

Langzeitstabilität und -reaktivität von Fe⁰-Partikeln zur Grundwassersanierung

André Matheis, Cjestmir de Boer, Norbert Klaas, Jürgen Braun

Universität Stuttgart

Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung

Abteilung VEGAS

Behandelbares Schadstoffspektrum mit Fe⁰

Halogenierte Kohlenwasserstoffe

- Chlorierte Ethene – PCE, TCE, DCE, VC

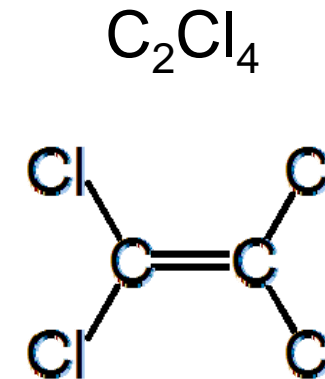
Organische Verbindungen

- Pestizide (Lindan, DDT)
- TNT

Anorganische Verbindungen

- Dichromat, Perchlorat, Nitrat
- Schwermetalle
- Quecksilber, Cadmium, Blei

Modellkontaminant



Reaktionsgleichung für PCE



Prinzip der Schadstoffreduktion durch Fe⁰

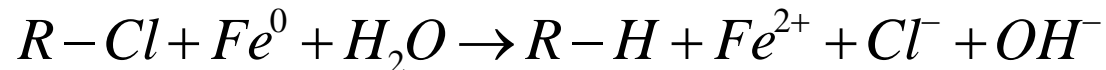
- Fe⁰ wirkt als Elektronendonator

→ „Motor“ der Dechlorierung von CKW

1 mol PCE = 4 mol Fe⁰

1 g PCE = 1,37 g Fe⁰

Reaktionsgleichung für CKW



Einflussfaktoren auf die Langzeitstabilität und -reaktivität

- Grundwasserchemismus (z.B. pH-Wert)
- anaerobe Korrosion

Langzeituntersuchungen: Methoden

Batchversuche

- Screening: Vergleich Fe⁰-Partikeln
- einfache Reproduzierbarkeit
- geschlossenes System
- optimaler Kontakt zwischen den Partikeln und Schadstoff
- nur Langzeitreaktivität
- unnatürliches pH-Wert Milieu
→ nachteilig für Korrosionsraten
- nicht übertragbar für Feldanwendung

Säulenversuche

- Langzeitstabilität und -reaktivität von Fe⁰-Partikel unter naturnahen Bedingungen
- erfassbare Randbedingungen
- Erhöhung Stabilität durch pH Kontrolle
→ Lebensdauer
→ Wirtschaftlichkeit
- übertragbare Daten für Feldanwendung (numerische Modellierung)

Langzeitreaktivität – Batchversuche

Ziele

- Screening: Vergleich Fe⁰-Partikeln
- Reaktivitätsuntersuchung ohne pH Kontrolle
- Abbaukonstanten
- Zwischen- und Nebenprodukten
- Stöchiometrie (Fe⁰ zu Schadstoff)



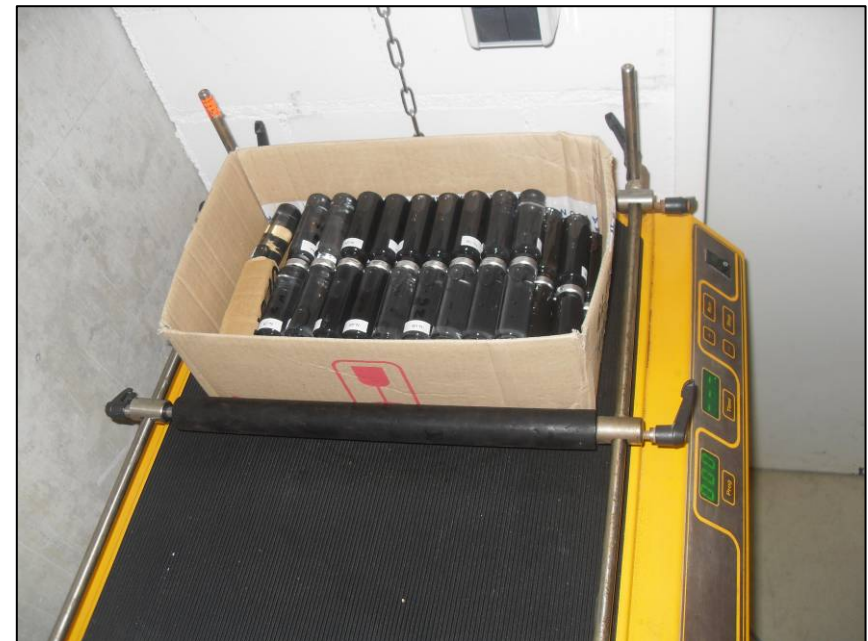
Langzeitreaktivität – Batchversuche

Versuchsbedingungen

- Einzelansätze, für jede Probennahme eine separate Probe
- Durchmischung via Schüttler
- Dauer: ca. 2 Monate

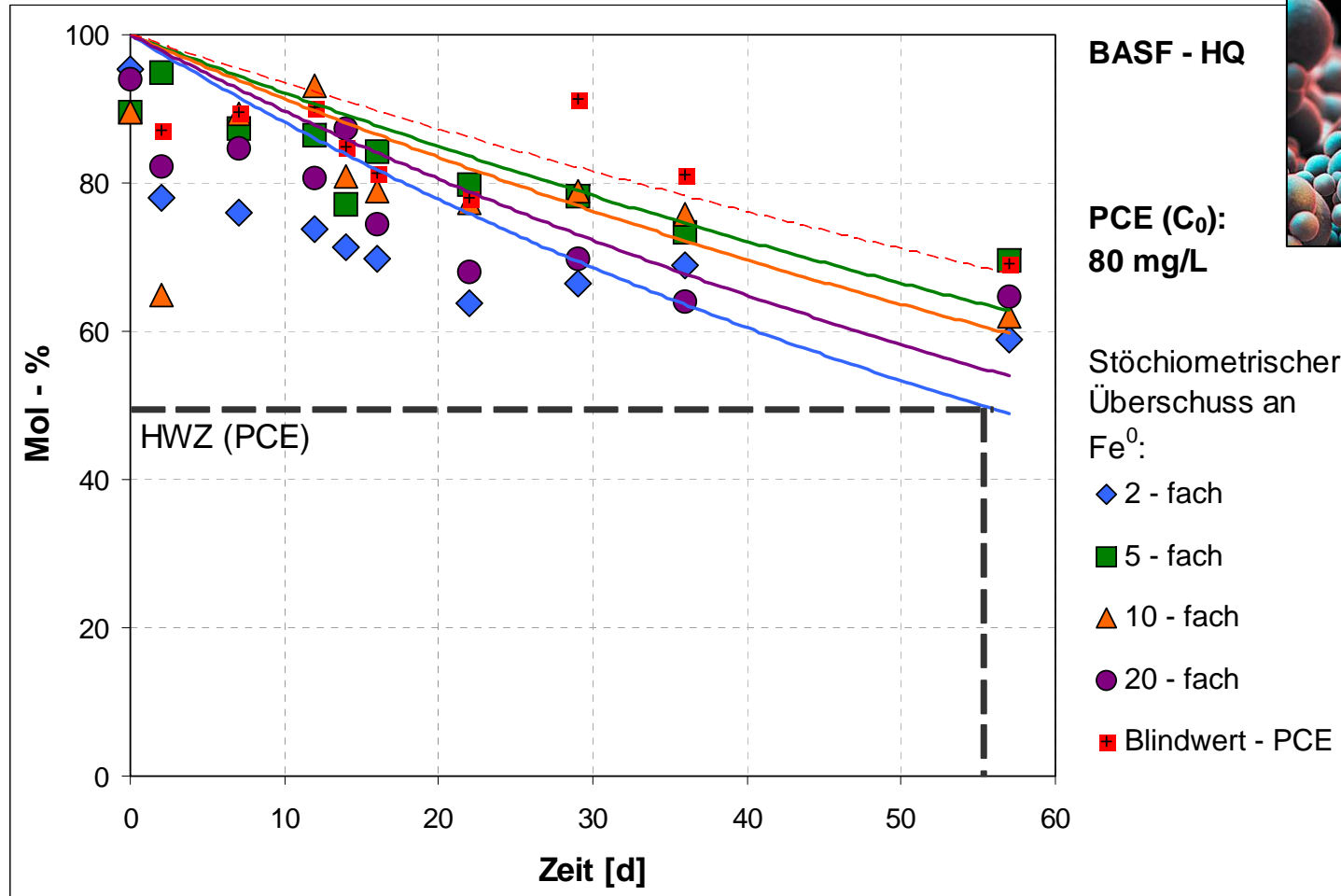
Einzelansatz:

- 18 ml Probenvolumen
- PCE (C_0): 80 mg/L
- Fe⁰ stöchiometrisch zu PCE: 2x, 5x, 10x, 20x



