



lebensministerium.at

# **Sanierung von CKW Kontaminationen im Grundwasser unter Verwendung von nanopartikulärem Eisen**

Verwendungsbericht – Forschungsprojekt NanoSan





## Nachhaltig für Natur und Mensch / Sustainable for nature and mankind

### Lebensqualität / Quality of life

Wir schaffen und sichern die Voraussetzungen für eine hohe Qualität des Lebens in Österreich. / We create and we assure the requirements for a high quality of life in Austria

### Lebensgrundlagen / Bases of life

Wir stehen für versorgende Verwaltung und verantwortungsvolle Nutzung der Lebensgrundlagen Boden, Wasser, Luft, Energie und biologische Vielfalt. / We stand for a preventive conservation as well as responsible use soil, water, air, energy and biodiversity

### Lebensraum / Living environment

Wir setzen uns für eine umweltgerechte Entwicklung und den Schutz der Lebensräume in Stadt und Land ein. / We support an environmentally friendly development and the protection of living environments in urban and rural areas.

### Lebensmittel / Food

Wir sorgen für die nachhaltige Produktion insbesondere sicherer und hochwertiger Lebensmittel und nachwachsender Rohstoffe. / We ensure sustainable production in particular of safe and high-quality food as well as renewable resources

#### Impressum

**Medieninhaber, Herausgeber, Copyright:**  
Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft,  
Sektion III Landwirtschaft und Ernährung,  
Stubenring 12, 1010 Wien

Alle Rechte vorbehalten

#### Gesamtkoordination:

Prof. Dr. Thilo Hofmann  
Department für Umweltgeowissenschaften  
Universität Wien  
Althanstraße 14, UZAll  
1090 Wien

#### AutorInnen:

Dipl. LebChem Susanne Laumann, Dr. Vesna Micić Batka, M.Sc. Doris Schmid, Prof. Dr. Thilo Hofmann (Universität Wien, Department für Umweltgeowissenschaften)  
M.Sc. Philipp Schöftner, Dr. Georg Waldner, Dr. Thomas Reichenauer (Austrian Institute of Technology, Health & Environment Department, Environmental Resources & Technologies)  
Dr. Nadezhda Kataeva, Dr. Jörg Schotter (Austrian Institute of Technology, Health & Environment Department, Molecular Diagnostics)

#### Projektbeirat:

DI Dr. Regine Patek (Kommunalkredit Public Consulting), DI Harald Kasamas (Lebensministerium), DI Dr. Gernot Döberl (Umweltbundesamt), Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke (Umweltforschungszentrum Leipzig), Dr. Patrick Jacobs (Tauw GmbH)

#### Layout:

ZS communication + art GmbH

#### Bildnachweis, Produktion und Druck:

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft

**Gedruckt auf chlorfrei gebleichtem Papier mit Pflanzenfarben.**



# **Forschungsprojekt NanoSan - Sanierung von CKW Kontaminationen im Grundwasser unter Verwendung von nanopartikulärem Eisen**

## **Förderungsnehmer:**

Universität Wien, Prof. Dr. Thilo Hofmann

Department für Umweltgeowissenschaften

A-1090 Wien, Althanstraße 14, UZA II

*Projektleitung und Leitung des Arbeitspaketes 2: Transportverhalten von Nanoeisenpartikeln*

## **in Zusammenarbeit mit:**

Austrian Institute of Technology, Dr. Thomas G. Reichenauer, Dr. Georg Waldner

Health & Environment Department

Environmental Resources & Technologies

A-3430 Tulln, Konrad-Lorenz-Straße 24

*Leitung des Arbeitspaketes 3: Schadstoffabbau und Reaktivität von Nanoeisenpartikeln*

Austrian Institute of Technology, Dr. Jörg Schotter, Dr. Nadezhda Kataeva

Health & Environment Department

Molecular Diagnostics

A-1220 Wien, Donau-City-Straße 1

*Leitung des Arbeitspaketes 1: Herstellung von multifunktionalen Nanopartikeln*

# 1. Projektablauf

Projektbeginn: 03.01.2011

Fertigstellung: 31.08.2013

Die ursprüngliche Fertigstellung laut Förderungsvertrag war für den 31.12.2012 geplant. Am 8.08.2012 wurde von den Austragnehmern aufgrund der aufgetretenen Verzögerungen im Projektablauf (Partikelsynthese und Durchführung der Reaktivitätsversuche im Batchsystem) eine kostenneutrale Verlängerung bis zum 31.08.2013 beantragt. Dieser Verlängerung wurde vom Fördergeber bewilligt.

Für das Projekt wurde folgender Projektbeirat eingerichtet:

DI Dr. Regine Patek (Kommunalkredit Public Consulting)  
DI Harald Kasamas (Lebensministerium)  
DI Dr. Gernot Döberl (Umweltbundesamt)  
Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke (Umweltforschungszentrum Leipzig)  
Dr. Patrick Jacobs (Taww GmbH)

Berichte über den Arbeitsfortschritt im Projekt wurden in regelmäßigen Abständen an den Projektbeirat ausgesendet.

1. Statusbericht	01.09.2011
2. Statusbericht	13.02.2012
3. Statusbericht	24.10.2012

Weiters wurde der Projektfortschritt und die Ergebnisse in drei Beiratstreffen vorgestellt und diskutiert.

1. Statusseminar	22.02.2012
2. Statusseminar	27.02.2013
3. Statusseminar und Projektabschluss	30.10.2013

Die öffentliche Informationsveranstaltung in der die Endergebnisse des Projektes NanoSan präsentiert werden wird am 26. Februar 2014 stattfinden.

## 2. Ausgangssituation und Zielsetzung

Der Einsatz von Nanopartikeln in der in situ Grundwassersanierung wird in den letzten Jahren intensiv diskutiert, da es sich um ein innovatives und möglicherweise effizientes Sanierungsverfahren handelt. Die Sanierung mit Nanoeisenpartikeln dient zur Reduktion der Schadstoffquelle im Grundwasserleiter. Langwierige und kostenintensive Sanierungen, zum Beispiel mittels Pump&Treat, könnten in bestimmten Fällen durch diese Methode ersetzt werden. Eine Fahnenanierung mit Nanoeisenpartikeln ist aufgrund der zu erwartenden hohen Kosten und der bisher nicht ausreichenden Langzeitreaktivität der Partikel nicht effektiv durchführbar. Die größten Herausforderungen für den Einsatz der Nanopartikel in der Sanierung liegen zum einen



in der Einbringung der Partikel in den Untergrund und der Transportierbarkeit der Nanopartikel im Grundwasserleiter, zum anderen in der Langzeit-/ Reaktivität der Partikel.

Ziel des Projektes NanoSan war es, einen Beitrag zur Implementierung und Weiterentwicklung der Grundwassersanierung mit Hilfe von nanopartikulärem nullwertigem Eisen in Österreich zu leisten. Dazu wurden Kompositpartikel, die Nanoeisenpartikel enthalten, synthetisiert und auf ihre Eigenschaften in Bezug auf Langzeit-/ Reaktivität und Transport im Untergrund untersucht, sowie kommerziell erhältliche Eisenpartikel charakterisiert und deren Transportverhalten und Reaktivität insbesondere in Abhängigkeit der hydrogeologischen und wasserchemischen Bedingungen in Österreich bewertet. Das Projekt gliederte sich in drei Arbeitspakete, welche die Herstellung multifunktionaler Nanoeisenpartikel (AP1), den Transport (AP2) und den Schadstoffabbau sowie die Reaktivität (AP3) der Nanoeisenpartikel beinhalteten.

### 3. Zusammenfassende Beschreibung der Projektergebnisse

#### AP1 – Herstellung von multifunktionalen Nanopartikeln (AIT - Molecular Diagnostics)

Ziel des Arbeitspaketes 1 (AP1) war die Herstellung von multifunktionalen Nanopartikeln und deren Optimierung im Hinblick auf den Schadstoffabbau (AP3) und den Transport im Untergrund (AP2). Diese multifunktionalen Nanopartikel sollten folgende Eigenschaften aufweisen, um für den Einsatz in der *in situ* Sanierung geeignet zu sein:

- Kostengünstige Ausgangsstoffe und Herstellung;
- Geringe Tendenz zur Aggregation;
- Optimale Transporteigenschaften im Untergrund;
- Schutz vor vorzeitiger Reaktion im Untergrund (Korrosionsreaktion mit Wasser);
- Hohe Reaktivität mit dem Zielschadstoff.

