zeigt sich, dass die simulierten Konzentrationsverteilungen die berechneten Mittelwerte aus den Messdaten tendenziell eher überschätzen, aber bereits durchaus innerhalb der Messwertschwankung liegen (Abbildung 94). Die Ursache für diese hohen simulierten Konzentrationen liegt in der Annahme einer über die Fließstrecke konstanten maximalen Anlagerungskapazität s<sub>max</sub>, die im Nahbereich der Injektion über- und im weiteren Abstrom unterschätzt wird, da der Einfluss der radial abnehmenden Fließgeschwindigkeit unberücksichtigt bleibt.



Abbildung 94: Variante 1 (nur Depositionsprozesse): Simulierte Partikelkonzentrationsverteilung im Vergleich zu den gemittelten Messdaten (inkl. Schwankungsbreite) im Rahmen des Hauptversuchs unter der Annahme einer Beeinflussung der Messdaten einzelner Liner durch unterschiedliche Anzahlen von Injektionsstellen aufgrund sich überlagernder Fließpfade.

Durch die Berücksichtigung der Korrelation zwischen Anlagerungskapazität und Fließgeschwindigkeit sowie der Abnahme der Permeabilität (Variante 2) ergaben sich Änderungen in den Partikelkonzentrationsverteilungen. Erwartungsgemäß zeigten sich im direkten Nahbereich der Injektion verringerte Anlagerungen aufgrund der dort vorhandenen höheren Fließgeschwindigkeit (Abbildung 95, oben), was in Variante 1 durch die von der Fließgeschwindigkeit unabhängigen Anlagerungskapazität nicht berücksichtigt wurde. Die simulierten Konzentrationen lagen weiterhin im Bereich der Messwertschwankungen.

Eine verlangsamte Detachmentrate  $k_{d,BI}$  (Variante 3) in Anlehnung an die Parametrisierung in den Versuchen mit N25S Partikeln führte zu einer verstärkten Partikelretardation und einer verringerten Transportweite (z.B. um etwa 0.1 m auf insgesamt 0.5 m bei 1 IP bzg. auf 0.5 g/kg). Die gemessene Partikelverteilung entlang der Fließstrecke bei einer mittleren Probenahmetiefe von 11.90 m wurde in dieser Variante besser wiedergegeben, insgesamt ergibt sich aber eine weniger gute Übereinstimmung (Abbildung 95, unten).

Weitere Modelloptimierungen wären zu erwarten, wenn die Parametrisierung der konstitutiven Beziehung zwischen  $s_{max}$  und  $v_f$  auf Grundlage von systematischen Untersuchungen des Geschwindigkeitseinflusses auf den Transport der NAPASAN-Partikel analog zu den Versuchen mit den kommerziellen N25S Partikeln hätte abgeleitet werden können. Dies war jedoch aus entwicklungstechnischen Gründen innerhalb des Forschungsprojekts nicht möglich, sodass dieser Modellierung die Erkenntnisse aus den Versuchen mit den kommerziellen N25S Partikeln zu Grunde liegen (vgl. Kapitel 2.3.3).



Variante 2 (oben) und 3 (unten): Simulierte Partikelkonzentrationsverteilung bei Be-Abbildung 95: rücksichtigung einer fließgeschwindigkeitsabhängigen maximalen Anlagerungskapazität sowie Permeabilitätsveränderungen im Vergleich zu den gemittelten Messdaten (inkl. Schwankungsbreite) im Rahmen des Hauptversuchs unter der Annahme einer Beeinflussung der Messdaten einzelner Liner durch unterschiedliche Anzahlen von Injektionsstellen aufgrund sich überlagernder Fließpfade.

Bezüglich der hydraulischen Auswirkungen im Feld liefern die Modellergebnisse der Variante 2 bei einer Injektionsphase von in diesem Fall 90 Minuten eine maximale Abnahme der Permeabilität im unmittelbaren Bereich der Injektion von initial 1E-12 m<sup>2</sup> ( $K_f = 1E-5$  m/s) auf etwa 3.3E-13 m<sup>2</sup> (K<sub>f</sub> = 3.24E-6 m/s), was einer Reduzierung um ca. 70% entspricht (Abbildung 96). Diese Abnahme lässt sich anhand von Felddaten nicht eindeutig belegen. Lediglich der bei der Injektion im Feld aufgezeichnete Druck kann als Indiz herangezogen werden. Seitens Fugro wurden Injektionsdrücke zwischen 5 und 7 bar registriert, die allerdings stark vom jeweils anstehenden Sediment abhängen. Das Modell liefert bei Variante 2 im Injektionspunkt



bei Injektionsbeginn einen Überdruck von etwa 2.9 bar, der infolge der Permeabilitätsabnahme während der Injektionszeit um 2.4 auf 5.3 bar ansteigt und somit innerhalb des beobachteten Wertebereichs liegt.



Abbildung 96: Mit Variante 2 und 3 simulierte räumliche Veränderung der Permeabilität und Porosität nach 90 Minuten Injektionszeit im Rahmen des Hauptversuchs (Annahme: keine Beeinflussung durch weitere umliegende Injektionspunkte).

### Zusammenfassung

Die radialsymmetrischen Simulationen unter alleiniger Berücksichtigung der Anlagerungsprozesse *Blocking* und *Straining* ermöglichten bereits Abschätzungen der Ausbreitungsweite der Partikel im Rahmen der Feldversuche, was mit Hilfe der Sedimentanalysen im Anschluss an die Versuche bestätigt werden konnte. Die relativ gute Übereinstimmung dieser Messdaten mit den Modellergebnissen (Variante 2) untermauert die Übertragbarkeit und Anwendbarkeit der aus den Säulenversuchen mit den NAPASAN-Partikeln abgeleiteten Parametrisierung für Standortprognosen. Durch die Erweiterung bezüglich Permeabilitätsveränderungen und der Abhängigkeit der maximalen Anlagerungskapazität von der Fließgeschwindigkeit ließ sich das Modell hinsichtlich der simulierten Partikelausbreitung und Konzentrationsverteilung weiter optimieren, wobei zusätzlich Informationen über zu erwartende Injektionsdrücke abgeleitet werden konnten. Somit steht ein Werkzeug zur Verfügung, mit dessen Hilfe auch für andere Standorte Abschätzungen zur möglichen Partikelausbreitung durchgeführt werden können. Eine konkrete Aussage, welche Modellparametrisierung letzten Endes in diesem Fall am besten geeignet ist, kann aufgrund der vorhandenen großen Spannbreite der Messergebnisse nicht abschließend beantwortet werden.

## 2.5.2. Grundwasserbeprobung

Im Rahmen des Feldversuches wurden nach der NZVI-Injektion 8 Grundwasserbeprobungen (Tabelle 25) durchgeführt (siehe Projektpartner IBL und Fugro). Bei den Beprobungen bis zum 29.04.2013 waren Mitarbeiter aus Kiel mit vor Ort, die zusätzlich zu den Untersuchungen der Standartparameter und Schadstoffe weitere Proben entnommen sowie hinsichtlich der Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-und H<sub>2(aq)</sub>.Konzentrationen im Labor analysiert haben. Ziel der Untersuchungen war die Beurteilung, inwiefern Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub> als Monitoringparameter für die NZVI-Verteilung genutzt werden kann. Die H<sub>2(aq)</sub>-Konzentrationen sind dem Bericht der Projektpartner Fugro zu ent-

| С | A | U |  |
|---|---|---|--|
|   |   |   |  |

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Seite 116

nehmen. Ab dem 22.07.2013 konnten diese Parameter aufgrund eines Geräteausfalles im Labor nicht mehr bestimmt werden. Ab dem 05.03.2013 wurden in Kiel ebenfalls die Kationen- und Anionen-Konzentrationen bestimmt und die Ergebnisse an die Projektpartner Fugro weitergeleitet. Die Darstellung und Interpretation dieser Ergebnisse sind ebenfalls dem Bericht der Projektpartner Fugro zu entnehmen.

Im Injektionsbereich wurde an 5 Probenahmestellen (U30 bis U34) in 3 Tiefen Grundwasserproben entnommen. Die Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-Konzentrationen betrugen i.d.R. weniger als 12 mg/L, nur am 20.08.2012 lagen sie bei U34M mit 623 mg/L deutlich höher (Abbildung 97). Die räumliche und zeitliche Konzentrationsverteilung ist dabei relativ heterogen, sodass diese Ergebnisse nur mit gewissen Unsicherheiten interpretiert werden können. Während die Probenahmebedingungen für die partikelspezifische Beprobung bei den Laborversuchen innerhalb von umfangreichen Vorversuchen optimiert wurde (Barzel, 2013), erfolgte die Beprobung für die Partikelanalysen im Feld im Rahmen der allgemeinen Probenahme (s. IBL/Fugro). Eine spezielle Untersuchung des Einflusses der Probenahmebedingungen im Feld war innerhalb des Projektes nicht vorgesehen und auch nicht möglich. Aufgrund des im Labor festgestellten Einflusses der Wasserentnahmerate während der Beprobung (Barzel, 2013), ist auch für die Feldbeprobungen von einer Beeinflussung der Partikelkonzentrationen durch die Wasserentnahmerate auszugehen, die im Zusammenhang mit der relativ breiten Streuung der gemessenen Partikelkonzentrationen gesehen wird. Für weitergehende Untersuchungen mobiler Partikel unter Feldbedingungen, ist hierfür ein angepasstes Probenahmeverfahren zu etablieren.

| Datum          | Fe <sup>0</sup> <sub>mob</sub> , H <sub>2(aq)</sub> | Anionen/Kationen |
|----------------|---|------------------|
| 13.08.2012     | $\checkmark$  | **               |
| 20.08.2012     | $\checkmark$  | **               |
| 03.+04.12.2012 | $\checkmark$  | **               |
| 05.+06.032013  | ✓   | $\checkmark$     |
| 29.04.2013     | $\checkmark$  | $\checkmark$     |
| 22.07.2013     | *   | $\checkmark$     |
| 28.+29.10.2013 | *   | $\checkmark$     |
| 03.03.2014     | *   | $\checkmark$     |

Tabelle 25:Grundwasserbeprobung am Feldstandort in Braunschweig. \*Geräteausfall, \*\*Probenwurden nicht im Kieler Labor analysiert.



Abbildung 97: Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-Konzentrationen am Feldstandort im Bereich der Partikelinjektion (F: flach, M: Mitte, T: tief).

# 2.6. Nutzen und Verwertbarkeit

Im durchgeführten Teilprojekt des NAPASAN-Verbundes wurden nachfolgend aufgeführte wesentliche wissenschaftlich-technische Ergebnisse erzielt:

- Entwickeltes Testverfahren zur quantitativen Bestimmung mobiler Fe<sup>0</sup>-basierter Nanopartikel, das nicht auf die im FE-Vorhaben entwickelten Partikel beschränkt ist, sondern auch für andere Fe<sup>0</sup>-Nanopartikel eingesetzt werden kann und somit für einen Partikelvergleich unter standardisierten Bedingungen zur Verfügung steht
- Quantifizierter Einfluss steuerbarer Größen bei der Injektion zur Anwendungsoptimierung
- Quantifizierung des Einflusses wesentlicher hydrogeologischer Standortcharakteristika auf das Ausbreitungsverhalten
- Bewertung der im Aquifer stattfindenden Änderungen in Bezug auf die hydraulische Leitfähigkeit und deren Auswirkung auf die Partikelausbreitung
- Beurteilung geochemischer Änderungen im Injektionsbereich mit vorliegenden Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln und dessen Abstrombereich als Bewertungsgrundlage f
  ür das Grundwassermonitoring einer Sanierungsma
  ßnahme
- Anhand der Fe<sup>0</sup>-Konzentrationsmessungen entnommener Sedimentliner bestimmte Partikelausbreitungsreichweite unter realen Bedingungen des Feldversuchs
- Entwickelter numerischer 3D-Modellansatz zur Optimierung und Prognose des Partikelausbreitungsverhaltens unter Berücksichtigung der erfassten maßgeblichen Partikelanlagerungsprozesse, der auftretenden Kr-Wertveränderungen und der Reaktivität hinsichtlich der angestrebten Abbaureaktionen. Dieser Ansatz ermöglicht auch unter Voraussetzung entsprechender Parametrisierungen Simulationen für andersartige Nanopartikel
- Auf Grundlage der Laborversuche kalibriertes und anhand der Felduntersuchungen validiertes numerisches Modell zur Prognose des NZVI Partikelausbreitungsverhaltens

# C A U Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Für LHKW-Grundwasserschadensfälle, die innerhalb Deutschlands aber auch international im Vergleich zu anderen Kontaminationen am häufigsten auftreten, und von denen das größte Gefährdungspotential ausgeht, wird mit den durchgeführten Untersuchungen ein Beitrag zur Entwicklung eines innovativen und vergleichsweise kostengünstigen (Köber et al, 2014) Grundwassersanierungsverfahrens geleistet. Solche Entwicklungen sind besonders deshalb erforderlich, da der Einsatz heute zur Verfügung stehender Methoden häufig ungeeignet oder unverhältnismäßig ist.

Durch die Kenntnis des Transportverhaltens und der Effizienz der reaktiven Partikel konnte deren Einsatz dahingehend optimiert werden, dass zum einen Kontaminationsquellen bzw. Kontaminationsfahnen bestmöglich behandelt werden können und zum anderen die Masse einzuleitender Partikel auf ein Mindestmaß reduzierbar ist. Beides führt zu Kostenreduzierungen und zu Vorteilen dieser Methode gegenüber anderen Verfahren.

Auf Grundlage der ermittelten Resultate konnten jedoch auch die Grenzen der Einleitung reaktivier Partikel zur Grundwassersanierung aufgezeigt werden. Anhand der durchgeführten Arbeiten kann der Anwendungsbereich dieser Verfahren eingegrenzt und somit technische Fehlentwicklungen verhindert werden.

Durch die direkte Zurverfügungstellung der ermittelten Transporteigenschaften war eine direkte Verwertung der Ergebnisse bei der Weiterentwicklung der Materialeigenschaften und Produktionsverfahren bereits während der Projektlaufzeit gewährleistet. Neben den Entwicklern der reaktiven Partikel können v.a. auch Anwender dieses neuartigen Partikeltyps von den experimentellen Untersuchungen, dem entwickelten numerischen Modellansatz zur standortspezifischen Anwendungsoptimierung und den Ergebnissen des Feldversuches profitieren.

Über die anwendungsorientierten Gesichtspunkte hinaus, wurden jedoch auch grundlegende Zusammenhänge ermittelt, die für andere Bereiche relevant sind. Die Beeinflussung des Partikeltransports durch Aquiferheterogenitäten ist z.B. ein Prozess, der ebenso ausschlaggebend für den partikelgetragenen Schadstofftransport, für die Beurteilung des Transports technischer (möglicherweise toxischer) Nanopartikel und für den Transport natürlicher Kolloide ist.

Die Detailuntersuchungen zum Einfluss der Sedimentkorngröße, der Fließgeschwindigkeit und der Partikelkonzentration liefern nicht nur für die Anwendung von Nanoeisenpartikeln zentrale Grundlagen, sondern erweitern auch die bestehende Basis an wissenschaftlich erhobenen Daten zum grundlegenden Prozessverständnis und zur Quantifizierung der Zusammenhänge des Partikeltransports. Ebenso können anhand des entwickelten mathematischen Modellansatzes, mit dem sich die Partikelausbreitung in homogenen, insbesondere aber auch in heterogenen Aquiferen prognostiziert lässt, Abschätzungen für unterschiedliche Anwendungsgebiete getroffen werden.

Nächste innovatorische Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse, die innerhalb einer weiteren Projektphase oder nachfolgenden Forschungsprojekten erfolgen sollten, sind in folgenden Schritten zu sehen:

• Weitere Optimierung des numerischen Modellansatzes z.B. durch Ergänzung zusätzlicher konstitutiver Beziehungen



- Parametrisierung des Modellansatzes mit den entwickelten Fe<sup>0</sup>-Nanopartikeln, die unter den optimierten, zum Ende des FE-Vorhabens vorliegenden Produktionsbedingungen, hergestellt werden
- Parametrisierung des Transportverhaltens andersartiger Nanopartikel mit den entwickelten Verfahren
- Anwendung und Überprüfung des entwickelten Modellansatzes für andere Standortbedingungen und andersartige Nanopartikel

Teile dieser Schritte wurden innerhalb der Verbundprojekts-Skizze "Charakterisierung des toxikologischen Potentials von eisenbasierten Nanomaterialien – Nano Iron TOXicity Assessment (NITOXA)" auf die BMBF-Bekanntmachung mit dem Thema "Sicherer Umgang mit synthetischen Nanomaterialien - Erforschung der Auswirkungen auf den Menschen und die Umwelt - NanoCare" innerhalb des Rahmenprogramms "Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft - WING" formuliert. Weitere Antragsstellungen wurden zusammen mit den anderen NITOXA-Antragsstellern (u.a VEGAS, HMGU München, UFZ, Leipzig, FSU Jena, RTWH Aachen, Ecossa, Isodetect, Golder Associates, Gaiac) vereinbart.

Die Ergebnisse aus dem Forschungsvorhaben sind sowohl für wissenschaftliche Interessenten, möglichen Anwender als auch Behörden durch die erstellten Berichte nutzbar. Darüber hinaus wurden und werden wesentliche Teile in Form von Vorträgen auf nationalen und internationalen Fachtagungen sowie durch Publikationen in Fachzeitschriften einer breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht (s. Publikationsverzeichnis). Insbesondere durch die Zusammenfassung zentraler Ergebnisse aus den unterschiedlichen Teilprojekten innerhalb eines Projekt-Übersichtsartikels (Köber et al., 2014) wird ein übergreifender Einblick in wesentliche anwendungsorientierte Entwicklungen des FE-Vorhabens ermöglicht.

## 2.7. Während der Durchführung des FE-Vorhabens dem Auftragnehmer bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der gesamten Projektbearbeitung wurden Publikationen und Ergebnisse der internationalen Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet fortlaufend recherchiert und verwertbare Erkenntnisse in die Projektarbeit mit einbezogen. Hierzu gehören auch die Ergebnisse aus den anderen NAPASAN-Teilprojekten. Die Entwicklung Vorhabens-bezogener Kenntnisse bei anderen ist v.a. in den einzelnen Kapiteln dieses Berichts bzw. in den angefertigten Manuskripten dargestellt. Ein maßgeblicher Fortschritt hinsichtlich der Entwicklung vergleichbarer Partikel, vergleichbarer Laboruntersuchungen oder eines ähnlich weitreichenden Modellkonzepts wurde während der Projektlaufzeit nicht bekannt.

## 2.8. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen und Publikationen

Köber, R., Hollert, H., Hornbruch, G., Jekel, M., Kamptner, A., Klaas, N., Mangold, K.-M., Martac, E., Matheis, A., Paar, H., Schell, H., Schiwy, A., Schmidt, K., Strutz, T., Thümmler, S., Tiehm, A. & Braun, J. (2014): Nanoscale zerovalent iron flakes for groundwater treatment Environmental Earth Sciences. 14 p.. DOI: 10.1007/s12665-014-3239-0.

Strutz, T. J., Dahmke, A. & Köber, R. (in Überarbeitung): Effect of Injection Velocity and Particle Concentration of Nanoscale Zero-Valent Iron Transport and Retention.

Hornbruch, G., Strutz, T., Dahmke, A. & Köber, R. (in Vorbereitung): Simulation of NZVI transport in porous media under variable injection conditions for field scale application.

Strutz, T. J., Hornbruch, G., Dahmke, A. & Köber, R. (in Vorbereitung): Transport Characteristics of Nanoscale Zero-Valent Iron in Heterogeneous Porous Media: Influence of Varying Hydraulic Conductivities.

Strutz, T. J., Hornbruch, G., Dahmke, A. & Köber, R. (in Vorbereitung): Anforderungen an das Monitoring beim Einsatz von Nanoeisen zur Grundwassersanierung.

Hornbruch, G., Strutz, T., Köber, R. (2012): Numerical investigation and parameterization of nZVI transport processes under different boundary conditions. Remediation Technologies and their Integration in Water Management. 1st European Symposium. September 25-26, 2012. Barcelona, Spain. ISBN: 9789058570093. VITO, Belgium.

Koproch, N., Strutz, T. & Köber, R. (2012) Quantification of mobile nano-iron as a monitoring tool for nzvi field injections. Poster 1st European Symposium Remediation Technologies and their Integration in Water Management, September 25-26, 2012, Barcelona, Spain. . ISBN: 9789058570093. VITO, Belgium.

Martac, E., Körner, J., Schobeß, M., Klaas, N., Thümmler, S., Kamptner, A., Niemeyer, T., Köber, R., Strutz, T., Hornbruch, G., Braun, J. (2012): Injection of nZVI to remediate a CHC source zone – Pilot site Braunschweig. Remediation Technologies and their Integration in Water Management. 1st European Symposium. September 25-26, 2012. Barcelona, Spain. ISBN: 9789058570093. VITO, Belgium.

Strutz, T. & Köber, R. (2012): Charakterisierung und Optimierung des Transports von Nano-Eisenpartikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. In: Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung, 26.-27.11.2012, Dechema, Frankfurt a.M. S. 42-43.

Hornbruch, G., Strutz, T., Dahmke, A., Köber, R. (2011): Sanierung mit Nanoeisenpartikeln – Untersuchungen und Simulationen zum Transportverhalten und zur Parameterermittlung, In: Symposium Strategien zur Bodenund Grundwassersanierung, 21.-22.11.2011, Dechema, Frankfurt a.M., S. 42-43.

Strutz, T., Hornbruch, G. & Köber, R. (2011): Charakterisierung des Transportverhaltens von Nano-Eisenpartikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. In: Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung, 21.-22.11.2011, Dechema, Frankfurt a.M., S. 94-95.

#### Präsentationen

Hornbruch, G., Strutz, T. & Köber, R. (2013): Sanierung mit Nanoeisenpartikeln - Laborversuche, numerische Modellierungen und Feldexperimente. Posterpräsentation bei *Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung*, Dechema, 28.-29. Nov. 2013, Darmstadt.