Langzeitreaktivität – Batchversuche

Abbaugeschwindigkeit von PCE



www.sciencephoto.com

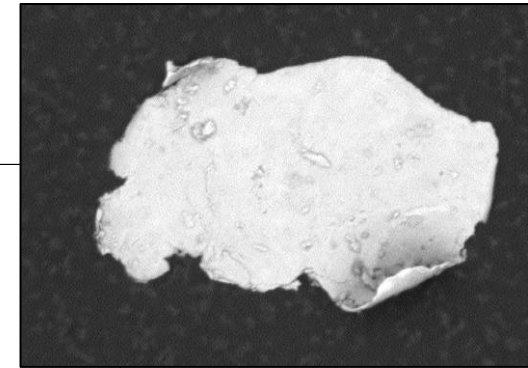
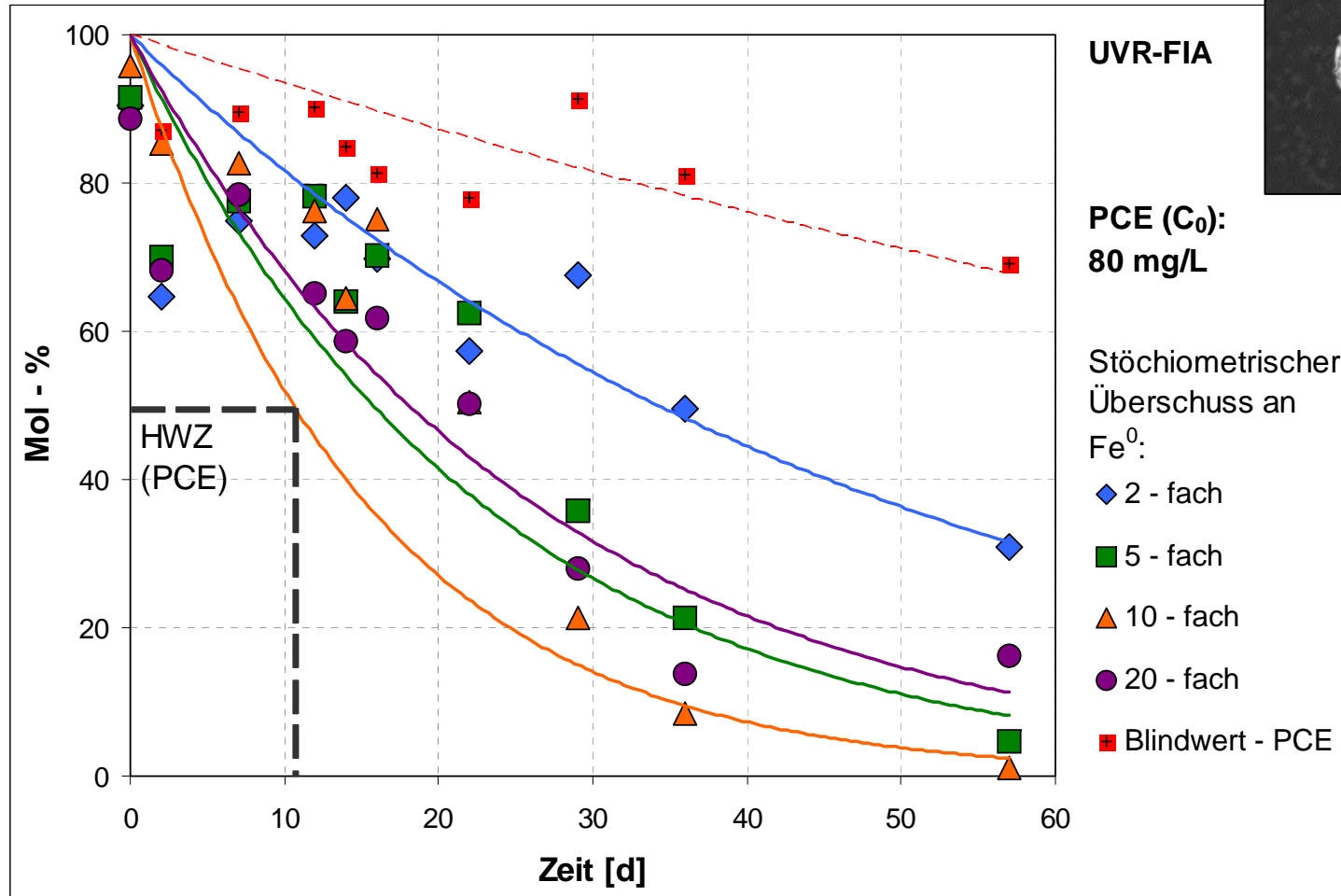
sphärisch

$D_{50} = 2 \mu\text{m}$

$a_S = 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$

Langzeitreaktivität – Batchversuche

Abbaugeschwindigkeit von PCE



Quelle: UVR-FIA

plattig

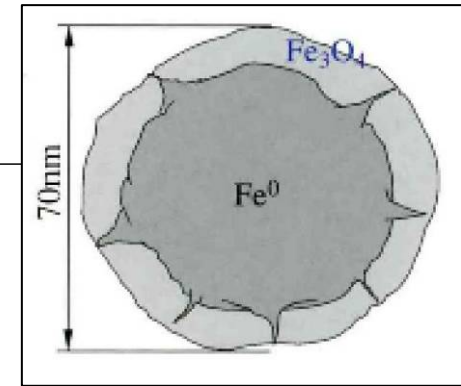
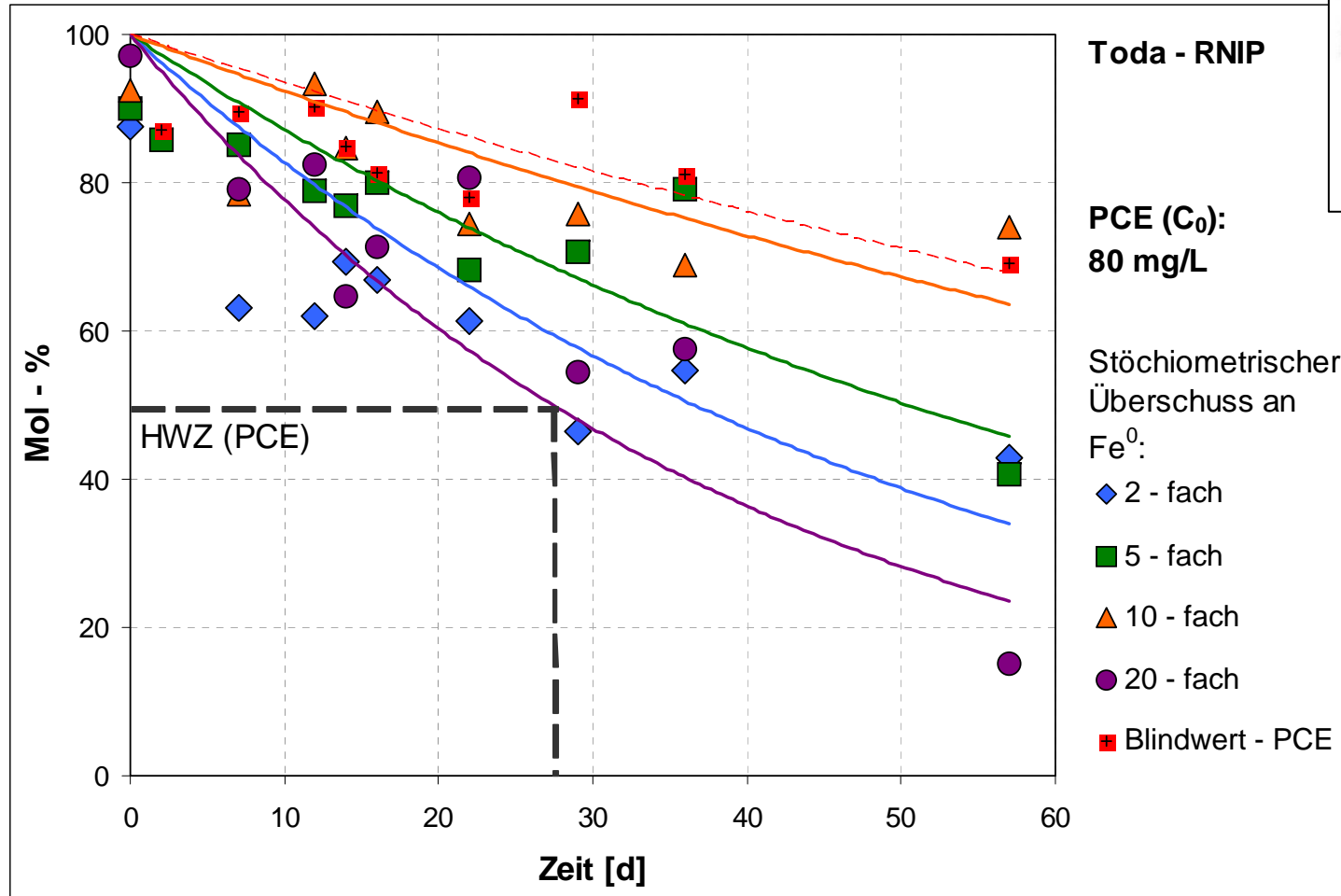
$D_{50} = 900 \text{ nm}$

$a_s = 1,3 \text{ m}^2/\text{g}$

Dicke ~ 70 nm

Langzeitreaktivität – Batchversuche

Abbaugeschwindigkeit von PCE



Quelle: Toda

sphärisch

$D_{50} = 70 \text{ nm}$

$a_S = 30 \text{ m}^2/\text{g}$

oberflächenstabilisiert:

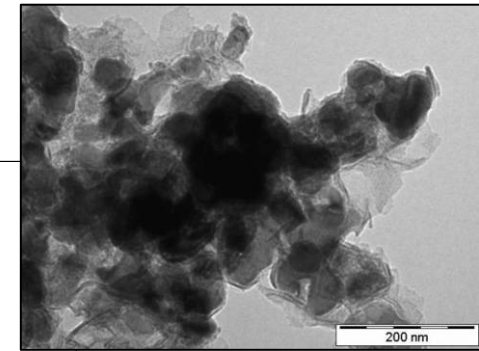
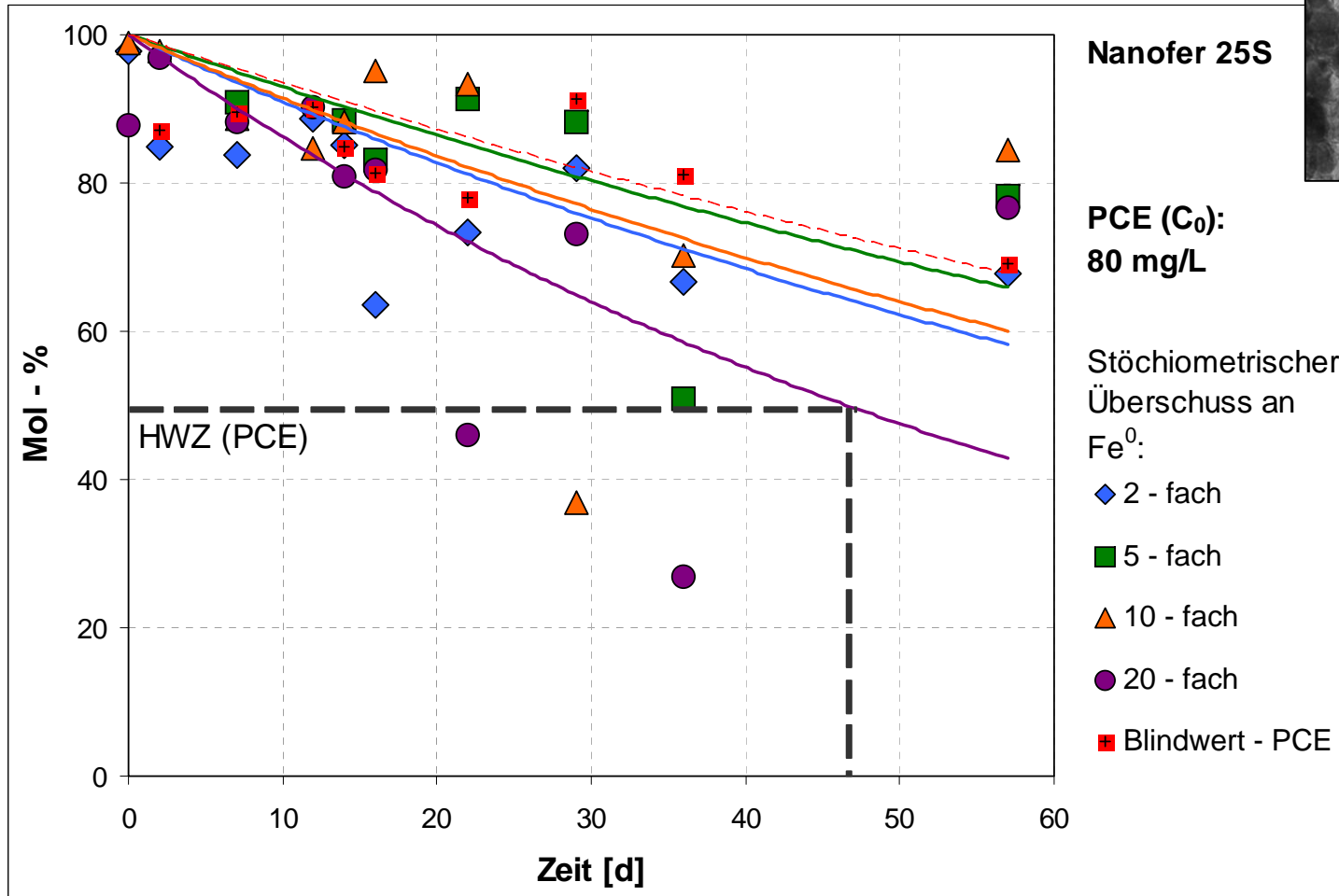
Hülle aus Fe_3O_4

Kern aus Fe^0

Tenside

Langzeitreaktivität – Batchversuche

Abbaugeschwindigkeit von PCE



Quelle: Nano Iron

sphärisch

$D_{50} < 50 \text{ nm}$

$a_s > 25 \text{ m}^2/\text{g}$

oberflächenstabilisiert:

Hülle aus Fe₃O₄

Kern aus Fe⁰

Surfactants

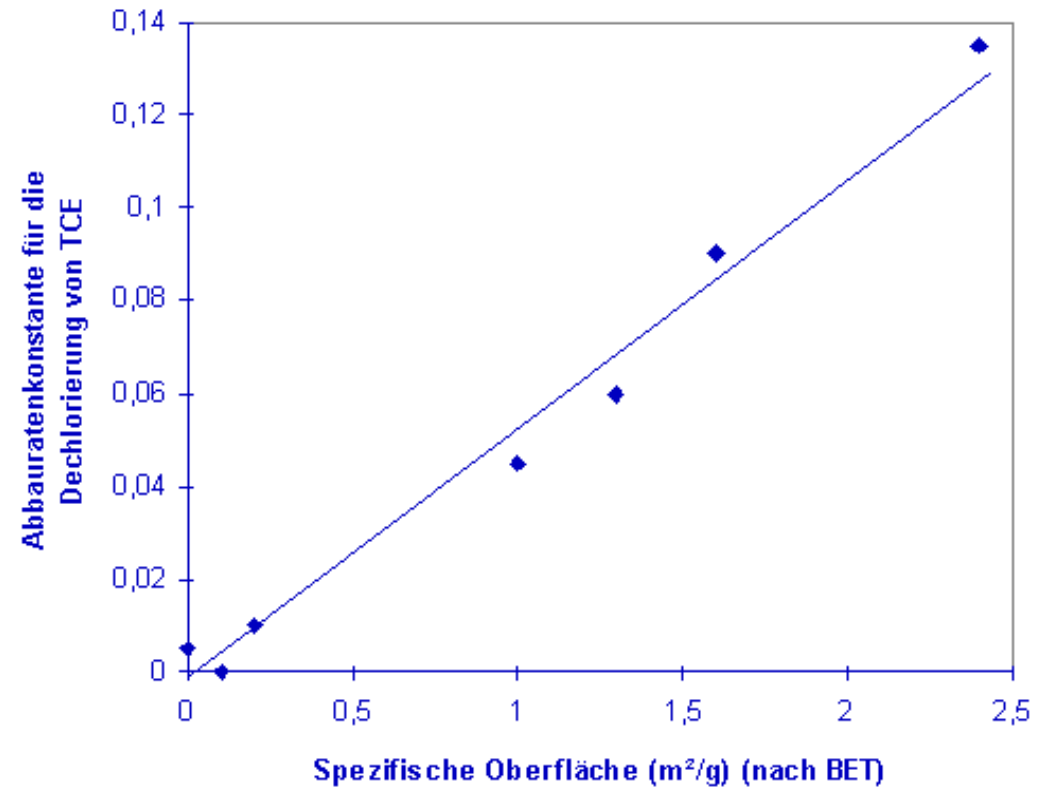
Langzeitreaktivität – Batchversuche

Dechlorierung von CKW

- direkte Proportionalität zwischen

Abbaurrate (k_{SA})
+
spezifischer Oberfläche (a_S)

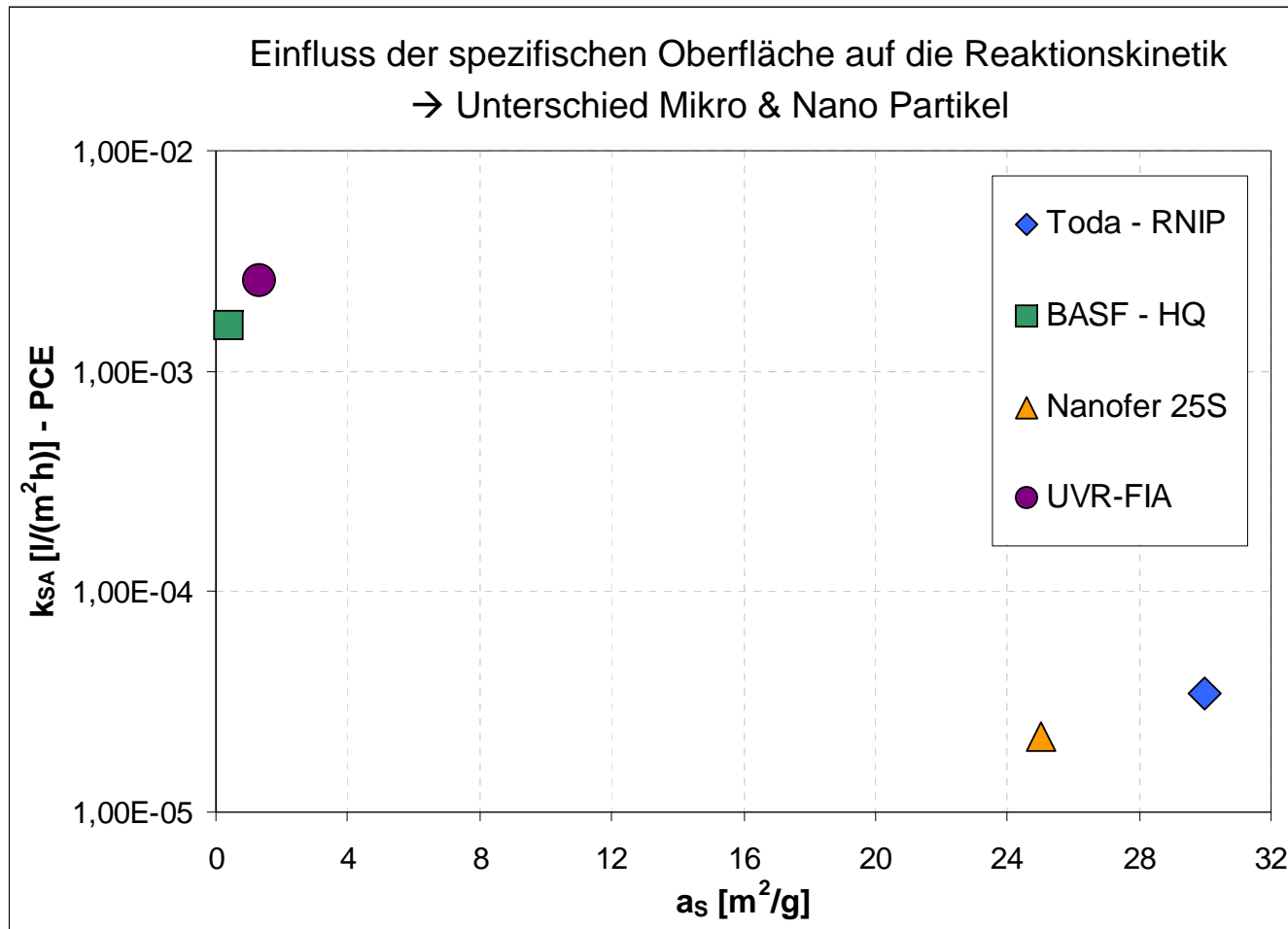
(MATHESON & TRATNYEK: 1994)
(SIVAVEC & HORNEY: 1995)



