



Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung · VEGAS

Institut für Wasserbau · Universität Stuttgart · Pfaffenwaldring 61 · D-70550 Stuttgart

Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau

VEGAS Leitung

Jürgen Braun, Ph.D. Tel.: 685-67018

Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky Tel.: 685-64716

Pfaffenwaldring 61

D - 70550 Stuttgart

Telefon: +49 (0) 711 685 - 64717

Telefax: +49 (0) 711 685 - 67020

E-Mail: vegas@iws.uni-stuttgart.de

www.vegasinfo.de

Abschlussbericht

Anwendung nanoskaliger Eisenkolloide zur In-Situ-Sanierung anthropogener CKW-Kontaminationen im Untergrund

Auftraggeber: Förderprogramm „Betriebliche Umwelttechnik“
des Umweltministeriums Baden-Württemberg

Förderkennzeichen: 111-047588.6 / 973.049977.9

Auftragsdatum: 10. August 2007

Auftragnehmer: Institut für Wasserbau, VEGAS, Universität Stuttgart

Projektleiter: Jürgen Braun, PhD, Dr.-Ing. Norbert Klaas

Bearbeiter: Cjestmir de Boer, MSc

Januar 2009

Die Arbeiten des Förderprogramms „Betriebliche Umwelttechnik“ werden mit Mitteln des Umweltministeriums Baden-Württemberg gefördert

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Experimentelle Untersuchungen | 4 |
| 2.1 | Reaktivität und Langzeitverhalten reaktiver Nano-Eisen-Partikel (Batch- und Säulenversuche) | 4 |
| 2.1.1 | Reaktionskinetik | 5 |
| 2.2 | Transporteigenschaften von Nano-Eisen-Partikeln (Säulenversuche) | 7 |
| 2.3 | Messtechnik zum Nachweis der Ausbreitung der Nano-Partikel | 7 |
| 2.4 | Großskalige Injektionsversuche mit Radialströmung | 7 |
| 3 | Pilotversuch | 8 |
| 4 | Ergebnisse | 9 |
| 4.1 | Batchversuche | 9 |
| 4.1.1 | Untersuchungen zur Vorbehandlung der Kolloide | 9 |
| 4.1.2 | Reaktion von PCE mit den Eisenkolloiden | 11 |
| 4.1.3 | Gehalt der Kolloide an elementarem Eisen | 14 |
| 4.1.4 | Langzeitstabilität des Eisens | 17 |
| 4.2 | Säulenversuche | 18 |
| 4.2.1 | Langzeituntersuchungen | 18 |
| 4.2.2 | Untersuchung der Wasserstoffbildung mit pH-Wert Kontrolle | 22 |
| 4.2.3 | Transportuntersuchungen | 24 |
| 4.3 | Messtechnik | 27 |
| 5 | Großversuch | 29 |
| 5.1 | Versuchsaufbau | 29 |
| 5.2 | Injektionsbedingungen | 31 |
| 5.3 | Ergebnisse | 32 |
| 5.3.1 | Zeitlicher Verlauf der Eisengehalte | 32 |
| 5.3.2 | Eisenverteilung am Versuchsende | 32 |
| 5.3.3 | Eisenmasse gemessen und berechnet | 34 |
| 6 | Planung Pilotstandort | 34 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 35 |
| 7.1 | Projektablauf | 35 |
| 7.2 | Reichweite der Kolloide | 36 |
| 7.3 | Reaktivität der Kolloide | 36 |
| 7.4 | Messtechnik für Nanoeisen im Untergrund | 37 |
| 7.5 | Fazit | 37 |
| 8 | Literatur | 39 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Schadstoffkonzentrationsverlauf bei einem Abbau erster Ordnung | 5 |
| Abbildung 2: Skizze des Großversuchsbehälters..... | 8 |
| Abbildung 3: Abbaukurve PCE mit Nano-Eisen | 10 |
| Abbildung 4: Batchversuche, von rechts nach links #1, #2, #3 & #4..... | 10 |
| Abbildung 5: Probengefäß..... | 12 |
| Abbildung 6: Relativer PCE-Konzentrationsverlauf und Chloridverlauf des Batchversuchs mit Einzelansätzen | 13 |
| Abbildung 7: Schematische Darstellung und Foto der Apparatur zur Gasvolumenbestimmung nach Elion [1933]..... | 15 |
| Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf des Gehalts der Nanoeisenformulierung an elementarem Eisen | 17 |
| Abbildung 9: Aufbau der Säulenanlage (schematisch) | 18 |
| Abbildung 10: Versuchsstand für Langzeituntersuchungen | 19 |
| Abbildung 11: Säule DSW beim ersten Versuchslauf nach 35 Tagen Durchströmung, am oberen Bildrand sind Wasserstoffbläschen erkennbar | 21 |
| Abbildung 12: Korrosionsprodukte am Einlauf der Säule DSW beim ersten Versuchslauf nach 35 Tagen Durchströmung..... | 21 |
| Abbildung 13: Säule A ohne, Säule B mit pH-Kontrolle nach 6 Tagen Durchströmung | 24 |
| Abbildung 15: Versuchsstand für Transportuntersuchungen | 25 |
| Abbildung 14: Versuchsanordnung für Transportuntersuchungen (schematisch) | 25 |
| Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der Eisenfront bei verschiedenen Injektionsraten | 26 |
| Abbildung 17: Retardationsfaktoren für verschiedene Eisenkonzentrationen..... | 27 |
| Abbildung 18: Optimierter Eisensensor (links: Sensor, rechts: Messanordnung im Großbehälter)..... | 28 |
| Abbildung 19: Der iFeD, ein 32 Kanal Eisen(0)-Detektor mit 16 Bit Auflösung und seriellem Ausgang | 28 |
| Abbildung 20: Fließgeschwindigkeit im radialsymmetrischen Fließfeld | 29 |
| Abbildung 21: Skizze des Versuchsbehälters | 30 |
| Abbildung 22: Prinzipskizze Großversuch..... | 30 |
| Abbildung 23: Versuchsstand mit Großbehälter und Begleittechnik | 31 |
| Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Eisenkonzentration in verschiedenen Abständen vom Injektionsbrunnen | 32 |
| Abbildung 25: Eisengehalte aller Sensoren in Abhängigkeit von der Lage im Behälter..... | 33 |
| Abbildung 26: Eisengehalte in Abhängigkeit vom Radius nach Versuchsende | 34 |