Braun, J., Jekel, M., Klaas, N., Köber, R. & Martac, E. (2013): Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. Poster beim 3. DaNa-Clustertreffen am 14.01.2013, Dechema, Frankfurt.

| Christian-Albrechts-Universität zu Kiel          |
|--|
| Mathematisch-<br>Naturwissenschaftliche Fakultät |

Hornbruch, G., Strutz, T., Köber, R. (2012): Numerical investigation and parameterization of nZVI transport processes under different boundary conditions. Vortrag bei "Remediation Technologies and their Integration in Water Management. 1st European Symposium". September 25-26, 2012. Barcelona, Spain.

Strutz, T. & Köber, R. (2012): Characterization and optimization of nano-iron particle transport for groundwater remediation. Poster bei "Remediation Technologies and their Integration in Water Management. 1st European Symposium". September 25-26, 2012. Barcelona, Spain.

Koproch, N., Strutz, T. & Köber, R. (2012): Quantification of mobile nano-iron as a monitoring tool for nzvi field injections. Poster bei "Remediation Technologies and their Integration in Water Management. 1st European Symposium". September 25-26, 2012. Barcelona, Spain.

Martac, E., Körner, J., Schobeß, M., Klaas, N., Thümmler, S., Kamptner, A., Niemeyer, T., Köber, R., Strutz, T., Hornbruch, G., Braun, J. (2012): Injection of nZVI to remediate a CHC source zone – Pilot site Braunschweig. Vortrag bei "Remediation Technologies and their Integration in Water Management. 1st European Symposium". September 25-26, 2012. Barcelona, Spain.

Strutz, T. & Köber, R. (2012): Charakterisierung und Optimierung des Transports von Nano-Eisenpartikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. Vortrag bei: "Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung", 26.-27.11.2012, Dechema, Frankfurt a.M.

Hornbruch, G., Strutz, T., Dahmke, A., Köber, R. (2011): Sanierung mit Nanoeisenpartikeln – Untersuchungen und Simulationen zum Transportverhalten und zur Parameterermittlung, Vortrag bei "Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung", 21.-22.11.2011, Dechema, Frankfurt a.M.

Strutz, T., Hornbruch, G. & Köber, R. (2011): Charakterisierung des Transportverhaltens von Nano-Eisenpartikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. Poster bei: "Symposium Strategien zur Bodenund Grundwassersanierung", 21.-22.11.2011, Dechema, Frankfurt a.M..

Strutz, T., Köber, R., Hornbruch, G. & Dahmke, A. (2010): Characterization of nano-iron particle transport. Poster bei "Young Scientists' Workshop – Nano/Micro Fe", 07.08.2010, Im Rahmen des VEGAS-Kolloquium 2010 In-Situ-Sanierung – Stand und Entwicklung Nano und ISCO 07.-08.10.2010, Vegas, Stuttgart.

#### Berichte

Köber, R. Dahmke, A., Strutz, T., Hornbruch, G. (2011): Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN), Charakterisierung des Transportverhaltens und Aufbau eines numerischen Modells, Zwischenbericht zum 11.08.2013, 30 S..

Köber, R. Dahmke, A., Strutz, T., Hornbruch, G. (2011): Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN), Charakterisierung des Transportverhaltens und Aufbau eines numerischen Modells, Zwischenbericht zum 11.02.2013, 37 S..

Köber, R. Dahmke, A., Strutz, T., Hornbruch, G. (2012): Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN), Charakterisierung des Transportverhaltens und Aufbau eines numerischen Modells, Zwischenbericht zum 11.08.2012, 53 S..

Köber, R. Dahmke, A., Strutz, T., Hornbruch, G. (2012): Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN), Charakterisierung des Transportverhaltens und Aufbau eines numerischen Modells, Zwischenbericht zum 11.02.2012, 32 S..

Köber, R. Dahmke, A., Strutz, T., Hornbruch, G. (2011): Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN), Charakterisierung des Transportverhaltens und Aufbau eines numerischen Modells, Zwischenbericht zum 11.08.2011, 34 S..



Köber, R. Dahmke, A., Strutz, T., Hornbruch, G. (2011): Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN), Charakterisierung des Transportverhaltens und Aufbau eines numerischen Modells, Zwischenbericht zum 11.02.2011, 18 S..

#### Dissertationen, Diplom-, Master- und Bachelor-Arbeiten

Strutz, T. (in Vorbereitung): Charakterisierung des Transportverhaltens von Nanoeisenpartikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. Doktorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

Bronsart, T. (2013): Gerinneversuche zur Untersuchung des Transportverhaltens von Nanoeisenpartikeln und deren geochemischen Veränderungen. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 77 S..

Tietjens, F. (2013): Einfluss heterogener Sedimente auf die Verteilung von nullwertigem Nanoeisen zur Grundwassersanierung. Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 130 S..

Viebrock, I. (2013): Untersuchung des Transportverhaltens von Nanoeisenpartikeln im heterogenen Gerinneversuch. Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 50 S..

Barzel, S. (2012): Optimierung der experimentellen Untersuchungsmethoden und der Injektionsgeschwindigkeit für die Grundwassersanierung mit Nanoeisenpartikeln. Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 71 S..

Hoppe, M. (2012): Charakterisierung der Transporteigenschaften von Nanoeisenpartikeln zur Optimierung eines neuen Herstellungsverfahrens. Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 73 S.

Meiser, F. (2012): Bewertung des Transportverhaltens und der Reaktivität unterschiedlicher Nanoeisenpartikel zur Grundwassersanierung. Masterarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 144 S..

Sembdner, K. (2012): Untersuchung von Guar Gum zur Verbesserung des Transportverhaltens reaktiver Nano-Eisen-Partikel. Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 79 S..

Stephan, F. (2012): Numerische Simulationen zum Transportverhalten von Nanoeisenpartikeln (nZVI) bei unterschiedlichen hydraulischen Randbedingungen. Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 50 S..

Struß, J. (2012): Numerische Simulationen zum Transportverhalten neu entwickelter Nanoeisenpartikel (nZVI) und Vergleich zu kommerziellen Produkten. Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 53 S.

Koproch, N. (2011): Untersuchung des Transportverhaltens elementarer Nano-Eisen-Partikel mittels horizontaler Säulenversuche und Entwicklung detaillierter Untersuchungsverfahren. Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 55 S.

Zimmer, E. (2011): Einfluss der hydraulischen Leitfähigkeit auf die Transporteigenschaften von Nanoeisenpartikeln. Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 67 S..

# 3. Literatur

Barzel, S. (2013). "Optimierung der experimentellen Untersuchungsmethoden und der Injektionsgeschwindigkeit für die Grundwassersanierung mit Nanoeisenpartikeln." Institut für Geowissenschaften. BSc-Arbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

Bitton, G. und Harvey, R. W. (1994). "Transport of pathogens through soils and aquifers." Environmental Microbiology: pp. 103-124.

Bradford, S. A. und Bettahar, M. (2006). "Concentration dependent transport of colloids in saturated porous media." Journal of Contaminant Hydrology 82(1–2): 99-117.

Bradford, S. A., Simunek, J., Bettahar, M., van Genuchten, M. T. und Yates, S. R. (2003). "Modeling Colloid Attachment, Straining, and Exclusion in Saturated Porous Media." Environmental Science & Technology 37(10): 2242-2250.

Bradford, S. A., Yates, S. R., Bettahar, M. und Simunek, J. (2002). "Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media." Water Resour. Res. 38(12): 1327.

Buchan, G. D. und Flury, M. (2004). Pathogen Transport by Water. Encyclopedia of Water Science. Stewart and Howell.

Camesano, T. A., Unice, K. M. und Logan, B. E. (1999). "Blocking and ripening of colloids in porous media and their implications for bacterial transport." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 160(3): 291-307.

Copson, H. R. (1952). "Effects of Velocity on Corrosion by Water." Industrial & Engineering Chemistry 44(8): 1745-1752.

Cullen, E., O'Carroll, D. M., Yanful, E. K. und Sleep, B. (2010a). "Simulation of the subsurface mobility of carbon nanoparticles at the field scale." Advances in Water Resources 33: 361-371.

Cullen, L. G., Tilston, E. L., Mitchell, G. R., Collins, C. D. und Shaw, L. J. (2010b). "Assessing the impact of nano- and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: Particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects." Chemosphere 82(11): 1675-1682.

de Boer, C. (2007). "Characteristics and Mobility of Zero-Valent Nano-Iron in Porous Media." REsearch Facility for Subsurface Remediation (VEGAS). MSc., Stuttgart, University of Stuttgart.

de Boer, C., Klaas, N. und J., B. (2007). Optimization of Nano- and Microiron Transport through Sand Columns Using Polyelectrolyte Mixtures, Universität Stuttgart.

Ebert, M. (2004). "Elementares Eisen in permeablen reaktiven Barrieren zur in-situ Grundwassersanierung - Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung." Institut für Geowissenschaften. Habilitation, Kiel, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

Glazier, R., Venkatakrishnan, R., Gheorhiu, F., Walata, L., Nahs, R., P.E. und Zhang, W.-X. (2003). "Nanotechnology Takes Root." Civil Engineering: 64-69.

Johnson, P. R. und Elimelech, M. (1995). "Dynamics of Colloid Deposition in Porous Media -Blocking based an Random Sequential Adsorption." Langmuir 11(3): 801-812.

Johnson, P. R., Sun, N. und Elimelech, M. (1996). "Colloid Transport in Geochemically Heterogeneous Porous Media: Modeling and Measurements." Environmental Science & Technology 30(11): 3284-3293.

Kanel, S. R., Goswami, R. R., Clement, T. P., Barnett, M. O. und Zhao, D. (2007). "Two Dimensional Transport Characteristics of Surface Stabilized Zero-valent Iron Nanoparticles in Porous Media." Environmental Science & Technology 42(3): 896-900.

Ko, C. H., Bhattacharjee, S. und Elimelech, M. (2000). "Coupled influence of colloidal and hydrodynamic interactions on the RSA dynamic blocking function for particle deposition onto packed spherical collectors." Journal of Colloid and Interface Science 229(2): 554-567.

Ko, C. H. und Elimelech, M. (2000). "The "shadow effect" in colloid transport and deposition dynamics in granular porous media: Measurements and mechanisms." Environmental Science & Technology 34(17): 3681-3689.

Köber, R., et al. (2014). "Nanoscale zero-valent iron flakes for groundwater treatment." Environmental Earth Sciences: 1-14.

Kolditz, O., et al. (2012). "OpenGeoSys: an open-source initiative for numerical simulation of thermo-hydro-mechanical/chemical (THM/C) processes in porous media." Environmental Earth Sciences 67(2): 589-599.

Langevin, C. D. (2009). "SEAWAT: A Computer Program for Simulation of Variable-Density Groundwater Flow and Multi-Species Solute and Heat Transport."

Langevin, C. D. und Guo, W. (2006). "MODFLOW/MT3DMS–Based Simulation of Variable-Density Ground Water Flow and Transport." Ground Water 44(3): 339-351.

Li, Y., Wang, Y., Pennell, K. D. und Abriola, L. M. (2008). "Investigation of the Transport and Deposition of Fullerene (C60) Nanoparticles in Quartz Sands under Varying Flow Conditions." Environmental Science & Technology 42(19): 7174-7180.

Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S. und Lowry, G. V. (2005). "TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties." Environmental Science & Technology 39(5): 1338-1345.



Loveland, J. P., Bhattacharjee, S., Ryan, J. N. und Elimelech, M. (2003). "Colloid transport in a geochemically heterogeneous porous medium: aquifer tank experiment and modeling." Journal of Contaminant Hydrology 65: 161-182.

Lührmann, L. (1999). "Modellierung des kolloidgetragenen Schadstofftransports unter Berücksichtigung von Sorptions- und Filtrationsprozessen." Osnabrück, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

McDowell-Boyer, L. M., Hunt, J. R. und Sitar, N. (1986). "Particle transport through porous media." Water Resour. Res. 22(13): 1901-1921.

Mills, W. B., Liu, S. und Fong, F. K. (1991). "Literature Review and Model (COMET) for Colloid/Metals Transport in Porous Media." Ground Water 29: 10.

Müller, C., Löbel, E. und Rissing, P. (2006a). "Sanierung mit Nano-Eisen - Stand der Technik." Altlasten Spektrum 2/2006: 75-83.

Müller, C., Rissing, P., Widmeyer, F. und Wischott, M. (2006b). "Nano-Eisen Feldversuch: Strategie, Durchführuing, Ergebnisse und Auswertung." Altlasten Spektrum 3/2006: 137-147.

Nascimento, A. G., Tótola, M. R., Souza, C. S., Borges, M. T. und Borges, A. C. (2006). "Temporal and spatial dynamics of blocking and ripening effects on bacterial transport through a porous system: A possible explanation for CFT deviation." Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 53(2): 241-244.

Phenrat, T., Kim, H.-J., Fagerlund, F., Illangasekare, T., Tilton, R. D. und Lowry, G. V. (2009). "Particle Size Distribution, Concentration, and Magnetic Attraction Affect Transport of Polymer-Modified Fe0 Nanoparticles in Sand Columns." Environmental Science & Technology 43(13): 5079-5085.

Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R. D. und Lowry, G. V. (2007). "Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions." Environmental Science & Technology 41(1): 284-290.

Prommer, H., Aziz, L. H., Bolaño, N., Taubald, H. und Schüth, C. (2008). "Modelling of geochemical and isotopic changes in a column experiment for degradation of TCE by zero-valent iron." Journal of Contaminant Hydrology 97(1–2): 13-26.

Raychoudhury, T., Tufenkji, N. und Ghoshal, S. (2014). "Straining of polyelectrolytestabilized nanoscale zero valent iron particles during transport through granular porous media." Water Research 50: 80-89.

Ryan, J. N. und Elimelech, M. (1996). "Colloid mobilization and transport in groundwater." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 107(0): 1-56.

Schäfer, D., Köber, R. und Dahmke, A. (2003). "Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero-valent iron—experimental results and numerical simulation." Journal of Contaminant Hydrology 65(3–4): 183-202.



Scherer, M. M. und Tratnyek, P. G. (1995). "Dechlorination of Carbon-Tetrachloride by Iron Metal - Effect of Reactant Concentrations." Abstracts of Papers of the American Chemical Society 209: 217-ENVR.

Simunek, J., Genuchten, M. T. v., Sejna, M., Toride, N. und Leij, F. J. (2003). "STANMOD-Model - Evaluating Solute Transport in Porous Media Using Analytical Solutions of the Convection-Dispersion Equation."

Simunek, J., Huang, K. und Genuchten, M. T. v. (1998). "The HYDRUS code for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media." Version 6.0. Research Report No. 144.

Stephan, F. (2012). "Numerische Simulationen zum Transportverhalten von Nanoeisenpartikeln (nZVI) bei unterschiedlichen hydraulischen Randbedingungen." Institut für Geowissenschaften. BSc-Arbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

Struß, J. (2012). "Numerische Simulationen zum Transportverhalten neu entwickelter Nanoeisenpartikel (nZVI) und Vergleich zu kommerziellen Produkten." Institut für Geowissenschaften. BSc-Arbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

Sun, N., Sun, N.-Z., Elimelech, M. und Ryan, J. N. (2001). "Sensitivity analysis and parameter identifiability for colloid transport in geochemically heterogeneous porous media." Water Resources Research 37(2): 209-222.

Taghavy, A., Costanza, J., Pennell, K. D. und Abriola, L. M. (2010). "Effectiveness of nanoscale zero-valent iron for treatment of a PCE-DNAPL source zone." Journal of Contaminant Hydrology 118(3-4): 128-142.

Thullner, M., Schroth, M. H., Zeyer, J. und Kinzelbach, W. (2004). "Modeling of a microbial growth experiment with bioclogging in a two-dimensional saturated porous media flow field." Journal of Contaminant Hydrology 70(1â€"2): 37-62.

Tiraferri, A., Chen, K. L., Sethi, R. und Elimelech, M. (2008). "Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum." Journal of Colloid and Interface Science 324(1-2): 71-79.

Tosco, T. und Sethi, R. (2010). "Transport of Non-Newtonian Suspensions of Highly Concentrated Micro- And Nanoscale Iron Particles in Porous Media: A Modeling Approach." Environmental Science & Technology 44(23): 9062-9068.

van Loenhout, M. T. J., Stefan Kooij, E., Wormeester, H. und Poelsema, B. (2009). "Hydrodynamic flow induced anisotropy in colloid adsorption." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 342(1–3): 46-52.

Vance, D., Lutes, C. C. und Liles, D. (2004). Bi-metallic nano-scale iron colloids for treatment of chlorinated hydrocarbons. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds - The Fourth International Conference, Monterey.



Varadhi, S. N., Gill, H., Apoldo, L. J., Liao, K., Blackman, R. A. und Wittman, W. K. (2005). Full-Scale Nanoiron Injection for Treatment of Groundwater Contaminated with Chlorinated Hydrocarbons. Natural Gas Technologies Conference, Orlando.

Veerapaneni, S. und Wiesner, M. R. (1997). "Deposit Morphology and Head Loss Development in Porous Media." Environmental Science & Technology 31(10): 2738-2744.

Verma, A. und Pruess, K. (1988). "Thermohydrological Conditions and Silica Redistribution near High-Level Nuclear Wastes Emplaced in Saturated Geological Formations." Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets 93(B2): 1159-1173.

Wüst, W. F., Köber, R., Schlicker, O. und Dahmke, A. (1999). "Combined Zero- and First-Order Kinetic Model of the Degradation of TCE and cis-DCE with Commercial Iron." Environmental Science & Technology 33(23): 4304-4309.

Yao, K.-M., Habibian, M. T. und O'Melia, C. R. (1971). "Water and waste water filtration. Concepts and applications." Environmental Science & Technology 5(11): 1105-1112.

Zheng, C. und Bennett, G. D. (2002). Applied Contaminant Transport Modeling, John Wiley & Sons.



# 4. Anhang

# 4.1. Experimentelle Ergebnisse

## 4.1.1. Methodik

## Magnetische Suszeptibilität





Abbildung 98: MS2C Kernsensor (links) und MS2K Oberflächensensor mit MS3-Messgerät (rechts) der Fa. Bartington zur Messung der magnetischen Suszeptibilität.

## Sedimentaufschlüsse

Die Feststoffprobe wurde luftdicht in eine Glasflasche gegeben und über ein Septum sowie einer Spritze mit Kanüle mit einem bestimmten Volumen Salzsäure versetzt. Die Probe wurde während der Säurezugabe mit einem Magnetrührer gerührt, um sicherzustellen, dass alle Eisenpartikel mit der Säure in Kontakt kamen. Über ein Schlauchsystem wurde das Gas in der Gaswaschflasche aufgefangen und gravitativ bestimmt. Über das gemessene Gasvolumen ließ sich dann die Eisenmenge und –konzentration im Sediment bestimmen.

Es wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, um das Messystem zu optimieren und die Genauigkeit zu prüfen. Dazu wurden bestimmte Mengen Sediment mit Suspension mit bekannter Eisenkonzentration vermischt und in die Messapparatur gegeben. Bei einigen Proben stimmte das erwartete und gemessene Gasvolumen sehr gut überein, bei einigen Proben war die Abweichung auch nach Optimierung des Systems sehr groß, besonders bei geringen Eisenkonzentrationen (Abbildung 99).

Da in den Versuchsreihen keine kontinuierlichen Messungen mit geringen Abweichungen erzielt werden konnten, die Messmethodik zeitlich aufwendig, weniger aufgelöst über die Fließstrecke, die Säulen zudem erst abgebaut und somit nach Injektionsende nicht weiter betreiben werden konnten und die Partikel bei dem Sedimentausbau aus den Säulen mit der Atmosphäre in Kontakt kamen, wodurch die Eisenpartikel schneller oxidieren könnten, wurde diese Messmethodik als weniger geeignet für die Bestimmung des Eisengehaltes im Sediment eingestuft und daher nicht angewandt.

U



Abbildung 99: Gemessene und erwartet Gasvolumina aus den Sedimentausschlüsse. Versuchsreihe 1 mit Eisenkonzentrationen zwischen 0,6 und 1,2 g/kg(Sand), Versuchsreihe 2 mit Eisenkonzentrationen zwischen 20 und 0,05 g/kg(Sand) und Versuchsreihe 3 mit Eisenkonzentrationen zwischen 5 und 1 g/kg(Sand), bei allen Versuchsreihen wurden Sandmengen von 20 oder 40 g verwendet.

#### Entwicklung der Probenahmeports

Zunächst wurde ein System aus einem Plexiglas-Rohr (L = 8 cm, ID = 0,4 cm) mit angebrachtem Außengewinde entwickelt, das mit O-Ringen abgedichtet und mit Blindstopfern verschlossen werden konnte (Abbildung 100, oben). Das Rohr war mit mehreren Schlitzen versehen, so dass Versuchswasser in das Rohr gelangen und bei Probenahme mit einer Spritze (ohne Kanüle) entnommen werden konnte. Allerdings zeigte sich bei der Anwendung dieser Ports, dass die Plexiglasrohre und die am Rohr angebrachten Gewinde unzureichend



stabil waren und teilweise gebrochen sind. Daher wurden aus Messing gefertigten Gewindestopfen mit einer für eine Kanüle versehenen Öffnung entwickelt (Abbildung 100, unten). Diese Ports wurden mit Septen und O-Ringen abgedichtet und mit einer Schraube verschlossen. Dieses System erwies sich als geeignet und wurde für die Probenahmen verwendet.



Abbildung 100: Probenahmeports aus Plexiglas (oben) und Messing (unten) für die Flüssigbeprobung entlang der Fließstrecke.

## Säulenversuche

Für die Säulenversuche wurden Plexiglassäulen (Fa. Richter, Polymethylacrylat PMMA-Acrylglas) unterschiedlicher Länge (50, 100 und 200 cm), Innendurchmessern (ID) von 4 und 8 cm und einer Wandstärke von 0,5 cm verwendet. Als Verschluss für die Säulenenden wurden vom Projektpartner VEGAS entwickelte Stopfen verwendet (Abbildung 101). Sie waren 9 cm lang und hatten einen Durchmesser von 78 mm und 78,5 mm (ID der Säulenenden zeigten geringe Abweichung). In den Stopfen waren trichterförmig angeordneten Röhren, durch die eine gleichmäßige Anströmung der gesamten Fläche erreicht wurde. Die Stopfen konnten unterschiedlich weit in der Säule befestigt werden, wodurch die Strecke des Sedimentes variieren konnte. Damit sich die Stopfen bei Druckerhöhung nicht aus der Säule herausschoben, wurden zusätzliche Sicherungen für die Stopfen von außen an den Säulenenden angebracht. Diese Sicherungen bestanden aus Messing, hatten jedoch keine Auswirkung auf die magnetischen Messungen, da in Messing keine Anteile von Eisen enthalten sind.