Quelle: LUBW (1997)

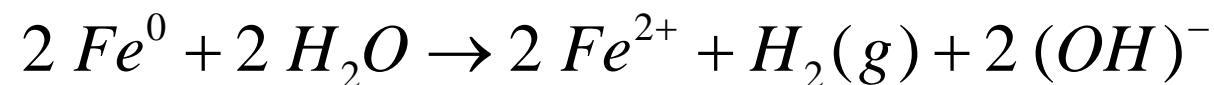
Langzeitreaktivität – Batchversuche

- lineare Beziehung zwischen Oberflächenkonzentration (Fe^0 -Oberfläche pro m^2/L) und der Abbauratenkonstante
(SIVAVEC & HORNEY: 1995)



Fazit: Langzeitreaktivität – Batchversuche

- reproduzierbare Methode um die Partikel-Reaktivität zu vergleichen (Screening)
- hoher stöchiometrischer Überschuss an Fe^0 zeigt nicht die beste Abbauleistung
→ Agglomeration und Sedimentation von Fe^0 -Partikeln
- wichtiger Parameter für die Abbauraten ist die spez. Oberfläche der Fe^0 -Partikel
→ oberflächenstabilisierte Partikel (nFe^0) zeigen reduzierte Reaktivität
- Untersuchung der anaeroben Korrosion nur eingeschränkt möglich
→ pH-Wert Erhöhung durch OH^- Produktion



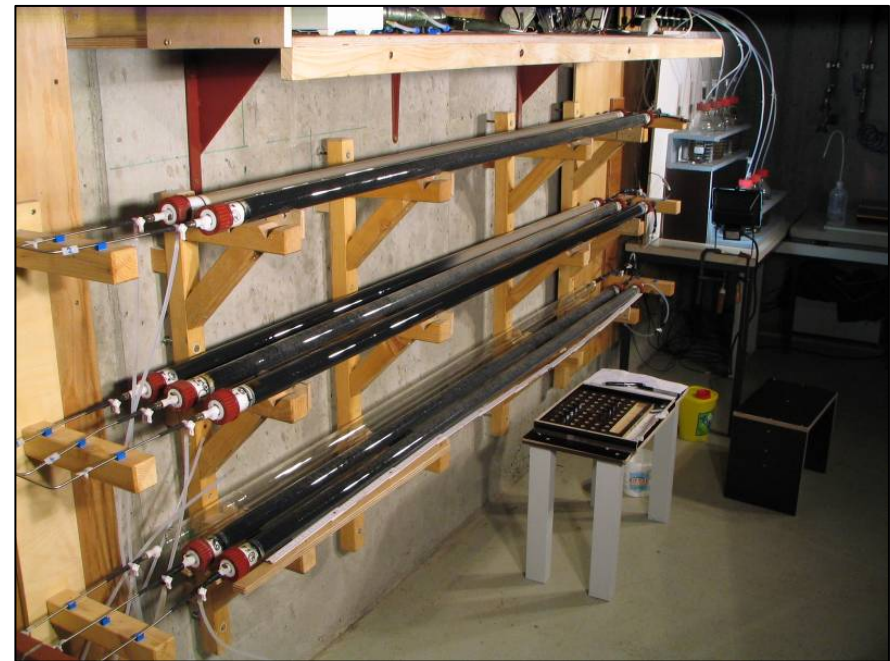
- Batchversuche nicht ausreichend zur Untersuchung des Langzeitverhaltens

→ Säulenexperimente sind notwendig!

Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

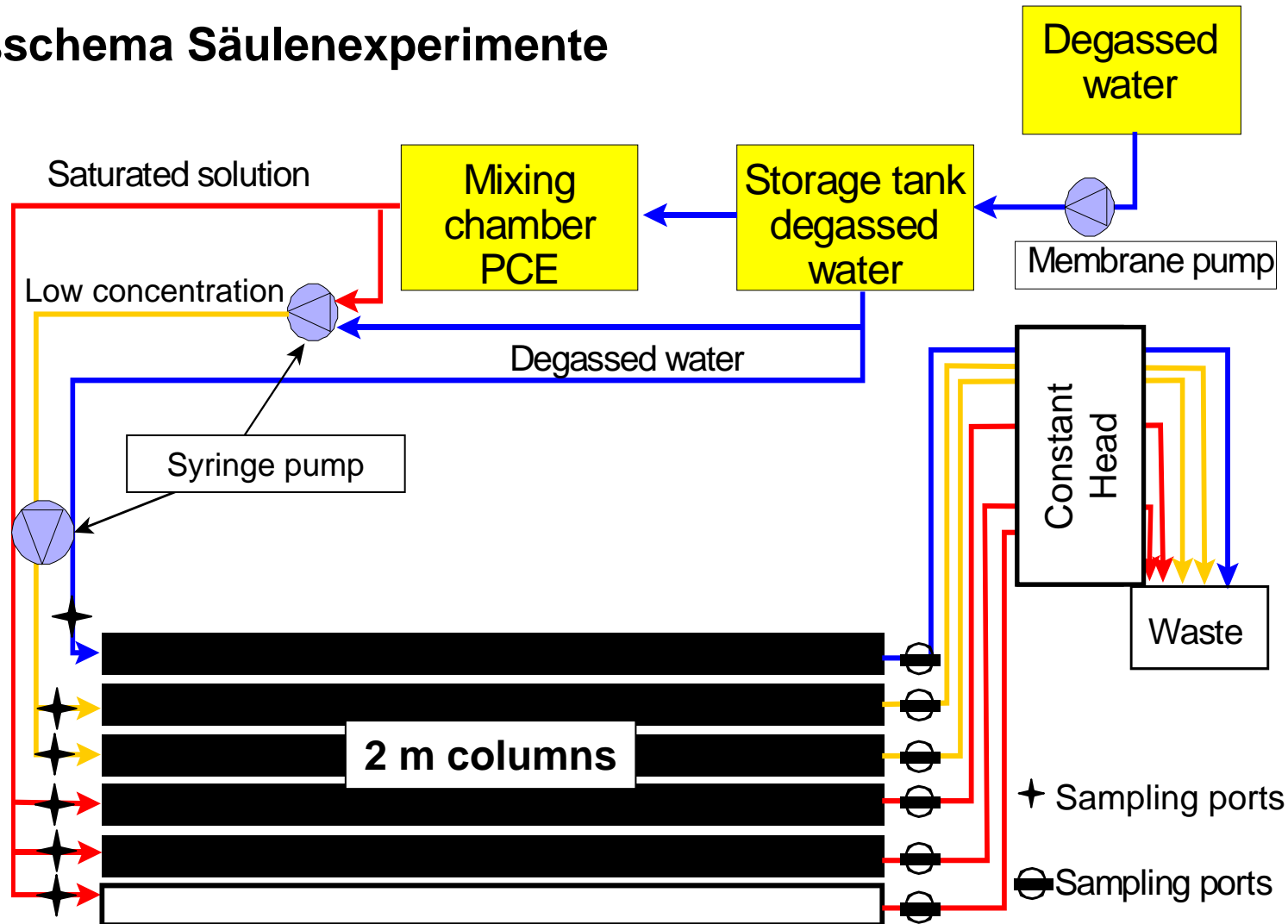
Horizontale 1-D Säulenexperimente

- poröses Medium
- kontrollierte Anfangs- und Randbedingungen
 - langsamer und konstanter Durchfluss
 - entgastes Wasser
 - konstante Temperatur
- langzeitstabiler Versuchsaufbau



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Fließschema Säulenexperimente