Im Rahmen des Projektes sollten bereits im Handel erhältliche Nanoeisenpartikel modifiziert und für die Untersuchungen in AP2 und AP3 zur Verfügung gestellt werden. Als Ausgangsmaterialien dienten verschiedene Nanoeisenpartikel der Firma NANO IRON (Nanofer 25, Nanofer 25S, Nanofer Star). Im Rahmen der durchgeführten Literaturstudie hat sich gezeigt, dass nicht modifizierte Nanoeisenpartikel aufgrund ihrer starken Aggregation nicht transportierbar sind und zudem in kurzer Zeit abreaktieren. Die ersten durchgeführten Modifikationen zielten daher darauf ab, durch eine direkte Modifikation der Nanofer 25 Partikel sowohl deren Stabilität in einer wässrigen Suspension zu verbessern als auch die Reaktivität der Nanoeisenpartikel zu verlängern. Zunächst wurde eine Modifikation der Nanoeisenpartikel mit Siliziumdioxid und Polydimethylsiloxan sowie organischen Polymer-Multilagungen getestet. Die Tendenz der Nanofer Partikel zur Aggregation konnte hierdurch allerdings nicht verbessert werden. Außerdem sind die verwendeten Matrixmaterialien nicht wasserlöslich, so dass die direkte Modifikation der Nanofer Partikel nicht weiter verfolgt wurde.

Für den Transport in österreichischen Aquiferen sind aufgrund des grobklastischen Aquifermaterials und der vergleichsweise großen Porenräume Primärpartikelgrößen bis in den unteren µm-Bereich möglich. Aus der

Literatur ist bekannt, dass solche Primärpartikelgrößen für Polymerpartikel über die Synthese in einem Mikroemulsionsansatz reproduzierbar und kosteneffizient herstellbar sind. Der Ansatz zur Modifikation der Nanofer Star Partikel bestand daher darin, diese Partikel in wasserlösliche Polymere einzubetten. Die besten Resultate konnten mit einem Mischpolymer aus Polyvinylalkohol und Chitosan erzielt werden, wobei die resultierenden Kompositpartikel Primärpartikelgrößen von 7-10 µm aufwiesen. Die Nanofer Star Partikel befanden sich sowohl an der Oberfläche der Kompositpartikel als auch innerhalb der Matrix, wobei der Fe(0)-Anteil in den Kompositpartikeln auf bis zu 16 Gew.-% gesteigert werden konnte. Während der Synthese oxidierten die Nanofer Star Partikel bereits teilweise, so dass im Endprodukt der Anteil des Fe(0) von ursprünglich etwa 75 % auf etwa 57 % absank. Diese Oxidation betraf vermutlich die Nanofer Star Partikel an der Oberfläche der Kompositpartikel.

Reaktivitätsexperimente mit den Kompositpartikeln in AP3 zeigten, dass die Reaktion der Kompositpartikel mit TCE, verglichen mit der Reaktion der Nanofer Star Partikel, etwa viermal langsamer ablief. Dadurch konnte eine längere Reaktivität im Vergleich zu den Nanofer Star Partikeln erzielt werden. Im Verlauf der Reaktivitätsexperimente wurde das gesamte Fe(0) in den Kompositpartikeln oxidiert, was bedeutet, dass auch die Nanofer Star Partikel innerhalb des Kerns der Kompositpartikel mit dem Schadstoff bzw. mit Wasser reagierten. Eine erhöhte Selektivität der Kompositpartikel gegenüber dem Zielschadstoff, verglichen mit der unerwünschten Korrosionsreaktion mit Wasser, konnte bis Projektende jedoch nicht erzielt werden. Außerdem konnte die Stabilität der Kompositpartikel in wässriger Suspension bis Projektende nicht ausreichend verbessert werden. Bei der Resuspension der Kompositpartikel in Wasser quollen diese auf und aggregierten. Bis Projektende konnten keine Stabilisierungsmethoden entwickelt werden, welche die Aggregation effektiv verhindern.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass Kompositpartikel aus wasserlöslichen Polymeren mit eingebetteten Nanofer Star Partikeln reproduzierbar herstellbar sind. Verglichen zu dem Ausgangsmaterial (Nanofer Star) waren die Kompositpartikel länger reaktiv. Allerdings konnte das Problem der Aggregation nach Resuspension bis zum Projektende nicht gelöst werden. Auch konnte die Frage der Erhöhung der Selektivität für den Zielschadstoff durch die Kompositpartikel nicht gelöst werden.

### **AP2 – Transportverhalten von Nanoeisenpartikeln (Universität Wien)**

Das Ziel des Arbeitspaketes 2 (Transportverhalten von Nanoeisenpartikeln) war es, die Transporteigenschaften von Nanoeisenpartikeln in Abhängigkeit von verschiedenen hydrochemischen und hydrogeologischen Bedingungen zu bewerten und Techniken zu entwickeln, um das Transportverhalten der Nanoeisenpartikel in einem heterogenen Untergrund zu verbessern.

Es wurden zunächst die kommerziell erhältlichen Nanofer 25S und Nanofer Star Partikel sowie die im AP1 hergestellten Kompositpartikel in einer wässrigen Suspension (1 mM NaHCO<sub>3</sub>, pH 8,3) charakterisiert (Partikelgröße, Sedimentationsverhalten und Oberflächenladung). Die Nanofer 25S Partikel wurden mit unterschiedlichen Verfahren untersucht. Mit Hilfe der Laserlichtabschattung wurde eine mittlere Partikelgröße der Nanofer 25S Partikel von ~1,5 µm ermittelt. Durch Verwendung der Laserdiffraktometrie wurden zwei Größenfraktionen im Bereich von 1 µm und 50 µm identifiziert. Die Gegenwart von Polyelektrolyten (natürliches organisches Material, Huminsäure, Carboxymethylcellulose, Ligninsulfonat) in der Suspension hatte keinen



Einfluss auf die Partikelgröße. Bei erhöhten Calciumkonzentrationen in der wässrigen Suspension (1–5 mM  $\text{CaCl}_2$ ) nahmen sowohl die Partikelgröße als auch die Sedimentationsgeschwindigkeit der Nanofer 25S Partikel zu, was auf die Aggregation der Partikel zurückzuführen war. Diese verstärkte Aggregation war nicht zu beobachten, wenn neben Calcium auch ein Polyelektrolyt (Ligninsulfonat) in der Suspension vorhanden war, d.h. die Partikel wurden durch Ligninsulfonat stabilisiert. Die Oberflächenladung der Nanofer 25S Partikel wurde in der stabilen Fraktion (Überstand nach Sedimentation) untersucht. Die Nanofer 25S Partikel sind im pH-Bereich von 6–8 stark negativ geladen. Dies ist auf die Oberflächenmodifikation mit Polyacrylsäure zurückzuführen. Mit zunehmender Calciumkonzentration in der Suspension nahm die negative Ladung ab und die Partikel wurden destabilisiert. Die Polyelektrolyte in verschiedenen Konzentrationen hatten keinen Einfluss auf die Oberflächenladung der Nanofer 25S Partikel.

Die Nanofer Star Partikel in wässriger Suspension waren mit einer mittlere Partikelgröße von  $\sim 2 \mu\text{m}$  etwas größer als die Nanofer 25S Partikel. Durch Verwendung der Laserdiffraktometrie wurden zwei Größenfraktionen im Bereich von  $8 \mu\text{m}$  und  $50 \mu\text{m}$  identifiziert. Für die im AP1 synthetisierten Kompositpartikel in wässriger Suspension wurden zwei Größenfraktionen im Bereich von  $50 \mu\text{m}$  und  $200 \mu\text{m}$  nachgewiesen. Demnach waren die Kompositpartikel deutlich größer als die Nanofer 25S und Nanofer Star Partikel. Die Kompositpartikel aggregierten im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Partikeln sehr schnell und waren in einer wässrigen Suspension nicht zu dispergieren. Die Kompositpartikel sedimentierten innerhalb von wenigen Minuten vollständig. Nur in einer hochviskosen Lösung (Xanthan, 3 g/l) konnte die Sedimentation der Kompositpartikel verhindert werden. Die Kompositpartikel waren in der Xanthansuspension mit  $\sim 80 \mu\text{m}$  zwar kleiner als die Kompositpartikel in der reinen wässrigen Suspension (1 mM  $\text{NaHCO}_3$ ), allerdings immer noch deutlich größer als die Nanofer 25S und Nanofer Star Partikel.