Die Säulen wurden trocken mit kommerziell erhältlichem Quarzsand unterschiedlicher Korngrößen vertikal gefüllt. Für die Säulenbefüllung wurde analog zu den Projektpartnern Vegas ein spezielles Befüllsystem entwickelt, durch das eine gleichmäßige Verteilung des Sandes in der Säule erzielt wurde. Dieses System bestand aus einem Trichter, einem Aluminiumrohr und einer Befüllvorrichtung am unteren Ende des Rohres mit einem Durchmesser von 7,8 cm sowie zwei im 45°-Winkel zueinander gedrehten Gittern im Abstand von 4 cm (Abbildung 102).







Abbildung 101: Zulaufstopfen (links) und Sicherung am Säulenende (rechts).



Abbildung 102: Befüllvorrichtung von der Seite (links) und von unten (rechts).

Nach der Befüllung wurden die Säulen auf einem Schüttler für etwa 30 min geschüttelt, um eine möglichst dichte Packung des Sandes zu erhalten. Danach wurden die Säulen mit mindestens einem Porenvolumen CO<sub>2</sub> durchströmt und mit entgastem und deionisiertem Wasser von unten nach oben gefüllt, um anoxische Bedingungen in der Säule zu erhalten. Nur die mit Sediment vom Feldstandort aus Braunschweig durchgeführten Versuche wurden unter Wassersättigung befüllt. Das Standortsediment wurde vor der Befüllung homogenisiert, wodurch sich andere hydraulische Leitfähigkeiten als am Standort ergaben. Vor den Injektionsversuchen wurden alle Säulen horizontal mit etwa 2 Porenvolumen deionisiertem und entgastem Wasser durchströmt.



Abbildung 103: Gemessene Eisenkonzentrationen (partikulär) entlang der Fließstrecke über eine Pumpe entnommen (blau) und manuell in eine Spritze gezogen (schwarz).



Abbildung 104: Probenahmeport mit Kanüle.

#### **Einfluss Probenahmerate**

Tabelle 26:Übersicht der Abstände der Probenahmeports und der Probenahmeraten bei Exp#26und Exp#27.

| Port           | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Exp#26 Fließ-  | 6    | 11   | 21   | 31   | 41   | 62   | 82   | 107  | 142  | 178  |
| strecke [cm]   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Exp#27 Fließ-  | 6    | 11   | 21   | 31   | 41   | 61   | 81   | 106  | 141  | 176  |
| strecke [cm]   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Probenahmerate | 0,05 | 0,10 | 0,20 | 0,05 | 0,10 | 0,20 | 0,10 | 0,20 | 0,05 | 0,20 |
| [ml/min]       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |





Abbildung 105: Exp#26 (oben) und Exp#27 (unten), Mittelwerte der gemessenen Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-Konzentrationen über die gesamte Probenahmedauer mit max. und min. Abweichungen sowie Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Verteilung am Ende der Injektionsphase.

## 4.1.2. Experimentelle Ergebnisse

#### Einfluss der Partikelkonzentration

Im Folgenden befinden sich ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Partikelkonzentration auf die Partikelverteilung entlang der Fließstrecke. Bei Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> von 10 und 17 g/L verliefen die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofile ähnlich, nach 54 g bzw. 70 g zurückgehaltenem Eisen erreichten die Partikel eine Transportreichweite von mindestens 2 m (gesamte Fließstrecke). Die Steigungen der Profile waren relativ flach. Bei Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> von 0,6 g/L wurden die meisten Partikel in den ersten 50 cm Fließstrecke abgelagert und die Steigungen der Konzentrationsprofile waren steiler als bei höheren Fe<sup>0</sup><sub>in</sub>. Die maximale Transportreichweite (Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub> ≥ 1 g/kg(Sand)) nach 152 g zurückgehaltenem Eisen betrug 91 cm. Bei Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> = 59 g/L waren die Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofile ebenfalls steiler als bei 10 und 17 g/L, aber flacher als bei 0,6 g/L. Die maximale Transportreichweite betrug 125 cm, wobei bei 156 g zurückgehaltenem Eisen



Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen von 1,5 g/kg(Sand) zwischen 125 cm Fließstrecke bis zum Säulenende gemessen wurden, obwohl kein präferentieller Fließweg in der Säule visuell beobachtet werden konnte.



Abbildung 106: Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofile entlang der Fließstrecke zu verschiedenen zurückgehaltenen Eisenmassen bei unterschiedlichen Partikelinputkonzentrationen Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> von 0,6 (Exp#38), 10,0 (Exp#46), 17,0 (Exp#27) und 59,0 g/L (Exp#49) (A, B, C bzw. D) und ähnlicher Injektionsgeschwindigkeit.



Abbildung 107: Druckverläufe über das zurückgehaltene Eisen der Experimente Exp#38, 46, 27 und 49 mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> 0,6, 10, 17 bzw. 59 g/L.







#### Einfluss der Injektionsgeschwindigkeit

Im Folgenden befinden sich ergänzende Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Injektionsgeschwindigkeit auf die Partikelverteilung. Geringe Schwankungen der Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen zwischen 60 und 70 cm, 105 und 115 cm (nur bei  $v_f$  von 1.5 m/h) sowie 130 und 140 cm Fließstrecke sind auf Sedimentschichtung während der Befüllung zurückzuführen. Die höchsten  $Fe_{qes}^0$ -Konzentrationen von 103 g/kg(Sand) ergaben sich bei  $v_f$  von 0,5 m/h (Exp#43) nach 686 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse. Bei diesem Versuch wurden nach 515 g zurückgehaltener  $Fe^{0}$ -Masse  $Fe^{0}_{qes}$ -Konzentrationen  $\geq$  1 g/kg(Sand) entlang der gesamten Fließstrecke gemessen. Unter Vernachlässigung der höheren Fe<sup>0</sup><sub>des</sub>-Konzentrationen in den ersten 10 cm Fließstrecke, zeigte sich, dass die Konzentrationsprofile bei der geringen Injektionsgeschwindigkeit  $v_f$  von 0.5 m/h steiler abnahmen als bei den höheren Injektionsgeschwindigkeiten. Bei v<sub>f</sub> von 1,5 m/h (Exp#26) wurden nach 181 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen  $\geq$  1 g/kg(Sand) entlang der gesamten Fließstrecke gemessen. Die Konzentrationsprofile waren flacher als bei  $v_f$  von 0,5 m/h. Bei  $v_f$ von 4,1 m/h (Exp#46) wurden bereits nach 54 g zurückgehaltener Fe<sup>0</sup>-Masse Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen ≥ 1 g/kg(Sand) entlang der gesamten Fließstrecke gemessen und die Profile waren noch flacher als bei  $v_f$  von 1,5 m/h.



Abbildung 109:  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationsprofile entlang der Fließstrecke zu verschiedenen zurückgehaltenen Eisenmassen bei unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten  $v_f$  von 0,5 (A, Exp#43), 1,5 (B, Exp#26) und 4,1 m/h (C, Exp#46).



Abbildung 110: Vergleichende Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsprofile unterschiedlicher Injektionsgeschwindigkeiten, aber etwa gleicher zurückgehaltener Eisenmasse von 215 g.

Bei 0,5 m/h schwanke der  $K_r$ Wert ab etwa 190 g zurückgehaltenem Eisen. Dies war wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass zwischen den Injektionsperioden deionisiertes Wasser durch die Säule strömte, um die Gasbildung in der Säule möglichst gering zu halten. Dadurch könnten die Bedingungen in der Säule verändert worden sein (z.B. Ablagerungsmorphologie), wodurch der  $K_r$ Wert wieder angestiegen ist. Dieser Effekt nahm aber zum Ende der Versuchslaufzeit wieder ab, was auf einen kurzfristigen Effekt hindeutet.

#### Probenahme entlang der Fließstrecke Exp#43

Bei Exp#43 zeigten sich anhand der Beprobung Schwankungen der Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>–Konzentrationen über die Versuchslaufzeit bis zu 35 mg/L (Abbildung 111).



Dagegen zeigte sich bei den F $e_{gel}$ -Konzentrationen bei V/V<sub>0</sub> von 5 bis zu einer Fließstrecke von 62,1 cm eine Zunahme von 2,3 auf 33,6 mg/l. Über die Versuchslaufzeit nahm die F $e_{gel}$  ab und sank bis auf < 0,26 mg/l bei V/V<sub>0</sub> von 55.



Abbildung 111: Veränderung der  $Fe^{0}_{mob}$ -Konzentrationen entlang der Fließstrecke a) 6,5-62,1 cm und b) 82,4-190,0 cm über V/V<sub>0</sub> für Exp#43.

Die  $H_{2(aq)}$ -Konzentrationen schwankten entlang der Fließstrecke und über die Versuchslaufzeit zwischen < 100 µmol/L und 600 µmo/L (Abbildung 112). Sie lagen also unterhalb einer Sättigungskonzentration von etwa 800 – 1000 µmol/L.



Abbildung 112: Veränderung der H<sub>2(aq)</sub>-Konzentrationen entlang der Fließstrecke bei Exp#43.

Der pH-Wert am Zulauf lag im Mittel bei 6,3 (Abbildung 113). Bis V/V<sub>0</sub> von 26 stieg der pH-Wert innerhalb der ersten 20 cm Fleißstrecke auf etwa 11 an, blieb dann entlang der weiteren Fließstecke konstant. Ab V/V<sub>0</sub> von 55 nahm der pH-Wert entlang der Fließstrecke von 6,8 auf 8,9 zu. Insgesamt wurde der pH-Wert über die Versuchslaufzeit geringer, was auf einen Rückgang der anaeroben Korrosion in der Säule und so auf einen Abnahme reaktiven Masse in der Säule schließen ließ. Das Redoxpotential (Eh) nahm während der gesamten Versuchslaufzeit vom Zulauf mit etwa 106 mV über die Fließstrecke auf zwischen -140 und -480 mV während der verschiedenen Probenahmezeitpunkte ab (Abbildung 113), wobei der Bereich der größten Abnahme innerhalb der ersten 20 cm stattfand. Die elektrische Leitfähigkeit nahm während der Versuchslaufzeit ab (Abbildung 113).



Abbildung 113: Veränderung des a) pH-Wertes, b) Redoxpotentials und c) Leitfähigkeit entlang der Fließstrecke bei Exp#43.

Bei der Gegenüberstellung der  $Fe^{0}_{ges}$ -Konzentrationen aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität und der  $Fe^{0}_{mob}$ - sowie  $Fe^{II/III}_{mob}$ -Konzentrationen zeigte sich keine Korrelation (Abbildung 114). In diesem Fall könnte also mit Hilfe einer Probenahme zwar nachgewiesen werden, dass  $Fe^{0}$ -Partikel vorhanden sind, aber es konnten keine Rückschlüsse auf die  $Fe^{0}_{res}$ -Konzentration im Sediment gezogen werden.



Abbildung 114: Gegenüberstellung der  $\text{Fe}_{ges}^{0}$ -Konzentrationen aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität und der  $\text{Fe}_{mob}^{0}$ - sowie  $\text{Fe}_{mob}^{I/III}$ -Konzentrationen von Exp#43 mit  $v_f$  0,5 m/h.



### Einfluss hydraulische Durchlässigkeit

Im Folgenden befinden sich ergänzende Ergebnisse zu den Untersuchungen des Einflusses der initialen hydraulischen Durchlässigkeit auf die Partikelverteilung.

### Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Verteilungen entlang der Fließstrecke

Die Transportreichweiten (Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub> > 1 g/kg(Sand)) bei d<sub>50</sub> von 0,31, 0,95 und 1,8 mm lagen zwischen 60 und 70 cm.



Abbildung 115:  $Fe_{ges}^{0}$ -Konzentrationsverläufe von Exp#17 (A), 18 (B), 21 (C) und 16 (D) mit unterschiedlichen d<sub>50</sub> von 0,103, 0,31, 0,95 bzw. 1,8 mm.

#### Ablaufbeprobung

Die Konzentrationen an  $Fe_{mob}^{0}$  und  $Fe_{part,mob}$  stiegen im Ablauf bei d<sub>50</sub> von 1,8 mm, 0,31 und 0,95 mm nach etwa 80 Min an (Abbildung 116). Bei d<sub>50</sub> von 0,103 mm stiegen die Konzentrationen etwas später bei etwa 100 Min an. Die  $Fe_{part,mob}$ -Konzentration stieg bei allen Versuchen auf zwischen 200 mg/L bis 300 mg/L an. Die  $Fe_{mob}^{0}$ -Konzentrationen waren geringer und schwankten mit Maximalkonzentrationen von 2,7 mg/L bei d<sub>50</sub> von 0,103 mm bis zu 16,6 mg/L bei d<sub>50</sub> von 0,31 mm. Wobei bei d<sub>50</sub> von 0,103 mm zu berücksichtigen ist, dass eine wesentlich geringere  $Fe^{0}$ -Masse injiziert wurde und dadurch auch nur geringerer Mengen an Eisen durch die Säule transportiert werden konnten.

Bei keinem der Versuche wurde ein vollständiger Partikeldurchbruch beobachtet. Allerdings konnten geringe Eisen-Konzentrationen am Auslauf gemessen werden, die mit der Messung der magnetischen Suszeptibilität nicht erfasst wurden.



Abbildung 116: Konzentrationsentwicklung am Ablauf über die Injektionszeit von  $\text{Fe}_{part,mob}$  und  $\text{Fe}_{mob}^{0}$  bei d<sub>50</sub> von 0,103, 0,31, 0,95 und 1,8 mm.

Bei d<sub>50</sub> von 0,31, 0,95 und 1,8 mm stieg der pH-Wert am Ablauf nach 80 Min von etwa 7 auf 9,5 an. Bei d<sub>50</sub> von 0,103 mm stieg der pH-Wert nach 100 Min von 6 auf 8 an (Abbildung 117). Grund war der höhere pH-Wert Zulaufsuspension, der bei etwa 10 bis 11 lag und zu diesen Zeitpunkten die ersten Nanoeisenpartikel durch die gesamte Säule transportiert wurden (siehe Abbildung 116). Die Leitfähigkeit stieg ebenfalls aufgrund des Auftretens der ersten Partikel am Auslauf bei allen Versuchen nach etwa 80 Min auf bis zu 250  $\mu$ S/cm an (Abbildung 117).



Abbildung 117: Entwicklung des pH-Wertes (links) und der Leitfähigkeit (rechts) am Ablauf über die Injektionszeit für d<sub>50</sub> von 0,103, 0,31, 0,95 und 1,8 mm.



### Probenahme entlang der Fließstrecke

Bei den Versuchen mit unterschiedlichen initialen *K*<sub>r</sub>-Werten wurden Proben mit einer Geschwindigkeit von 0,05 ml/min aus den Säulen entnommen.

Bei  $d_{50}$  von 1,8 mm wurden am Säulenbeginn Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-Konzentrationen von 100 mg/L erreicht, bei  $d_{50}$  von 0,95 mm sogar 450 mg/L (Abbildung 118). Ab etwa 20 cm Fließstrecke lagen die Konzentrationen unter 1 mg/L. Bei  $d_{50}$  von 0,103 mm lagen die Fe<sup>0</sup><sub>mob</sub>-Konzentrationen fast über die gesamte Fließstrecke unter 2 mg/L und bei  $d_{50}$  von 0,31 mm erreichten die Konzentrationen maximal 6 mg/L (Abbildung 118).



Abbildung 118:  $Fe_{mob}^{0}$ -Konzentrationsverteilung entlang der Fließstrecke. A:  $d_{50}$  von 0,95 und 1,8 mm und B:  $d_{50}$  von 0,103 und 0,31 mm.

Die pH-Werte lagen bei Exp#16, 17, 18 und 21 zwischen 9,5 und 11. Die Leitfähigkeit betrug bei Exp#16 und Exp#21 über die gesamte Fließstrecke zwischen 100 und 200  $\mu$ S/cm. Bei Exp#17 stieg die Leitfähigkeit am Säulenbeginn auf über 500  $\mu$ S/cm und nahm zum Säulenende auf 200  $\mu$ S/cm ab. Bei Exp#18 lag die Leitfähigkeit am Säulenbeginn bei 400  $\mu$ S/cm und nahm bis zum Säulenende auf etwa 200  $\mu$ S/cm ab (Abbildung 119).



Abbildung 119: Entwicklung von pH-Wert (links) und Leitfähigkeit (rechts) entlang der Fließstrecke bei unterschiedlichen  $d_{50}$  von 0,103, 0,31, 0,95 und 1,8 mm.



## Vergleichende Versuche mit verschiedenen Nanoeisenpartikel

Im Folgenden befinden sich ergänzende Ergebnisse zu den vergleichenden Versuchen mit NPASAN-Partikeln.

#### 2. Produktionschargengruppe



Abbildung 120: Entwicklung der Drücke am Säulenzulauf von Exp#19 (NAPASAN\_14), Exp#20 (NA-PASAN\_15), Exp#23 (NAPASAN\_19).



Abbildung 121: Entwicklung der Drücke am Säulenzulauf von Exp#22 (NAPASAN\_18), Exp#24 (NA-PASAN\_12), Exp#25 (NAPASAN\_09).

#### 3. Produktionschargengruppe

Bei Exp#41 (NAPASAN\_23) breiteten sich die Partikel Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationen von etwa 60 g/kg(Sand) bis 100 cm in der Säule aus (Abbildung 122). Der Durchfluss schwankte um 40 ml/min und wurde bei 120, 193, 240 und 289 min Injektionszeit nachgeregelt. Der Druck stieg bis auf etwa 1,3 bar an (Abbildung 123).





Abbildung 122: Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsverläufe bei Exp#41 zu verschiedenen zurückgehaltenen Eisenmassen.



Abbildung 123: Durchfluss (Q) und Druckverlauf (absoluter Druck) am Säulenzulauf ( $P_{abs}$ ) über die Versuchslaufzeit bei Exp#41 ( $v_{re}$  0,5 m/h und Fe<sup>0</sup><sub>in</sub>= 14 g/L).

Bei Exp#42 (NAPASAN\_24) wurden die Partikel mit  $v_f$  von 0,5 m/h und Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> von 9 g/L injiziert. Die Partikel verteilten sich entlang der Fließstrecke anders als erwartet. Die Partikelfront ist nicht wesentlich in der Säule vorangeschritten, sondern die Partikel haben sich im vorderen Säulenbereich angelagert (Abbildung 124). Der Durchfluss nahm während der Versuchslaufzeit ab, ohne dass ein größerer Druckanstieg zu messen war (Abbildung 126). Des Weiteren hat sich eine geringere Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration von etwa 5 g/kg(Sand) über die gesamte Fließstrecke ausgebreitet. Dieses Verhalten wurde bei keinem anderen Versuch beobachtet und konnte nicht erklärt werden, deswegen wurde dieser Versuch wiederholt (siehe Exp#44).





150

Abbildung 124: Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsverläufe bei Exp#42 zu verschiedenen zurückgehaltenen Eisenmassen.

Die Partikelverteilung der Charge NAPASAN\_24 (Exp#44) mit  $v_f$  von 0,5 m/h und Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> von 6 g/L reichte bei einer zurückgehaltenen Fe<sup>0</sup>-Masse von 37 g bis etwa 50 cm Fließstrecke, allerdings breitete sich auch eine geringe Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentration von etwa 1 g/kg(Sand) bis 100 cm Fließstrecke aus (Abbildung 125). Eine Möglichkeit wäre, dass feinere Bestandteile der Suspension in der Säule weiter transportiert wurden als der Hauptteil der Partikel. Fe<sup>0</sup><sub>ges(max)</sub> am Säulenzulauf betrug etwa 30 g/kg(Sand), der Druck stieg über die Versuchslaufzeit nur gering bis auf 1,3 bar an und der Durchfluss nahm etwas ab, wobei zu berücksichtigen ist, dass der Durchfluss bei 225, 316 und 325 min Injektionszeit nachgeregelt wurde (Abbildung 127).



Abbildung 125: Fe<sup>0</sup><sub>ges</sub>-Konzentrationsverläufe bei Exp#44 zu verschiedenen zurückgehaltenen Fe<sup>0</sup>-Massen.

Seite 144





Abbildung 126: Durchfluss (Q) und Druckverlauf (absoluter Druck) am Säulenzulauf (P<sub>abs</sub>) über die Versuchslaufzeit bei Exp#42.



Abbildung 127: Durchfluss (Q) und Druckverlauf (absoluter Druck) am Säulenzulauf (P<sub>abs</sub>) über die Versuchslaufzeit bei Exp#44.



Abbildung 128: Druckverlauf (links) und Durchflussentwicklung (rechts) bei Exp#13 (NAPASAN\_09). Mit  $v_f = 0,5$  m/h, Sediment 0,25 – 1;0 mm und Fe<sup>0</sup><sub>in</sub> = 9 g/L.



#### Reaktivitätsversuche

Auch anhand der Fe<sup>II/III</sup><sub>gel</sub>- und H<sub>2(aq)</sub>-Konzentrationen war eine Aussage über die Reaktivität der Nanoeisenpartikel und deren Verbrauch im Zuge der anaeroben Korrosion möglich. Über die H<sub>2(aq)</sub>.Konzentration lässt sich die Größenordnung der anaeroben Korrosion abschätzen. Die Fe<sup>II/III</sup><sub>gel</sub>-Konzentrationen nahmen bei Exp#45\_N25S und Exp#45\_ NAPASAN\_24 zu-nächst entlang der Fließstrecke zu und dann wieder ab (Abbildung 129). Mit zunehmender Versuchslaufzeit stiegen die Konzentrationen auf. Dies korreliert mit den höheren PCE-Abbauraten k<sub>SA</sub> bei Exp#45\_NAPASAN\_24.



Abbildung 129: Fe<sup>II/III</sup><sub>gel</sub>-Konzentrationen gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit für die Experimente (links) Exp#45\_N25S und (rechts) Exp#45\_NAPASAN\_24.