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

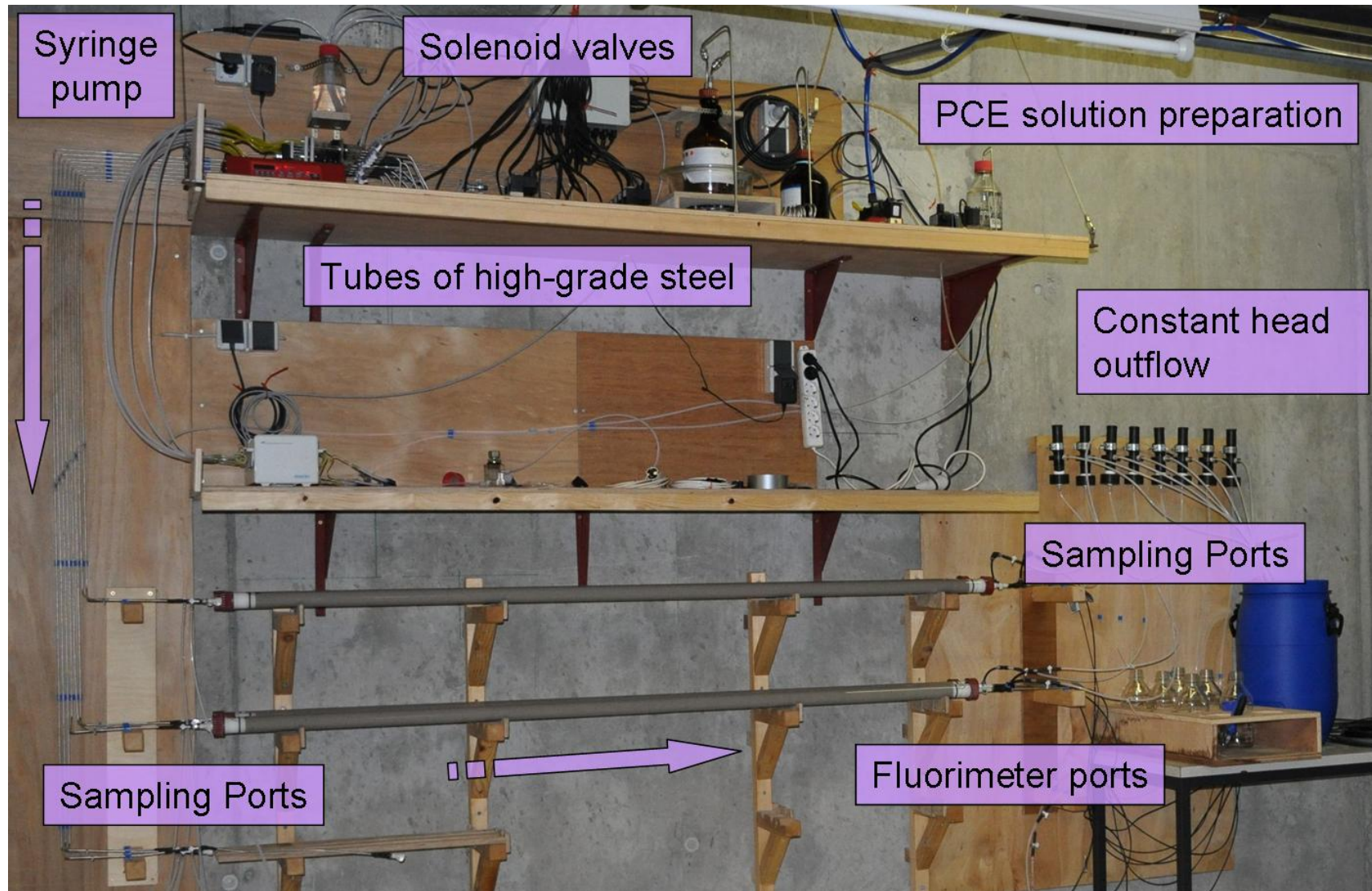
Langzeit-Säulenexperimente

- Testpartikel (nFe⁰): Nano Iron – *Nanofer 25S*
- Versuchsdauer: ca. 2 Monate



Column-Exp_NAPASAN_01_Plume				NAPASAN - 16.11.2010
Port	Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
1	nur poröses Medium	PCE-Lösung	1	Blindwert
2	nFe-Suspension	PCE-Lösung	2	Langzeitstabilität und Reaktivität
3	nFe-Suspension + Ca(OH) ₂	PCE-Lösung	3	Reduzierung anaerobe Korrosion
4	nFe-Suspension	PCE-Lösung	4	Langzeitstabilität und Reaktivität
5	nFe-Suspension + Ca(OH) ₂	PCE-Lösung	5	Reduzierung anaerobe Korrosion
6	--	--	--	--
7	nFe-Suspension	entgastes Wasser	6	Blindwert + Stabilität
8	nFe-Suspension	entgastes Wasser	7	Blindwert

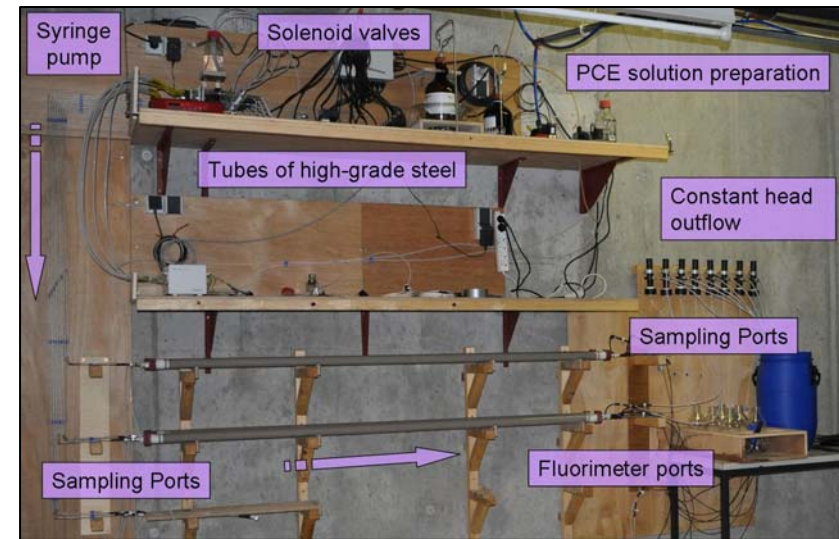
Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Ziele

- Charakterisierung von Fe⁰-Partikeln
- Erfassung der anaeroben Korrosion
- Erfassung Neben- oder Zwischenprodukten
- Abbauleistung der Fe⁰-Partikeln unter Feldbedingung (Reaktivität)
- Ermittlung Verbrauch an Kalk um anaerobe Korrosion zu kontrollieren
- übertragbare Daten für Modellierung der Feldanwendung

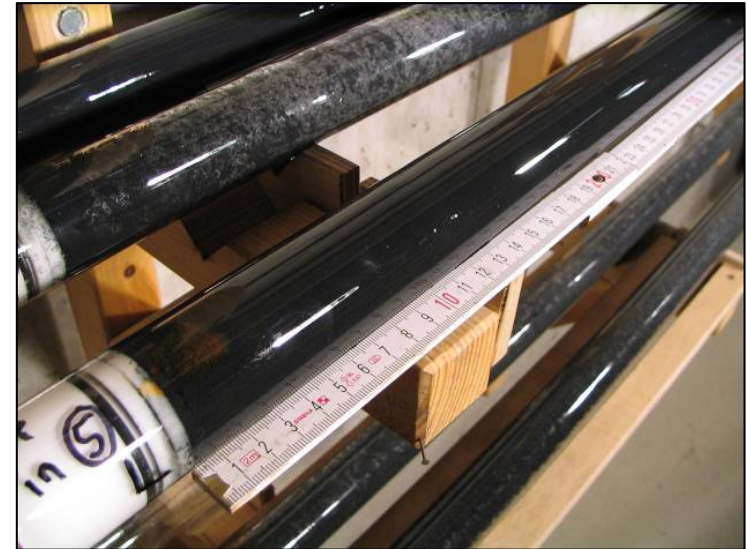


Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Säulen mit $L = 2\text{ m}$ und $ID = 3,6\text{ cm}$