Als Packmaterialien wurden Quarzsand (QS, mittlerer Korndurchmesser  $\sim 0,4\text{--}0,85 \text{ mm}$ ), Carbonatsand (CS, mittlerer Korndurchmesser  $\sim 0,5\text{--}1 \text{ mm}$ ) und drei Mischungen aus beiden verwendet (90:10 % QS:CS, 50:50 % QS:CS, 10:90 % QS:CS). Die Charakterisierung der Packmaterialien (Quarzsand, Carbonatsand und drei Mischungen aus den beiden) erfolgte über die Oberflächenladung des Packmaterials. Die Oberflächenladung wurde in Abhängigkeit von (1) dem pH-Wert, (2) dem Carbonatsandanteil, (3) der Ligninsulfonatkonzentration und (4) der Calciumkonzentration untersucht. Der Quarzsand und der Carbonatsand waren über einen weiten pH-Bereich (5–10) negativ geladen. Mit zunehmendem Carbonatsandanteil nahm die Oberflächenladung der Sande ab. Der reine Quarzsand war stark negativ geladen ( $-40 \text{ mV}$ ), wohingegen der Carbonatsand nur schwach negativ geladen war ( $-10 \text{ mV}$ ). Daher wurde vermutet, dass die negativ geladenen Nanofer 25S Partikel bevorzugt am schwach negativ geladenen Carbonatsand anlagern, da die elektrostatische Abstoßung in diesem Fall geringer ist. Das wurde durch die Modellierung der Wechselwirkung zwischen Partikeln und Packmaterial nach der DLVO-Theorie bestätigt. Die Gegenwart von Ligninsulfonat führte zu keiner Veränderung der Oberflächenladung des Quarzsandes. Im Carbonatsand wurde dagegen ein deutlicher Anstieg der negativen Ladung in der Gegenwart von Ligninsulfonat gemessen (von  $-10 \text{ mV}$  auf  $-30 \text{ mV}$ ) was auf die Adsorption von Ligninsulfonat an die Carbonatsandoberfläche zurückzuführen war. Bei höheren Calciumkonzentrationen in der Hintergrundlösung nahm das Zetapotential sowohl für den Quarz als auch für den Carbonatsand ab, d.h. die Sande waren weniger stark negativ bzw. positiv geladen. Es war daher zu erwarten, dass die negativ geladenen Nanofer 25S Partikel in calciumreichem Grundwasser ver-

stärkt an die Packmaterialien anlagern. Bei hohen Calciumkonzentrationen nahm das Zetapotential der Sande allerdings deutlich zu, wenn Ligninsulfonat zu den Calciumlösungen zugegeben wurde.

In den Säulenversuchen wurde der Einfluss (1) der Injektionsgeschwindigkeit, (2) des Packmaterials, (3) von organischem Material und (4) von hohen Calciumkonzentrationen auf das Transportverhalten von Nanofer 25S untersucht. Außerdem wurde das Transportverhalten von drei verschiedenen Partikeln verglichen: Nanofer 25S, Nanofer Star und den Kompositpartikeln.

Die Nanofer 25S Partikel waren von den drei untersuchten Partikeln am mobilsten. Die Nanofer Star Partikel wurden sowohl im Quarz- als auch im Carbonatsand fast vollständig abgeschieden. Die Kompositpartikel in wässriger Suspension (1 mM NaHCO<sub>3</sub>) wurden vollständig in den Sandsäulen abgeschieden. Nur mit den Kompositpartikeln in der hochviskosen Xanthanlösung konnte ein Partikeldurchbruch erzielt werden. In diesem Versuch wurden zwar weniger Kompositpartikel abgeschieden als in dem Versuch mit den Nanofer Star Partikeln, allerdings konnten die Versuche nicht reproduzierbar wiederholt werden, da bei mehreren Versuchen die Schlauchanschlüsse dem entstehenden Druck (aufgrund der hochviskosen Suspension) nicht standhalten konnten. Alle weiteren Versuche wurden mit den mobilsten Partikeln (Nanofer 25S) durchgeführt.

Die Erhöhung der Injektionsgeschwindigkeit hatte einen positiven Einfluss auf die Mobilität von Nanofer 25S, die Abscheidung wurde verringert. Die geringere Abscheidung und damit höhere Mobilität bei höheren Injektionsgeschwindigkeiten ist auf die kürzere Verweilzeit der Partikel in der Säule und die größeren Scherkräfte zurückzuführen, die zur Mobilisierung bereits angelagerter Nanofer 25S Partikel führten.

Carbonatsand im Packmaterial führte zu einer verstärkten Abscheidung der Nanofer 25S Partikel, d.h. die Partikelmobilität nahm in carbonatreichen Aquiferen ab. Sowohl die Haftwahrscheinlichkeit als auch die Abscheiderate stiegen linear mit steigendem Carbonatsandanteil im Packmaterial an. Die maximale Transportreichweite (99,9% Partikelabscheidung) in reinem Quarzsand mit einem mittleren Korndurchmesser von ~0,63 mm betrug im Säulenversuch 1,55 m, allerdings wurde ein Großteil der injizierten Partikel bereits nach 0,16 m abgeschieden. In reinem Carbonatsand (mittlerer Korndurchmesser ~0,75 mm) nahm die Transportreichweite deutlich ab und lag zwischen 0,03 m (50 % Partikelabscheidung) und 0,34 m (99,9 % Partikelabscheidung). Es ist zu berücksichtigen, dass es sich bei diesen Transportreichweiten um Abschätzungen handelt, die von den Bedingungen in den Säulenversuchen (z.B. Korngröße des Packmaterials, Porosität, Fließgeschwindigkeit) abhängig sind. Eine Übertragung der Ergebnisse auf einen Feldstandort ist nur in Annäherung mit Hilfe von Modellrechnungen (Filtrationstheorie) möglich und erfordert die Kenntnis der wichtigsten hydrogeologischen Kenndaten. Generell ist allerdings anhand der Ergebnisse davon auszugehen, dass die Transportreichweite der Nanofer 25S Partikel in carbonatreiche Aquifere eingeschränkt ist.

Der Einfluss von organischem Material wurde mit vier oberflächenmodifizierenden Substanzen untersucht: natürliches organisches Material, Ligninsulfonat, Huminsäure und Carboxymethylcellulose. In reinem Quarzsand hatten die organischen Substanzen keinen Einfluss auf das Transportverhalten, wohingegen im Carbonatsand eine Verringerung der Partikelabscheidung erzielt werden konnte. Das ist auf die Adsorption der organischen Materialien an die Carbonatsandoberflächen zurückzuführen, welches zu einer Erhöhung der abstoßenden Kräfte zwischen dem Säulenmaterial und den Eisenpartikeln führte. Zwischen den einzelnen organischen Substanzen waren nur geringfügige Unterschiede zu erkennen. Demnach können alle vier Sub-



stanzen zur Verbesserung der Transporteigenschaften in carbonatreichen Aquiferen eingesetzt werden. Ligninsulfonat ist allerdings an einem Feldstandort zu bevorzugen, da es wasserlöslich, nicht toxisch, in großen Mengen verfügbar und preisgünstig ist. Weiterführende Versuche wurden daher mit Ligninsulfonat durchgeführt.

Zur Modifikation der Oberfläche des Packmaterials wurden zwei Varianten untersucht: Coinjektion (Injektion der Substanzen zusammen mit den Eisenpartikeln) und Präinjektion (Injektion vor den Eisenpartikeln) der oberflächenmodifizierenden Substanzen. Die Untersuchungen zeigten, dass der Zeitpunkt der Polyelektrolyt-injektion nur einen sehr geringen Einfluss auf das Transportverhalten von Nanofer 25S hat. Tendenziell war bei der Coinjektion eine etwas geringere Abscheidung zu beobachten als bei der Präinjektion von 50 mg/L Ligninsulfonat. Die Coinjektion hätte außerdem den Vorteil, dass an einem Feldstandort nur einmal injiziert werden müsste.

