



Universität Stuttgart
**Institut für Wasser-
und 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: Dr.-Ing. Norbert Klaas
Dipl.-Geogr. André Matheis
Dipl.-Ing. Michael Schobeß
Dipl.-Geoökol. Kai Germer

Projektleiter: Jürgen Braun, PhD

Auftraggeber: Bundesministerium für Bildung und Forschung
Rahmenprogramm
„Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft (WING)“

Projektträger Projektträger Jülich (PtJ)
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.	Aufgabenstellung	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 Nachweises	12
2.2.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	13
2.2.4.	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	13
2.2.5.	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	13
2.2.6.	Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses	13
2.3.	Großskalige Untersuchungen zum Transport	13
2.3.1.	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	13
2.3.2.	wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	14
2.3.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	14
2.3.4.	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	14
2.3.5.	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	14
2.3.6.	Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses	14
2.4.	Messtechnikentwicklung	15
2.4.1.	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	15
2.4.2.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	20
2.4.3.	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	20
2.4.4.	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	20
2.4.5.	Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses	20
2.5.	Wissenschaftliche Begleitung einer Feldanwendung	20

2.5.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit 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 im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	22
2.5.4. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen 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. Matlab-Code zur Auswertung der Sensorsignale	24

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2:	Fließbild der Säulenversuchsanlage.....	6
Abbildung 3:	Schematischer Aufbau einer Säule mit Probenahmeport.....	7
Abbildung 4:	Abbauleistung und spezifische Oberfläche verschiedener Fe(0)- Partikel.....	8
Abbildung 5:	Batchreihe NAPASAN Partikel mit unterschiedlichen Massen an Fe(0).....	9
Abbildung 6:	Säulenexperiment mit NAPASAN-Partikel – Konzentrationsverlauf von PCE, TCE und Chlorid.....	10
Abbildung 7:	Abbauraten normiert auf Masse an Fe(0) – NAPASAN-Partikel vs. Nanofer25S.....	11
Abbildung 8:	Langzeitverhalten des NAPASAN-Partikels mit und ohne pH Erhöhung.....	12
Abbildung 9:	Entwicklungsstufen der Magnetspulen	15
Abbildung 10:	Aufbau Sensorlanzen (links) und Anordnung im Messfeld (rechts).....	16
Abbildung 11:	Konzept der Datenverarbeitung.....	17
Abbildung 12:	Arbeitsschritte bei der Installation der Messlanzen im Feld.....	18
Abbildung 13:	Stromsignale der Eisensensoren am Standort Braunschweig.....	19
Abbildung 14:	Konzentrationsmessungen von Nano-Eisen am AQUAREHAB Pilotstandort.....	19
Abbildung 15:	Laboranlage in VEGAS für Mobilitäts- und Reaktivitätsuntersuchungen.....	21

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 erfolversprechenden 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 (Grundwasser-sanierung) zu unterstützen und andererseits den Sanierungsfirmen und Ingenieurbüros als Anwender (KMU) die notwendigen Werkzeuge für die Implementierung einer Grundwasser-sanierung 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 Interessensfeld 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 (Isodect 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“ (<http://www.youngnano.eu/>) trafen sich Studierende und Doktoranden (inner- und 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 (Grundausrüstung 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 <http://www.napasan.de> 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-Kolloquium 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. (<http://www.youngnano.eu/>)
- Die Arbeiten im Feld werden von den Partnern Fugro und IBL (Injektion) sowie VEGAS (Messtechnik) durchgeführt. Zur Abstimmung der Aufgaben insbesondere der notwendi-

gen Monitoringarbeiten und auch der Integration der Anforderungen der nicht direkt beteiligten Partner wurden von VEGAS mehrere Telefonkonferenzen einberufen.

- 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 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 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_2 gelöst ≤ 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 Probenahme-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 entgastetes Wasser (O_2 gelöst ≤ 1 mg/L) die Säulen durchströmte, da der Schadstoff als DNAPL zusammen mit den Fe(0)-Partikeln in den Säulen deponiert wurde.

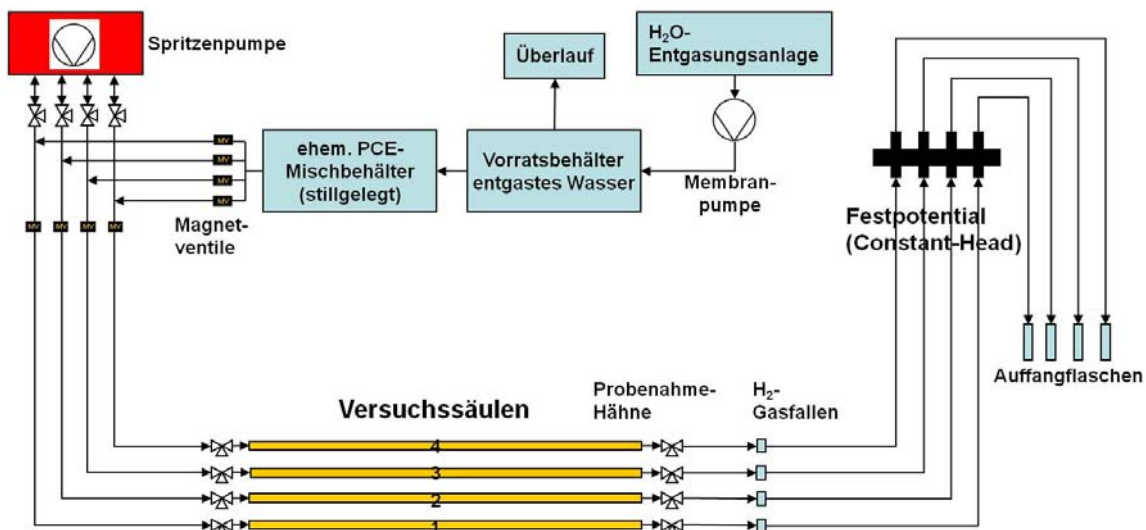


Abbildung 1: Fließbild der Säulenversuchsanlage

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).

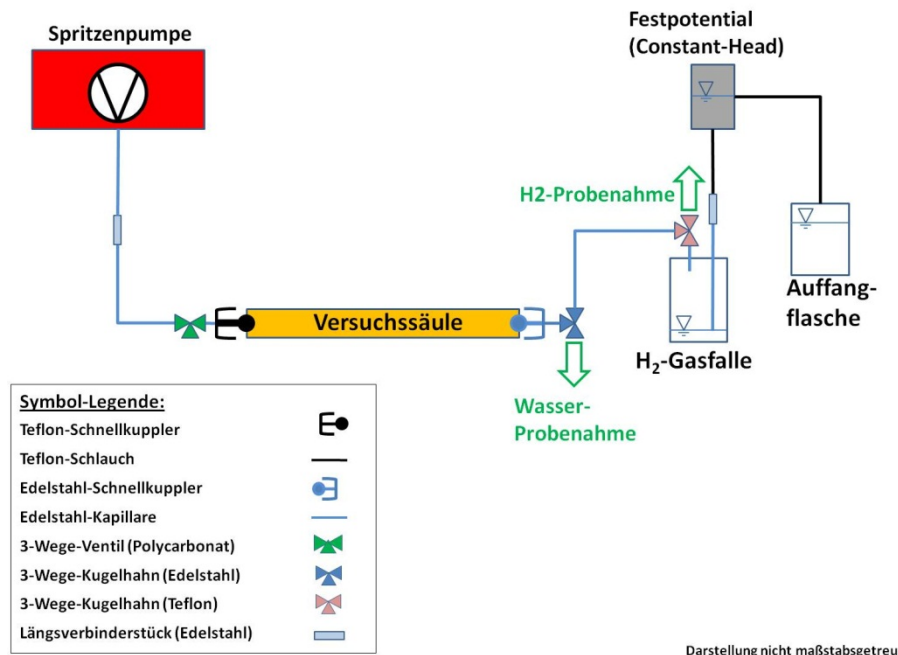


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Säule mit Probenahmeport.