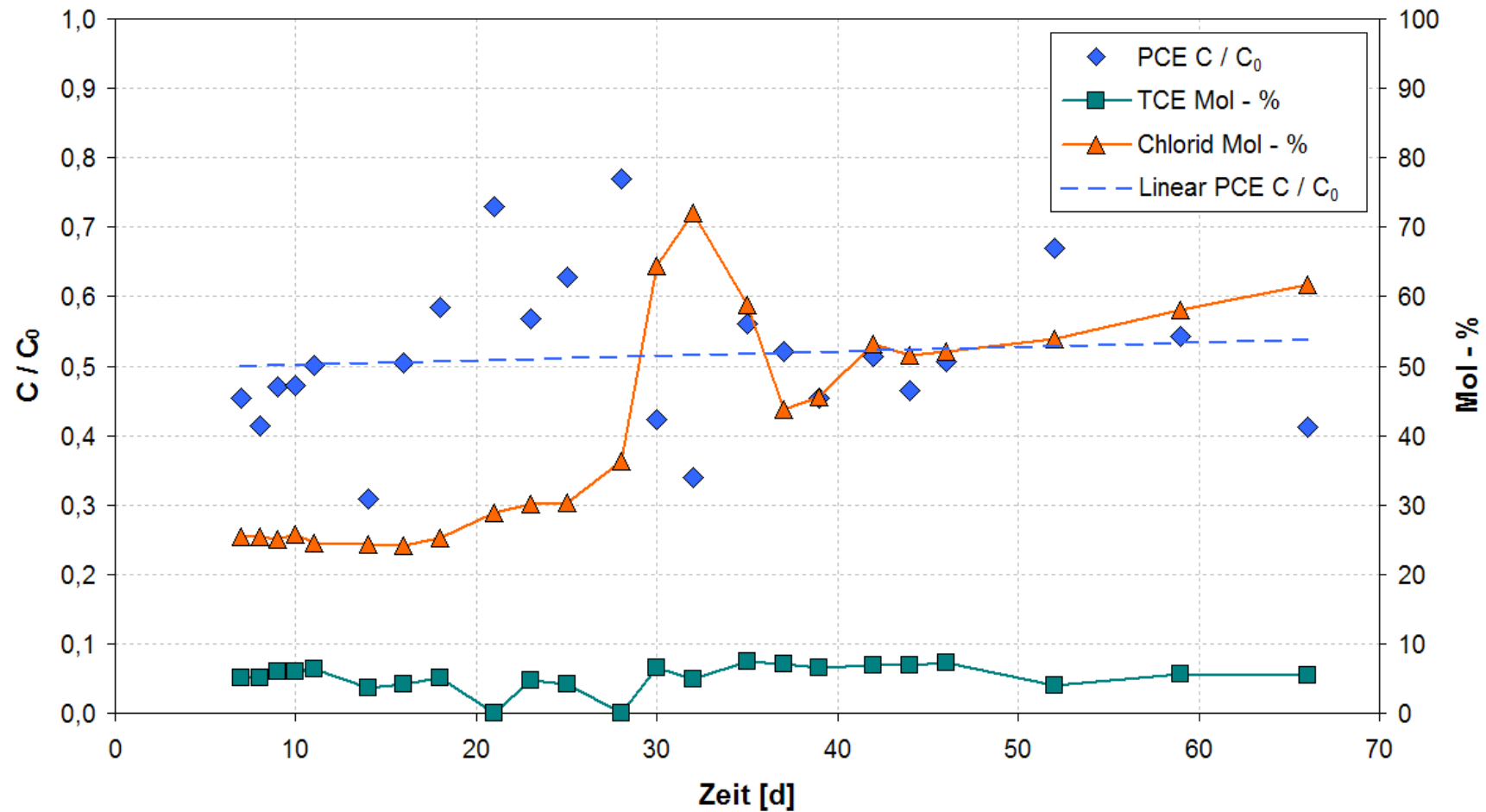
Versuchsbedingungen

- Durchfluss: ca. 200 ml pro Tag
- Abstandsgeschwindigkeit: 0,5 m/d
- Konzentration der PCE-Lösung: $C_0 = 75\text{ mg/L}$
→ ca. 1 g PCE in 2 Monaten
- $n\text{Fe}^0$ in Säule: ca. 14 g
→ 10 facher stöchiometrischer Überschuss an Fe^0
- pH-Wert Erhöhung: Branntkalk in Fe-Suspension



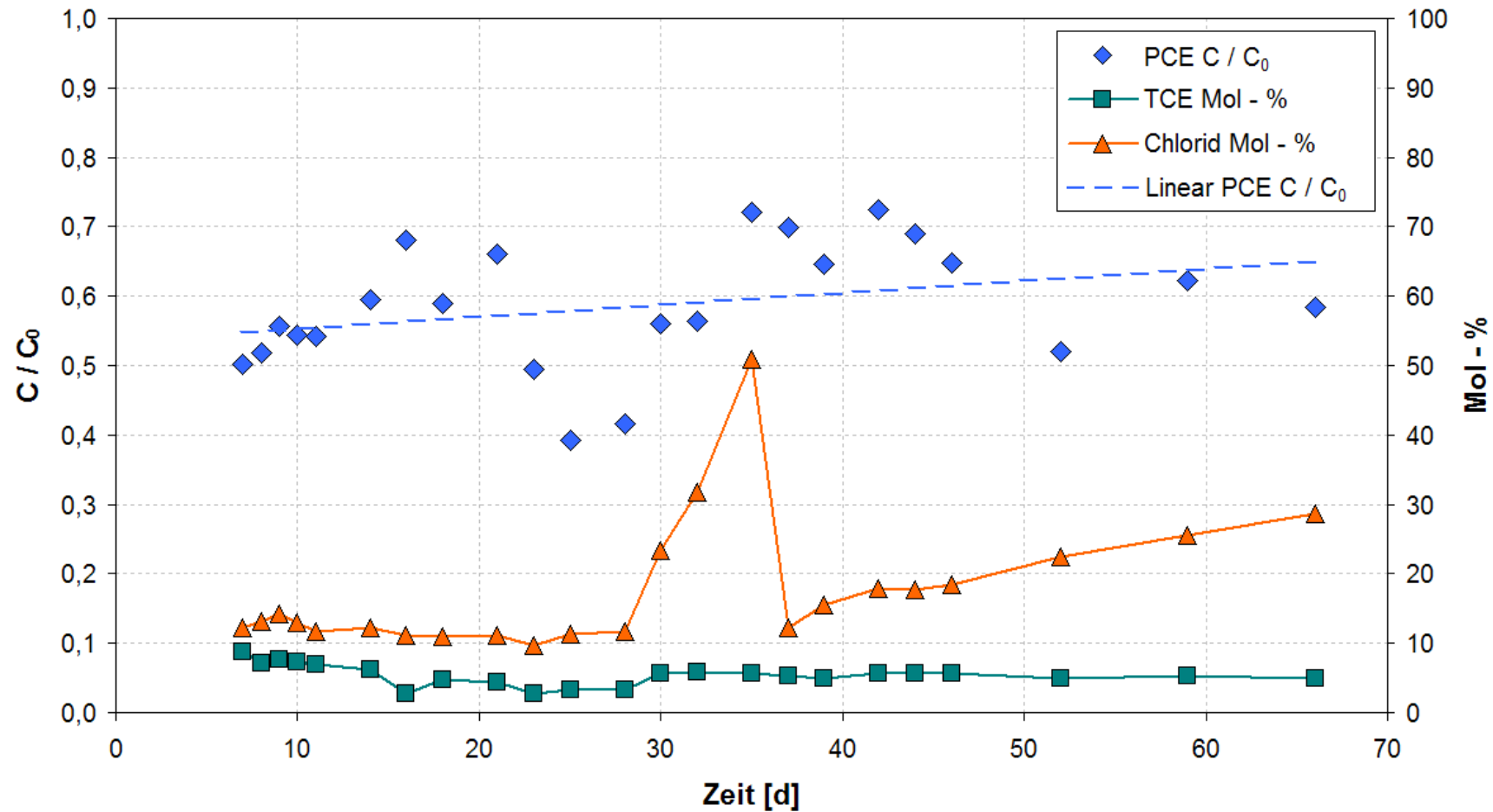
Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
nFe-Suspension	PCE-Lösung	2	Langzeitstabilität und Reaktivität



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

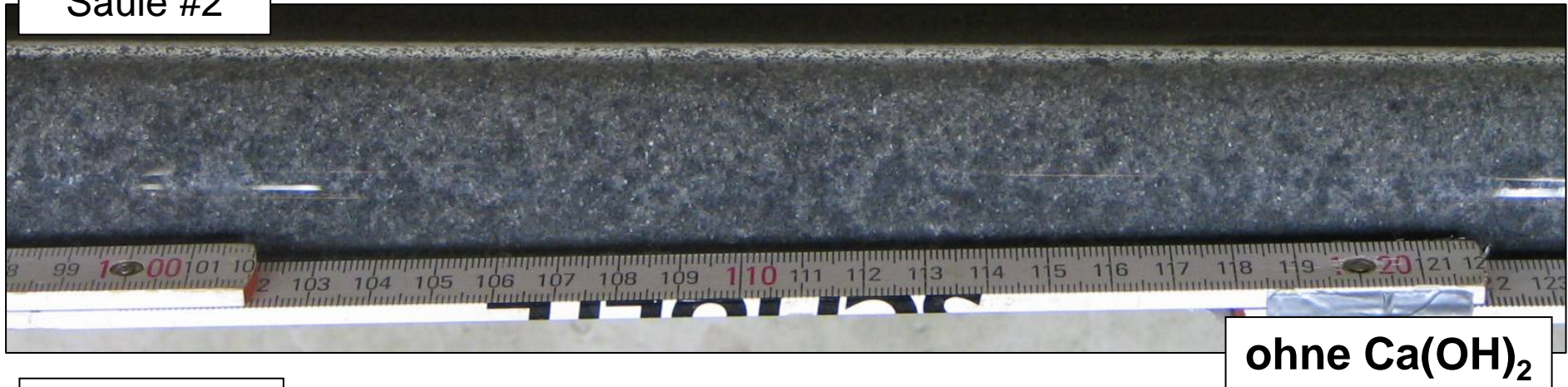
Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
nFe-Suspension + Ca(OH) ₂	PCE-Lösung	5	Reduzierung anaerobe Korrosion