Die H<sub>2(aq)</sub>-Konzentrationen stiegen bei Exp#45\_N25S und Exp#45\_NAPASAN\_24 mit wenigen Ausnahmen entlang der Fließstrecke an (Abbildung 130). Mit zunehmender Versuchslaufzeit stiegen die H<sub>2(aq)</sub>-Konzentrationen zunächst an, nahmen zu Versuchsende jedoch wieder ab. Bei Exp#45\_S30T lag H<sub>2(aq)</sub>-Konzentration während der gesamten Versuchslaufzeit unterhalb von 1,1 µmol/L. Die H<sub>2(aq)</sub>-Konzentrationen lagen bei allen Versuchen unterhalb des Sättigungsbereiches. In den Gasfängern am Auslauf wurde nur bei Exp#45\_N25S ab 7 V/V<sub>0</sub> eine geringe Gasfreisetzung beobachtet, dabei muss es sich nicht zwingend um Wasserstoff gehandelt haben, es könnte z. B. auch Stickstoff ausgetragen worden sein.



Abbildung 130: H<sub>2(aq)</sub>-Konzentrationen gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit für die Experimente (links) Exp#45\_N25S und (rechts) Exp#45\_NAPASAN\_24.


Abbildung 131: Redoxpotential gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit für die Experimente (a) S30T (b) Exp#45\_N25S und (c) Exp#45\_NAPASAN\_24.



Abbildung 132: pH-Werte gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit für die Experimente (a) S30T (b) Exp#45\_N25S und (c) Exp#45\_NAPASAN\_24.



Abbildung 133: Leitfähigkeit gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit für die Experimente (a) Exp#45\_N25S und (b) Exp#45\_NAPASAN\_24.



Abbildung 134: Chlorid-Konzentrationen gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit für die Experimente (a) Exp#45\_N25S und (b) Exp#45\_NAPASAN\_24.



Abbildung 135: Kalzium-Konzentrationen gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit für die Experimente Exp#45\_N25S (links) und Exp#45\_ NAPASAN\_24 (rechts).



Abbildung 136: TIC-Konzentrationen gegen die mittlere Aufenthaltszeit über die Versuchslaufzeit für die Experimente (links) Exp#45\_N25S und (rechts) Exp#45\_NAPASAN\_24. Schlussbericht Förderkennzeichen: 03X0097F

# Verbundvorhaben Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN)

# Teilprojekt 9 Planung und Durchführung der wissenschaftlichen Feldanwendung



GEFÖRDERT VOM

Autor und Projektwissenschaftler: Frank Seitz, Anastasia Wanner

Laufzeit des Vorhabens: 01.5.2010 - 31.04.2013, kostenneutral verlängert bis 31.10.2013



IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH Technologiepark - UmweltPark Wieblinger Weg 21 69123 Heidelberg

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03X0097F gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei dem Autor.

# INHALTSVERZEICHNIS

| I. Kurze   | Darstellung zu   | . 1 |
|------------|--|-----|
| 1 Aufgat   | benstellung  | . 1 |
| 2 Voraus   | ssetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde              | . 2 |
| 3 Stand    | der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn                       | . 5 |
| 4 Zusam    | nmenarbeit mit anderen Stellen                                       | . 6 |
| II. Eingel | hende Darstellung  | . 7 |
| 1 des er   | zielten Ergebnisses  | . 7 |
| 2 des vo   | oraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des        |     |
| Ergebnis   | sses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans,                | 11  |
| 3 des wä   | ährend der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen      |     |
| Fortschr   | itts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen,               | 11  |
| 4 der erf  | folgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6 | 12  |
| III. Erfc  | blgskontrollbericht  | 13  |
| IV. Kur    | zfassung – Berichtsblatt   | 14  |

# I. Kurze Darstellung zu

# 1 Aufgabenstellung

Der Schwerpunkt des Forschungsvorhabens NAPASAN ist die Entwicklung neuer Nanotechnologien für den Umweltschutz, speziell die Boden- und Grundwassersanierung und deren Nachweis in Pilotanwendungen. Neben einer ökonomischen Herstellung geeigneter Partikel ist deren Verhalten im Wasser als Trägermedium und im Boden-Wasser-Schadstoff-System als Sanierungsziel detailliert zu untersuchen. Im Rahmen von umwelttoxikologischen Untersuchungen sollen auch die Auswirkungen der dabei verwendeten Nanopartikel auf die Umwelt untersucht werden. Messtechniken zum quantitativen Nachweis der Partikel im Boden sind zu entwickeln und bestehende Messgeräte für den Einsatz der neuen Techniken zu modifizieren.

IBL ist maßgeblich am Arbeitspaket 5 "Planung und Durchführung wissenschaftlich begleitete Feldanwendung" beteiligt.

Der Übertragung ins Feld müssen großskalige, zweiund dreidimensionale Infiltrationsexperimente zur Ermittlung der optimalen Injektionsbedingungen unter Berücksichtigung der Standortgegebenheiten vorausgehen, welche dann in einer Pilotanwendung im Feld getestet werden. Als Standort kämen hierzu verschiedene CKW-Schadensfälle in Betracht, für die eine Sanierung notwendig ist.

Die Ausbreitung von Nano-Partikeln bei Feldanwendungen wird lediglich auf Grund von Sekundärparametern (z.B. pH-Änderung, el. Leitfähigkeit, …) abgeschätzt werden. Diese Parameter beschreiben jedoch nicht notwendigerweise die Reichweite des (retardierten) Eisens, sondern eher die Reichweite der nicht retardierten Begleitstoffe (z.B. Tenside).

Die Nachfrage von Seiten der Sanierungspflichtigen ist derzeit sehr hoch, da es keine vergleichbaren Methoden für die In-Situ-Sanierung CKW-verunreinigter Grundwasserleiter gibt. Alternative Sanierungsverfahren (z.B. In-situ chemische Oxidation (ISCO)) konnten sich wegen spezifischer Probleme bei der Anwendung nicht etablieren, so dass hier eine erhebliche Lücke besteht, die mit der Anwendung von Nano-Partikeln geschlossen werden könnte.

Im Vorfeld des Feldversuchs ist ein intensiver Austausch zwischen den planenden Forschungspartnern und dem den Feldversuch ausführenden Unternehmen sowie dem Sanierungspflichtigen erforderlich.

Diese systematische Begleitung von wissenschaftlichen Feldanwendungen im Feld ist zur mittelfristigen erfolgreichen Markteinführung der neuen Technologie unerlässlich, da nur so der Übergang von neuen Technologien vom Labor (Technikumsmaßstab) ins Feld möglich ist. Dabei muss zum einen das Know-How von der Wissenschaft in die Praxis (KMU) übergehen und zum anderen bei Behörden und Pflichtigen Vertrauen in die Technik geschaffen werden. Dies kann nur in dieser Form erfolgreich sein, indem in Feldprojekten Erfahrungen gesammelt werden, die von den beteiligten KMU für spätere Sanierungen genutzt werden können. Auf diese Weise müssen die experimentellen Untersuchungen, die Erkenntnisse aus den numerischen Modellrechnungen und den Feldanwendungen

potentiellen Anwendern zugänglich gemacht werden. Dabei müssen einerseits die technischwissenschaftlichen Grundlagen, andererseits jedoch auch konkrete Bemessungsrichtlinien und Designbeispiele (Best-Practice aus Feldversuchen) weitergegeben werden.

## 2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Trinkwasser stellt das wichtigste Nahrungsmittel für uns Menschen dar. Die wichtigste Trinkwasserressource in Deutschland ist Grundwasser, das zu 65% den Trinkwasserbedarf deckt. Aus diesem Grund ist diese Ressource zwingend auch für nachfolgende Generationen zu schützen, bzw. zu sanieren. In der Bundesrepublik stellen die derzeit erfassten 170.000 bzw. die mehr als 200.000 geschätzten Altlastenverdachtsflächen (mit einem geschätzten Sanierungsaufwand in dreistelliger Milliardenhöhe) ein erhebliches Gefährdungspotenzial für das Grundwasser dar (LABO - ALA 2006). Im Jahr 2004 sind bundesweit lediglich 13.600 Fälle als saniert gemeldet und bei weiteren 6.000 ist eine Sanierung im Gange.

Die weite Verbreitung und die langjährig gehandhabten Mengen erklären, weshalb Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) einzeln oder als Mischkontamination nach Anzahl der Fälle und Ausmaß an Gefährdung für die Umwelt die wichtigste Gruppe von Kontaminanten sind. Selbst bei negativer Gefährdungsabschätzung und nachfolgendem Katasterausschluss verbleibt also eine große Anzahl von CKW-Schadensfällen, deren Bearbeitung auch in Zukunft entweder hohe Kosten für die öffentliche Hand nach sich ziehen wird oder Betriebsergebnisse belastet. Grundwasserschäden mit CKW machen nach einzelnen Länder-Erhebungen zwischen 65 und 75 % der laufenden Sanierungen aus. Sie verursachen dabei die höchsten spezifischen Kosten und den höchsten absoluten Sanierungsaufwand, weil CKW durch ihr dichtebedingtes Absinken im Grundwasserleiter nur mit größerem Aufwand auffindbare und erreichbare residuale Sättigungszonen und Phasenkörper ausbilden, die schnell große Wasservolumina kontaminieren und für lange Zeiträume Schadstoffe nachliefern. Zudem verlaufen natürliche Schadstoffabbauprozesse bei CKW deutlich langsamer als z.B. bei den BTEXAromaten.

Zusammen mit der relativ hohen Mobilität der CKW führt dies zur Ausbildung von Fahnenlängen im km-Maßstab. Diese Eigenschaften zeigen sich deutlich an den sehr langen Laufzeiten (> 10 Jahren) von pump & treat Maßnahmen als etablierter jedoch häufig uneffektiver Methode zur Quellensanierung und Abstromsicherung, mit der Sanierungszielwerte oft nicht erreicht werden können. Für die öffentliche Hand oder den Sanierungspflichtigen entstehen dabei laufende Kosten für unkalkulierbare Zeiträume. Ein Flächenverkauf und eine Flächennachnutzung durch Investoren sind behindert.

Die Anwendung von granuliertem elementarem Eisen in grundwasserdurchströmten, reaktiven Wänden hat das Potenzial zur passiven Behandlung von CKW-Fahnen gezeigt. Nachdem diese Fahnen jedoch aus CKW-Quellen gespeist werden, deren Lebensdauer hunderte von Jahre betragen kann, ist auch ein neuer Blick auf die effizientere Behandlung dieser CKW-Quellen erforderlich, die aus residualen, sorbierten und/oder in freier Phase vorkommenden Schadstoffanteilen bestehen.

Seit Ende der 90er Jahre wird in den USA der Ansatz verfolgt, das metallische Eisen direkt

#### Abschlussbericht: NAPASAN Teilprojekt 6

zum Schadstoff zu bringen, um so aufwändige, bautechnische Maßnahmen zu vermeiden. Dazu werden synthetisierte Fe0-Nanopartikel in Form von wässrigen Suspensionen eingebracht. Diese haben stark reduzierende Eigenschaften und zeigen auf Grund ihrer sehr großen spezifischen Oberfläche eine sehr schnelle Reaktion mit den Schadstoffen. Die Geschwindigkeit des CKW-Abbaus lässt sich durch Zugabe katalytisch aktiver Metalle zusätzlich beschleunigen. Zusätzlicher Bedarf an innovativen, reduktiven Verfahren zur in situ Quellensanierung wurde auch von der chromverarbeitenden Industrie für Chromat-Belastungen formuliert, für die sich Nanopartikel ebenfalls einsetzen lassen.

Wegen ihrer geringen Größe können sie in permanente oder temporäre Brunnen als Suspension injiziert werden und es wird erwartet, dass sie sich im Porenhohlraum bewegen. Die bisher publizierten Feldanwendungen beschränkten sich jedoch auf sehr kleinräumige Anwendungen (wenige Meter) bei gleichzeitig sehr hoher stöchiometrischer Überdosierung der Nanopartikel und lassen oft eine transparente wissenschaftliche Beweisführung vermissen. Gleichwohl besitzt die entstehende Technologie ein erhebliches Potenzial, wenn es gelingt, Nanopartikel gezielt herzustellen und derart zu konditionieren, dass sie mehrere Meter im Untergrund transportiert werden und so Schadensherde in situ in überschaubaren Zeiträumen sanieren können. Kostengünstige Bohrverfahren können dazu angepasst werden. Angesichts der räumlichen Dimensionen von Schadensquellen steht der letztgültige Nachweis der Praxistauglichkeit und der Wirtschaftlichkeit jedoch derzeit noch aus. Es fehlt ebenfalls eine ausreichende Bewertung der Wechselwirkungen zwischen mikrobieller und abiotischer Dechlorierung sowie möglicher ökotoxikologischer Effekte der Nanopartikel.

Die erfolgreiche Entwicklung von Nanopartikeln und einer geeigneten Anwendungstechnik zur in situ Sanierung der Quellbereiche von CKW-Grundwasserschäden würde eine erheblich zielgerichtetere und schnellere Sanierung von Altstandorten ermöglichen. Die Sanierungsdauer und der Sanierungserfolg würden so kalkulierbar, was zu einer Entlastung von öffentlichen Kassen und privaten Eigentümern führen würde.

# 3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung und Durchführung der Untersuchungen gliederten sich entsprechend des Projektantrages in die unten genannten Arbeitspakete.

IBL ist im Arbeitspaket AP5 verantwortlich für die Planung und die technische Lösung zum Nachweis der Reinigungsleistung der Nanopartikelsuspension auf der Basis der in den vorangegangenen Arbeitspakete AP1 – AP4 gewonnen Erkenntnisse. Durch die Injektion der Nanopartikelsuspension in einem Injektionsbrunnen und einem nachfolgenden Monitoring an einem Feldstandort soll deren Anwendung in der Praxis getestet werden.

Innerhalb des AP5 besteht die Abgrenzung zum Projektpartner Fugro darin, dass Fugro in erster Linie die Erkundung des Standorts mittels direct-push-Verfahren und dem Einbau der Messtechnik durchführt. Die separate Injektion von Nanopartikeln über einzelne direct-push-Injektionstellen soll ebenfalls von Fugro realisiert werden. IBL erkundet den Standort mit besonderem Augenmerk für die Anwendung der anschließenden Infiltration. Im Gegensatz zur Zugabe über direct-push-Injektionsstellen führt IBL die Applikation über einen Infiltrationsbrunnen durch, über den größere Mengen der aktiven Nanopartikel-Suspension zugeführt werden sollen. Die anschließende Überwachung der Reaktion der Nanopartikel im Untergrund wird von IBL realisiert.

Zunächst ist eine spezifische Standorterkundung erforderlich, in welcher die Rahmenbedingungen für die wissenschaftliche Feldanwendung bestimmt werden. Hierzu werden sowohl von Fugro wie auch von IBL spezifische Untersuchungen durchgeführt, die zunächst geplant und zeitlich koordiniert durchgeführt werden. In dieser Phase wird von Fugro in Abstimmung mit VEGAS und hermess die Messtechnik vor Ort installiert. Ein Konzept für die Durchführung des Demonstrationsversuchs wird gemeinsam mit Fugro und VEGAS erarbeitet. Außerdem werden die erforderlichen behördlichen Genehmigungen für das Wasserrecht, das Verkehrsrecht, u.a. von IBL eingeholt.

Zum 20.02.2012 wurde der Arbeitsplan von IBL geändert, da wie bei der Besprechung am 09.02.2012 erkannt, da eine konventionelle Infiltration der Nano-Partikel in einen Infiltrationsbrunnen nicht möglich ist. Der Arbeitsplan des IBL-Antrags wurde modifiziert und ist entsprechend mit den Änderungen unten aufgeführt:

## Standorterkundung

Entnahme von Grundwasserproben mittels geeigneter Probenahmesysteme zur Analyse von Schadstoffgehalten und Grundwasserchemismus an den vorhandenen Grundwassermessstellen des Testfelds. Durchführung der Probenahme für Vorversuch durch CAU. IBL ist für die Probenahme beim Feldversuch zuständig. Die Probenahme erfolgt erst nach Erstellung der Messspulen und einer Stabilisierungsphase. Bestenfalls erfolgt die Null-Probenahme 1d vor Injektion.

- Konzepterstellung f
  ür die Injektion der Nanopartikel-Suspension in die Injektionsstellen. Planung des Versuchsfeldes wird an die Ergebnisse des Vorversuchs angepasst. Spezifische Diskussion mit Projektbeteiligten und Dokumentation in einem Kurzergebnisbericht.
- Wasserrechtliche Anzeige bei Stadt Braunschweig. Inhalt: Beschreibung des Versuchs, eingesetztes Volumen, Inhaltsstoffe Fe & Zuschlagsstoffe (Guar-Gum, Glykol, Zumischungen zu Nano-Eisen-Partikel u.a.), Bewertung des Gefährdungspotenzials, Abstimmung mit Anwohnern, Information der Kommune und der zuständigen Umweltämter über wissenschaftlichen Demonstrationsversuch.

# Erstellung Infrastruktur

- Aufbau eines einfachen Containers über den Messspulenansatzpunkten. Blechcontainer zur Sicherung der Baustelle bzw. der Messtechnik.
- Bereitstellung von Versorgungsleitungen (Entsorgungsleitungen nicht erforderlich) und Lieferung von Betriebsmitteln.

# Entwicklung einer Injektionstechnik

- Auswahl und Dimensionierung einer geeigneten Injektionstechnik für die Nanopartikel-Suspension (scale-up aus Laborversuchen der AP2 und AP3).
- Erforderliche Geräte: Dispergiergerät, Mischbehälter für Nanopartikel, Mischbehälter für Guar-Gum, Pumpe zum Transport der fertigen Lösung in Vorlagebehälter von Fugro.

Dispergiergerät & Mischbehälter für Nanopartikel Mess- und Steuerregeltechnik ggf. in Schaltschrank.

- Projektierung der Anlagenkomponenten, Armaturen und der Mess- und Regeltechnik.
- Technische Detailplanung der Injektionstechnik.
- Testlauf für die Injektion auf der Basis der Vorgaben der vorausgegangene Laborversuche (Druck, zeitliche Abfolge der Injektion, u.a.).

## Durchführung des wissenschaftlichen Demonstrationsversuchs

- Koordination des Demonstrationsversuchs mit allen Forschungspartnern bzw. verantwortlichen Behörden- und Kommunenvertretern.
- Gestellung, An- / Abtransport, Auf- / Abbau und Betrieb einer Injektionsanlage.
- Herstellen der gebrauchsfertigen Injektionslösung (Injektion wird von Fugro realisiert).
- Erfassung der Messdaten und Entnahme von Grundwasserproben mit Analyse.

## Monitoring

- Entwickeln des Monitoring-Plans in Abstimmung mit Projektgruppe, Entnahme von Grundwasserproben und Analyse.
- Abstimmung der Ergebnisse hinsichtlich weiterer Überwachungsmaßnahmen bzw.- parameter in Projektgruppe.

## Abschlussbericht

- Zusammenfassung der Ergebnisse des wissenschaftlichen Demonstrationsversuchs und gemeinschaftliche Diskussion der Ergebnisse.
- Entwicklung einer Empfehlung für die Handhabung und die Injektion der Nanopartikelsuspension.

# 4 Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn

In Labor- sowie Felduntersuchungen wurde gezeigt, dass nullwertiges Eisen CKW-Fahnen effektiv reduziert und somit sanieren kann. Diese Technologie findet vor allem in so genannten Reaktionswänden oder "Permeable Reactive Barriers" (PRB) Anwendung, zu deren Installation quer zur Strömungsrichtung einer Schadstofffahne z.B. Gräben ausgehoben und diese mit Eisenspänen gefüllt werden. Die Fahne wir hierbei "eingefangen" und in der Wand abgereinigt. Während diese Systeme kaum Betriebskosten aufweisen, sind sie relativ teuer in der Installation und sind vor allem auch nur zur Sanierung der Schadstofffahne (und nicht der Schadstoffquelle) ein-setzbar.

Die Injektion nanoskaliger Eisenpartikel hätte gegenüber "konventionellen" PRB den Vorteil, dass kaum Baumaßnahmen erforderlich, die Zugänglichkeit verbessert und gleichzeitig die Investitionskosten drastisch verringert wären. Eine Nano-Eisen-Suspension kann auch zur Quellensanierung direkt in den Schadstoffherd injiziert werden und die Reaktion würde auf Grund der hohen spezifischen Oberfläche des Nano-Eisens wesentlich schneller ablaufen. Dadurch wäre das Verfahren zukünftig nicht mehr auf den Fahnenabbau reduziert.

In Vorversuchen bei VEGAS und anderen Forschungseinrichtungen zeigte sich jedoch, dass auch die Nano-Eisen-Technologie verschiedene Herausforderungen an Forscher und Anwender stellt:

- Die Kolloide haben, z. B. auf Grund von Konglomeratbildung, teilweise eine sehr eingeschränkte Mobilität, was die Reichweite einer Injektion und somit die Effizienz der Technologie vermindern kann. Für Feldanwendungen müssen Nanopartikel durch Oberflächenmodifikation in entsprechenden Suspensionen stabilisiert werden, damit sie im Untergrund die entsprechende Mobilität aufweisen und nicht zu größeren Clustern agglomerieren [Phenrat et al., 2007].
- Die Lebensdauer und dadurch die Wirkung der Kolloide sind begrenzt (Wochen oder Monate).
- Auf Grund der geringen Eisen-Konzentration in der Suspension hebt sich die Erhöhung des Gesamteisengehalts im Boden nur sehr gering vom vorhandenen geogenen Eisen ab. Das heißt, mit herkömmlichen Methoden ist die Ausbreitung des Nano-Eisens nur schwer nachweisbar. Es besteht also die Notwendigkeit an messtechnischen Verfahren mit denen sowohl die Schadstoffquelle beobachtet als auch die Ausbreitung der Nanopartikel während der Injektion und das Vorhandensein der reaktiven Partikel im Verlauf der Zeit verfolgt werden kann.

Ein weiteres Problem bei dieser Technologie ist der Umstand, dass Laborergebnisse nur in bestimmtem Umfang direkt auf eine Feldanwendung übertragbar sind (Upskalingproblematik). Somit müssen für die Nanopartikel spezielle Transferfaktoren (Kopplung von Transport und Reaktion) ermittelt und für die Bemessung einer Sanierung in einem numerischen Modell bereitgestellt werden.

Phenrat, T., N. Saleh, K. Sirk, R.D. Tilton and G.V. Lowry (2007): Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions, Environ. Sci. Technol. Vol. 41, 284-290].

# 5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Umsetzung der o.g. Maßnahmen im Rahmen des Teilprojekts fand in Abstimmung mit den Verbundpartnern und der Sanierungspflichtigen statt.