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 angefertigten 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.



Abbildung: Gasfalle zur Wasserstoff-Bilanzierung

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.

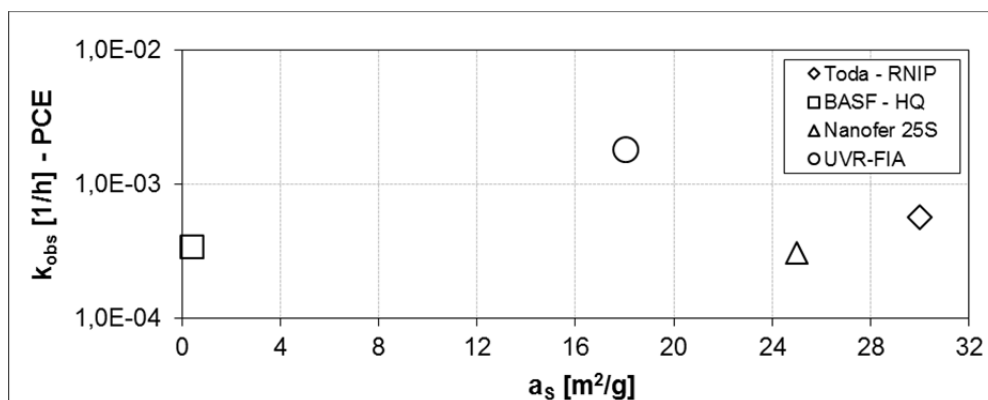


Abbildung 3: Abbauleistung und spezifische Oberfläche verschiedener Fe(0)-Partikel.

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 (ρ_a [m²/L]) für den Schadstoffabbau vermindert wird.

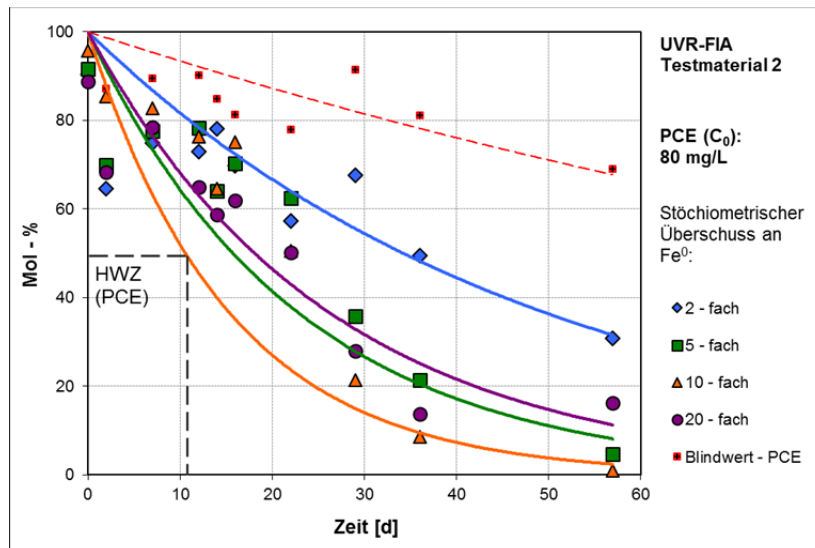


Abbildung 4: Batchreihe NAPASAN Partikel mit unterschiedlichen Massen an Fe(0).

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, $k_f = 1,0 \cdot 10^{-3}$ m/s, $v_a = 0,5$ m/d). Davor wurde die

Säule mit Sand befüllt und eine nFe(0)-Suspension mit Fe(0)_{tot}-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.

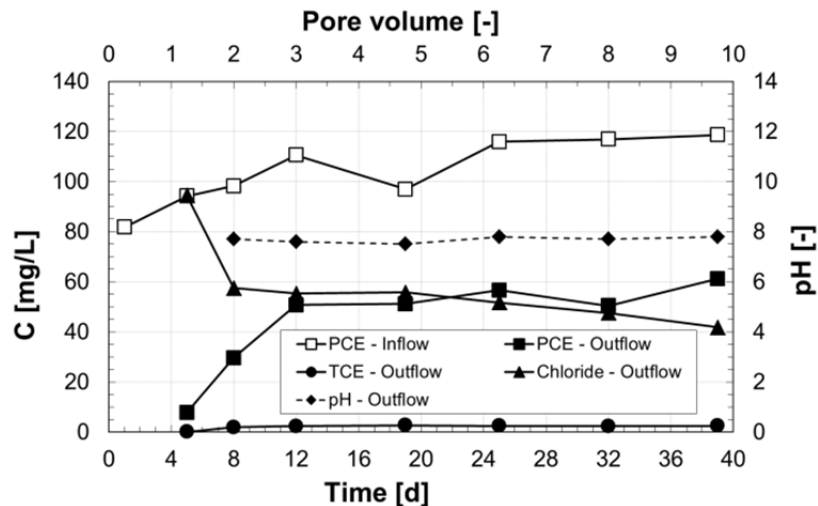


Abbildung 5: Säulenexperiment mit NAPASAN-Partikel – Konzentrationsverlauf von PCE, TCE und Chlorid.

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 Abbaurrate erster Ordnung (k_{obs}) für PCE betrug nach dem ersten Porenvolumen $1,1 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$, nach 10 Porenvolumen lag die durchschnittliche Abbaurrate noch bei $4,3 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

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 betragen die Abbauraten k_m bei den NAPASAN-Partikeln $4,1 \times 10^{-3}$ L/g*h und $4,0 \times 10^{-4}$ L/g*h bei den Nanofer25S.

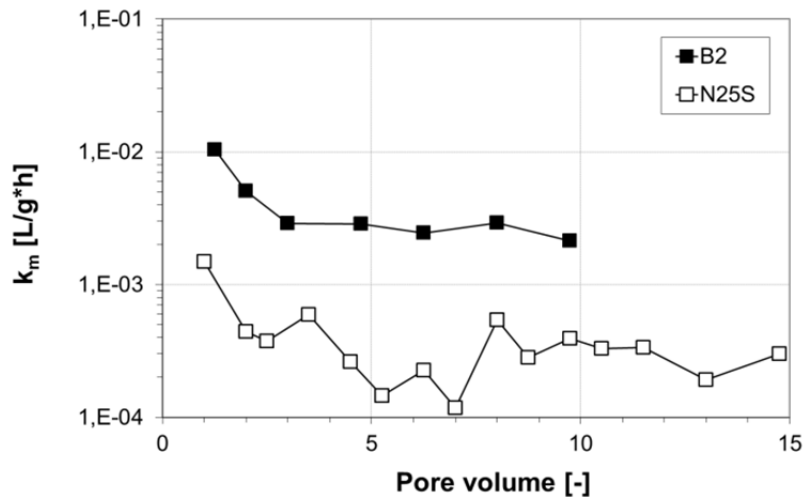


Abbildung 6: Abbauraten normiert auf Masse an Fe(0) – NAPASAN-Partikel vs. Nanofer25S.

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 $Fe(0)_{tot}$ -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, $v_a=0,5$ 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 ($Ca(OH)_2$). 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 $Ca(OH)_2$ 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 $\text{Ca(OH)}_2/\text{kg}$ Sand) vor die Säule mit PCE in Phase und nFe(0)-Partikel geschaltet. Der Outflow der Kalksäule war der Inflow der Fe(0)-Säule.