Als weiterer Schritt wurde der Einfluss der Polyelektrolytkonzentration auf das Transportverhalten von Nanofer 25S untersucht. Dazu wurden Ligninsulfonatkonzentrationen von 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 250 mg/L und 500 mg/L zusammen mit den Nanofer 25S Partikeln injiziert (Coinjektion). In reinem Quarzsand konnte kein Einfluss der Ligninsulfonatkonzentration auf das Transportverhalten festgestellt werden. Ein deutlicher Einfluss der Polyelektrolytkonzentration wurde im Carbonatsand beobachtet. Die Partikelabscheidung verringerte sich von 80 % auf bis zu 60 % bei der höchsten coinjizierten Ligninsulfonatkonzentration (500 mg/L). Durch die Coinjektion stieg im Carbonatsand (mittlerer Korndurchmesser ~0,75 mm) die Transportreichweite von 0,37 m auf 0,64 m in der Gegenwart von 500 mg/L Ligninsulfonat. Etwas geringere Transportreichweiten (0,54 m) wurden bei einer Coinjektion von 50 mg/L bzw. 250 mg/L festgestellt. Die zehnfach höhere Ligninsulfonatkonzentration (von 50 mg/L auf 500 mg/L) resultierte nur in einem geringen Anstieg der Transportreichweite. Unter den hier untersuchten Bedingungen erscheint allerdings die Coinjektion von 50 mg/L Ligninsulfonat am sinnvollsten, um den Transport in einem carbonatreichen Untergrund zu verbessern. Allerdings ist auch hier zu berücksichtigen, dass es sich bei den Transportreichweiten nur um Abschätzungen handelt. Die Ergebnisse sollten in einem größeren Labormaßstab und an einem Feldstandort validiert werden.

In der Gegenwart von Calcium nahm die Partikelabscheidung sowohl in Quarz- als auch im Carbonatsand zu. Diese erhöhte Partikelabscheidung konnte durch die Zugabe von 50 mg/L Ligninsulfonat sowohl im Quarz- als auch im Carbonatsand reduziert werden. Modellierungen der Durchbruchkurven zeigen, dass mit steigender Calciumkonzentration die Abscheiderate linear zu- und dementsprechend die Mobilität abnahm. In Gegenwart von Ligninsulfonat fiel dieser Anstieg allerdings geringer aus. Demnach ist das coinjizierte Ligninsulfonat nicht nur in der Lage das Transportverhalten im Carbonatsand zu verbessern, sondern es kann außerdem in der Gegenwart von Calcium und bei hohen Ionenstärken die Nanofer 25S Partikel stabilisieren, die Abscheidung der Partikel verringern und die Mobilität von Nanofer 25S in Quarz- und Carbonatsand erhöhen.

### **AP3 –Schadstoffabbau und Reaktivität von Nanoeisenpartikeln (AIT - Environmental Resources & Technologies)**

Es wurden die Reaktionseigenschaften von kommerziell erhältlichen Nanoeisenpartikeln Nanofer Star, Nanofer 25 und Nanofer 25S (Fa. NANO IRON, s.r.o) sowie von im AP1 hergestellten Kompositpartikeln untersucht. Hierfür wurden Reaktivitätsmessungen in Batchversuchen mit Trichlorethen (TCE) als Schadstoff und Untersuchungen der Partikeleigenschaften sowie der Partikelalterung vor und nach Reaktionen in wässrigen Lösungen durchgeführt. Ergänzend wurden zur Untersuchung der Partikelstruktur sowie der chemischen Zusammensetzung der Nanoeisenpartikel Untersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), der Röntgendiffraktometrie (XRD) und der Mößbauerspektroskopie durchgeführt. Die Nanofer Partikel wurden eingesetzt, weil deren Reaktionseigenschaften bisher kaum untersucht wurden und die in der Vergangenheit großteils eingesetzten Nanoeisenpartikel der Firma Toda Kogyo (Reactive Nano Iron Particle, RNIP) nicht mehr erhältlich sind. Ziel der Untersuchungen war es, die Reaktionseigenschaften der kommerziell erhältlichen Partikel unter für österreichische Porengrundwässern typischen Experimentalbedingungen zu testen.

Im Batchversuch wird bei der ständigen Durchmischung ein optimaler Kontakt zwischen dem Schadstoff und den Eisenpartikeln gewährleistet. In einem porösen Medium ist dieser optimale Kontakt nicht unbedingt gegeben. Daher wurden die Batchversuche ergänzende Säulenversuche durchgeführt. Ziel der Reaktivitätsstudien in Säulenversuchen war es, den Schadstoffabbau unter naturnahen Bedingungen zu untersuchen. Dazu wurde als Modellschadstoff das Röntgenkontrastmittel Iopromid verwendet. Dieses bietet gegenüber TCE den Vorteil, dass es weder flüchtig noch toxisch ist und eine einfache Handhabung im Labor ermöglicht. Für die vollständige reduktive Dehalogenierung von Iopromid und für die Umwandlung von TCE zu Ethen werden sechs Elektronen benötigt, die durch die Oxidation der nullwertigen Eisennanopartikel geliefert werden.

Die im NanoSan Projekt als Ausgangsmaterial für die Kompositpartikelsynthese verwendeten Nanofer Star Partikel wiesen eine Core-Shell Struktur auf, wobei die Oxidhülle rund 10 nm dick war. Diese Struktur war auch bei den in den Kompositpartikeln eingebetteten Nanofer Star Partikeln erkennbar, wobei sich der Fe(0)-Gehalt der Nanofer Star Partikel im Rahmen der Partikelsynthese von  $75 \pm 22$  % auf rund  $57 \pm 17$  % verringerte. Mößbauerspektroskopische Analysen ergaben Fe(0)-Gehalte in den Nanofer Star Partikeln bzw. Kompositpartikeln von 81 % bzw. 85 %. Der Anteil von Magnetit am Gesamteisen der in den Kompositpartikeln eingebetteten Nanofer Star Partikel stieg im Laufe der Reaktion wieder auf 16 % an, nachdem er im Syntheseprozess auf 4 % gesunken war. Der Magnetit-Gehalt der Nanofer Star Partikel wurde durch die Partikeloxidation nicht verändert (13 % am Gesamteisen vor der Reaktion vs. 11 % nach der Reaktion). Neben Magnetit bildete Goethit ein wesentliches Eisenoxid vor der Reaktion, wobei der Goethit-Anteil bei den Kompositpartikeln mit 65 % (Anteil an allen Eisen(hydr)oxiden) höher lag als bei Nanofer Star Partikeln (28 % Anteil an allen Eisen(hydr)oxiden). Der Fe(0)-Kern oxidierte durch die Reaktion in anoxischem Typ 9 Wasser vorwiegend zu superparamagnetischem Goethit sowie zu Amakinit, die nach Oxidation von rund 50 % des ursprünglich vorhandenen Fe(0) jeweils ungefähr 40 % der Eisenoxidschicht bildeten. Bis zu 5 % des oxidierten Fe(0)-Kerns waren in Form von  $\text{Fe}^{2+}$  in der Lösung nachweisbar.



Im Rahmen der Batchversuche wurden die Reaktionseigenschaften von Nanofer 25, Nanofer 25S, Nanofer Star und den Kompositpartikeln miteinander verglichen und jenen von in der Literatur untersuchten Partikeln gegenübergestellt. In weiterer Folge wurde für Nanofer Star Partikel der Einfluss (1) der eingesetzten Fe(0)-Menge, (2) der TCE-Konzentration, (3) der Partikelalterung, (4) der in Typ 9 Wasser gelösten Ionen, (5) von gelöstem Sauerstoff, (6) der Reaktionstemperatur und (7) von organischem Material untersucht. Um einen direkten Vergleich mit den Kompositpartikeln zu ermöglichen und um möglichst realitätsnahe Experimentalbedingungen zu gewährleisten, wurde der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Reaktionseigenschaften der Nanofer Star Partikel in Typ 9 Wasser untersucht.

Die Reaktivität von Nanofer 25, Nanofer 25S und Nanofer Star wurde in anoxischem Typ 9 Wasser miteinander verglichen. Die Nanofer Partikel wurden unter keiner der getesteten Experimentalbedingungen passiviert. Der Fe(0)-Kern wurde während des Oxidationsprozesses vollständig zu Eisenoxiden umgewandelt. Die Nanofer 25 und Nanofer 25S Partikel reagierten in Typ 9 Wasser binnen 19 Tagen ab, die Nanofer Star Partikel binnen 16 Tagen (Fe(0)-Ausgangskonzentration: 1 g/L).

Verschiedene Oxidationsraten der Nanofer Star Partikel korrelierten mit der Geschwindigkeit des TCE-Abbaus und der H<sub>2</sub>-Entwicklung. Die Nanofer Partikel reagierten vorwiegend mit H<sup>+</sup> zu Wasserstoff und Fe(II). Rund 3 % der durch die Partikeloxidation freiwerdenden Elektronen reagierten mit TCE (TCE-Elektroneneffizienz). Der Parameter Elektroneneffizienz wurde für einen quantitativ-qualitativen Vergleich der Partikel definiert: dieser beschreibt die Effizienz der Nutzung der bei der Oxidation von Eisen freiwerdenden Elektronen für die Reduktion von TCE bzw. Wasser, angegeben wird also Elektroneneffizienz für TCE-Abbau bzw. für Wasserstoff-Bildung. Gleichzeitig dient dieser Parameter in Kombination mit der Kohlenstoff-Massenbilanz zur qualitativen Beschreibung der Analytik.