Es erfolgte ein reger Wissenstransfer mit dem Parallelprojekt Fe-NANOSIT (Federführung UFZ). Im Rahmen regelmäßig stattfindender Treffen wurden Ergebnisse und Versuchsaufbauten diskutiert.

Darüber hinaus werden die wissenschaftlichen Ergebnisse der Projekte der BMBF-Fördermaßnahmen *NanoNature* und *NanoCare* als erweiterte Basis dieses Informationsangebots aufbereitet.

Zudem wird Literatur zu Human- und Umwelttoxikologie von Nanomaterialien auch anderer wissenschaftlicher Gruppen zur Erweiterung der Wissensplattform aufbereitet.

# II. Eingehende Darstellung

## 1 des erzielten Ergebnisses

Auf der Basis der Vorerkundungen von Fugro wurde ein Grobkonzept für die Platzierung der Injektionsstellen und der Monitoring-Brunnen als Diskussionsgrundlage entwickelt. Es wurde in der Zeit vom 16.4.-18.4.2012 ein Injektionsvorversuch durchgeführt, an dem IBL teilnahm und aufgrund dessen Ergebnisse erste Planungsleistungen zur Durchführung des Demonstrationsversuchs (inklusive Entwicklung des Monitoring-Plans in Abstimmung mit Projektgruppe) ausgeführt wurden.

Die Wasserrechtliche Anzeige bei der Stadt Braunschweig mit Beschreibung des Versuchs, Inhaltsstoffe Fe & Zuschlagsstoffe eingesetztes Volumen. (Guar-Gum. Glvkol. Zumischungen zu Nano-Eisen-Partikel u.a.), Bewertung des Gefährdungspotenzials wurde durch die IBL erstellt. Es fanden Abstimmungstermine mit Anwohnern, Information der Kommune und der zuständigen Umweltämter über den wissenschaftlichen Demonstrationsversuch statt.

Aufgrund der Ergebnisse aus den Teilprojekten und dem durchgeführten Vorversuch wurde die Mischtechnik im Detail geplant und als mobile Anlage in der betriebseigenen Werkstatt zu Testzwecken vorinstalliert. Diese bestand aus zwei unabhängigen Anlagen zur Beschleunigung des Injektionsvorganges mit folgenden Hauptkomponenten:

- 2x 1.000 L Edelstahltank
- 2x YTRON Dispergierer 7,5 kW mit FU / o.FU
- 1x YTRON Pulverdispergierer
- 2x Exzenterschneckenpumpe WANGEN mit FU
- 2x Verteilerkasten 2x16A, 2x 230V
- 2x Wasserzähler QN 2,5 mit GK-Kupplung
- 10x 1" PVC-Gewebeschlauch mit GK-Kupplung
- 2x 50 L Gasflaschen ARGON 4.6
- 2x Unterwassermotorpumpe SP5

Das Verfahrensschema ist in nachfolgender Abbildung 1 dargestellt.



### Abbildung 1: Fließbild Anlagentechnik Feldanwendung

Während des Demonstrationsversuchs vom 06.08.2012 – 17.08.2012 auf dem Parkplatz der "Breite Straße 16" in Braunschweig übernahm IBL die Baustelleneinrichtung mit Stromversorgung, Sanitäreinrichtungen und die Baustellensicherung, den An- und Abtransport sowie den Auf- und Abbau der Mischtechnik während des Feldversuchs. Nachfolgende Abbildungen 2-5 stellen die Komponenten und den Versuch vor Ort dar.



Abbildung 2: Aufbau Anlagentechnik



Abbildung 3: Einmischen Fe-Nanopartikel



Abbildung 4: IBC-Container Guar-Gam-Gebrauchslösung



Abbildung 5: Mischtechnik

In Abbildung 6 ist schematisch der Ablauf dargestellt.



## Abbildung 6: Schematische Darstellung des Demonstrationsversuchs

Die Nano-Fe(0)-Suspension (Stammlösung) besteht aus Nanopartikel (ca. 30%) und Ethylenglycol. Die Gebrauchslösung besteht aus GuarGum und Wasser. Die Konzentration

der Nanopartikel an der Gebrauchslösung betrug 3-5 g/Liter. Täglich wurden 2m<sup>3</sup> Gebrauchslösung injiziert. Die Reifezeit der GuarGum-Lösung lag bei ca. 6 h und wurde täglich neu angemischt. Der Volumenstrom für die Injektion betrug 12 Liter/min je Injektionseinheit, es wurden 2 Injektionseinheiten eingesetzt.

Aus den Erfahrungen der Vorversuche konnte ein zunehmendes Verklumpen des Guar-Gums bei Einmischen in Wasser beobachtet werden. Über die verbesserte Löslichkeit musste warmes Wasser hinzugegeben und eine gewisse Reifezeit eingehalten werden. In der Feldanwendung konnte hier ein Pulverdispergierer deutlich Abhilfe schaffen und es konnte ein Einmischung in kaltem Wasser erfolgen.

Vor Ort in Braunschweig wurde die Anlagentechnik und die Mischung der bereitgestellten Eisenlösung und Guar-Gum-Lösung überwacht und durchgeführt. Im Zuge dessen wurde am 06.08.2012 und 07.08.2012 eine erste Untersuchung der Grundwassermessstellen durchgeführt. Zu den genommen Proben wurden ebenfalls Vor-Ort-Parameter aufgenommen.

Am 13.08.2012 wurden zusätzlich noch im Injektionsfeld Proben genommen und auf LHKW/BTEX und Ethen untersucht. Darauffolgend wurden im Abstand von 1-2 Wochen ebenfalls Proben im Injektionsfeld gezogen und zusätzlich weitere Proben im Zu- und Abfluss des Feldes.

Am 03.12.2012 - 04.12.2012 erfolge eine Komplettbeprobung des Standortes hinsichtlich der Schadstoffparameter LHKW, BTEX, Ethen, Fe ges., Fe gel., Na, K, Mg, DOC, DIC, Anionen und Vor-Ort-Parameter. Alle Analysen wurden an die Projektpartner übermittelt.

Die Injektion mit Fe-Partikel-Wassergemisch und Fe-Partikel-Wasser-Guar-Gum-Gemisch in das Schadstofffeld wurde erfolgreich abgeschlossen. Auf die Zusammenfassung und Wertung der Analyseergebnisse wird auf den Abschlussbericht der Firma Fugro Consult und die Universität Stuttgart verwiesen.

Insgesamt wurde ein prinzipielles Anlagenkonzept entwickelt werden.

# 2 des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans,

Auf Basis des durchgeführten Demonstrationsversuchs kann festgehalten werden, dass die Injektion erfolgreich durchgeführt und ein prinzipielles Anlagenkonzept entwickelt wurde.

Entsprechend der geschätzten Altlastenverdachtsfällen (s. Kap. I.2) stellt dieses Konzept in Kombination mit den entwickelten Nanopartikeln eine ökonomisch und ökologisch wertvolle Anwendung dar.

# 3 des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen,

Während der Laufzeit des Projekts wurden keine Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens durch andere Stellen erzielt bzw. sind keine bekannt.

4 der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6 Keine.

# III. Erfolgskontrollbericht

Siehe Anlage.

# IV. Kurzfassung – Berichtsblatt

| 1. ISBN oder ISSN   | SBN oder ISSN 2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) |                                       |  |  |  |
|---|---|---------------------------------------|--|--|--|
| ohne  | Schlussbericht  |                                       |  |  |  |
| 3. Titel<br>Einsatz von Nano-Partikeln zur Sa<br>(NAPASAN)                    | nierung von Grundwasserschadens                                     | sfällen                               |  |  |  |
| 4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  |   | 5. Abschlussdatum des Vorhabens       |  |  |  |
| Seitz, Frank  |   | 31.10.2013                            |  |  |  |
| Wanner, Anastasia   |   | 6. Veröffentlichungsdatum             |  |  |  |
|   |   | -                                     |  |  |  |
|   |   | 7. Form der Publikation<br>-          |  |  |  |
| 8. Durchführende Institution(en) (Name, Ad<br>IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH | resse)  | 9. Ber. Nr. Durchführende Institution |  |  |  |
| Wieblinger Weg 21   |   | 10. Förderkennzeichen                 |  |  |  |
| 69123 Heidelberg  |   | 03X0097F                              |  |  |  |
|   |   | 11. Seitenzahl<br>15                  |  |  |  |
| 12. Fördernde Institution (Name, Adresse)                                     |   | 13. Literaturangaben<br>1             |  |  |  |
| Bundesministerium für Bildung und   | d Forschung (BMBF)  | 14. Tabellen                          |  |  |  |
| Heinemannstraise 2  |   | 0                                     |  |  |  |
|   |   | 15. Abbildungen                       |  |  |  |
|   |   | 6                                     |  |  |  |
| 16. Zusätzliche Angaben<br>-  |   |                                       |  |  |  |
| 17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)<br>-                                    |   |                                       |  |  |  |

#### 18. Kurzfassung

Der Schwerpunkt des Forschungsvorhabens NAPASAN ist die Entwicklung neuer Nanotechnologien auf Eisenbasis für die Sanierung CKW-belasteter Grundwässer und deren Nachweis in Pilotanwendungen. Neben einer ökonomischen Herstellung geeigneter Partikel ist deren Verhalten im Wasser als Trägermedium und im Boden-Wasser-Schadstoff-System als Sanierungsziel detailliert zu untersuchen. Die Partikel müssen so modifiziert werden, dass ein Transport in der Bodenzone ermöglicht und ein Kontakt mit den Schadstoffen und damit deren Abbau gewährleistet wird. Parallel hierzu soll eine Gefahrenabschätzung der Anwendung dieser Nanopartikel vorgenommen, sowie der Nachweis ihrer sicheren Anwendung für den Sanierungserfolg erbracht werden.

In Labor- sowie Felduntersuchungen wurde gezeigt, dass nullwertiges Eisen CKW-Fahnen effektiv reduziert und somit sanieren kann. Diese Technologie findet vor allem in so genannten Reaktionswänden oder "Permeable Reactive Barriers" (PRB) Anwendung, zu deren Installation quer zur Strömungsrichtung einer Schadstofffahne z.B. Gräben ausgehoben und diese mit Eisenspänen gefüllt werden. Die Fahne wir hierbei "eingefangen" und in der Wand abgereinigt. Während diese Systeme kaum Betriebskosten aufweisen, sind sie relativ teuer in der Installation und sind vor allem auch nur zur Sanierung der Schadstofffahne (und nicht der Schadstoffquelle) einsetzbar.

Die Injektion nanoskaliger Eisenpartikel hat gegenüber "konventionellen" PRB den Vorteil, dass kaum Baumaßnahmen erforderlich, die Zugänglichkeit verbessert und gleichzeitig die Investitionskosten drastisch verringert sind. Eine Nano-Eisen-Suspension kann auch zur Quellensanierung direkt in den Schadstoffherd injiziert werden und die Reaktion läuft auf Grund der hohen spezifischen Oberfläche des Nano-Eisens wesentlich schneller ab. Dadurch ist das Verfahren zukünftig nicht mehr auf den Fahnenabbau reduziert.

Die Nachfrage von Seiten der Sanierungspflichtigen ist derzeit sehr hoch, da es keine vergleichbaren Methoden für die In-Situ-Sanierung CKW-verunreinigter Grundwasserleiter gibt. Alternative Sanierungsverfahren (z.B. In-situ chemische Oxidation (ISCO)) konnten sich wegen spezifischer Probleme bei der Anwendung nicht etablieren, so dass hier eine erhebliche Lücke besteht, die mit der Anwendung von Nano-Partikeln geschlossen werden könnte.

| 19. 5 | chlagwörter |
|-------|-------------|
|-------|-------------|

20. Verlag

| 21 | • | Pr | е | is |
|----|---|----|---|----|
|    |   |    |   |    |





Volkmaroder Straße 8c 38104 Braunschweig Telefon: 0531 / 213609-0 Telefax: 0531 / 213609-29 E-Mail: e.martac@fugro.de Internet: www.fugro.de

GEFÖRDERT VOM

# Bundesministerium für Bildung und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Author

# Forschungsvorhaben: Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen (NAPASAN)

Teilprojekt 03X0097C

# Ausführende Stelle: Fugro Consult GmbH

Volkmaroderstrasse 8c 38104 Braunschweig

Bearbeiter: Dr. Eugeniu Martac

Projektleiter: Dr. Jürgen Braun

Auftraggeber: Bundesministerium für Bildung und Forschung

Rahmenprogramm Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft (WING) **Projektträger:** Projektträger Jülich (PtJ) Geschäftsbereich Neue Materialien und Chemie (NMT) **Förderkennzeichen: 03X0097C** 

Berichtsstand: Schlussbericht



# Inhaltsverzeichnis

| 1. Kurz  | ze Darstellung   | . 3 |
|----------|--|-----|
| 1.1      | Aufgabenstellung   | . 3 |
| 1.2      | Voraussetzungen, unter denen der F&E-Auftrag durchgeführt wurde                  | . 3 |
| 1.3      | Planung und Ablauf des Auftrags  | . 6 |
| 1.4      | Wissenschaftlich-technischer Stand Anfang des Projektes                          | . 8 |
| 1.5      | Zusammenarbeit mit anderen Stellen   | . 9 |
| 2. Eing  | gehende Darstellung  | . 9 |
| 2.1      | Durchgeführte Arbeiten   | . 9 |
| 2.1.     | 1 Adaptierung der neuentwickelten NP-Messtechnik an die DP-Technologie und       |     |
| Entv     | wicklung einer Kombisonde zur gleichzeitigen Erfassung der Lithologie, Hydraulik |     |
| und      | Kontamination  | . 9 |
| 2.1.2    | 2 Detailuntersuchungen am Standort Breite Straße in Braunschweig                 | 12  |
| 2.2      | Erzielte Ergebnisse  | 21  |
| 2.2.     | 1 Adaptierung der neuentwickelten NP-Messtechnik an die DP-Technologie und       |     |
| Entv     | wicklung einer Kombisonde zur gleichzeitigen Erfassung der Lithologie, Hydraulik |     |
| und      | Kontamination  | 21  |
| 2.2.2    | 2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Standortcharakterisierung als Basis für di  | e   |
| zielę    | gerichtete Entwicklung der Modellvorstellungen zur Lithologie, Hydraulik und     |     |
| Kon      | tamination   | 23  |
| 2.3      | Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses                         | 38  |
| 2.4      | Fortschritt auf dem Gebiet des Auftrags bei anderen Stellen                      | 38  |
| 2.5      | Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des FE-Ergebnisses                      | 38  |
| Acknowle | edgements  | 39  |

# 1. Kurze Darstellung

## 1.1 Aufgabenstellung

Die Forschungsarbeiten der Fugro Consult GmbH im Forschungsvorhaben NAPASAN wurden in den Arbeitspaketen AP3 (Entwicklung und Bereitstellung von In-Situ-Messtechnik zum Nachweis von Schadstoffen und Nano-Partikeln im Aquifer), AP4 (Modellerstellung und modellgestützte Konzipierung der Standorterkundung, der Partikelinjektion und des Monitoring-Systems) und AP5 (Planung und Durchführung wissenschaftlich begleiteter Feldanwendung) geführt.

Das Ziel des AP3 für die Fugro ist, eine in-situ Messtechnik zu entwickeln, die einerseits für einen erfolgreichen Einsatz der Sanierungstechnologie NAPASAN eine detaillierte Kenntnis der Schadstoffverteilung in der Quelle ermöglicht und anderseits während und nach Injektion der Nano-Suspension ein gezieltes Monitoring zur Klärung der Frage nach der aktiven Lebensdauer der Partikel im Aquifer erlaubt. Die neuentwickelte NP-Messtechnik (VEGAS) sollte an die DP-Technologie adaptiert werden.

Der Fokus der Fugro-Aktivitäten im AP4 wurde darauf ausgerichtet, eine Messmethodik zur Standorterkundung zu verfeinern, um eine zielgerichtete Modellentwicklung (CAU) zu ermöglichen.

Das Fugro-Ziel des AP5 war, eine Überprüfung der neu gewonnenen Informationen durch Feldeinsätze zu gewährleisten. Großskalige dreidimensionale Infiltrationsexperimente sollten zur Ermittlung der optimalen Injektionsbedingungen unter Berücksichtigung der Standortgegebenheiten dienen, welche dann in einer Pilotanwendung im Feld getestet werden sollten.

## 1.2 Voraussetzungen, unter denen der F&E-Auftrag durchgeführt wurde

Während des ersten Projekttreffens in Stuttgart (Juni 2010) wurden erste Kriterien auf einer Art "Wunschliste" für einen Feldstandort definiert. Auf Grund dieser Wunschliste wurden mehrere mögliche Standorte herausgearbeitet. Am 15.11.2010 fand in Braunschweig ein weiteres Treffen zum AP5 statt. Gegenstand der Besprechung war die weitere Abstimmung zur Festlegung eines Modellstandortes für die Forschungsaktivitäten im Forschungsvorhaben NAPASAN. Zunächst wurden drei potenzielle Modellstandorte durch die Teilnehmer vorgestellt. Anschließend erfolgten eine Ortsbegehung des Standortes in Braunschweig und eine abschließende Diskussion.

Folgende Standorte wurden vorgestellt:



GEFÖRDERT VOM

- Altlaststandort in Neumünster (Schleswig-Holstein)

- Altlastschaden in Hirschberg an der Bergstraße (Baden-Württemberg)
- Altlaststandort in Braunschweig (Niedersachsen).

## Standort Breite Straße 16, Braunschweig

Der Standort Braunschweig - Breite Straße 16 befindet sich in der Innenstadt von Braunschweig. Von ca. 1899 bis mindestens 1967 wurde am Standort eine Chemische Reinigung mit angeschlossener Färberei durch die Fa. Ebeling betrieben. Bis 1931 wurde für den Reinigungsbetrieb Benzin verwendet, anschließend erfolgte eine Umstellung auf "nicht feuergefährliche Reinigungsmittel". Auf dem benachbarten Grundstück Gördelinger Straße 18/19 wurde zudem eine Tankstelle betrieben, an der es 1964 zu einem Überlaufschaden gekommen ist. Im Zuge der Kriegseinwirkungen kam es zu weitreichenden Zerstörungen auf dem ehemaligen Betriebsgelände der Fa. Ebeling. Nach 1967 wurden die Geschäftsgebäude der Chemischen Reinigung abgerissen und es erfolgte der Neubau von Wohn- und Geschäftshäusern. Im Rahmen von Pflasterarbeiten wurden 1998 im Hofbereich des Grundstückes Gördelinger Straße 18/19 zwei Erdtanks angetroffen, nach deren Ausbau eine Belastung des Bodens durch Kohlenwasserstoffe festgestellt wurde. Im Zuge einer Sanierungsuntersuchung wurde die Bodenverunreinigung nach Süden und Osten abgegrenzt. Die weitere Ausdehnung nach Norden und Westen konnte hierbei bisher nicht erfasst werden. Die untersuchten Bodenproben zeigten im Bereich der Grundwasserwechselzone maximale KW-Konzentrationen von 9.000 mg/kg. Im Rahmen eines geplanten Pumpversuches wurden auf dem Grundstück Gördelinger Straße 18/19 Grundwasserproben untersucht. Hierbei wurde eine massive Belastung des Grundwassers durch LHKW festgestellt. Von 1998 bis 2005 wurden mehrere Untersuchungen durchgeführt. Die hydraulischen Rahmenbedingungen (Flurabstand ca. 5 m, K =  $10^{-5}$  m/s) sind stabil. GW-Messstellen sind vorhanden, der homogene, sandige Aquifer bietet nur einen geringen Widerstand beim Sondieren. Ein ausreichendes Tiefenprofil der Kontamination mit einem basalen Stauer ist vorhanden. Die Nähe zum Firmenhauptsitz der Fugro ermöglicht einen sehr effizienten technischen Support. Eine optimale Unterstützung der Behörde und eine Verpflichtung des Standorteigentümers, zusätzliche Maßnahmen zur Verhinderung einer Rekontamination der gesättigten Zone durchzuführen (Bodenluftabsaugung), ist gegeben. Gleichzeitig gibt es in Bezug auf eine Sanierung keine zeitlichen Vorgaben, keine Erfolgserwartungen und keine juristischen Einschränkungen. Das Schadenszentrum am Standort Breite Straße 16 wurde bereits 2010 mit einer Ausdehnung von ca. 20 m x 10 m lokalisiert. Das Einzelstoffspektrum wird durch das Ausgangsprodukt PCE dominiert, untergeordnet treten TCE und cis-DCE auf. Zu den

Rändern des Hauptschadensbereiches nimmt der Anteil des Abbauproduktes DCE deutlich zu, so wird im westlichen Teil des Schadenszentrums das Spektrum bereits größtenteils durch DCE gebildet. VC konnte in keiner der durchgeführten Messungen nachgewiesen werden.

Fazit: in der ungesättigten Zone ist ein massiv kontaminierter Bereich vorhanden, der bis in eine Tiefe von 5 m reicht. Die Kontamination erstreckt sich zumindest teilweise unter das Gebäude des benachbarten, südöstlich gelegenen Theaters. Chlorkohlenwasserstoffe als Phase finden sich bis in eine Tiefe von 14 m unter der Geländeoberkante. Die Kontamination nimmt ein Volumen von ca. 1000 m<sup>3</sup> ein und die vorhandene Schadstoffmasse wird auf annährend 500 kg geschätzt. Der über die bisher bekannte Schadstofffahne weitergehende Verlauf der Kontamination war größtenteils unbekannt und konnte nur grob abgeschätzt werden. Eine laterale oder vertikale Abgrenzung der Kernfahne wurde bislang nicht vorgenommen.

Der Standort ist bezüglich des abstromig vorhandenen BTEX-Schadens genauer auf seine Eignung zu prüfen. Insbesondere sollte verifiziert werden, ob sich eine Schadstoffbelastung im Tiefenbereich unterhalb des BTEX-Schadens befindet, so dass eine separate Betrachtung des Abstroms erfolgen kann. Weiterhin war festzustellen, inwieweit die Schadstoffbelastung den liegenden Stauer erfasst hat. Zur Klärung dieser Fragestellungen wurde festgelegt, dass ein 2 - 3-tägiges Untersuchungsprogramm durchgeführt werden soll. Hierzu wurden MIP-Sondierungen, HPT-Sondierungen und Grundwasserprobenahmen geplant. Auf der Basis der gewonnenen Daten sollte eine endgültige Entscheidung zum Modellstandort durch die Projektgruppe getroffen werden.