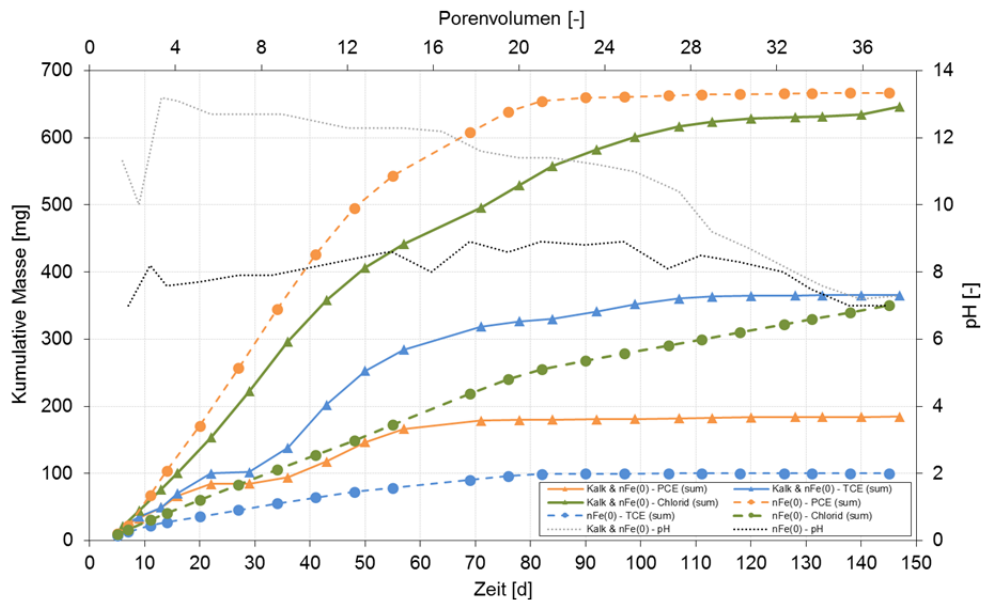


Abbildung 7: Langzeitverhalten des NAPASAN-Partikels mit und ohne pH Erhöhung.

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-, aus- und 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 Transportversu-

che 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 Hilfskräfte

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 Nano-eisen 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.

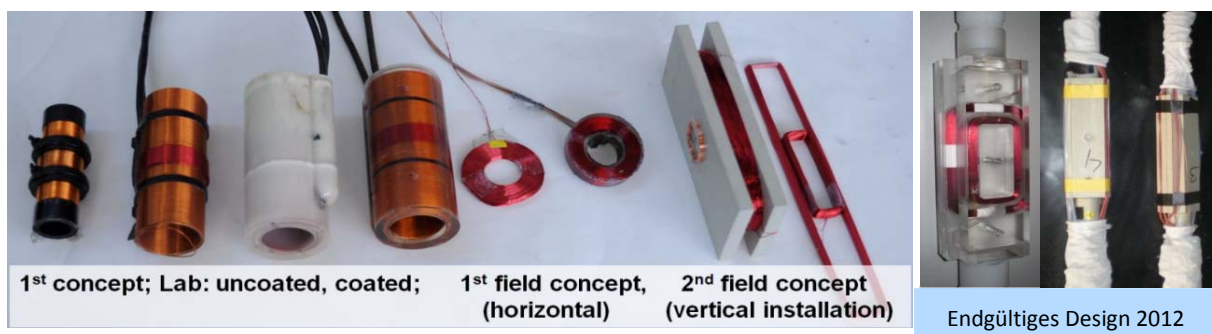


Abbildung 8: Entwicklungsstufen der Magnetspulen

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.

Auswertelektronik

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 SQUAREHAB 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).

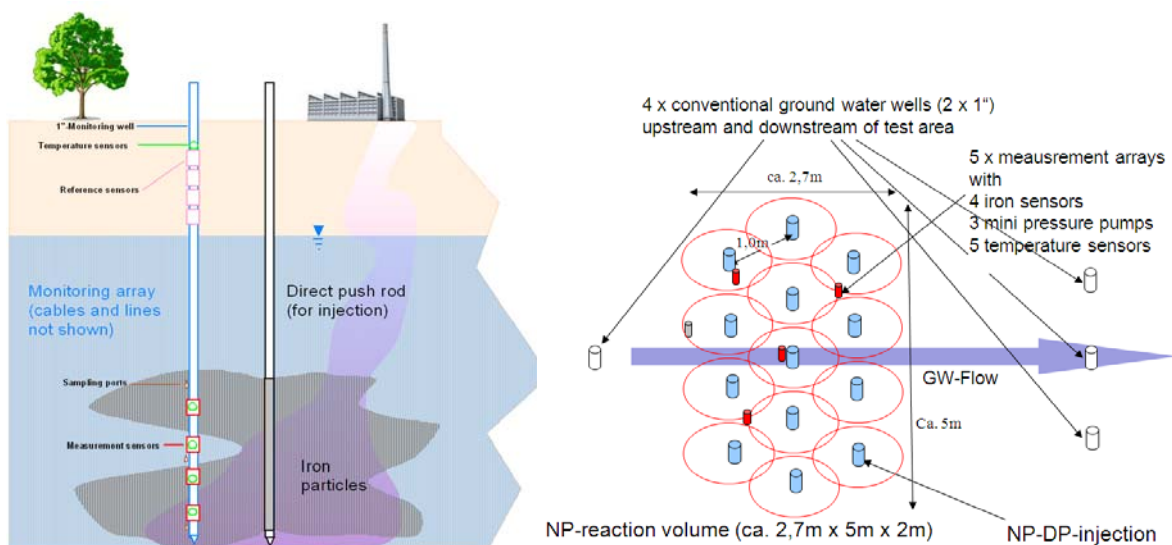


Abbildung 9: Aufbau Sensorlanzen (links) und Anordnung im Messfeld (rechts)

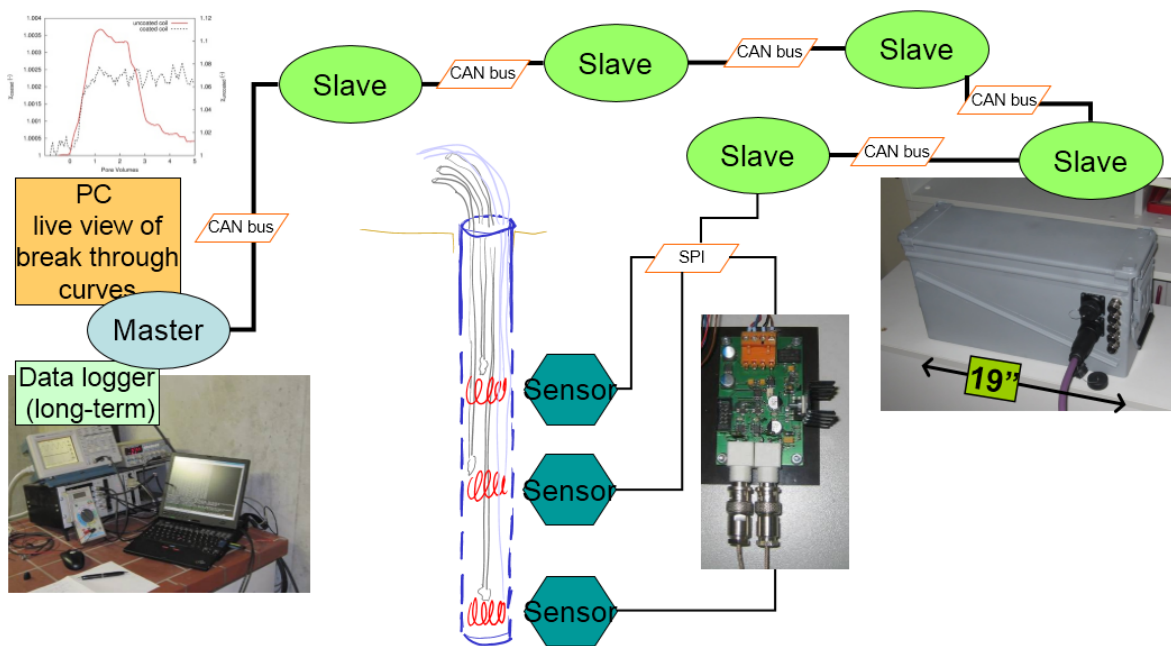


Abbildung 10: Konzept der Datenverarbeitung

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 Bodenprobenahmen der Firma FUGRO im Nachgang zur Injektion (siehe Bericht FUGRO).