Der entstandene Wasserstoff wurde nicht zum TCE Abbau genutzt. Die hohe Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>-Bildung verspricht allerdings eine gute Kombinationsmöglichkeit der Partikel mit mikrobiellen Sanierungsverfahren (Su et al., 2012; Xiu et al., 2010). Die maßgeblichen Abbauprodukte waren Ethen (75 %) und Ethan (25 %). Dichlorethen wurde als einziges chloriertes Zwischenprodukt in sehr geringen Konzentrationen identifiziert.

Die Nanofer Partikel oxidieren erheblich schneller als die in vorangegangenen Studien untersuchten RNIP Partikel. Von den RNIP Partikeln waren bei einer Fe(0)-Konzentration von 350 mg/L nach 100 Tagen erst 50 % des Eisenkerns oxidiert (Liu et al., 2007). Obwohl die Nanofer 25, Nanofer 25S und Nanofer Star Partikel schneller oxidieren, waren oberflächennormierte TCE-Reaktionskonstanten der Nanofer Partikel rund drei- bis 30-fach geringer als die publizierten Reaktionskonstanten der RNIP Partikel (Liu et al, 2005a und 2006; Liu und Lowry 2007). Weiters zeigen diese Studien, dass >90 % der freigesetzten Elektronen aus den RNIP Partikeln mit dem Zielschadstoff TCE reagierten und deutlich weniger mit Wasser.

Die Oxidationsrate der Kompositpartikel war um den Faktor vier geringer, als jene des Ausgangsmaterials Nanofer Star. Die Nanofer Star Partikel in den Kompositpartikeln wurden vermutlich zeitlich verzögert von der Polymermatrix freigegeben. Die Reaktionseigenschaften der Kompositpartikel entsprachen jenen des Ausgangsmaterials (Nanofer Star Partikel). Teilweise wurden die Kompositpartikel jedoch passiviert und die Reaktion kam zum Erliegen. Allgemein waren die Reaktionsraten der Kompositpartikel nicht so gut reproduzierbar wie jene des Ausgangsmaterials.

Der Einfluss der Fe(0)-Menge auf die Reaktionseigenschaften der Nanofer Star Partikel wurde bei drei verschiedenen Fe(0)-Konzentrationen untersucht: 1 g/L, 2,5 g/L und 4,6 g/L. Mit einer Erhöhung der eingesetzten Fe(0)-Menge stiegen die TCE-Reaktionskonstante ( $k_{\text{TCE,obs}}$ ) sowie die H<sub>2</sub>-Reaktionsrate ( $k_{\text{H}_2,obs}$ ) linear an. Die Fe(0)-Menge hatte keinen Einfluss auf die oberflächennormierte TCE-Reaktionskonstante ( $k_{\text{TCE,SA}}$ ). Die oberflächennormierte H<sub>2</sub>-Reaktionskonstante sank bei den Versuchen mit 4,6 g/L Fe(0) leicht ab im Vergleich zu den Versuchen mit 2,5 und 1 g/L Fe(0). Mit der Erhöhung der Fe(0)-Menge auf 4,6 g/L stieg die Elektroneneffizienz des TCE-Abbaus von 3 % auf 5,5 % an.

Ab einer TCE-Konzentration <3,5 mg/L bzw. <7,1 mg/L verringerte sich die Effizienz aller Nanofer- und Kompositpartikel. Für den Abbau geringer TCE-Konzentrationen beziehungsweise für einen vollständigen Abbau von TCE ist daher eine Partikelmodifikation notwendig, die den Schadstoff an der Partikeloberfläche aufkonzentriert.

Der Einfluss der Partikelalterung auf die Reaktionseigenschaften der Nanofer Star Partikel wurde im Rahmen eines Abbaues mit hoher Fe(0)-Konzentration (4,6 g/L) untersucht, wobei den Batchversuchen nach Abbau von TCE weitere zwei Mal TCE zudosiert wurde. Zwischen dem Abbau der ersten und zweiten TCE-Dosierung verringerten sich die oberflächennormierten TCE-Reaktionskonstante ( $k_{\text{SA}}$ ) von  $0,12 \cdot 10^{-3}$  auf  $0,08 \cdot 10^{-3}$  L/(h\*m<sup>2</sup>) und die H<sub>2</sub>-Reaktionskonstanten von 0,6 auf 0,22 (L\*μmol)/(Tag\*m<sup>2</sup>) (H<sub>2</sub>). Während des Abbaus der zweiten Dosierung - bei einem pH-Wert von 10,2 - verringerten sich die Fe(0)-Oxidationsrate und die H<sub>2</sub>-Reaktionskonstante, während sich die Reaktion mit TCE nicht verlangsamte. Unter diesen Bedingungen reagierten die eingesetzten Nanofer Star Partikel zunehmend mit TCE und weniger mit Wasser. Die TCE-Elektroneneffizienz stieg von 5,5 % auf 12 %. Der Fe(0)-Gehalt der Partikel hatte keinen Einfluss auf die oberflächennormierte TCE- und H<sub>2</sub>- Reaktionskonstante der Partikel.

Der Einfluss von in Typ 9 Wasser vorhandenen Ionen (15 mM) wurde im Rahmen von je zwei Batchversuchen in Millipore und in Typ 9 Wasser untersucht. Typ 9 Wasser steigerte die Oxidationsrate von Nanofer Star und Nanofer 25 um das 3,1 bzw. 1,4-fache, verglichen mit Reaktionen in Millipore Wasser. Proportional zur Oxidationsgeschwindigkeit erhöhte sich die Abbaurate von TCE. Die Bildungsrate von H<sub>2</sub> stieg überproportional. Dementsprechend hatte die Ionenstärke keinen Einfluss auf die TCE-Elektroneneffizienz, doch die H<sub>2</sub>-Elektroneneffizienz stieg von rund 40 % in Millipore Wasser auf rund 100 % in Typ 9 Wasser. Für Reaktionen in Millipore Wasser sind die für die Berechnung der Elektroneneffizienzen zugrunde liegenden Annahmen (Eisenoxide, TCE-Abbau und H<sub>2</sub>-Bildung als einzige Elektronensenken) möglicherweise fehlerhaft.

Der Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktionseigenschaften der Nanofer Star Partikel wurde bei Batchversuchen untersucht, in denen sowohl das verwendete Wasser als auch der in den Vials vorhandene Headspace luftgesättigt waren. Sauerstoff passivierte die Nanofer Star Partikel. In vier von sechs Batchversuchen reagierten die Partikel überhaupt nicht, zwei reagierten nach einer Startphase von 10–15 Tagen, TCE-Abbau, H<sub>2</sub>-Entwicklung und Fe(0)-Oxidation liefen nach dem Start der Reaktion jedoch um den Faktor 2,5 langsamer ab als in anoxischen Suspensionen. Die Nanofer 25S Partikel reagierten in den ersten zwei Versuchstagen in oxischer Suspension schneller als in anoxischer.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionseigenschaften der Nanofer Star Partikel wurde durch Absenken der Reaktionstemperatur von 22 auf 12 °C untersucht. Die Absenkung der Reaktionstemperatur verlangsamte die TCE- und H<sub>2</sub>-Reaktionskonstanten sowie die Fe(0)-Reaktionsrate um den Faktor 2,5. Auf die



Reaktionseigenschaften der Partikel wie TCE-Elektroneneffizienz hatten die untersuchten Temperaturen allerdings keinen signifikanten Einfluss.

Der Einfluss von organischem Material wurde durch Zugabe von 50 mg/L Carboxymethylcellulose (CMC) sowie 50 mg/L Ligninsulfonat (LS) untersucht. Beide Substanzen verringerten die TCE- und H<sub>2</sub>-Reaktionskonstanten und die Fe(0)-Oxidationsrate um den Faktor 1,5 bis 2. Organisches Material behinderte demnach den Elektronentransfer zwischen den Eisenpartikeln und TCE, konkurrierte jedoch nicht mit TCE und Wasser um die Elektronen.

Säulenversuche wurden nicht mit TCE sondern mit der Modellsubstanz Iopromid durchgeführt. Dafür musste in einem ersten Schritt nachgewiesen werden, dass die Modellsubstanz annähernd vergleichbare Reaktionsseigenschaften aufweist. Deshalb wurde zunächst der Abbau von Iopromid im Batchversuch untersucht. Die Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen (Wasserchemie, pH-Wert, Fe(0)/Schadstoff-Verhältnis) und mit den gleichen Nano-eisenpartikeln (Nanofer 25, Nanofer 25S, Nanofer Star) durchgeführt wie die Batchversuche mit TCE.