1 Einleitung

Seit einigen Jahren werden zur Sanierung bzw. Sicherung von CKW-Altlasten so genannte reaktive Wände eingesetzt, bei denen nullwertiges Eisen mittels größerer Baumaßnahmen in den Abstrom von Kontaminationen eingebracht wird. Die Schadstofffahne strömt dabei durch das poröse System, wobei die Schadstoffe mit dem Eisen reagieren und zu unschädlichen Endprodukten umgesetzt werden.

Der Aufbau dieser reaktiven Wände ist sehr aufwändig und die Anwendung beschränkt sich aus sowohl technischen als auch ökonomischen Gründen auf oberflächennahe, d.h. gut erreichbare Fahnen. In großer Tiefe oder schlecht erreichbaren Fällen wird nach wie vor auf Pump-and-Treat Sanierungsverfahren gesetzt. Diese Methode muss aber auf unbestimmte Zeit (oft viele Jahrzehnte) aktiv betrieben werden, was erhebliche Unterhalts- und Betriebskosten verursacht.

Eine noch relativ junge Variante einer reaktiven Wand ist die Injektion einer Suspension mit elementarem Eisen als Nanopartikel. Auf dem Markt gibt es inzwischen Nano-Eisen in Größen von 30 bis 100 nm. Ein großer Vorteil ist, dass diese Partikel eine sehr große spezifische Oberfläche haben ($\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$), wodurch diese Partikel sehr reaktiv sind (im Vergleich: granulares Eisen hat eine spezifische Oberfläche von $\sim 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$) [Müller et. al., 2006a]. Ein weiterer Vorteil ist, dass diese Form des Eisens als wässrige Suspension in den Untergrund gepumpt werden kann. Dies kann über vorhandene oder relativ kostengünstig anzulegende Brunnen oder Grundwassermessstellen erfolgen, wodurch die Kosten im Vergleich zum Einbau reaktiver Wände erheblich gesenkt werden können. Darüber hinaus können mit Nano-Eisen auch andere Schadstoffe, wie z.B. Schwermetalle, anorganische Anionen (z.B. Chromat, Arsenit) und Stoffe wie Nitrotoluole sowie einige Pestizide, aus dem Grundwasser entfernt werden [Müller et. al., 2006a].