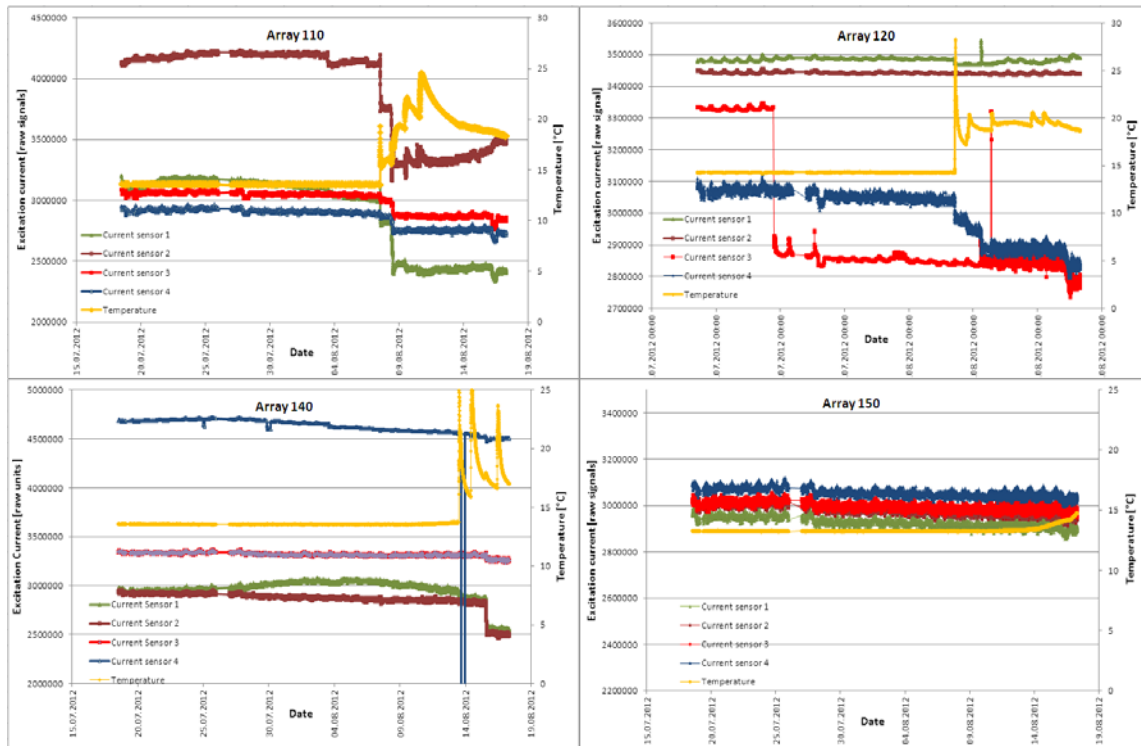


Abbildung 12: Stromsignale der Eisensensoren am Standort Braunschweig

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.

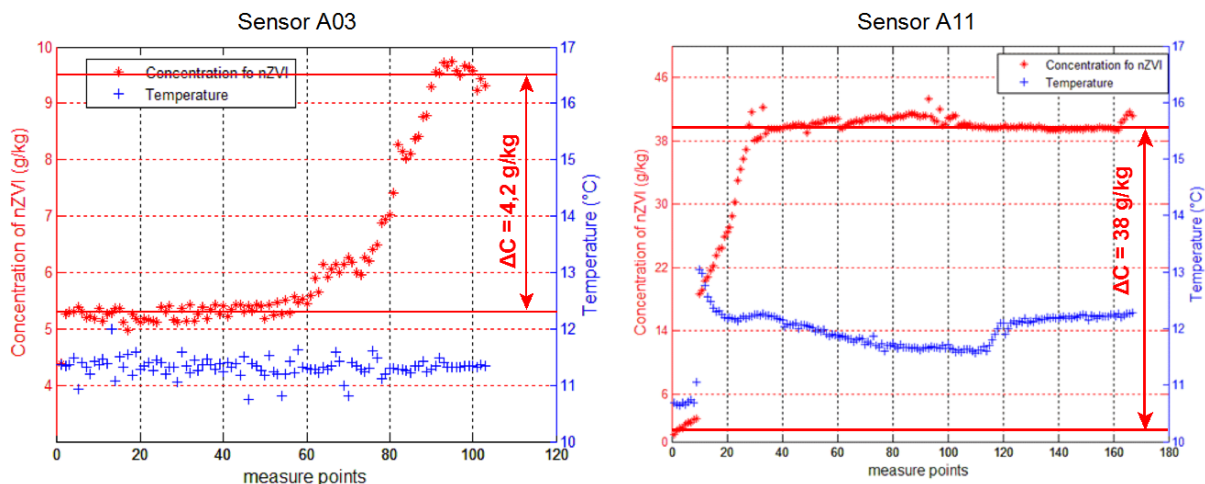


Abbildung 13: Konzentrationsmessungen von Nano-Eisen am AQUAREHAB Pilotstandort

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 herausgestellt, 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.

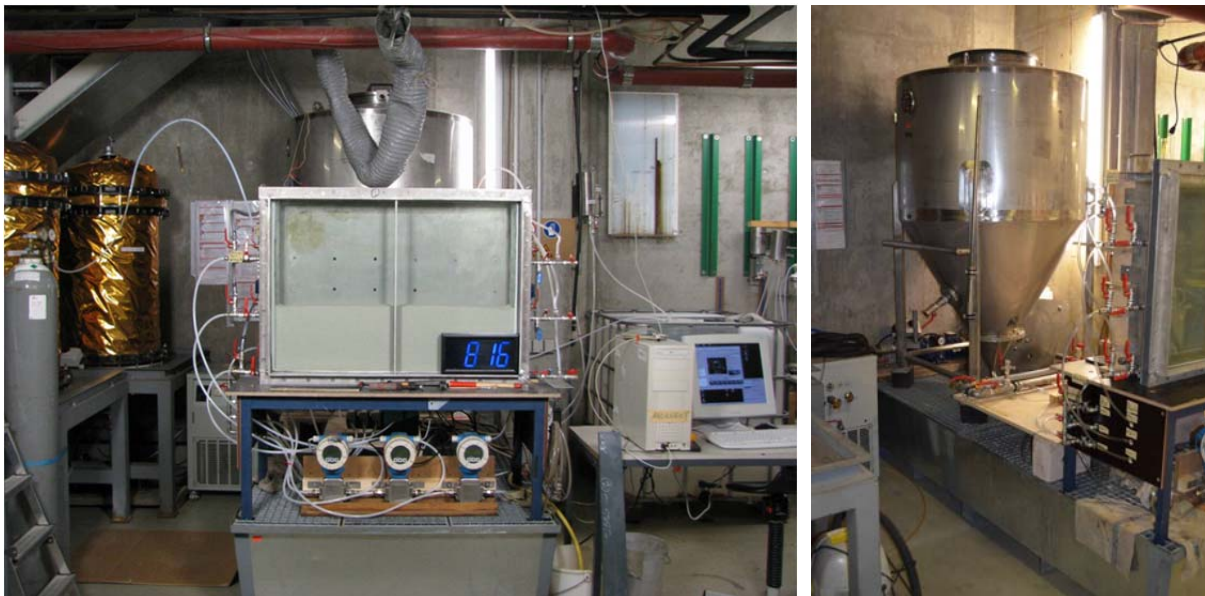


Abbildung 14: Laboranlage in VEGAS für Mobilitäts- und Reaktivitätsuntersuchungen