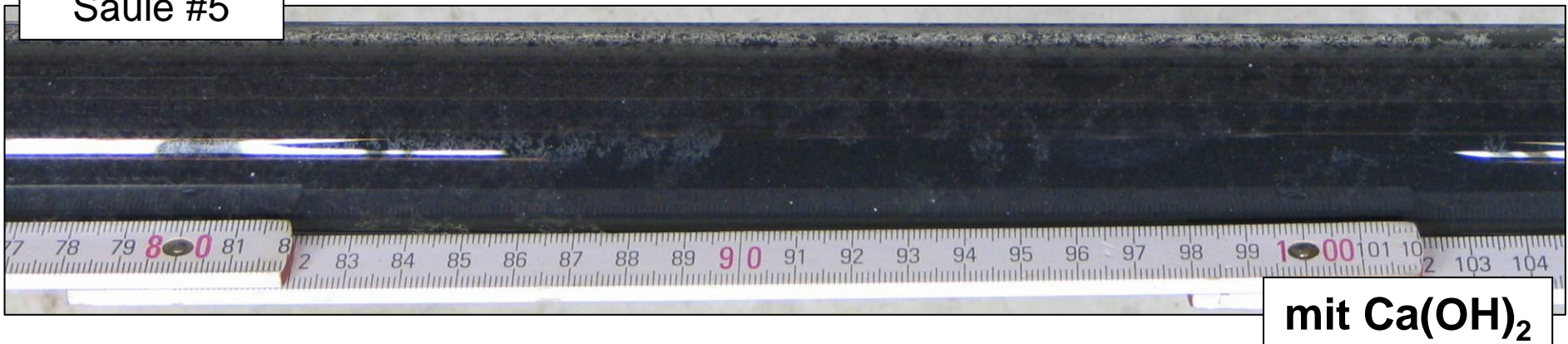
Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Säulen nach 12 Tagen mit und ohne Calciumhydroxid

Säule #2



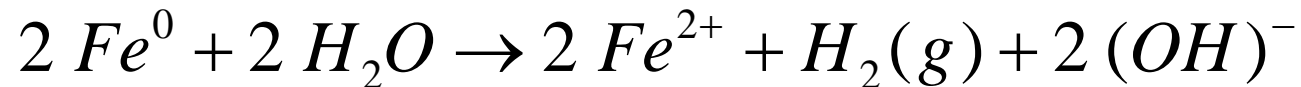
Säule #5



Langzeitstabilität – Säulenversuche

Untersuchung der Langzeitstabilität von $n\text{Fe}^0$ ohne PCE Abbau
(**anaerobe Korrosion**)

- Fe^0 ist in Wasser und bei neutralem pH-Wert nicht stabil



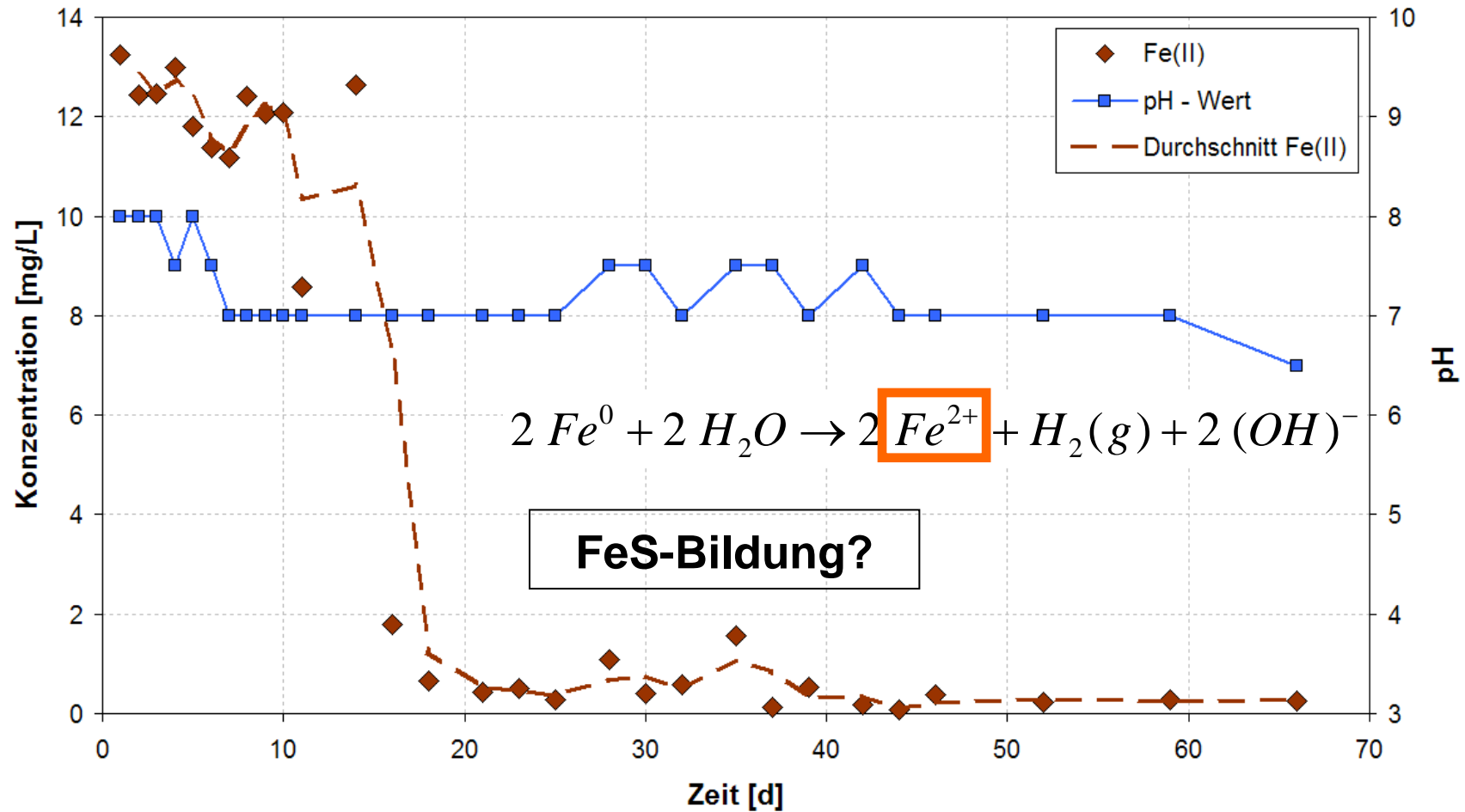
- Haupteinflussfaktor ist der pH-Wert

→ FeS-Bildung?

(30 mg/L Sulfat im Bodenseewasser)

Langzeitstabilität – Säulenversuche

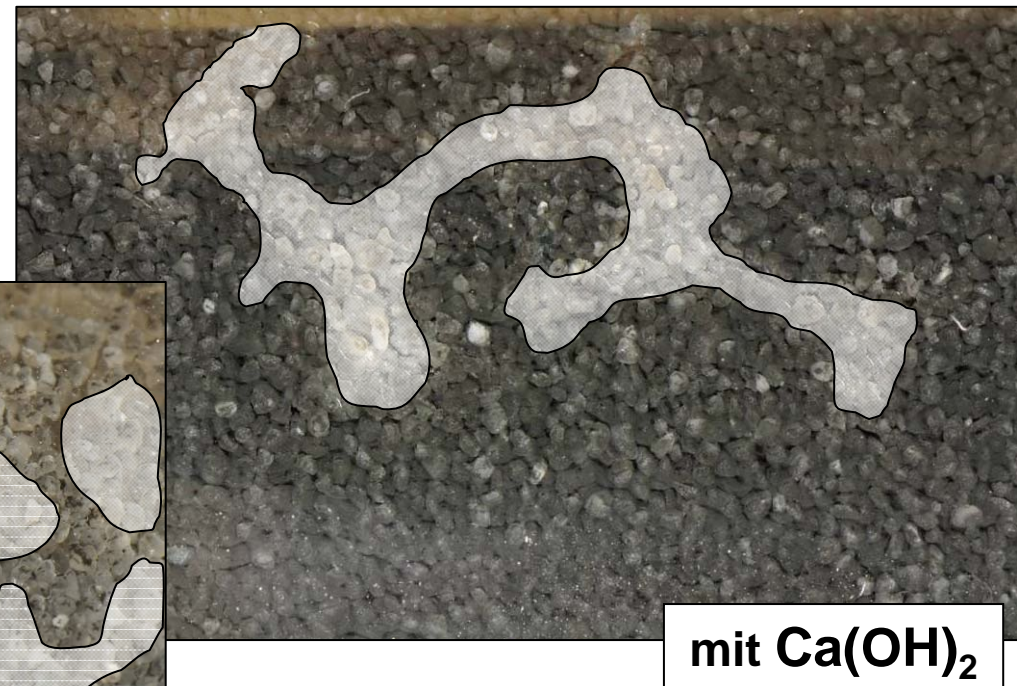
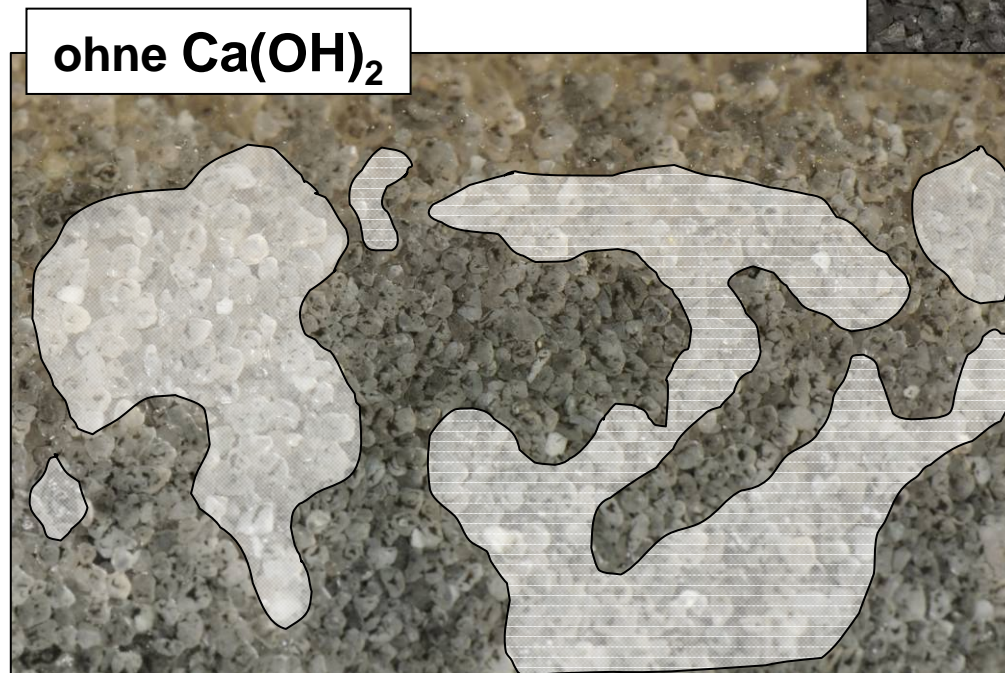
Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
nFe-Suspension	entgastes Wasser	6	Blindwert