Die Fugro Consult GmbH hat, gemäß der anlässlich des Projekttreffens am 15.11.2010 in Braunschweig getroffenen Vereinbarung, orientierende Untersuchungen zur Verifizierung des Schadensbildes am vorgeschlagenen Modellstandort Breite Straße in dem Zeitraum 13.-15. Dezember 2010 durchgeführt.

## Durchgeführte Untersuchungen

Zu genaueren Bewertung der vorliegenden Kontamination wurden an drei Ansatzpunkten entlang einer Traverse an der abstromigen Grundstücksgrenze (Abbildung 4, grün angelegte Punkte) zunächst MIP-Sondierungen abgeteuft. Die mit NAP-U1 bis NAP-U3 bezeichneten Sondierungen wurden bis in Teufen von maximal ca. 20 m ausgeführt. Zur Validierung der anhand der MIP-Profile ermittelten Kontaminationssituation wurden anschließend aus vier Tiefenbereichen ergänzende Wasserproben entnommen und auf ihren CKW-Gehalt analysiert. Zur Charakterisierung der hydraulischen Durchlässigkeiten wurden am Ansatzpunkt NAP-U1 in vier Tiefenbereichen Slug Tests durchgeführt. Die Tiefenlage der



Messbereiche für die Slug Tests wurde anhand der Leitfähigkeitsprofile (EC-Logs) festgelegt.

# Ergebnisse

Die Sondierungen mit einer 2,25" Zoll Verrohrung ließen sich problemlos bis auf die Endteufe von 20 m führen. Hiermit ist nachgewiesen, dass der Untergrund am Standort auch mit größeren Sonden- bzw. Rohrdurchmessern im Direct-Push Verfahren sondierbar ist.

In allen drei MIP-Sondierungen (Anhang xx) wurden sehr starke Kontaminationen mit CKW festgestellt. In NAP-U1 und NAP-U3 wurden schon in der ungesättigten Zone (bis ca. 5 m u. GOK) beginnend ab 0,3 m u. GOK sehr hohe Signale detektiert, die auf das Vorhandensein von Phase hinweisen. Eine zweite Kontaminationszone konnte an der Basis des oberen Grundwasserleiters ab ca. 13 m u. GOK (NAP-U2) bzw. ab ca. 15 m u GOK (NAP-U1) festgestellt werden. Die im oberen und mittleren Bereich des Aquifers ermittelten K-Werte lagen in einer engen Bandbreite zwischen 4,47 und 4,86 x 10<sup>-4</sup> m/s. Ein Bereich mit erhöhtem Schluffanteil zwischen 13,0 und 14,0 m ergab eine sehr geringe Durchlässigkeit von nur 6,4 x 10<sup>-6</sup> m/s. Der unterste Bereich über dem Stauer (14,3 – 15,3 m u GOK) ist mit 1,46 x 10<sup>-4</sup> m/s wieder besser durchlässig.

# Zusammenfassung

Der Untergrund am Standort ist gut geeignet, die im Rahmen des Forschungsvorhabens einzubauenden Sonden mit der Direct-Push Technik zu installieren.

Die MIP-Untersuchungen bestätigten, dass sich eine sehr starke Schadstoffbelastung (vermutlich Phase) auch im Tiefenbereich unterhalb des BTEX-Schadens befindet, so dass eine separate Betrachtung des Abstroms erfolgen kann. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Schadstoffbelastung auch den liegenden Stauer erfasst hat. Die Slug Tests haben eine deutlich höhere Durchlässigkeit als bisher angenommen (5 x  $10^{-5}$  m/s) ergeben. Die Werte im Grundwasserleiter liegen im Bereich von ca. 1,5 bis 4,9 x  $10^{-4}$  m/s.

Anhand der vorliegenden Daten wurde der Standort Breite Straße als Modellstandort für das Forschungsprojekt NAPSAN als am besten geeignet befunden.

## 1.3 Planung und Ablauf des Auftrags

Die Forschungsarbeiten der Fugro Consult GmbH im Forschungsvorhaben NAPASAN haben 2010 in den Arbeitspaketen AP3 (Entwicklung und Bereitstellung von In-Situ-Messtechnik zum Nachweis von Schadstoffen und Nano-Partikeln im Aquifer), AP4 (Modellerstellung und modellgestützte Konzipierung der Standorterkundung, der Partikelinjektion und des Monitoring-Systems) und AP5 (Planung und Durchführung wissenschaftlich begleiteter Feldanwendung) begonnen. Details über die durchgeführten Arbeiten, den Zeitplan und die Ergebnisse sind den Sachberichten 03X0097C zu entnehmen.

Der Stand der während der Projektlaufzeit durchgeführten Arbeiten entsprach dem geplanten Verlauf der Forschungsarbeiten.

Die Aktivitäten im AP3 - Entwicklung und Bereitstellung von In-Situ-Messtechnik zum Nachweis von Schadstoffen und Nano-Partikeln im Aquifer (Zusammenarbeit mit VEGAS, ITE, TU Berlin und Hermes) und AP4 - Modellerstellung und modellgestützte Konzipierung der Standorterkundung, der Partikelinjektion und des Monitoring-Systems (Zusammenarbeit mit CAU) wurden gleichzeitig begonnen.

Nachdem die Entscheidung in Bezug auf die Standortauswahl getroffen wurde, hat sich Fugro mit den Projektpartnern (VEGAS, CAU und IBL) in Verbindung gesetzt, um ein Untersuchungsprogramm (2010-2011, siehe Tabelle 1) für den Modellstandort zu dimensionieren und zu planen. Diese Planung wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Standortmodellierer (CAU) festgelegt, um die notwendigen Parameter und Rahmenbedingungen zu definieren und zu ermitteln (AP4).

Der Einbau der neu entwickelten Messspule (AP3, Nachweis der NP-Verbreitung) mithilfe der Direct Push Technologie wurde für mehrere Verfahren (Hohlbohrschnecke, Verlorene Spulen im Direkteinbau, Grundwassermessstellen) konzipiert. Als Alternative zur Direktmessung im Untergrund wurden indirekte Messverfahren zum Nachweis der NP-Ausbreitung wie tiefentreue Entnahmen von Linerbodenproben mit anschließender Laboranalytik im Betracht gezogen.

| Tabelle 1: Zeitablauf des Fugro-Teilvorhaben | IS |
|--|----|
|--|----|

|     | 2010 | Q1-2 2011 | Q3-4 2011 | Q1-2 2012 | Q3-4 2012 | Q1-2 2013 | Q3-4 2013 |
|-----|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| AP3 |      |           |           |           |           |           |           |
| AP4 |      |           |           |           |           |           |           |
| AP5 |      |           |           |           |           |           |           |

In Zusammenarbeit mit VEGAS, CAU, IBL und TU Berlin (AP 5) wurde 2012 entschieden, für eine Bewertung und ggf. Validierung der neu entwickelten Technologie, großskalige Pilotversuche durchzuführen. Eine Dimensionierung des Beobachtungssystems konnte mithilfe der Ergebnisse eines Feld-Vorversuchs (April 2012 um den Punkt NAP-U3) erfolgen. In Folge der im Juli-August 2012 durchgeführten NP-Injektion wurde innerhalb des Reaktionsraumes die Ausbreitung bzw. die Erhaltung der NP durch die neuentwickelten Spulen/Beprobungsysteme beobachtet. Die räumliche Verteilung der NP um die



Injektionspunkte (Abb. 7 und 8, Sachbericht Fugro Juli-Dezember 2012) wurde mithilfe von Linersondierungen validiert. Die neu entwickelten Spulen mit den dazugehörigen Probenahmeports zur Messung der Verteilung der nZVI- bzw. Milieuparameter und Schadstoffkonzentrationen innerhalb der Reaktionszone haben seit Ende Juli 2012 Daten als Zeitverläufe der Zielparameter ergeben.

## 1.4 Wissenschaftlich-technischer Stand Anfang des Projektes

Da die Injektion von Nano-Partikeln einerseits möglichst in unmittelbarer Nähe der Kontaminationsquelle erfolgen muss und andererseits von einer wesentlichen Beeinflussung der Injizierbarkeit der Nano-Partikel durch die hydraulischen Aquifereigenschaften auszugehen ist, kommt der detaillierten Standorterkundung bei Quellensanierungsmaßnahmen, eine besondere Bedeutung zu. Für die Feldanwendungen soll auf Grundlage aller vorhandenen Aquiferstruktur, Kontaminationsverteilung ein Standortdaten zur und Geochemie Standortmodell erstellt werden. anhand dessen möglicherweise bestehenden Informationsdefizite ermittelt werden können. Aufbauend auf dieser Analyse kann ein Erkundungskonzept entwickelt werden, das vorwiegend auf der innovativen Direct-Push-Technologie basierende Verfahren nutzt. Die Direct-Push-Technologien umfassen multifunktionale Untersuchungsmethoden, welche eine detaillierte Charakterisierung der Untergrundsituation von kontaminierten Standorten ermöglichen. Eine wichtige Rolle hinsichtlich der räumlichen Verteilung von Schadstoffen im Untergrund spielen die hydrostratigraphischen Eigenschaften am Standort. Die entsprechenden Kenndaten des Untergrundes können in Echtzeit durch Einsatz von folgenden speziellen Direct-Push-Sensoren erhoben werden: Leitfähigkeitssonden (EC) und Messsonden für die hydraulische Durchlässigkeit (HPT = Hydraulic Profiling Tool). Zur Detektion von leichtflüchtigen organischen Schadstoffen in Echtzeit kann eine MIP-Sonde (MIP = Membrane Interface Probe) eingesetzt werden. Die einzelnen Methoden sind im Detail in den Zwischenberichte FKZ03X0097C beschrieben.

Zusätzlich konnte die Ausbreitung von Nano-Partikeln bei Feldanwendungen bisher lediglich auf Grund von Sekundärparametern (z.B. pH-Änderung, elektrische Leitfähigkeit, …) abgeschätzt werden. Diese Parameter beschreiben jedoch nicht notwendigerweise die Reichweite des (retardierten) Eisens, sondern eher die Reichweite der nicht retardierten Begleitstoffe (z.B. Tenside). Die in AP3 zu entwickelnde Messtechnik sollte im Feld im Rahmen von Pilotversuchen getestet und ihre Effizienz nachgewiesen werden.



GEFÖRDERT VOM

### 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Forschungsverbund, der von VEGAS koordiniert wurde, verfügte über interne Vernetzungen sowohl innerhalb der Arbeitspakete als auch zwischen den einzelnen Arbeitspaketen. Die Entwicklungen vom AP 3 wurden im AP 4 für den Aufbau und die Kalibrierung eines Modells verwendet und im AP 5 an einem Standort validiert. Das Transportverhalten der hergestellten Partikel (AP1) wurde von VEGAS, der CAU und der TU Berlin (AP1, AP2) im Labor untersucht bzw. durch numerische Modelle (AP4) simuliert und von Fugro (AP5) im Gelände gemessen und überprüft. Außerdem wurden Injektionstests durch die IBL und Fugro am Standort Breite Straße durchgeführt (AP5) und die CAU führte begleitend eine Modellierung durch (AP4). In AP 5 testeten VEGAS, IBL, Fugro und Hermes die in allen anderen AP gewonnenen Erkenntnisse durch eine Feldanwendung. Die Ergebnisse der anderen AP wurden zusammengeführt und in einer Testfeldanwendung validiert. AP 5 war insbesondere auch nach außen vernetzt, da durch die Feldanwendung bereits ein erster Wissenstransfer stattfand.

Die Forschungsergebnisse konnten auf anderen Veranstaltungen (z.B. Dechema), die auf den deutschen Markt ausgerichtet sind, vorgestellt werden. Das internationale Niveau wurde durch Konferenzen (Barcelona 2012) bzw. wissenschaftliche Veröffentlichungen vertreten.

# 2. Eingehende Darstellung

## 2.1 Durchgeführte Arbeiten

#### 2.1.1 Adaptierung der neuentwickelten NP-Messtechnik an die DP-Technologie und Entwicklung einer Kombisonde zur gleichzeitigen Erfassung der Lithologie, Hydraulik und Kontamination

Neben den Beiträgen zur Anpassung der neuentwickelten Messspulen an die DP-Technologie (aktive bzw. passive Messung, Einbringungsmethode, Sondiervorgang, Innerdurchmesser, Randbedingungen, etc.) hat sich die Fugro im Betrachtungszeitraum mit Beiträgen zur Entwicklung einer Kombisonde zur gleichzeitigen Charakterisierung der Lithologie, Hydraulik und Kontamination beschäftigt. Die Kombisonde soll die Lithologie indirekt über EC-/CPT-Messungen erfassen, die hydraulischen Charakteristika des Untergrundes über HPT-Messungen abschätzen sowie insbesondere die Schadstoffverteilung über MIP-Detektionen untersuchen. Geplant war eine Kombination aus modifizierter Membrane Interface Probe (MIP), Hydraulic Profiling Tool (HPT) an eine Cone Penetration / Electrical Conductivity CPT/EC -Sonde anzukoppeln (Abb. 1), wesentliche Entwicklungsschritte waren Fugro intern schon vorhanden.



Kurze Beschreibung der einzelnen Sonden:

- Die CPT/EC-Sonde liefert indirekte Informationen zu den lithologischen Eigenschaften des Untergrundes. Die CPT/EC-Technologie ist ein ausgezeichnetes Instrument zur schnellen Erfassung und Darstellung der petrographischen Heterogenitäten entlang des Untersuchungsprofils. Mit dieser Methode können vertikale Profile der Lithologie in kurzer Zeit aufgezeichnet werden, mit deren Hilfe eine Identifizierung dünner Schichten möglich ist, die bei der klassischen Aufnahme von Bohrkernen möglicherweise schwierig und in der Regel nicht tiefentreu zu erfassen sind.

- die In-Situ-Messung der hydraulischen Durchlässigkeit kann durch verschiedene Methoden und Sonden erfolgen. Die Fugro bevorzugt die HPT-Variante. Dabei wird Wasser mit einer definierten Durchflussrate entlang eines vertikalen Profils über die Tiefe lateral in den Untergrund verpresst. Abhängig von den hydraulischen Eigenschaften des anstehenden Bodens variieren die Gesteinsgegendrücke und lassen so eine Interpretation hinsichtlich der hydraulischen Durchlässigkeit zu. Die Auswertung der Messdaten erlaubt in einem ersten Schritt die Erstellung eines relativen Profils der hydraulischen Durchlässigkeit. Anhand von In-Situ Slug Tests in ausgewählten Tiefenintervallen können diese relativen Daten kalibriert werden, sodass Gesteinsdurchlässigkeit quantitative Aussagen zur als Berechnungsgrundlage für weitere Auswertungen möglich sind.

- Zur Detektion von leichtflüchtigen organischen Schadstoffen in Echtzeit wird eine MIP-Sonde eingesetzt. Zur Erreichung einer maximalen Sensitivität wird die Sonde auf eine Temperatur aufgeheizt, die oberhalb des Siedepunktes der zu detektierenden Schadstoffe liegen sollte. Über eine gasdurchlässige Membran diffundieren die entlang des Sondierkanals vorhandenen Schadstoffe in die Sonde und werden von hier über einen geregelten Trägergasstrom in das übertägige MIP-Labor transportiert. Das MIP-Labor ist neben den Steuergeräten und Messcomputern mit einem aus drei Detektoren bestehenden Gasanalysesystem ausgestattet. Die Erfassung der an der Sonde mobilisierten Schadstoffe erfolgt durch PID-, FID- und DELCD-Detektoren. Die Kombination dieser drei Detektoren erlaubt eine Differenzierung von verschiedenen Schadstoffarten und –gruppen.

Insgesamt werden während des Sondiervorgangs der mechanische Spitzenwiderstand, die Mantelreibung, das Reibungsverhältnis, die elektrische Leitfähigkeit, die Injektionsdurchflussrate, der dynamische Wasserdruck und die Signale der drei Gaschromatograph-Detektoren (DELCD, PID und FID) gespeichert. Abb. 2 zeigt eine Modellvorstellung der Zielvorgabe für die Datenvisualisierung. Die MIP-HPT-CPT-Vorlage soll eine Robertson Bodenklassifizierung, eine Abschätzung der Anwesenheit, des Typs und Verteilung der Kontamination sowie eine Charakterisierung des Untergrundes anhand der hydraulischen Parameter beinhalten.



GEFÖRDERT VOM

UGRO 🛞



Abb. 1: Prinzipskizze der zu entwickelnden Kombisonde



Abb. 2: Zielvorlage zur Darstellung der MIP-HPT-CPT-Daten zur Lithologie, Hydraulik und Kontamination

GEFÖRDERT VOM

## 2.1.2 Detailuntersuchungen am Standort Breite Straße in Braunschweig

Die Fugro Consult GmbH hat, gemäß der anlässlich des Projekttreffens am 30.03.2010 in Braunschweig getroffenen Vereinbarung, Detailuntersuchungen zur Charakterisierung der Standorthydrogeologie und des Schadensbildes in der ersten Jahreshälfte 2011 durchgeführt.

Das Ziel der Detailerkundung des Standorts war, eine genau Erfassung der räumlichen Verbreitung der Schadstoffe und eine Charakterisierung der hydraulischen Verhältnisse sowie der Lithologie durchzuführen. Der Schadensherd war vor Beginn der Untersuchungen in Bezug auf die Kontamination und die Lithologie teilweise bereits charakterisiert. Das vorgeschlagene Untersuchungsprogramm (s.u.) sollte in einer ggf. sich wiederholenden Weise, mit adaptiven "feedback"-Ergänzungen aufgrund des jeweils neu erreichten Kenntnisstandes, durchgeführt werden. Dieser erste Schritt berücksichtigt die Lithologie und Hydraulik, ein zweiter Schritt ist auf die Charakterisierung der Schadstoffsituation ausgerichtet. Für die lithologische, hydraulische und schadstoffbedingte Charakterisierung des Untergrundes im Hinblick auf die durchzuführende Sanierung sind besonders die unteren Bereiche des oberen Grundwasserleiters interessant. Da nach dem heutigen Kenntnisstand die Kontamination bis zu der liegenden Ton- / Schluffschicht eingedrungen ist, wird davon ausgegangen, dass für die Untersuchungen und Sanierungsversuche die untere Hälfte des oberen Grundwasserleiters, d.h. die Bereiche zwischen ca. 10 und 15 m u. GOK als Zielhorizonte definiert werden. Diese Zielhorizonte waren bisher wenig untersucht worden. Die Geometrie, Hydraulik und Kontamination sollten noch im Detail zielgerichtet erkundet werden. Die Fahne sollte auch charakterisiert werden. Die Lage der Sondierpunkte wurde in einer adaptiven Vorgehensweise festgelegt.

## 2.1.2.1 Untersuchungskampagne Juni 2011

Am Demonstrationsstandort Breite Straße sollten folgende Untersuchungsschritte zur Anwendung kommen:

- Einsatz verschiedener MIP-Verfahren zur Schadstoffdetektion
  - Geoprobe Heated Trunkline
  - Geoprobe mit herkömmlicher, nicht beheizter, aber diffusionshemmender PEEK -Trunkline
- Ergänzung der MIP-Ergebnisse mit Analysenergebnissen aus tiefendifferenzierten Boden-Linerproben und Grundwasserproben



- Einsatz von EC-Logging zur Ermittlung von Auffüllungsbereichen, Schichtenaufbau, bevorzugten Fließpfaden und Vergleich mit Ergebnissen der Linersondierungen
- Einsatz verschiedener Verfahren zur hydraulischen Profilierung
  - Geoprobe HPT, rel. K-Werte
  - Slug-Tests, abs. K-Werte
- Bau von Grundwassermessstellen und Vergleich mit Ergebnissen der Grundwassersondierungen

Die Geländearbeiten begannen ab dem 06.06.2011. An 15 unterschiedlichen Punkten wurden HPT-Sondierungen geplant. An 4 Bohrpunkten wurden 1"-Messstellen eingerichtet. In Anschluss wurden die Sondierungen und die ausgebauten Grundwassermessstellen nach Höhe und Lage eingemessen und der Grundwasserstand in jeder Grundwassermessstelle mittels Lichtlotmessung bestimmt.

Die Ansatzpunkte der einzelnen Sondierungen sind im Übersichtplan (Abb. 3) bzw. im Detailplan (Abb. 4) entsprechend der ausgeführten Verfahren und mit der jeweils fortlaufenden Nummer gekennzeichnet.

Die Untersuchungspunkte wurden nach folgender Nomenklatur benannt:

NAP-U-lfd.Nr.-Verfahren-Zusatz (z. B. NAP-U1–HPT)

Die einzelnen Kürzel stellen folgende Abkürzungen dar:

NAP = NAPASAN Projekt/Demostandort;

U = Untersuchungspunkt;

Lfd. Nr. = Fortlaufende;

Nummerierung des Untersuchungspunktes;

Verfahren: MIP / HPT / IL / ST; Zusatz: CTL = Kalte Trunkline, HTL = Beheizte Trunkline.

#### 2.1.2.2 Untersuchungskampagnen Oktober-November 2011

Fugro hat, gemäß der anlässlich des Projekttreffens am 20.09.2011 in Stuttgart getroffenen Vereinbarung, weitere Detailuntersuchungen in der zweiten Jahreshälfte 2011 durchgeführt. Während der Oktober- und November-Feldkampagnen wurden Detailuntersuchungen zur Abgrenzung und Präzisierung des Kontaminationsbilds vorgenommen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden MIP-, Grundwasser- und Linersondierungen zur Charakterisierung der Quelle und der Fahne in Abstimmung mit den beteiligten Partnern geplant und im Gelände durchgeführt.

Die Geländearbeiten begannen ab der 39.KW. An 14 unterschiedlichen Punkten wurden MIP-Sondierungen durchgeführt. An 9 Bohrpunkten wurden Grundwasserproben aus mehreren Tiefen mittels DP-Verfahren gewonnen. Um die geplanten Laboruntersuchungen des CAU-Kiel Partners mit Bodenmaterial von dem Demonstrationsstandort zu ermöglichen, wurden 5 Liner (Geoprobe®-DT325-Verfahren, 49mm Innendurchmesser) im Gelände gewonnen und nach Kiel verschickt. In Anschluss wurden die Sondierungen nach Lage und Höhe eingemessen.