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 NANOREM systematisch ausgeräumt werden, wozu die in NAPASAN geleisteten Arbeiten wertvolle Impulse liefern werden. Dadurch, dass VEGAS in beiden Verbänden 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 zero-valent 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 – SQUAREHAB 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 Contaminant 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. Matlab-Code zur Auswertung der Sensorsignale

```
% Differenzmessung der MS
Rl_r = 3.24;
R_r = 33;
L_r = 31.1e-3;
C_r = 7.74e-9;

Rl_m = 3.26;
R_m = 33.05;
L_m = 31.43e-3;
C_m = 10.71e-9;

Ck = 0.42e-9;

%-----%

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_ml = A11(6:160); % ? g/kg
Strom_ml = 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_ml)

    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_m1 = 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_r1(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_m1(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_ml(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_ml(i);

end

%-----%

%-----%

a = 0.813; % Kalibrationsfaktor
K = 3.16; % 4.5 für Zylinder kisten% Geometriesfaktor von numerischer Simulation COMSOL
Xm = a*K*Xml/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');

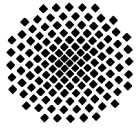
HH1=get(AX(1), 'Ylabel');
set(HH1, 'String', 'Concentration of nZVI (g/kg)', 'FontSize', 12);
set(HH1, 'color', 'r');

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

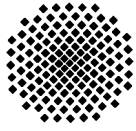
Universität Stuttgart
Institut für Theorie der Elektrotechnik
Pfaffenwaldring 47
70569 Stuttgart
ite@ite.uni-stuttgart.de
Telefon: +49 711 685 67252
Fax: +49 711 685 67222

- Bearbeiter:** M. Sc. Hua Li
- Projektleiter:** Prof. Dr. techn. Wolfgang M. Rucker
Dr.-Ing. André Buchau
- Auftraggeber:** Bundesministerium für Bildung und Forschung
Rahmenprogramm
„Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft (WING)“
- Projektträger:** Projektträger Jülich (PtJ)
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 Auswertelgorithmen 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.

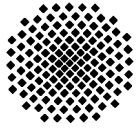
Ergänzend sollte untersucht werden, inwieweit das Messsystem für die Detektion von Nichteisenmetallen eingesetzt werden kann. Nanoeisen hat gegenüber Nichteisenmetallen wie Aluminium oder Magnesium die Nachteile der Korrosionsanfälligkeit und der niedrigen Mobilität. Deshalb wurde die entwickelte Messtechnik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