Der Vergleich der Batchversuche mit Iopromid und TCE zeigte, dass der Abbau von Iopromid rund 1000mal schneller als der von TCE erfolgte. Dies liegt an der Bindungsstärke der C-I bzw. C-Cl Bindung. Die Dehalogenierung von iodierten Halogenverbindungen ist durch die schwächere Bindung zwischen Kohlenstoff und Iod im Vergleich zu anderen halogenierten Verbindungen (C-Br, C-Cl oder C-F) favorisiert.

Die Reaktivität der Nano-eisenpartikel mit Iopromid nahm in folgender Reihenfolge ab: Nanofer 25 > Nanofer 25S > Nanofer Star. Die geringere Reaktivität der Nanofer 25S Partikel im Vergleich zu den Nanofer 25 Partikeln kann durch die Oberflächenmodifikation mit Polyacrylsäure erklärt werden. Die Polymerschicht blockiert verfügbare Reaktionsstellen auf dem Partikel und verhindert die Diffusion des Schadstoffes zur Partikeloberfläche. Die geringere Reaktivität der Nanofer Star Partikel ist wahrscheinlich auf eine Strukturänderung der Eisenoxidhülle der Nanofer Star Partikel in den ersten Reaktionstagen zurückzuführen. In den Batchversuchen mit TCE wurde beobachtet, dass die Nanofer Star Partikel in den ersten zwei Tagen nur langsam mit TCE reagierten und erst nach dieser Startphase eine Reaktion pseudo-erster Ordnung zeigten. Da die Reaktion von Iopromid mit Nanofer Star aber deutlich schneller abläuft (60 min), kommt es bereits zu einer vollständigen Deiodierung innerhalb dieser Startphase. Ein direkter Vergleich der Reaktivität der Nanofer Star Partikel mit TCE und Iopromid ist aus diesem Grund schwierig.

Der Einfluss der Wasserchemie auf den Schadstoffabbau wurde mit drei unterschiedlichen Wässern untersucht: Millipore Wasser, Typ 9 Wasser und pH 7 gepuffertem Wasser. Im Batchversuch wiesen alle drei untersuchten Partikel bei einem konstanten pH-Wert von 7 die höchste Reaktivität auf. Dies spiegelt die Abhängigkeit der Reaktion vom pH-Wert des umgebenden Wassers wider.

Die Reaktivitätsversuche im Säulensystem wurden mit den Nano-eisenpartikeln durchgeführt, die am besten transportierbar waren: Nanofer 25S. Die Ergebnisse der Säulenversuche zeigen, dass es bei der Beladung der Quarzsandsäule mit einer 10 g/L Fe(0)-Suspension (Nanofer 25S) nach einer Aufenthaltszeit von 100 min in der Säule zu einer vollständigen Dehalogenierung des Iopromids (Startkonzentration 1 g/L) kam. In pH 7 gepuffertem Wasser ließ die Reaktivität der Nanofer 25S Partikel nach ~31 Stunden nach. Im Typ 9 Wasser wurde auch nach 48 Stunden immer noch ein vollständiger Abbau von Iopromid beobachtet. Dieser

Unterschied kann durch die starke Wasserstoffentwicklung während des Versuchs in pH 7 gepuffertem Wasser erklärt werden.

Im weiteren Verlauf wurde in den Säulenversuchen die Aufenthaltszeit auf 20 min verkürzt und die Fe(0)-Konzentration systematisch reduziert. Bei der Beladung der Quarzsandsäule mit einer 5 g/L Fe(0)-Suspension (Nanofer 25S) kam es nach einer reduzierten Aufenthaltszeit von 20 min ebenfalls zu einer vollständigen Dehalogenierung des Iopromids.

Im Gegensatz dazu wurde bei der Verwendung einer 2 g/L Fe(0)-Suspension kein vollständiger Abbau mehr beobachtet. In den Säulenversuchen mit pH 7 gepuffertem Wasser wurde ein Iopromidabbau von 80 % gemessen. Unter den gleichen Bedingungen konnte bei der Verwendung von Iopromid in Typ 9 Wasser nur ~60 % des Iopromids abgebaut werden. Diese Versuche wurden sowohl mit Quarz- als auch mit Carbonat- and als Packmaterial durchgeführt, wobei kein Einfluss des Packmaterials auf den Schadstoffabbau festgestellt werden konnte.

Die Reaktionskonstanten im Säulenversuch waren deutlich niedriger als jene in den Batchversuchen mit Iopromid. In den Batchexperimenten gab es gegenüber den Säulenversuchen einen Überschuss an Fe(0), d.h. eine maximale Reaktionskonstante wurde bestimmt. Bei den Säulenversuchen lag durch die Injektion der Nanoeisenpartikel eine deutlich geringere Eisenbeladungsdichte vor, zusätzlich wurde dem System kontinuierlich Iopromid zugeführt. Weiters kann es aufgrund der schnellen Reaktion von Iopromid mit nullwertigem Eisen in den Säulenversuchen dazu kommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit allein über die diffusionskontrollierte Nachlieferung des Iopromids bestimmt wird. Beides kann zu einer Reduzierung der Reaktionskonstante im Säulenversuch im Vergleich zum Batchversuch führen.

Die Ergebnisse der Säulenversuche zeigen, dass die Fe(0)-Menge, die Verteilung von Fe(0) in der Säule und die Aufenthaltszeit von Iopromid in der Säule den größten Einfluss auf die Reaktionsraten hatten. Gegenüber diesen Einflussfaktoren hatte die Wasserchemie nur eine geringe Auswirkung auf die Reaktivität der Nanopartikel. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass Iopromid aufgrund seiner physiko-chemischen Eigenschaften und der schnellen Reaktion mit nullwertigem Eisen nicht direkt mit TCE vergleichbar ist.

### **Schlussfolgerung und Ausblick**

Die Ergebnisse im Projekt NanoSan zeigen, dass die Optimierung der Nanoeisenpartikel ein entscheidender Schritt für die Weiterentwicklung der Nanoeisentechnologie ist. Die schnelle Aggregation der im AP1 hergestellten Kompositpartikel verringerte zum Beispiel eine weitreichende Verlagerung der Partikel im Untergrund. Daher sollte bei der Optimierung der Partikeleigenschaften besonderer Wert auf die Stabilität und Dispergierbarkeit der Partikel gelegt werden. Weiters zeigen die Ergebnisse, dass die kommerziell erhältlichen Nanofer Partikel der Firma NANO IRON hauptsächlich mit Wasser und nicht mit dem Schadstoff TCE reagieren. Durch Modifikation der Nanofer Star Partikel konnte die Langzeitreaktivität der Partikel zwar um das 4-fache erhöht werden, allerdings reagierten auch die Kompositpartikel vorwiegend mit Wasser und nicht mit dem Schadstoff. Die Selektivität der Partikel für den Schadstoff muss dementsprechend deutlich verbessert werden, um eine effiziente Sanierung zu ermöglichen.



Generell liegt in der Entwicklung von Kompositpartikeln ein großes Potential für die *in situ* Grundwassersanierung. Da Eisen keine spezifische Affinität für organische Schadstoffe hat, ist es entscheidend die Nanoeisenpartikel so zu modifizieren, dass der organische Schadstoff angereichert wird (Kombination von Sorption und Reaktion). Diese Art der Partikelmodifikation sollte in zukünftigen Forschungsarbeiten weiter verfolgt werden.

Bei der Reaktion der im Projekt NanoSan untersuchten Nanoeisenpartikel mit dem Schadstoff TCE entstehen vorwiegend die Abbauprodukte Ethan und Ethen. Die Tatsache, dass bei der Reaktion keine toxischen Abbauprodukte wie Vinylchlorid gebildet werden, könnte auf den hohen Wasserstoffüberschuss zurückzuführen sein. Wird die Selektivität der Partikel für den Zielschadstoff erhöht und die Wasserstoffbildung reduziert, könnten relevanten Mengen an nicht chlorierten Abbauprodukten entstehen.