Die Ansatzpunkte der einzelnen Sondierungen wurden gemäß des Detaillageplans (Abb. 5) geplant und mit der jeweils fortlaufenden Nummer gekennzeichnet.

# 2.1.2.3 Großskalige Infiltrationsexperimente zur Ermittlung der optimalen Injektionsbedingungen unter Berücksichtigung der Standortgegebenheiten

Für eine Bewertung und ggf. Validierung der neu entwickelten Technologie waren großskalige Pilotversuche unerlässlich. Um später erfolgsversprechende Pilotversuche zu dimensionieren, wurde nach mehreren AP5-spezifischen Projekttreffen (Februar-März 2012) ein Feldvorversuch konzipiert, dimensioniert und im Gelände um den Punkt NAP-U3 durchgeführt (Abb. 5). Während des später durchzuführenden Pilotversuchs sollte innerhalb des Reaktionsraumes (um den Punkt NAP-U2, siehe Abb. 5) die Ausbreitung bzw. die Erhaltung der NP durch die neuentwickelten Spulen/Beprobungsysteme beobachtet werden. Eine genaue Dimensionierung des Beobachtungssystems mit Abstand zu den Injektionspunkten, des Beprobungsprogramms, der Überwachungszeiträume und Beprobungsfrequenz konnte mithilfe der Ergebnisse des Vorversuchs (DP-Direktinjektion von NP und Uranin bzw. Monitoring durch DP-Linersondierungen in der gleichen Tiefe), erfolgen.

Eine ausreichende Sicherheit bei der späteren Anwendung im Pilotversuch wird demzufolge gewährleistet, wenn unter gleichen Bedingungen, wie später für den Pilotversuch geplant, Direktinjektionen mit Nano-Eisen im Voraus durchgeführt werden konnten.

Für den Vorversuch um NAP-U3 wurden zwei Direktinjektionen mit Nano-Eisen (mit einer Konzentration von ca. 2,5 g/l) mit bzw. ohne Guar Gum (Viskositätsänderung) geplant und durchgeführt. Die räumliche Konstellation des Injektions-Vorversuchs um den Punkt NAP-U3 ist der Abb. 6 zu entnehmen. Der Vorversuch an dem NAPASAN Standort Breite Straße 16 wurde im Zeitraum 16.-18.04.2012 durchgeführt. Eine Injektion von je 2 m<sup>3</sup> Nanoeisen (2,5 g/l) mit und ohne Guar Gum (1,5 g/l) wurde an zwei Punkten in zwei unterschiedlichen Tiefen (5,40 m und 6,10 m u. GOK bei Punkt G bzw. 6,60 m und 7,00 m u. GOK bei Punkt U) durchgeführt. Die Injektionsdurchflussrate betrug ca. 13 l/min., die Injektionsdrücke variierten im Bereich von 5-6 bar.



UGRO

Bundesministe für Bildung und Forschung Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Author



Abb. 3: Übersichtplan zum Standort Breite Straße





Abb. 4: Detailplan zum Standort Breite Straße



TUGRO





Abb.5: Lageplan mit ausgewählten Bereichen für den Vor- bzw. Pilotversuch

Für eine Bewertung und ggf. Validierung der neu entwickelten Technologie waren großskalige Pilotversuche unerlässlich. Während des im Juli-August mit der NP-Injektion gestarteten Pilotversuchs wurde innerhalb des Reaktionsraumes (um den Punkt NAP-U2, siehe Abb. 5) die Ausbreitung bzw. die Erhaltung der NP durch die neuentwickelten Spulen/Beprobungsysteme beobachtet.



Abb.6: Planung und Dimensionierung des Vorversuchs mit verschiedenen Optionen für die Injektionsbzw. Beprobungszielhorizonte
Eine Dimensionierung des Beobachtungssystems konnte mithilfe der Ergebnisse des Vorversuchs (April 2012 um den Punkt NAP-U3) erfolgen. Anhand der Erfahrungen, die durch den Vorversuch gesammelt werden konnten, wurde eine Zusammenfassung der Injektionscharakteristika und eine Modellvorstellung der räumlichen Konstellation des NP-Reaktionsraums um den Punkt NAP-U2 allen Partnern zur Besprechung bzw. Überprüfung zur Verfügung gestellt:

ca. 14 Injektionspunkte (Abb. 7)

Bundesministe

für Bildung

- Injektionstiefe (Zielintervall 10 12 m u. GOK)
- Injektionsvolumen/Punkt ca. 2 m<sup>3</sup>
- Anzahl der Punkte mit durchgeführten Injektionen / Tag = 2 (insgesamt 4  $m^3$ Injektionsvolumen / Tag mit 2 kompletten Injektionssystemen, 2 x Injektionspumpen und -lanzen von Fugro, 2 x Mischbehälter von IBL/VEGAS, 2 x Zirkulationssysteme von IBL)
- vertikale Verteilung

UGRO

- entweder 2 Injektionstiefen mit je 1 m<sup>3</sup> bei 10,5 m bzw. 11,5 m u. GOK
- oder 3 Injektionstiefen mit je 0,66 m<sup>3</sup> bei 10,4 m, 11,0 m und 11,6 m u. GOK
- oder 4 Injektionstiefen mit je 0,5 m<sup>3</sup> bei 10,25 m, 10,75 m, 11, 25 m und 11, 75 m u. GOK
- Injektion von ca. 50% des Zielvolumens, dann Drehung der Injektionsspitze um 45°.



Abb.7: Modellvorstellung des NP Reaktionsraums (um NAP-U2)

An den insgesamt 14 Injektionsstellen (Abb. 7 und 9) wurden innerhalb von 8 Werktagen ca. 28 m<sup>3</sup> Eisensuspension mit einer Konzentration von 10 g/L (280 kg NanoFe(0)) zwischen 10



GEFÖRDERT VO

und 12 m u. GOK injiziert. Als gemeinsame Entscheidung aller Projektpartner wurde die Injektionsvariante mit je 500 l in 4 unterschiedlichen Tiefen (siehe Vorschlag oben) insgesamt 2 m<sup>3</sup> pro Punkt) ausgewählt, um die Wahrscheinlichkeit zu maximieren, eine gleichmäßige NP-Verteilung zu erhalten.



Abb.8: Im Gelände umgesetzter NP-Reaktionsraum (um NAP-U2) und Beobachtungssystem



Abb.9: Detailplan des im Gelände umgesetzten NP Reaktionsraums (um NAP-U2)

UGRO

Bundesministe

für Bildung und Forschung

Für den Pilottest um NAP-U2 wurden zuerst die neuentwickelten Messlanzen mithilfe der DP-Technik (Abb. 10) an den geplanten Stellen (Abb. 9) eingebaut.

Anhand von DP-Direktinjektionen (die räumliche Konstellation ist der Abb. 9 zu entnehmen) wurde über druckaktivierte Injektionssonden die kontinuierlich in Bewegung gehaltene NP-Suspension (Abb. 10 zeigt das Homogenisierungssystem) injiziert.

Die Injektionsdurchflussrate betrug ca. 13 l/min., die Injektionsdrücke variierten im Bereich von 5-6 bar.

Die räumliche Verteilung der NP um die Injektionspunkte wurde mithilfe von 7 zweifachen Linersondierungen (9,80 - 11,00 m u. GOK und 11,00 – 12,20 m u. GOK) validiert (Abb. 11).

Die neu entwickelten Spulen mit den dazugehörigen Probenahmeports zur Messung der Verteilung der nZVI- bzw. Milieuparameter und Schadstoffkonzentrationen innerhalb der Reaktionszone haben seit Ende Juli 2012 Daten als Zeitverläufe der Zielparameter ergeben.



Abb.10: Einbau der NP-Messlanzen um NAP-U2 bzw. Durchführung der NP-Mischung und Injektion

Die im August durchgeführte Pilotanwendung zeigte bis zum Projektende (April 2013) vielversprechende Resultate, die allerdings einer längerfristigen Beobachtung bedürfen, um abschließende Schlüsse ziehen zu können. Insbesondere die zeitliche Entwicklung des Grundwasserchemismus sowie die längerfristige Schadstoffentwicklung stellten ein wichtiges Kriterium für den Erfolg des Versuchs dar. Um eine vernünftige Beobachtung des



Zeitverlaufs der Konzentrationen der nZVI, Schadstoffe bzw. Milieuparameter zu ermöglichen, haben die Projektpartner einen 6 Monate längeren Beobachtungszeitraum beantragt und genehmigt bekommen. Eine zusätzliche Beprobung wurde Anfang März durchgeführt. Da aufgrund technischer Probleme die Probenahme nicht vollständig war, wurde sie Ende April mit einer kompletten Beprobungskampagne wiederholt bzw. ergänzt. Die Ergebnisse wurden als 2D-/3D-Verteilungen der Schadstoffe und Milieuparameter dargestellt und an alle Partner verteilt. Die räumlich und zeitlich aufgelöste Datenauswertung wurde mit der April 2013-Beprobungskampagne nicht abgeschlossen, weitere vollständige Beprobungen wurden geplant und durchgeführt (Juli 2013, Oktober 2013, März 2014). Zusätzlich wurden im Berichtszeitraum kontinuierliche Suszeptibilitätsmessungen auf dem Feldstandort mithilfe neu entwickelter Messspulen von VEGAS durchgeführt.



Abb.11: Überprüfung der NP-Verteilung über Linerbeprobung nach dem Pilottest

# 2.2 Erzielte Ergebnisse

TUGRO

für Bildung

## 2.2.1 Adaptierung der neuentwickelten NP-Messtechnik an die DP-Technologie und Entwicklung einer Kombisonde zur gleichzeitigen Erfassung der Lithologie, Hydraulik und Kontamination

Fugro hat sich im Betrachtungszeitraum mit der Weiterführung der Entwicklungsschritte zur Anfertigung einer Kombisonde zur gleichzeitigen Charakterisierung der Lithologie, Hydraulik und Kontamination beschäftigt. Die Kombisonde wurde als Prototyp angefertigt, die ersten Testsondierungen wurden durchgeführt. Der Prototyp kann die Lithologie indirekt über EC-

TUGRO

Bundesministe

für Bildung

/CPT-Messungen, die hydraulischen Charakteristika des Untergrundes über HPT-Messungen sowie insbesondere die Schadstoffverteilung über MIP-Detektionen erfassen. Wie geplant wurde eine Kombination aus modifizierter Membrane Interface Probe MIP, Hydraulic Profiling Tool HPT an eine Cone Penetration / Electrical Conductivity CPT/EC -Sonde angekoppelt. Insgesamt können während des Sondiervorgangs der mechanische Spitzen-widerstand, die Mantelreibung, das Reibungsverhältnis, die elektrische Leitfähigkeit, die Injektionsdurchflussrate, der dynamische Wasserdruck und die Signale der drei Gaschromatograph-Detektoren (DELCD, PID und FID) gespeichert werden. Abb. 12 zeigt die Ergebnisse eines ersten durchgeführten Tests. Die kombinierte MIP-HPT-CPT-Darstellung zeigt eine Robertson Bodenklassifizierung, eine Abschätzung der Anwesenheit, des Typs und Verteilung der Kontamination sowie eine Charakterisierung des Untergrundes anhand der hydraulischen Parameter beinhalten.



Abb.12: Darstellung der MIP-HPT-CPT-Daten zur Lithologie, Hydraulik und Kontamination

Die Anwendbarkeit der Hydraulik-Sensorik wurde untersucht, um eine größere Bandbreite der hydraulischen Durchlässigkeit erfassen zu können (1000 ml/min Injektionsdurchflussrate in Vergleich zu der ursprünglichen 500 ml/min Anfangsleistung). Die Empfindlichkeit der neu eingesetzten Konstantdurchflusspumpen, Drucksensoren und Trunklines wurde unter bekannten Feldbedingungen getestet bzw. angepasst. Es gibt Schwierigkeiten in Bezug auf die Einhaltung einer konstanten Durchflussrate in gering durchlässigen Bereichen. Die



TUGRO

neugekaufte Minizahnradpumpe ist leider während des Feldeinsatzes (Demonstrationsstandort Breite Straße, Braunschweig) irreparabel durchgebrannt. Die Entwicklungsidee ist vielversprechend, weitere Entwicklungsschritte sind aber nötig, um an ein künftig marktreifes Produkt zu denken.

# 2.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Standortcharakterisierung als Basis für die zielgerichtete Entwicklung der Modellvorstellungen zur Lithologie, Hydraulik und Kontamination

Der Standort Braunschweig, Breite Straße 16, befindet sich in der Innenstadt von Braunschweig. Alle vorhandenen Daten zur Historie des Standortes, Geologie und Hydrogeologie, Schadstoffkontamination und gefährdete Rezeptoren wurden in den früheren Sachberichten FKZ03X0097C dargestellt. Der Modellstandort wurde während der Projektlaufzeit unter Einbeziehung innovativer In-Situ Mess- und Probenahmemethoden hochauflösend in 3D charakterisiert werden. Als Technologien wurden eingesetzt:

- Leitfähigkeitssondierungen zur Entwicklung des lithologischen Standortmodells.
- Hydraulic Profiling Tool zur 3-D Charakterisierung der hydraulischen Durchlässigkeiten.
- MIP (Membrane Interface Probe) mit 3-D Auswertung der Messdaten.
- Tiefenorientierte Grundwasser- und Bodenprobenahmen mit geschlossenen Sonden.

Eine solche Vorgehensweise ermöglichte eine logische Reihenfolge in der Entwicklung des Modells durch Schritte, die die Geometrie des Grundwasserleiters, die hydraulischen Eigenschaften und die zugehörige Abgrenzung der möglichen bevorzugten Fließpfade sowie die Ausbreitung der Schadstoffe beinhalten. Um die Strömungs- und Transportparameter zu bestimmen, wurden Bodenproben im Labor analysiert (CAU). Zur tiefentreuen Entnahme von Bodenproben wurde das Probenahme-Linersystem Geoprobe Dual-Tube eingesetzt.

Die im Sommer 2011 durchgeführten Untersuchungen lieferten die hydraulischen Randbedingungen für den Aufbau eines Strömungsmodells im Bereich Breite Straße 16 / Görderlinger Straße 18-19. Nach einer erneuten Einmessung der Grundwassermessstelle NAP-U8-GWM (September 2011) wurde ein Grundwassergleichenplan neu erstellt (Abb. 13). Die hydraulischen Randbedingungen für das Modell konnten in der Folge präzisiert und eingestellt werden.

Die ausgewerteten Leitfähigkeitsmessungen, die im Zuge der MIP- und HPT-Sondierungen durchgeführt wurden, zeigen nahezu identische Profile (Sachberichte FKZ03X0097C). Die Unterschiede können durch die lokalen Untergrundheterogenitäten erklärt werden.

Allgemein ist eine ausgeprägte Differenzierung des Untergrunds in unterschiedlichen lithologischen Schichten zu beobachten. Die Sandschichten sind bis zu einer Tiefe von ca. 15 m u. GOK entwickelt. Im Liegenden folgen Beckenschluffe mit einer Mächtigkeit von 2 m

UGRO

Bundesministe

für Bildung



bis zu einer Tiefe von ca. 17,0 m u. GOK. Unterhalb der Beckenschluffe tritt ein zweiter Grundwasserleiter mit sandigen Lagen auf, der in allen untersuchten Profilen beobachtet wurde (siehe z.B. NAP-U1 zwischen 17,0 m und 19,0 m u. GOK, Abb. 14). Die Leitfähigkeitssondierungen zeigen in solchen Lockergesteinen typische Signalmuster, die eine Unterscheidung in verschiedene Bodenarten zulassen. Die Grenze zur liegenden Tonschicht, die als Stauer für den 2. Aquifer dient, ist durch einen sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeitswerte auf mindestens ca. 100 mS/m zu erkennen (Abb. 14, ca. 19 m u. GOK). Innerhalb des 1. Grundwasserleiters sind aber auch immer wieder Bereiche mit geringeren Leitfähigkeiten festzustellen, die einen Hinweis auf sandig-schluffige Zwischenlagen geben könnten (siehe Abb. 14: 13,0-14,0 m u. GOK). Eine weitergehende Interpretation der Lithologie der Tonschicht ist anhand der Leitfähigkeitsmessungen nicht möglich. Am Punkt NAP-U1 konnte eine Überprüfung der EC-Interpretation mit den Schichtenaufnahmen früherer Bohrungen (Schichtenverzeichnis Kressebuch, 1999, Anlage 5/Sachbericht Januar-Juni 2011-FKZ03X0097C) durchgeführt werden. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den direkten und indirekten Verfahren, was die Eignung der EC-Methode als Untersuchungstechnik für den Standort Breite Straße bestätigt.



Abb. 13: Grundwassergleichenplan (Stand Juli 2011)



fugro

für Bildung

Die Auswertung und Visualisierung der HPT-Daten liefert eine Möglichkeit, die hydraulischen Eigenschaften des Untergrundes durch HPT Q/P-Werte (das Verhältnis Injektionsdurchflussrate zu Gesteinsgegendruck) zu untersuchen. Die Interpretation der Profile (Abb. 14) zeigt eine deutliche Differenzierung zwischen den oberen Sanden, dem Zwischenstauer, dem unteren sandigen Grundwasserleiter und den Tonlagen. Die oberen Sande weisen meist viel bessere relative Durchlässigkeiten als die Schluffe des Zwischenstauers auf. Die oberen Sandlagen sind am Standort Breite Straße durch Q/P-Werte über 5 charakterisiert. In Ausnahmefällen weisen die Sande auch niedrigere Q/P-Werte (z. B. NAP- U1: 3,5-4,0 m und 11,3-11,7 m u. GOK, Abb. 14) auf, was auf eine möglicherweise erhöhte Lagerungsdichte zurückzuführen ist. Die Abgrenzung zu dem Zwischenstauer ist hydraulisch erkennbar (z.B. NAP-U1, NAP-U2 und NAP-U3 bei ca. 15,0 m, NAP-U6 bei ca. 16,4 m, etc.), aber nicht deutlich definiert. An fast allen Untersuchungspunkten liegt im unteren Bereich des oberen Grundwasserleiters ein schluffiger Bereich mit deutlich geringerer Durchlässigkeit vor. An NAP-U1 ist diese schluffige Schicht zwischen 13,0-14,0 m u. GOK vorhanden. Die Slug Tests, die im Dezember 2010 durchgeführt wurden, haben die geringere Durchlässigkeit dieser Schluffschicht mit ca. 1 x  $10^{-5}$  m/s bestätigt.



Abb. 14: Zusammenfassung aller bisher durchgeführten Untersuchungen an Punkt NAP-U1

UGRO

Bundesministe

für Bildung und Forschung

Die Beckenschluffe des Zwischenstauers weisen deutlich eingeschränkte hydraulische Eigenschaften auf (Q/P-Werte < 1).

Die durchgeführten HPT-Sondierungen (Abb. 15) lieferten die Zonierung der Heterogenität der hydraulischen Durchlässigkeiten, die für die Parametrisierung des Modellgebiets notwendig ist. Anhand der durchgeführten Slug Tests konnte eine Korrelation zwischen den absoluten Werten (K als hydraulische Durchlässigkeit) und den relativen hydraulischen Kenndaten (Q/P als hydraulischer Index) hergestellt und die relativen HPT Daten in absolute hydraulische Durchlässigkeiten umgerechnet werden. Mithilfe der gelieferten Ergebnisse (Vertikalprofile der hydraulischen Durchlässigkeit) wurde ein 3D-Modell der räumlichen Verteilung der hydraulischen Eigenschaften erstellt. Anhand dieser Verteilung ist ersichtlich, dass der Zielhorizont (untere Hälfte des oberen Grundwasserleiters zwischen ca. 10-15 m u. GOK) durch Durchlässigkeitsbeiwerte im Bereich von 1-5 x 10<sup>-5</sup> m/s charakterisiert ist (Abb. 16). Eine solche Abschätzung liefert die Anfangsparametrisierung für das Strömungsmodell.



Abb.15: Lageplan der Ansatzpunkte für die hydraulischen Untersuchungen





Die Vertikalprofile der gemessenen MIP-DELCD-Signale (Abb. 17) lieferten die Grundlage für die Entnahme von gezielten, tiefenhorizontierten Grundwasserproben. Mithilfe der Ergebnisse (Vertikalprofile der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der CKW-Konzentration) wurden 3D-Modelle der räumlichen Verteilung der Lithologie bzw. der Kontamination erstellt. Solche Abschätzungen liefern die Anfangsparametrisierung für das numerische Modell. Die Auswertung und Visualisierung der CKW-Analytik liefert eine Möglichkeit, die räumliche Ausdehnung der Kontamination innerhalb der dargestellten Vertikalschnitte zu analysieren (Abb. 17).



Abb.17: Vertikalschnitt (NAP-U2/U16/U1/U17/U3) der Lithologie bzw. Schadstoffkontamination



Die Interpretation der Profile (Abb. 17) zeigt eine deutliche Differenzierung zwischen den Bereichen zwischen ca. 6-8 m u. GOK und 14-15 m u. GOK in Vergleich zu dem Bereich zwischen ca. 8-14m u. GOK. Während die ersten zwei erwähnten Bereiche deutliche Indizien für eine Anwesenheit von Phase zeigen (Konzentrationen nahe Sättigungsgrenze), wirkt der mittlere Bereich (ca. 8-14 m u. GOK) eher als Übergangszone zwischen den oben genannten Phasenbereichen.

Wie oben schon erwähnt, wurden mithilfe der gelieferten Ergebnisse (Vertikalprofile der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der CKW-Konzentration) 3D-Modelle der räumlichen Verteilung der Lithologie bzw. der Kontamination erstellt. Solche Abschätzungen lieferten die Parametrisierung für das numerische Transportmodell. Die Auswertung der 3D-Blockdiagramme der CKW-Konzentration liefert ein ähnliches Bild zur räumlichen Ausdehnung des Kontaminationskörpers (Abb. 18). Die Ergebnisse wurden als graphische Darstellungen bzw. ASCII Daten an alle beteiligten Partner (CAU, VEGAS, IBL) weitergeleitet.