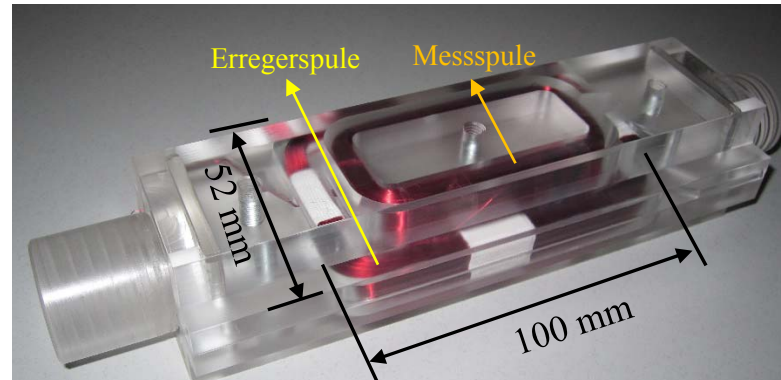


Bild 1: Miniaturisierte Messsonde mit Gehäuse

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.

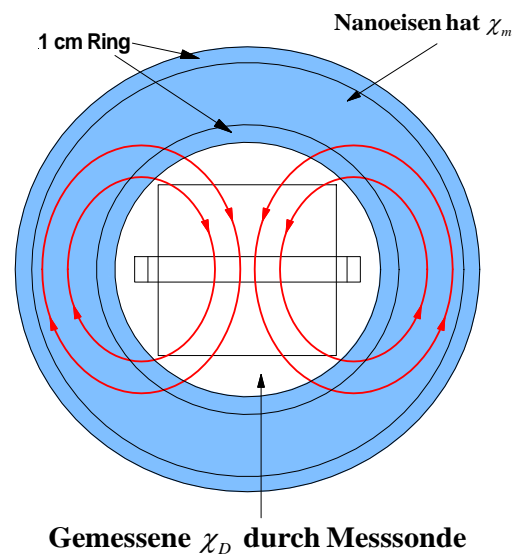
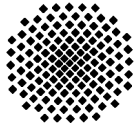


Bild 2: Analyse des Messbereiches durch Variation des 10 cm breiten Hohlzylinders mit dem Intervall 1 cm

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 (χ_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 aufweist. Das Bild 3 beschreibt diesen Faktor.

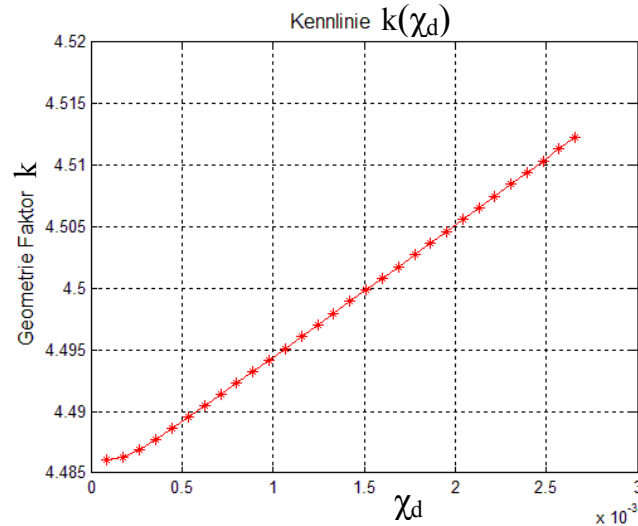


Bild 3: Die Polynomfunktion $k(\chi_d)$ des Geometrie-Faktors

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.

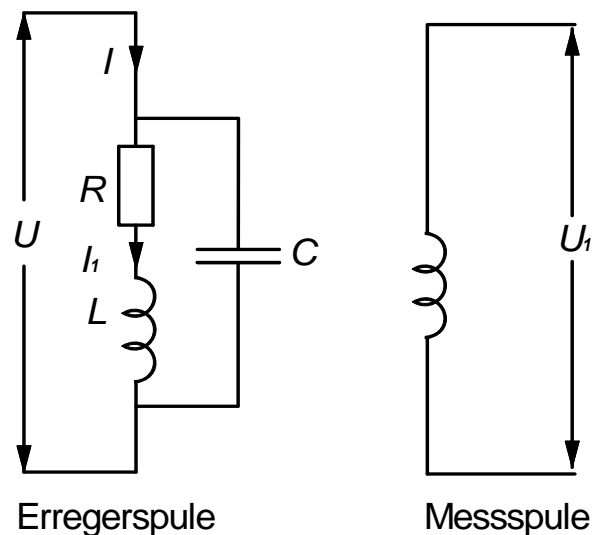
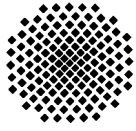


Bild 4: Ersatzschaltbild der Messsonde



Die Impedanz der Erregerspule wird wie folgt beschrieben:

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

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.

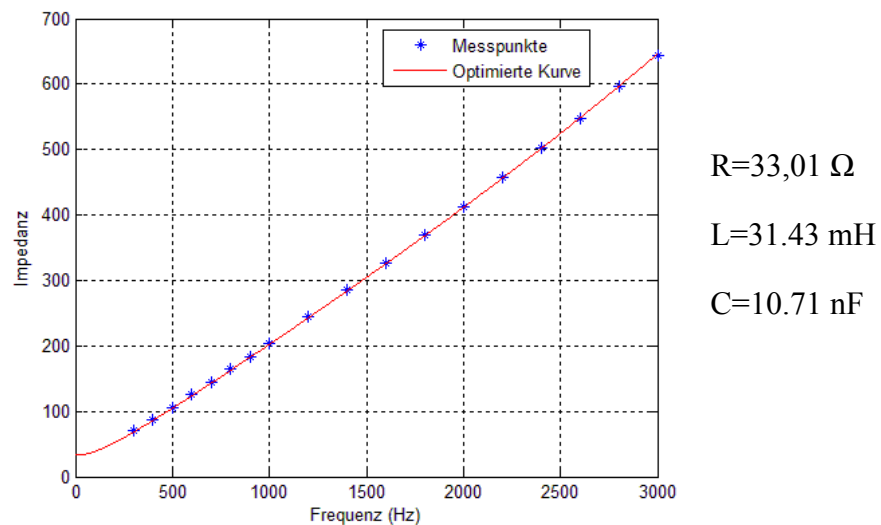
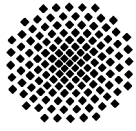


Bild 5: Ermittlungen der Kapazität durch MATLAB-Curve Fitting Tool

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

$$M_{mi} = \frac{U_1}{2\pi f I_1} \quad (2)$$

Da die Änderungen im Messsignal aufgrund der Änderung der Konzentration von Nano-eisen 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 Nano-eisen und die andere Messsonde, die als Referenz dient, befindet sich im Bohrloch mehrere Meter darüber in einem Gebiet ohne Nano-eisen. Dadurch kann direkt die Spannungsänderung, die proportional zur Konzentration von Nano-eisen 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.

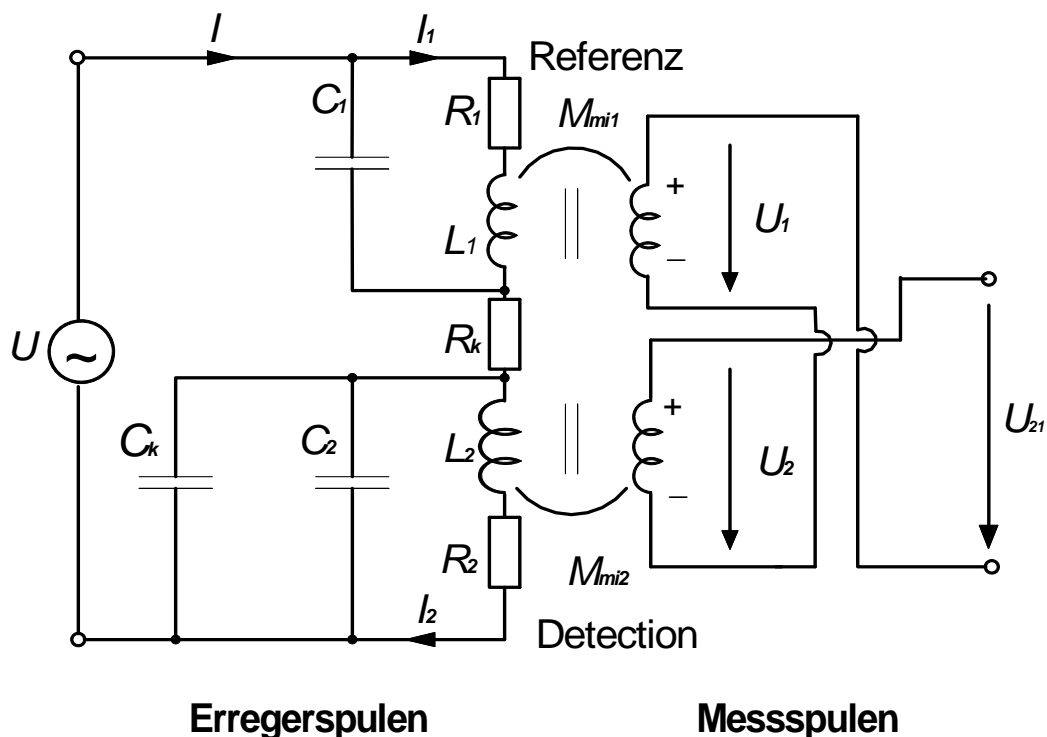
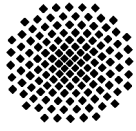


Bild 6: Ersatzschaltbild des Messsystems

Die linke Seite sind die zwei seriell 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 Nano-eisen misst und die andere ein Gebiet mit Nano-eisen misst. Zudem wird nur die Spannungs-differenz U_{21} durch die Messplatine ermittelt.

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



$$I_1 = \left| \frac{1}{(1 - (2\pi f)^2 L_1 C_1) + j2\pi f R_1 C_1} \right| I \quad (3a)$$

$$I_1' = \left| \frac{1}{(1 - (2\pi f)^2 L_1 C_1) + j2\pi f R_1 C_1} \right| I' \quad (3b)$$

$$I_2 = \left| \frac{1}{(1 - (2\pi f)^2 L_2 (C_2 + C_k)) + j2\pi f R_2 (C_2 + C_k)} \right| I \quad (4a)$$

$$I_2' = \left| \frac{1}{(1 - (2\pi f)^2 L_2 (C_2 + C_k)) + j2\pi f R_2 (C_2 + C_k)} \right| I' \quad (4b)$$

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:

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

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