Die spezifischen Gegebenheiten in österreichischen Aquiferen, wie der hoher Carbonatanteil und die hohen Calciumkonzentrationen, erschweren die weitreichende Verlagerung der Nanoeisenpartikel im Untergrund. Durch die Coinjektion von Polyelektrolyten (z.B. Ligninsulfonat) kann das Transportverhalten in carbonatreichen Aquiferen und in der Gegenwart von hohen Calciumkonzentrationen allerdings deutlich verbessert werden. Weiters können das grobklastische Aquifermaterial und die hohen Durchlässigkeitsbeiwerte ( $10^{-2}$  m/s) in österreichischen Aquiferen als positiv für die Anwendung der Sanierung mit Nanoeisen angesehen werden, da höhere Injektionsgeschwindigkeiten und damit größere Ausbreitungsradien und eine bessere Verteilung der Partikel erzielt werden können. Für die Weiterentwicklung der Nanoeisentechnologie in Österreich sind großskalige Experimente notwendig, um die Übertragbarkeit der im NanoSan Projekt gewonnenen Ergebnisse zu validieren und einen weiteren Schritt in Richtung Pilotanwendung zu gehen. In diesem Zusammenhang ist es wichtig Methoden für die *in situ* Detektion von Nanoeisenpartikeln zu entwickeln, um den Ausbreitungsradius und das Transportverhalten der Nanoeisenpartikel besser evaluieren zu können.

Generell bedarf die Einbringung von Substanzen in das Grundwasser in Österreich der Genehmigung durch die zuständigen Landesbehörden. Die Genehmigungsfähigkeit einer möglichen Sanierung mit Nanoeisenpartikeln hängt neben der konkreten Situation am jeweiligen Standort (z.B. Vorhandensein einer hydraulischen Grundwassersicherung) auch von der Ökotoxizität der Partikel und möglicher Zuschlagstoffe ab. Zum Verhalten der Nanoeisenpartikel in der Umwelt und ihrem Einfluss auf zum Beispiel Mikroorganismen gibt es bisher nur wenige Informationen. Relevante Schadwirkungen auf die belebte Umwelt sind nach dem deutschen Umweltbundesamt durch den Einsatz von Nanoeisen nicht zu erwarten (Umweltbundesamt Deutschland, 2012). Allerdings sind detaillierte Studien und auch Informationen von Feldstandorten notwendig, um die Unbedenklichkeit der Nanoeisenpartikel und aller möglichen Zusatzstoffe nachzuweisen. Dies ist eine Grundvoraussetzung für den Einsatz dieser Technologie in der *in situ* Grundwassersanierung.

## 4. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Laumann, S., Micić, V., Lowry, G.V., Hofmann, T., 2013. Carbonate minerals in porous media decrease mobility of polyacrylic acid modified zero-valent iron nanoparticles used for groundwater remediation. *Environmental Pollution* 179, 53-60.

Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., Mobility enhancement of nanoscale zero-valent iron in carbonate porous media through co-injection of polyelectrolytes. *Water Research*, accepted.

Schöftner P., Waldner G., und Reichenauer T. Reactivity of commercial nZVI particles, in preparation.

Schöftner P., Waldner G., und Reichenauer T. Characterization of nZVI reactivity under different reaction conditions, in preparation.

Schöftner P., Waldner G., Kataeva N., Schotter J. und Reichenauer T. Reactivity of polymer-encapsulated nZVI particles, in preparation.

Laumann, S., Micić, V., Reichenauer, T.G., Brückl, H., Kataeva, N., Waldner G., Hofmann T., 2011. Application of nanoscale zero-valent iron (nZVI) for in situ remediation of groundwater contaminated by chlorinated solvents. TASK Symposium, Zukunft Altlasten - Strategien und Technologien Made in Germany, Leipzig, Deutschland.

Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2012. Transport of zero-valent iron nanoparticles in carbonate-rich porous aquifers. European Geosciences Union General Assembly, Wien, Österreich.

Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2012. Transport of zero-valent iron nanoparticles in quartz and calcareous aquifers. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Neu-Ulm, Deutschland.

Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2012. Transport of zero-valent iron nanoparticles used for remediation in calcareous porous aquifers and in the presence of NOM. Jahrestagung der Fachsektion Hydrogeologie in der Deutsche Gesellschaft für Geowissenschaften (FH-DGG), Dresden, Deutschland.

Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2012. Mobility of nanoscale zero-valent iron in quartz and carbonate sands. Goldschmidt Tagung, Montreal, Kanada.

Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2013. Injection of polyelectrolytes enhances mobility of zero-valent iron nanoparticles in carbonate-rich porous media. European Geosciences Union General Assembly, Wien, Österreich.

Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2013. Co-injection of polyelectrolytes enhance mobility of zero-valent iron nanoparticles in carbonate-rich porous media. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Goslar, Deutschland.

Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2013. Carbonate minerals in porous media affect transport of polyacrylic acid coated zero-valent iron nanoparticles. Interpore Konferenz, 5th International Conference on Porous Media & Annual Meeting, Prag, Tschechische Republik.

Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2013. Polyelectrolyte injection increases mobility of nanoscale zero-valent iron in carbonate sand. Goldschmidt Tagung, Florenz, Italien.

Schmid, D., Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2013. Reactivity of nanoscale zero-valent iron particles used for in situ groundwater remediation. Goldschmidt Tagung, Florenz, Italien.



## 5. Erfahrungsaustausch

Die Projektpartner wurden im September 2011 zu einem Erfahrungsaustausch mit zwei deutschen BMBF Projekten eingeladen, die sich ebenfalls mit der Verwendung von Eisenpartikeln zur Altlastensanierung beschäftigen (NAPASAN, Vegas Stuttgart; NANOSIT, UFZ Leipzig). Im Rahmen des Treffens in Stuttgart fand auch ein YoungNano Meeting statt ([www.youngnano.eu](http://www.youngnano.eu)), in dem Doktoranden ihre Arbeit vorstellen konnten. Arbeiten im Projekt NanoSan wurden vorgestellt.

Von September bis Oktober 2011 war Prof. Gregory Lowry (Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA) als Gastprofessor am Department für Umweltgeowissenschaften der Universität Wien. Es fanden mehrere Treffen mit Gregory Lowry und den Projektpartnern statt, um Ziele des Projektes NanoSan und offene Fragestellungen zu diskutieren. Prof. Lowry ist ebenfalls Berater des EU Verbundprojektes NanoREM.

Im März 2012 wurde das Umweltforschungszentrum (UFZ) in Leipzig zu einem Erfahrungsaustausch bezüglich der Reaktivitätsexperimente besucht. Die am UFZ entwickelte Methodik zur Durchführung der Batchversuche wurden diskutiert und in die eigenen Arbeiten integriert.

Im Juni 2012 wurden in einem Treffen an der TU Berlin (Wasserreinigung, Prof. Jekel) Erfahrungen bezüglich der Reaktivitätsexperimente in Säulenversuchen ausgetauscht.

Im Oktober 2012 waren Katrin Mackenzie und Steffen Bleyl (UFZ Leipzig) für einen Erfahrungsaustausch in Wien/Tulln, um die Anwendungsmethoden von nullwertigem Eisen, sowie die Versuchsdurchführung und die Partikelsynthese zu diskutieren.

Im Februar 2013 fand ein Besuch bei der Fa. NANO IRON statt. Des Weiteren ist zwischen dem 24 und 26 September 2013 ein Besuch von Miroslav Cernik (TU Liberec) für einen Erfahrungsaustausch zum Thema Reaktivitätsmessungen geplant.

## 6. Darstellung der Kosten

### 6.1. Kostenübersicht gemäß Förderantrag

Arbeitspaket	Kostenpunkt	Kostenübersicht
<b>AP1</b>		
AIT – Molecular Diagnostics	Personalkosten	€ 131.220,00
	Material	€ 20.000,00
<b>Summe AP1</b>		<b>€ 151.220,00</b>
<b>AP2</b>		
Universität Wien	Personalkosten	€ 238.097,00
	Material	€ 84.000,00
<b>Summe AP2</b>		<b>€ 322.098,00</b>
<b>AP3</b>		
AIT- Environmental Resources & Technologies	Personalkosten	€ 274.254,00
	Material	€ 40.000,00
<b>Summe AP3</b>		<b>€ 314.254,00</b>
<b>Projektbeirat</b>		<b>€ 10.000,00</b>
<b>Gesamtförderung</b>		<b>€ 797.572,00</b>

### 6.2. Kostenübersicht nach Personalkostenverschiebung von AP2 nach AP3

Aus fachlichen Gründen wurden Personalkosten aus dem AP2 in das AP3 verschoben. Ursprünglich waren im Förderantrag Personalkosten von 37.434 € von Seiten der Universität Wien beim AIT vorgesehen. Um die Arbeiten im AP3 intensiver unterstützen zu können, wurde dieser Betrag auf insgesamt 62.548,80 € ausgeweitet. Dies bedeutet eine interne Verrechnung zwischen der Universität Wien und dem AIT um den Differenzbetrag von 25.114,80 € (62.548,80 € abzüglich der bereits geplanten 37.434 €) zu Gunsten des AITs (AP3). Diese Verschiebung erfolgte für das Gesamtprojekt völlig kostenneutral.