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Vergleich Säulen mit und ohne Branntkalk

→ Problem: Verstopfung der Poren durch Gasphase (H_2)



→ deutlich geringere Produktion von Wasserstoff


Fazit: Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

- Partikel zeigen anhaltende Reaktivität von > 2 Monaten
 - starke anaerobe Korrosion während der ersten 14 Tagen
 - Wasserstoffbildung führt zu Verstopfung der Bodenporen und zur Kontaktminderung der Partikel mit Schadstoff
 - pH Wert Erhöhung durch Branntkalk:
 - Erhöhung der Stabilität (Lebensdauer der Partikel)
 - Reduzierung der Wasserstoffbildung (anaerobe Korrosion)
- aber:
- Abnahme der Reaktivität (PCE-Abbau ca. 50 % ohne, ca. 40 % mit CaO)
- Untersuchungsergebnisse sind signifikant für Feldanwendung
 - z.B. Zeitpunkt einer Reinjektion

Fazit: Langzeitstabilität und -reaktivität von Fe⁰-Partikel

- Abbauleistung der Partikel via Batch-Screening
 - Charakterisierung und Vergleich der Partikel
 - pH Anstieg verhindert die Erfassung der anaeroben Korrosion
 - Fehlerquelle: Agglomeration & Sedimentation bei Erfassung der Abbauleistung
- Mikro-Partikel zeigen im Batch höhere Abbaukonstanten als Nano-Partikel
 - Nano: Surfactants verringern die reaktive Oberfläche, wirken aber stabilisierend
 - Mikro-Partikel nicht oberflächenstabilisiert
- naturnahen Bedingungen bei Säulenexperimente
 - anaerobe Korrosion verbraucht Fe⁰ (Reduzierung durch pH Erhöhung)
 - oberflächenstabilisierte nFe⁰-Partikel sind über 2 Monate reaktiv (pH > 7)
- Langzeitverhalten der Fe⁰-Partikel wichtig für Feldanwendung
 - standortspezifische Verhältnisse müssen berücksichtigt werden, wie pH-Wert
 - Charakterisierung der Partikel notwendig (z.B. Verbrauch an Fe⁰ im Feld)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

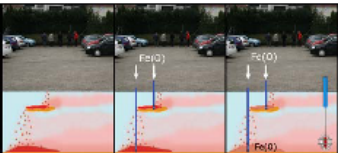


NANOPARTIKEL ZUR GRUNDWASSERSANIERUNG

Einsatz von Nanopartikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen

Projektkoordination: Jürgen Braun, Universität Stuttgart, VEGAS - Institut für Wasserbau
juergen.braun@ws.uni-stuttgart.de www.napasan.de

Motivation



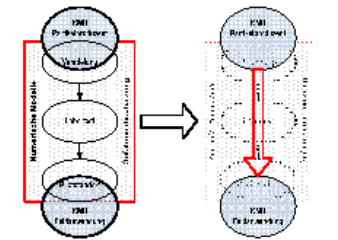
- ▶ Nanotechnologie zur In-Situ-Sanierung von Grundwasserleitern
- ▶ Weiterentwicklung der „passiven“ Sanierungstechnologie „Permeable Reactive Barriers“

Vorteile:

- Reaktivität von nano Fe(0) ca. 100 mal größer als die von Eisengranulat
- Sanierung von Schadstoffen auch in größeren Tiefen wirtschaftlich
- Anwendung auch unter Bebauung möglich
- Aktive Sanierung der Schadstoffquelle durch zielgerichtete Applikation und damit Verkürzung der Sanierungsdauer
- Großes Schadstoffspektrum behandelbar (leicht- und schwerflüchtige halogenierte organische Schadstoffe, Nitroaromate, Perchlorate sowie Schwermetalle)

Ziele

Brückenschlag KMU (Herstellung) – KMU (Anwendung) durch Universitäten und Forschungsinstitute



- Kostengünstige Herstellung von geeigneten Nano-Fe-Partikeln
- Formulierung einer Trägersuspension unter Optimierung von Reaktivitäts- und Transportkriterien
- Nachweis der Mobilität und Ausbreitung der Partikel im Grundwasserleiter
- Nachweis von Reaktivität und Langzeitstabilität der Partikel
- Optimierung von Partikeln und Suspension unter Berücksichtigung ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte
- Nachweis der sicheren Anwendung beim Feldstandort

Meilenstein

nach 18 Monaten:

- Herstellung von 10 kg Nano-Fe(0)-Partikeln
- Transport der Nano-Fe-Partikeln über eine Distanz von 2 m

Arbeitspakete

Arbeitspaket I – Produktion

- Herstellung von Nano-Fe-Partikeln ✓
- Modifizierung der Partikeloberfläche zur Stabilisierung von Suspensionen ✓
- Charakterisierung der Partikel
- Risikomanagement Human- und Ökotoxikologie (Akzeptanz)

TU Berlin (Sprecher: M. Jekel), UVR-FIA, KWI, TZW, RWTH

Arbeitspaket II – Transport & Reaktivität

- Transport über 2 m in Aquifermaterial ✓
- Bestimmung von Reaktionsrate, Abbauleistung, Meldeboiten
- Einfluss anaerober Korrosion auf Lebensdauer der Partikel
- Daten für numerische Modellierung (Injektionstechnik)
- Vorkonditionierung des Aquifers

VEGAS (Sprecher: J. Braun), CAU, TU Berlin, TZW, IBL

Arbeitspaket III – Monitoring

- Entwicklung und Bereitstellung von In-Situ-Messtechnik
- Nachweis der Verteilung von Fe(0)-Partikeln im Aquifer
- Nachweis der Langzeitverfügbarkeit von Fe(0)-Partikeln
- Monitoringkonzept für Feldinsatz ✓
- Messspulen-Prototyp für Labortests
- Anpassung an Bohrtechnik

VEGAS (Sprecher: N. Kiese), ITE, TU Berlin, geo-log, Hermes

Arbeitspaket IV – Numerische Modellierung

- Entwicklung und Kalibrierung numerischer Modelle zur Auslegung von Feldstandorten
- Simulation der Partikelausbreitung in Säulenversuchen ✓
- Modellgestützte Konzipierung von
 - Standorterkundung
 - Partikelinjektion
 - Monitoring-System












CAU (Sprecher: R. Köber), geo-log

Arbeitspaket V – Feldanwendung


- Standort ausgewählt ✓
- Hydrogeologische Erkundung ✓
- Erkundung der Ausdehnung des Schadstoffherdes
- Ermittlung optimaler Injektionstechniken
- wissenschaftliche Begleitung
- Monitoring während Injektion
- Langzeitüberwachung

geo-log (Sprecher: E. Marzec), IBL, VEGAS

Projektpartner

1. Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, Versuchsanstalt zur Grundwasser- und Altlastensanierung
Jürgen Braun, Norbert Kiese, André Matheis, Michael Schödel

2. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Geowissenschaften - Angewandte Geologie
Andreas Dahme, Ralf Köber, Tessa Gröbl, Gregor Hornbush

3. DECHEMA e.V., Geochemisches Institut (GWI), Frankfurt am Main
Klaus-Michael Mergold, Ulrich Iwan, Jürgen Schuster

4. geo-log GmbH, Braunschweig
Axel Oppermann, Johannes Köhler, Eugenio Marz

5. IBL - Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heilbronn
Tilo Schick, Stefan Nauck

6. Universität Stuttgart, Institut für Theorie der Elektrotechnik (ITE)
Wolfgang M. Ruster, André Bacher, Xia Li

7. Hermes Messtechnik, Stuttgart
Hubert Hermes

8. RWTH Aachen, Institut für Umweltaufklärung – Ökotoxikologie
Harner Holst, Horst Meise, Andreas Schöley

9. Technische Universität Berlin, Institut für Technische Umweltechichtechnik
Martin Jekel, Hendrik Piar

10. DGMW - Technologisches Wasser Umweltschutzkollegium und Altlasten, Karlsruhe
Andreas Tietze, Katrin Schmitt, Heiko Schell

11. UVR-FIA GmbH - Verfahrenstechnische Umweltschutztechnik-Recycling, Freilang
André Kämpfer, Hans-Joachim Hepp, Ulrike Thümler


gefördert von



Bundesministerium für Bildung und Forschung



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium für Bildung und Forschung