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

$$\chi_m = \alpha_{exp} k_{sim} \left(\frac{|U_{21}' - U_{21}| - M_{mi1} (I_1 - I_1')}{M_{mi2} I_2'} + \frac{I_2}{I_2'} - 1 \right) \quad (7)$$

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).

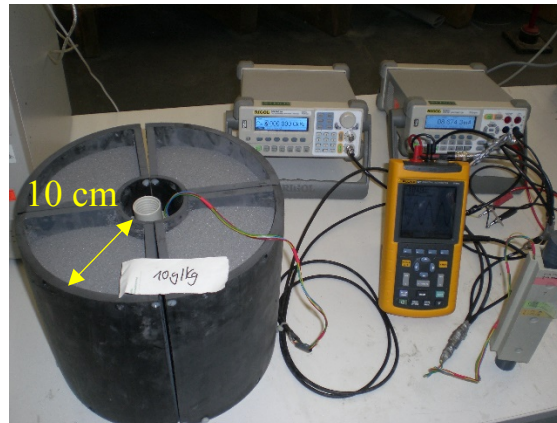
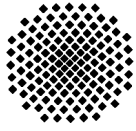


Bild 7: Miniaturisierte Messsonde und das Nanoeeisen in dem Hohlzylinderbehälter mit dem Radius 10 cm am Beispiel 10 g Nanoeeisen je kg Nassboden

Basierend auf dem Versuchsaufbau wurde Nanoeeisen 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 Auswertalgorithmus 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 α_{exp} für die Kalibrierung des Auswertalgorithmus 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 Nanoeeisen an den realen Wert angepasst. Das Ergebnis wird im Bild 8 dargestellt.

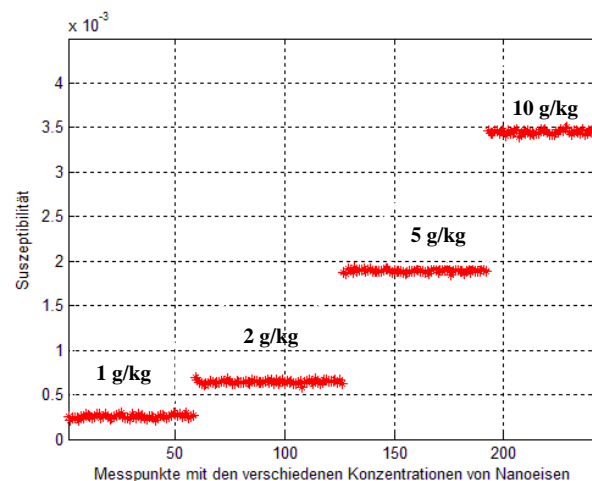
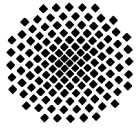


Bild 8 Die Suszeptibilität des Nanoeeisens mit den Konzentrationen 1 g/kg, 2 g/kg, 5 g/kg und 10 g/kg

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



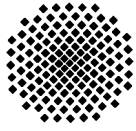
Verteilung von Nanoeisen zu erzeugen, dadurch wird der große Fehler in der Messung verursacht. Je höher die Konzentration von Nanoeisen ist, desto gleichmäßiger ist die Nanoeisenverteilung.

Konzentration von Nanoeisen (g/kg)	Suszeptibilität in Simulation	Suszeptibilität 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, Auswertalgorithmus 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).

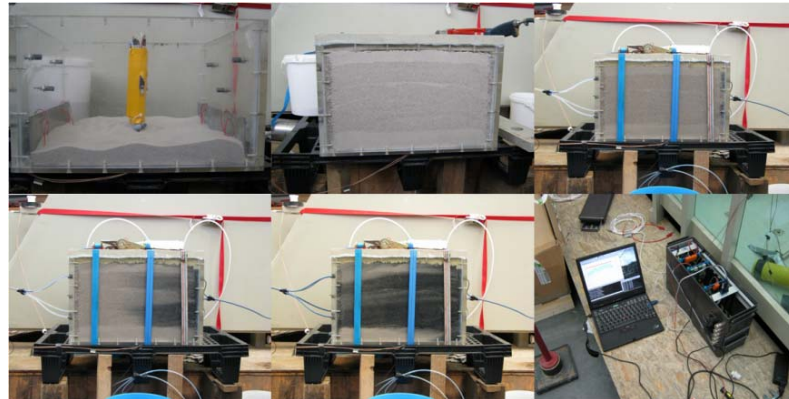


Bild 9: Container-Versuch zur Verifikation des Messsystems

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, sodass ihre Ausbreitung 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 Auswertalgorithmen 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.

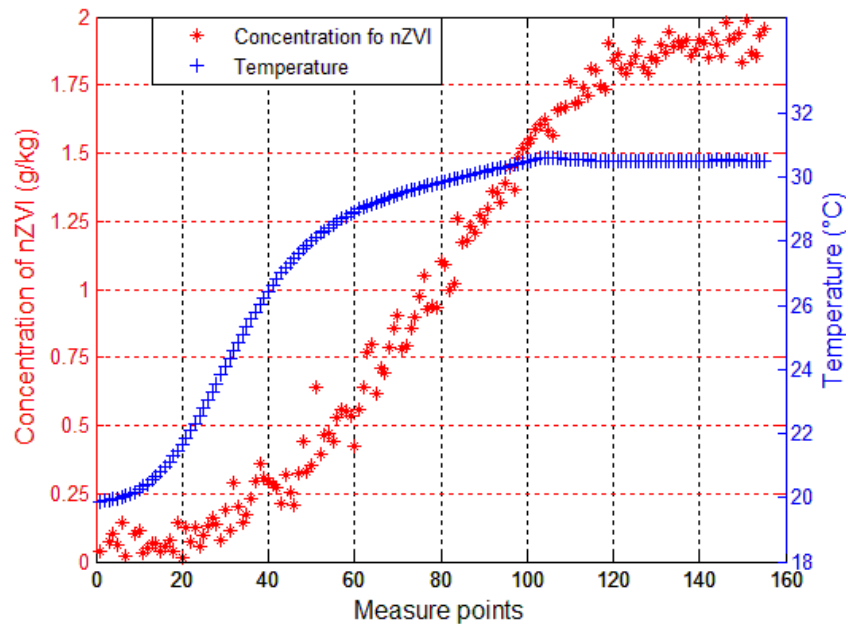
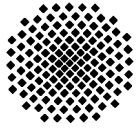
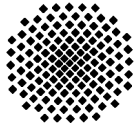


Bild 10: Gemessene Temperaturänderung und Konzentration von Nano-eisen

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 Nano-eisens 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 Nano-eisen induzierten Spannungsänderung und somit wird die Anforderung an die Messgenauigkeit der neuen Messplatine herabgesetzt. Mithilfe kommerzieller Labormessgeräten wurde der Offset aller Messsonden vor und nach der Installation überprüft.