Abb.18: 3D-Konzentrationsverteilung (oben > 50mg/l bzw. unten > 100mg/l)

Für eine Bewertung und ggf. Validierung der neu entwickelten Technologie waren großskalige Pilotversuche unerlässlich. Eine Dimensionierung des Pilotversuchs und des

Beobachtungssystems konnte mithilfe der Ergebnisse des Vorversuchs (April 2012 um den Punkt NAP-U3) erfolgen. Die räumliche Verteilung der NP um die Injektionspunkte (Abb. 19, 20 und 21) wurde mithilfe der Linersondierungen (4,40-5,60 m u. GOK und 5,60 - 6,80 m u. GOK um den Punkt G bzw. 5,60 - 6,80 m u. GOK und 6,80 - 8,00 m u. GOK um den Punkt G) validiert (Martac et. Al., 2012).



Abb.19: Vertikale Verteilung der NP anhand der CAU Messung der Eisen-Konzentrationen (g/kg) in den durch die Fugro beprobten Linern nach dem Feldvorversuch (NP Injektion mit GuarGum- (links) bzw. mit Uraninbeimischung (rechts)



Abb.20: 2D-Übersicht: Darstellung der maximal über die Gesamttiefe gemessenen Eisenkonzentrationen im Boden nach dem Feldvorversuchs



GEFÖRDERT VON

Bundesministe für Bildung und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Author

fugro

Abb.21: 2D-Übersicht: Darstellung der räumlichen Verteilung der Eisenkonzentrationen im Boden anhand des Feldvorversuchs

NAPASAN

Schlussbericht, FKZ 03X0097C



Bundesministe für Bildung

Die Ergebnisse bestätigen eine NP-Reichweite von bis zu 1 m (Abb. 19, 20 und 21) und wurden bei der Planung und Dimensionierung des NP-Pilotversuchs berücksichtigt.

Anhand der Erfahrungen, die durch den Vorversuch gesammelt werden konnten, wurde eine Zusammenfassung der Injektionscharakteristika und eine Modellvorstellung der räumlichen Konstellation des NP-Reaktionsraums um den Punkt NAP-U2 allen Partnern zur Besprechung bzw. Überprüfung zur Verfügung gestellt:

- ca. 15 Injektionspunkte (Abb. 22)
- Injektionstiefe (Zielintervall 10-12 m u. GOK)
- Injektionsvolumen/Punkt ca. 2 m<sup>3</sup>
- Anzahl der Punkte mit durchgeführten Injektionen / Tag = 2 (insgesamt 4  $m^3$ Injektionsvolumen / Tag mit 2 kompletten Injektionssystemen, 2 x Injektionspumpen und -lanzen von Fugro, 2 x Mischbehälter von IBL/VEGAS, 2 x Zirkulationssysteme von IBL)
- vertikale Verteilung
  - entweder 2 Injektionstiefen mit je 1 m<sup>3</sup> bei 10,5 m bzw. 11,5 m u. GOK
  - oder 3 Injektionstiefen mit je 0,66 m<sup>3</sup> bei 10,4 m, 11,0 m und 11,6 m u. GOK
  - oder 4 Injektionstiefen mit je 0,5 m<sup>3</sup> bei 10,25 m, 10,75 m, 11, 25 m und 11, 75 m u. GOK
- Injektion von ca. 50% des Zielvolumens, dann Drehung der Injektionsspitze um 45°.

Die Zielkonzentrationen für NP-Eisen entsprachen ca. 10 g/l, d.h. ca. 20 kg/Punkt (insgesamt ca. 300 kg Eisenverbrauch). Die Zielkonzentration für Guar-Gum war ca. 2 g/l, d.h. ca. 2 kg / IBC (1m<sup>3</sup>). Insgesamt wurden voraussichtlich ca. 4 kg Guar-Gum / Punkt und ca. 28 kg für ca. 7 Injektionspunkte geplant. Fugro bevorzugte die Injektionsvariante mit je 500 l in 4 unterschiedlichen Tiefen (insgesamt 2 m<sup>3</sup> pro Punkt), eine endgültige Entscheidung wurde erst vor dem Feldeinsatz getroffen.

Das allgemeine Ziel des AP5 war, eine Überprüfung der neu gewonnenen Informationen durch Feldeinsätze zu gewährleisten. Die NAPASAN-Produkte (NP-Messtechnik bzw. methodik, Untersuchungstechnik) sollten in einer Pilotanwendung im Feld getestet werden. In Folge der im Juli-August 2012 durchgeführten NP-Injektion wurde innerhalb des Reaktionsraumes (Abb. 9) die Ausbreitung bzw. die Erhaltung der NP durch die neuentwickelten Spulen/Beprobungsysteme beobachtet. Die räumliche Verteilung der NP um die Injektionspunkte (Abb. 22) wurde mithilfe von Linersondierungen validiert. Die Ergebnisse bestätigten eine quasi-vollständige Abdeckung des Reaktionsraums. Die neu entwickelten Spulen mit den dazugehörigen Probenahmeports zur Messung der Verteilung der nZVI- bzw. Milieuparameter und Schadstoffkonzentrationen innerhalb der Reaktionszone haben seit Ende Juli 2012 Daten als Zeitverläufe der Zielparameter ergeben (siehe VEGAS-Bericht, magnetische Suszeptibilitätsmessungen).

UGRO

für Bildung

Insbesondere die zeitliche Entwicklung des Grundwasserchemismus sowie die längerfristige Schadstoffentwicklung stellten ein wichtiges Kriterium für den Erfolg des Versuchs dar. Um eine vernünftige Beobachtung des Zeitverlaufs der Konzentrationen der nZVI, Schadstoffe bzw. Milieuparameter zu ermöglichen, haben die Projektpartner einen längeren Beobachtungszeitraum beantragt und genehmigt bekommen.



Abb. 22: 3D-Darstellung der räumlichen Verteilung der Eisenkonzentrationen im Boden

Eine zusätzliche Beprobung wurde Anfang März durchgeführt. Da aufgrund technischer Probleme die Probenahme nicht vollständig war, wurde sie Ende April mit einer kompletten Beprobungskampagne wiederholt bzw. ergänzt. Zusätzliche Beprobungskampagnen wurden Juli 2013, Oktober 2013 und März 2014 durchgeführt. Die Ergebnisse wurden als 2D-/3D-Verteilungen der Schadstoffe und Milieuparameter dargestellt und an alle Partner verteilt.

Die räumlich und zeitlich aufgelöste Datenauswertung ist mit der März 2014 Kampagne abgeschlossen; es sind keine weitere Beprobungen geplant.

Die Ergebnisse der zusätzlichen Untersuchungen zur biologischen Abbau (TZW) (Abb. 23) zeigen, dass eine biologische Dechlorierung in der Grundwassermessstelle B1 stattfindet und keine nachhaltige Hemmung durch Injektion verursacht wurde. Die nFe(0)-Injektionslösung stimuliert den Abbau von PCE, Monoethylenglykol und GuarGum werden biologisch abgebaut. Es wurde eine temporäre pH-Absenkung durch Bildung organischer Säuren beobachtet und die Sulfatreduktion zehrt H<sub>2</sub> und verhindert mögliches Gasclogging.



Abb. 23: Ergebnisse der biologischen Felduntersuchungen (TZW)

Der Datenpool ist aus verschiedenen Gründen (defekte Probenahmestellen, ausgelassene Beprobung bestimmter Parameter, Glasbruch, etc.) nicht vollständig. Es liegen Daten über einen Zeitraum von ca. 18 Monaten vor.

Die Analyse der hydraulischen Daten zeigt (Köber et al., 2014), dass der Abstand der Kontrollebene im Abstrom (NAP-U27/28/29, siehe Abb. 8) zum Testfeld bezogen auf die Fließgeschwindigkeit ca. 4 Monate beträgt. Die PCE Konzentrationen (Ausgangsprodukt) weist eine dramatische Abnahme auf (von ca. 31 mg/l auf 650 µg/l in NAP-U27, von ca. 17 NAP-U28). PCE-Emission mg/l auf 160 μg/l in Die (ersichtlich an der Konzentrationsentwicklung im Abstrom, Abb. 24-25) wurde um Faktor 100 gesenkt. Das Auftreten von cis-DCE legt einen zumindest teilweisen Einfluss von mikrobieller Aktivität nahe (dies kann aus Laborversuchen abgeleitet werden, bei denen ohne mikrobiellen Einfluss kein cis-DCE als Intermediat nachgewiesen wurde). Die zum Teil erheblichen Gehalte von Ethen im Abstrom belegen allerdings, dass ein erheblicher Teil des Abbaus auf die Reduktion durch Eisen zurückzuführen ist (der mikrobielle Abbau bleibt in Laborversuchen auf der Stufe cis-DCE stehen). Erhöhte Ethen-Gehalte wurden in NAP-U27 (3,51 mg/l) und NAP-U28 (6,86 mg/l) gemessen. Im Herdbereich erreichen die Ethen-Konzentrationen noch höhere Niveaus: 19,33 mg/l in NAP-U30, 35,19 mg/l in NAP-U31 bzw. 7,92 mg/l in NAP-U34. Ein Gehalt von 20 mg/l Ethen entspricht einer PCE Konzentration von 120 mg/l (da bei der Nullbeprobung im Herd nur ca. 20 mg/l gefunden wurden, deutet dieser Befund auf eine erhöhte "Mobilisierung" hin, evtl. durch eine Erhöhung der Lösekinetik durch die Entfernung des PCE aus der Lösung). Die Konzentrationserhöhung von Chlorid in NAP U31M (die auf Grund der erheblichen lokalen Unterschiede im Testfeld eine etwas eingeschränkte Aussagekraft hat, allerdings hier deutlich von 60 mg/l auf fast 200 mg/l ansteigt) würde einer PCE Konzentration von 165 mg/l entsprechen, was auch deutlich über



der Ausgangskonzentration liegt und erneuert auf eine erhöhte "PCE-Mobilisierung" aus der Phase hindeutet!



Abbildung 14: Zeitverlauf der Schadstoffe (links) und Milieuparameter (rechts) in der NAP-U27 (obere und mittlere Beprobungtiefe)





Abbildung 25: Zeitverlauf der Schadstoffe (links) und Milieuparameter (rechts) in der NAP-U28 (obere und mittlere Beprobungstiefe)



Abbildung 36: Zeitverlauf der Schadstoffe (links) und Milieuparameter (rechts) in der NAP-U31 (obere, mittlere und untere Beprobungstiefe)

Die "Oberstrommessstelle" NAP-U35 wurde als Referenz für die dort herschenden Standortbedingungen errichtet. Die Analyse der Langzeitbeobachtung zeigt, dass die Messstellen zu nah am Testfeld liegt und durch Injektion beeinflusst wurde. Der PCE Abbau gekoppelt mit Ethen-produktion gefolgt bei einem Rebound-Effekt ist zu beobachten.

Eine Zusammenfassung aller Beobachtungen in Bezug auf dem Zeitverlauf der Konzentrationen der Schadstoffe und Milieuparameter ist der Tabelle 2 zu entnehmen.



für Bildung



Abbildung 47: Zeitverlauf der Schadstoffe (links) und Milieuparameter (rechts) in der NAP-U35 (obere und untere Beprobungstiefe)

Als Schlusswörter über den Erfolg der nZVI-Maßnahme können die folgende Ideen bleiben:

# Wie ist der Einfluss von Fe?

Das Auftreten von Ethen als Abbauprodukt ist ein deutlicher Beleg dafür, dass Eisen an der Reduktion der Emission beteiligt ist. Eine klare Quantifizierung des Anteils ist jedoch nicht möglich. Möglicherweise sind aufgrund des nZVI-Einsatzes die cis-DCE Konzentrationen niedrig geblieben und es kam nicht zu einer übermäßigen Akkumulation.

# **Ist Fe-Injektion sinnvoll?**

Durch die Eiseninjektion konnte die PCE-Emission für mehr als ein Jahr auf fast "Null" reduziert werden. Nach einem Beobachtungszeitraum von ca. 18 Monaten sind Reboundeffekte zu sehen (Abb. 26 Mitte). Durch die nZVI-Injektion ist mit einer cis-DCE Akkumulation nicht zu rechnen.

## Massenbilanz möglich?

Für eine Massenbilanzierung wären Bodenproben notwendig. Auch dann ist eine zuverlässige Ermittlung der Gesamtmasse nur schwer möglich. Anhand der Ethen- und Chloridgehalte ist aber eine deutliche Reduzierung des Inventars durch die Maßnahme sehr wahrscheinlich.

# Lessons learned nZVI Pilotversuch

Die Gesamtmaßnahme ist als erfolgreich einzustufen, die Gefahr des langfristigen Rebounds ist vorhanden, jedoch steigen die Konzentrationen sicher im Gesamten nicht mehr auf das ursprüngliche Niveau.

-fugro

Tabelle 2: Zusammenfassung des Schadstoffs- und Milieuparametersverhalten

| Parameter    | Herd   | Abstrom   | Anmerkungen  |
|--------------|--|---|--|
| PCE initial  | Zunahme als direktes Resultat der Injektion><br>Mechanische Mobilisierung/Änderung spez. Oberfläche?                       |   |  |
| PCE          | Abnahme von 20 mg/l auf 0<br>Bei schlechter hydraulischer Anbindung kaum Reaktion.<br>Rebound nach ca. 12 Mon.             | Abnahme von 20 mg auf 0<br>Schwacher Rebound nach ca. 12 Mon.                                 |  |
| TCE          | Wird produziert und abgebaut   | wird produziert und abgebaut  | TCE reflektiert PCE-Abnahme  |
| cis-DCE      | Zunahme leicht verzögert parallel TCE, ausgeprägter,<br>danach Abnahme, kein Rebound                                       | Lag 8 Mon., danach Abnahme, kein<br>Rebound, längere Beobachtungszeiten<br>notwendig          |  |
| VC           | Kein VC  | sehr niedriges Niveau, sporadischer<br>Befund   |  |
| Ethen        | Verzögerte Zunahme, ab 8 Mon. nach Injektion, Befunde<br>bis in mg/L-Bereich, bis 20 mg/l (entspricht ca. 120 mg/l<br>PCE) | verzögerte Zunahme, ab 8 Mon. nach<br>Injektion, Befunde bis in mg/I-Bereich                  |  |
| Eisen gelöst | Zunahme, max. nach 4-5 Monate nach Injektion<br>(Konzentrationen bis 40 mg/l), danach Abnahme                              | Zunahme, max. nach 10 Mon. nach<br>Injektion (Konzentrationen bis 60 mg/l),<br>danach Abnahme | Fe Zustrom: Maximum nach 4 Mon><br>Beeinflussung durch Injektion   |
| TOC          | Verhalten analog Fe gelöst   | TOC-Zunahme vor Fe-Zunahme. Max.<br>nach ca. 4 Mon.   | TOC Zustrom: Maximum nach 1 Mon<br>> injektionsbedingt             |
| рН           | Stabil, leichte Versauerung nach 4 Mon> mikrobielle<br>Aktivität (Abbau von C org.)  | stabil, leichte Versauerung nach 8 Mon.<br>> mikrobielle Aktivität                            | leichte Versauerung an einzelnen<br>Stellen> mikrobielle Aktivität |
| Redox        | Verlauf analog pH  | Verlauf analog pH   |  |
| Chlorid      | Zunahme, Maximum nach 8-12 Mon.  | Zunahme, Maximum nach 8-12 Mon.   | Hintergrundwerte sehr hoch   |

### 2.3 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses

UGRO

Bundesministe

für Bildung

Die vorgestellte NAPASAN Vorgehensweise bezieht sich auf die Sanierung von CKW-Altlasten. Die Untersuchungen zur Ausbreitung des Kontaminationskörpers und der injizierten Nano-Partikel sowie deren Effizienz bei dem Abbau der Schadstoffe haben grundlegende Erkenntnisse geliefert (siehe Köber et. Al., 2014), die auch zur Beurteilung der Auswirkung anderer Nano-Materialien, des Verhaltens anderer Schadstoffe auch unter verschiedenen Standortbedingungen genutzt werden können. Die im Projekt NAPASAN entwickelten Konzepte haben deshalb ein erhebliches Verallgemeinerungsund Ubertragbarkeitspotenzial. Trotz des wichtigen Anwendungspotenzials steht unserer Technologie nur ein begrenzter Markt zur Verfügung. Es wird die Akquisition von Forschungs- und Demonstrationsprojekten im Ausland, insbesondere in den neuen EU-Beitrittsländern (es bestehen sehr gute Verbindungen nach Rumänien, Polen und Ungarn) angestrebt, um der Technologie ein möglichst weites Anwendungsfeld zu ebnen (siehe das Eger-Ungarn Sanierungsprojekt 2014 mit Fugro als bestpositioniertem Wettbewerber!).

### 2.4 Fortschritt auf dem Gebiet des Auftrags bei anderen Stellen

nZVI-Anwendbarkeit Eine systematische und guantitative Bewertung der als Sanierungsansatz für CKW-kontaminierte Standorte wurde erst vor kurzer Zeit veröffentlicht (Phenrat et al. 2011). Viele früheren Studien mit nur eingeschränkter Diskussion der Herausforderungen assoziiert mit der nZVI-Anwendung im Feldmaßstab wurden als erfolgreich eingestuft (Elliott and Zhang 2001, Zhang 2003). Zhao (2013) lieferte eine gute Ubersicht der nZVI Anwendungen zur CKW Sanierung. Die Abwesenheit einer systematischen, weltweit verbreiteten Erfahrung wurde explizit erwähnt. O'Carroll et al (2013) betonen den dringenden Bedarf für Feld-Demonstrationsversuche, die in der Lage sind, eine systematische Standortcharakterisierung, ein standortspezifisch optimisiertes Design der Injektionskonfiguration bzw. des Injektionsmittels und eine zielgerichtete Entwicklung geeigneter Monitoringsmethoden zu liefern, um die NP-Injektion bedingte Unsicherheit kontrolliert zu reduzieren. Unser Pilot Feldversuch dient allen diesen Zwecken.

#### 2.5 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des FE-Ergebnisses

Martac, E., Körner, J., Schobeß, M., Klaas, N., Thümmler, S., Kamptner, A., Niemeyer, T., Köber, R., Strutz, T., Hornbruch, G., Braun, J.: Injection of nZVI to remediate a CHC source zone - Pilot site Braunschweig, Proceedings of the Remediation Technologies and their Integration in Water Management Symposium, Barcelona 2012



Schiwy, A., Buchau, A., Dahmke, A., Heegn, H., Hermes, H., Hollert, H., Hornbach, G., Jekel, M., Kamptner, A., Klaas, N., Köber, R., Körner, J., Li, H., Maes, H.M., Mangold, K.M., Martac, E., Matheis, A., Noack, S., Oppermann, A., Paar, H., Schell, H., Schmidt, K., Schenk, T., Schäffer, A., Seitz, F., Strutz, T., Tiehm, A., Thümmler, S., Wanner, A., Braun, J.: NAPASAN – a joint research project to develop a zero valent iron nanomaterial for remediation of groundwater contaminations, akzeptiert für das Environmental Sciences Europe 2014

Köber, R., Hollert, H., Hornbruch, G., Jekel, M., Kamptner, A., Klaas, N., Mangold, K.-M., Martac, E., Matheis, A., Paar, H., Schell, H., Schiwy, A., Schmidt, K., Strutz, T. J., Thümmler, S., Tiehm, A. & Braun, J.(2014): Nanoscale zero-valent iron flakes for groundwater treatment, Environmental Earth Sciences, 2014, DOI 10.1007/s12665-014-3239-0

### **Acknowledgements**

GEFÖRDERT V

TUGRO

This work is part of the joint project NAPASAN (Nano particles for ground water remediation) which was funded by the German Federal Ministry for Education and Research (BMBF) under the grant number 03X0097 within the research program NanoNature (Nanotechnologies for Environmental Protection – Value and Impact) which is part of the framework program WING (Material Innovations for Industry and Society).

#### Literatur

- Elliott DW, Zhang WX (2001) Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. Environ Sci Technol 35:4922–6
- Köber, R., Hollert, H., Hornbruch, G., Jekel, M., Kamptner, A., Klaas, N., Mangold, K.-M., Martac, E., Matheis, A., Paar, H., Schell, H., Schiwy, A., Schmidt, K., Strutz, T. J., Thümmler, S., Tiehm, A. & Braun, J. (2014) Nanoscale zero-valent iron flakes for groundwater treatment, *Environmental Earth Sciences*, 2014, doi: 10.1007/s12665-014-3239-0
- Martac, E., Körner, J., Schobeß, M., Klaas, N., Thümmler, S., Kamptner, A., Niemeyer, T., Köber, R., Strutz, T., Hornbruch, G., Braun, J. (2012) Injection of nZVI to remediate a CHC source zone Pilot site Braunschweig, *Proceedings of the Remediation Technologies and their Integration in Water Management Symposium*, Barcelona 2012



Bundesministe

für Bildung und Forschung

- O'Carroll D, Sleep B, Krol M, Boparai H, Kocur C (2012) Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, Adv Wat Resour 51:104–122
- Phenrat T, Fagerlund F, Illangasekare T, Lowry GV, Tilton RD (2011) Polymer-Modified Fe<sup>0</sup> Nanoparticles Target Entrapped NAPL in Two Dimensional Porous Media: Effect of Particle Concentration, NAPL Saturation, and Injection Strategy, Environ Sci Technol 45:6102–6109, DOI: 10.1021/es200577n
- Zhang WX (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. J Nanopart Res 5:323–32
- Schiwy, A., Buchau, A., Dahmke, A., Heegn, H., Hermes, H., Hollert, H., Hornbach, G., Jekel, M., Kamptner, A., Klaas, N., Köber, R., Körner, J., Li, H., Maes, H.M., Mangold, K.M., Martac, E., Matheis, A., Noack, S., Oppermann, A., Paar, H., Schell, H., Schmidt, K., Schenk, T., Schäffer, A., Seitz, F., Strutz, T., Tiehm, A., Thümmler, S., Wanner, A., Braun, J. (2014) NAPASAN a joint research project to develop a zero valent iron nanomaterial for remediation of groundwater contaminations, accepted for *Environmental Sciences Europe*
- Zhao MZ (2013) In Situ Dechlorination in Soil and Groundwater Using Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles: Some Field Experience on Effectiveness and Limitations. in *Novel Solutions to Water Pollution*, Chapter 6, pp 79–96, Chapter DOI: 10.1021/bk-2013-1123.ch006, *ACS Symposium Series*, Vol. 1123, ISBN13: 9780841227545e ISBN: 9780841227552