Arbeitspaket	Kostenpunkt	Kostenübersicht
<b>AP2</b>		
Universität Wien	Personalkosten	€ 212.982,20
	Material	€ 84.000,00
<b>Summe AP2</b>		<b>€ 296.982,20</b>
<b>AP3</b>		
AIT- Environmental Resources & Technologies	Personalkosten	€ 299.368,80
	Material	€ 40.000,00
<b>Summe AP3</b>		<b>€ 339.368,80</b>



### 6.3. Kosten laut Endabrechnung AP1-AP3 und Beirat

Arbeitspaket	Kostenpunkt	Kosten
<b>AP1</b>		
AIT – Molecular Diagnostics		
	Personalkosten	€ 147.440,35
	Material	€ 4.055,91
	Reisekosten	€ 560,00
<b>Summe AP1</b>		<b>€ 152.056,26</b>
<b>AP2</b>		
Universität Wien		
	Personalkosten	€ 255.000,73
	Material	€ 47.716,91
	Reisekosten	€ 465,14
<b>Summe AP2</b>		<b>€ 303.182,78</b>
<b>AP3</b>		
AIT- Environmental Resources & Technologies		
	Personalkosten	€ 250.007,16
	Personalkosten freier Dienstnehmer	€ 98.928,13
	Material	€ 18.659,78
	Reisekosten	€ 2.333,92
<b>Summe AP3</b>		<b>€ 369.928,99</b>
<b>Projektbeirat</b>		<b>€ 7.692,32</b>

### 6.4. Vergleich der Kostenschätzung laut Fördervertrag mit den tatsächlichen Kosten laut Endabrechnung

Im AP1 fielen aufgrund der Verlängerung des Projektes etwas höhere Personalkosten an als geplant. Insbesondere die Synthese ausreichender Kompositpartikelmengen für diese Versuche in AP2 und AP3 erforderte aufgrund des begrenzten Durchsatzes im Labormaßstab einen erhöhten Personalaufwand. Reisekosten waren laut Kostenübersicht im Antrag nicht vorgesehen. Die im Zuge des Projektes durchgeführten Reisen im AP1 dienten zum Erfahrungsaustausch mit deutschen BMBF Projekten sowie der Firma NANO IRON (siehe Kapitel 5). Diese Mehrkosten konnten aber durch geringere Materialkosten als ursprünglich veranschlagt weitgehend ausgeglichen werden.

Im AP2 fielen ebenfalls aufgrund der Verlängerung des Projektes und des erhöhten Zeitaufwandes für die Versuche höhere Personalkosten an als im Förderantrag geplant. Reisekosten waren laut Kostenübersicht im Antrag nicht vorgesehen. Die im Zuge des Projektes durchgeführten Reisen im AP2 dienten zum Erfahrungsaustausch mit zwei deutschen BMBF Projekten und mit der TU Berlin (siehe Kapitel 5). Die Reisekosten sowie die erhöhten Personalkosten konnten durch geringere Materialkosten weitgehend ausgeglichen werden.

Im AP3 war insgesamt ein etwas erhöhter Aufwand für Personalkosten gegeben, der hauptsächlich darin begründet lag, dass das Versuchsdesign für die Abbauprobversuche im Laufe des Projektes modifiziert werden musste. Ursprünglich war geplant die Abbauprobversuche in einem Reaktor kontinuierlich durchzuführen. Da sich dieser Ansatz jedoch als schwierig durchführbar erwies wurden die Experimente schließlich in Batchversu-

chen durchgeführt. Reisekosten waren laut Kostenübersicht im Antrag nicht vorgesehen. Die im Zuge des Projektes durchgeführten Reisen im AP3 dienten zum Erfahrungsaustausch mit deutschen BMBF Projekten zum Thema Nanoeisen, für einen Laborbesuch am UFZ Leipzig bei dem konkrete Punkte zum Thema Reaktivitätstests und Batchversuche diskutiert wurden, sowie zum Informationsaustausch mit der Fa. NANO IRON. Ein Teil der Kostenerhöhung konnte durch geringere Kosten beim Material ausgeglichen werden.

Für die Arbeit des Beirates und die Beiratstreffen wurde weniger verrechnet als ursprünglich geplant. Der offene Betrag von 2.307,68€ wird für die öffentliche Informationsveranstaltung im Februar 2014 genutzt, da diese in den Schätzkosten im Projektantrag nicht berücksichtigt wurde.

Arbeitspaket	Kostenübersicht Förderantrag	Kostenübersicht Nach Verschiebung	Abgerechnete Kosten	Differenz
<b>AP1</b>				
AIT – Molecular Diagnostics				
Personalkosten	€ 131.220,00	€ 131.220,00	€ 147.440,35	-€ 16.220,35
Material	€ 20.000,00	€ 20.000,00	€ 4.055,91	€ 15.944,09
Reisekosten	€ 0,00	€ 0,00	€ 560,00	-€ 560,00
<b>Summe AP1</b>	<b>€ 151.220,00</b>	<b>€ 151.220,00</b>	<b>€ 152.056,26</b>	<b>-€ 836,26</b>
<b>AP2</b>				
Universität Wien				
Personalkosten	€ 238.097,00	€ 212.982,20	€ 255.000,73	-€ 42.018,53
Material	€ 84.000,00	€ 84.000,00	€ 47.716,91	€ 36.283,09
Reisekosten	€ 0,00	€ 0,00	€ 465,14	-€ 465,14
<b>Summe AP2</b>	<b>€ 322.098,00</b>	<b>€ 296.982,20</b>	<b>€ 303.182,78</b>	<b>-€ 6.200,58</b>
<b>AP3</b>				
AIT- Environmental Resources & Technologies				
Personalkosten	€ 274.254,00	€ 299.368,80	€ 348.935,29	-€ 49.566,49
Material	€ 40.000,00	€ 40.000,00	€ 18.659,78	€ 21.340,22
Reisekosten	€ 0,00	€ 0,00	€ 2.333,92	-€ 2.333,92
<b>Summe AP3</b>	<b>€ 314.254,00</b>	<b>€ 339.368,80</b>	<b>€ 369.928,99</b>	<b>-€ 30.560,19</b>
<b>Projektbeirat</b>	<b>€ 10.000,00</b>	<b>€ 10.000,00</b>	<b>€ 7.692,32</b>	<b>€ 2.307,68</b>



Die Initiative  
GENUSS REGION ÖSTERREICH  
hebt gezielt die Bedeutung regio-  
naler Spezialitäten hervor.  
[www.genuss-region.at](http://www.genuss-region.at)



Österreichs erstes grünes  
Karriereportal für  
umweltfreundliche green jobs.  
[www.green-jobs.at](http://www.green-jobs.at)



[lebensministerium.at](http://lebensministerium.at)

Informationen zu Landwirtschaft,  
Wald, Umwelt, Wasser und  
Lebensmittel.  
[www.lebensministerium.at](http://www.lebensministerium.at)



Das Österreichische  
Umweltzeichen ist Garant für  
umweltfreundliche Produkte und  
Dienstleistungen.  
[www.umweltzeichen.at](http://www.umweltzeichen.at)



Das erste Webportal für  
nachhaltigen Konsum in  
Österreich.  
[www.bewusstkaufen.at](http://www.bewusstkaufen.at)



Das Internetportal der  
Österreichischen Nationalparks.  
[www.nationalparksaustria.at](http://www.nationalparksaustria.at)



Die Klimaschutzinitiative  
des Lebensministeriums  
für aktiven Klimaschutz.  
[www.klimaaktiv.at](http://www.klimaaktiv.at)



Die Kampagne vielfaltleben trägt  
bei, dass Österreich bei der  
Artenvielfalt zu den reichsten  
Ländern Europas gehört.  
[www.vielfaltleben.at](http://www.vielfaltleben.at)



Die Jugendplattform zur  
Bewusstseinsbildung rund ums  
Wasser.  
[www.generationblue.at](http://www.generationblue.at)



[www.mein-fussabdruck.at](http://www.mein-fussabdruck.at)

Der Ökologische Fußabdruck ist  
die einfachste Möglichkeit, die  
Zukunftsfähigkeit des eigenen  
Lebensstils zu testen. Errechnen  
Sie Ihren persönlichen Footprint.  
[www.mein-fussabdruck.at](http://www.mein-fussabdruck.at)