Während des Feldversuchs in Belgien wurde das Nano-eisen 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 Nano-eisen wurde mit den aufgebauten Messsonden gemessen. Während des Feldversuchs wurden alle Messdaten auf eine Speicherkarte geschrieben. Basierend auf den vorangegangenen Messungen konnte die Konzentration von Nano-eisen durch den Auswertungsalgorithmus ermittelt werden. Beide Messsignale (Temperatur und Konzentration von Nano-eisen) 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 Nano-eisen in einigem Abstand an ihm vorbeigelaufen ist. Aber es ist deutlich zu erkennen, dass die entwickelte Monitoring-Messsonde zusammen mit dem Messsystem und den Auswertalgorithmen sehr gut die Änderung der Konzentration von Nano-eisen erfasst.

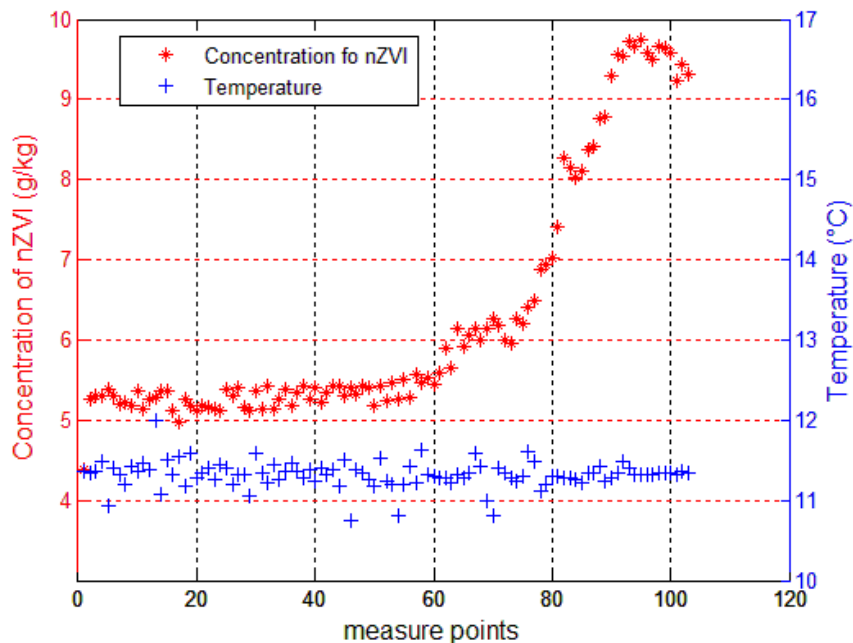


Bild 11: Gemessene Temperaturänderung und Konzentration von Nano-eisen aus einer der Messsonden

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

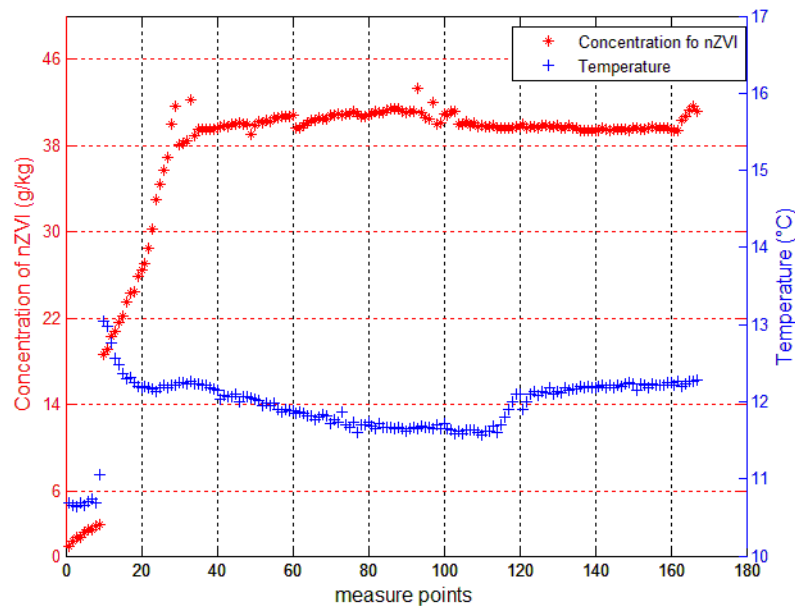
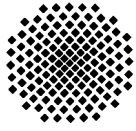


Bild 12: Gemessene Temperaturänderung und Konzentration an Nano-eisen aus einer zweiten Messsonde

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.

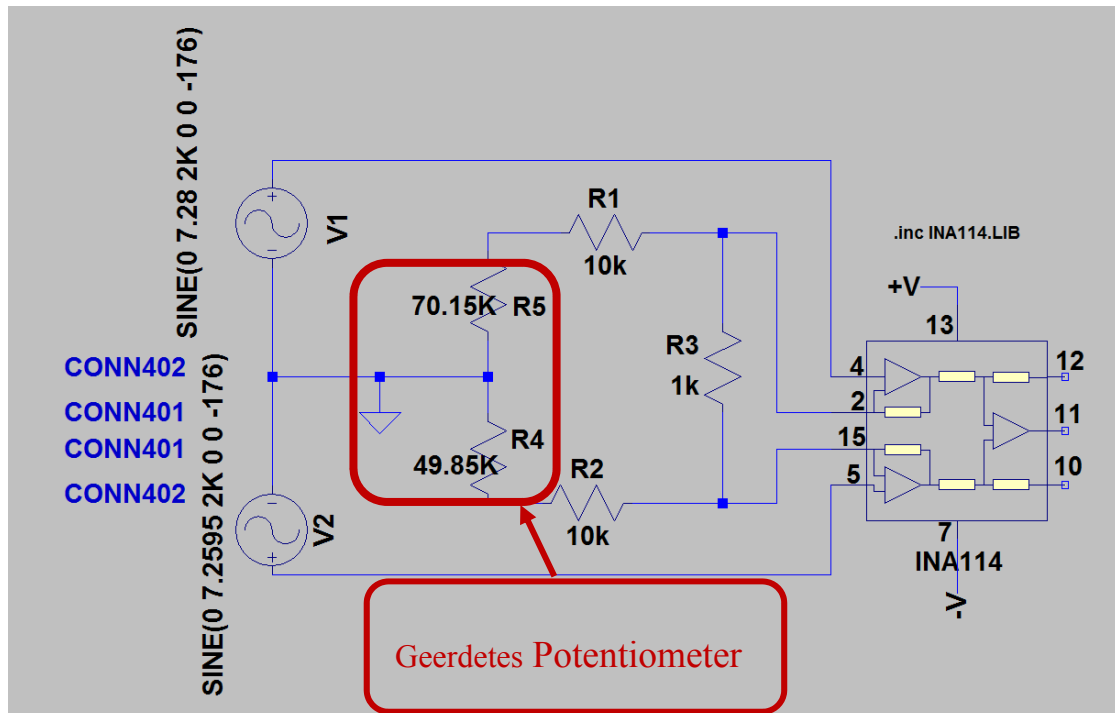
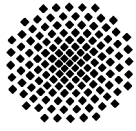


Bild 13: Instrumentenverstärker INA 114 mit dem geerdeten Potentiometer

Der wesentliche Punkt ist die durch das Nanoeseisen 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.

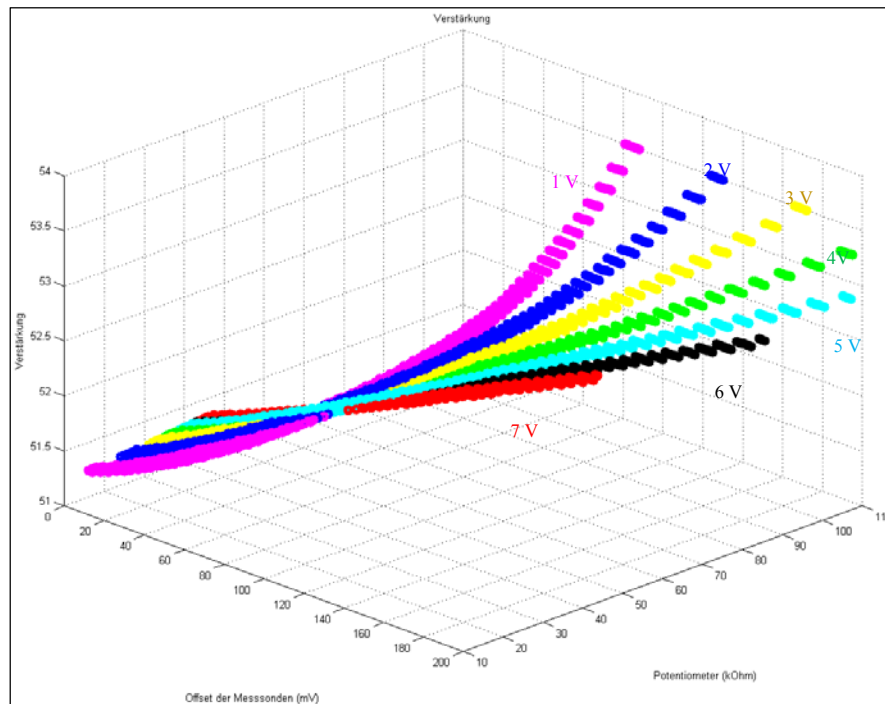
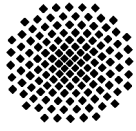


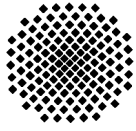
Bild 14: Das Verhältnis zwischen dem Verstärkungsfaktor, dem Offset, dem Potentiometer und der Eingangsspannung

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 Nanoeseisen 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 Konzentration von Nanoeseisen genau ermitteln. Die Genauigkeit der Auswertalgorithmen 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 Nanoeseisen berechnen kann. Zudem wurde der Korrekturfaktor zur



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

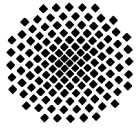
Der Feldversuch in Braunschweig konnte leider nicht ausgewertet werden, weil die Versorgungsspannung der Messplatine zu hoch eingestellt wurde. Aber die Messsonden sind nach der Installation nachgeprüft worden und alle sind funktionsfähig. Das andere Ergebnis in Belgien ist, dass die unerwarteten Messdaten 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 Nano-eisen zu entwickeln. Durch das präzise Ersatzschaltbild der Messsonde bzw. die Parameter der Messsonde sowie der durch numerische Simulation ermittelte Geometrie-Faktor und der Korrekturfaktor sind die Algorithmen zur Berechnung der Konzentration von Nano-eisen 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