Bisher ist wenig über die genaue Transportfähigkeit von Nano-Eisen in porösen Medien bekannt. Insbesondere beim Injizieren der Nano-Eisen Suspension gibt es unterschiedliche Angaben zur Ausbreitung. Einige Autoren berichten, dass das Nano-Eisen mehrere Meter transportiert werden kann [Gavaskar, 2005] oder sogar mit der Grundwasserströmung mitströmt [Elliott & Zhang, 2001], während in anderen Literaturstellen die Reichweite mit nur einem halben Meter angegeben wird [Müller et. al. 2006b]. In zwei-dimensionalen Küvettenversuchen [De Boer, 2007] bei VEGAS wurden Ausbreitungsentfernungen im Zentimeterbereich gemessen.

In zwei Diplomarbeiten [De Boer, 2007; Koch, 2007] wurde unabhängig von einander gezeigt, dass die auf dem Markt verfügbaren Partikel zu Agglomeration neigen und dass dadurch ihre Transportfähigkeit beeinträchtigt wird. Die Konzentration der Nano-Eisen Suspension sowie deren Vorbehandlung wurden als weitere, den Transport bestimmende Faktoren identifiziert. Es wurde außerdem gezeigt, dass das Nano-Eisen sich im porösen Medium wesentlich langsamer bewegt als das injizierte Wasser (Trägerflüssigkeit), d.h. dass die Nanopartikel eine deutliche Retardierung zeigen.

Zur systematischen Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens wurde in VEGAS eine Messtechnik entwickelt, mit der es möglich ist, die Ausbreitung von Nano-Eisen in eindimensionalen Säulen zerstörungsfrei zu messen. In den Experimenten konnte die Abhängigkeit der Ausbreitung von Nano-Eisen von verschiedenen Faktoren systematisch gezeigt und semi-quantitative Aussagen zu dem Einfluss der identifizierten Faktoren gemacht werden.

Im vorliegenden Forschungsvorhaben sollten die bisherigen Experimente, die vorwiegend eindimensional in Säulen erhalten wurden, auf den dreidimensionalen Fall übertragen werden. Dazu wurde ein neues Versuchsdesign entwickelt, das auf einem Behälter basiert, der ein Zylindersegment darstellt und in dem es möglich wird ein Strömungsfeld zu gestalten, bei dem die Fließgeschwindigkeit mit dem Abstand vom Injektionsbrunnen an der Spitze des Segments – wie es auch bei Feldanwendungen der Fall ist - hyperbolisch abnimmt. Der Be-

hälter wird ohne Eisenteile konstruiert, sodass ein auf Induktivitätsmessung basierendes Messsystem eingesetzt werden kann. Zur visuellen Verfolgung der Nano-Eisen-Ausbreitung wurde in einer Seite des Segments eine Glasscheibe eingebaut.

Für die zerstörungsfreie Messung der Nano-Eisenausbreitung während der Injektion im neuen Behälter wurde die bestehende Messtechnik zur Durchführung kontinuierlicher, dreidimensionaler Eisen-Messungen direkt im Aquifer weiterentwickelt.

2 Experimentelle Untersuchungen

Basierend auf den Ergebnissen des bereits erfolgreich abgeschlossenen Forschungsvorhabens „Machbarkeitsstudie zum Einsatz von Eisenkolloiden zur Sanierung von CKW-Kontaminationen“ [de Boer, et.al., 2007] wurden parallel zu Konstruktion und Aufbau des Großversuchs kleinskalige Versuche durchgeführt. Einzelne Parameter wurden dabei isoliert und für diese Parameter die konstitutiven Beziehungen ermittelt. Diese sind wiederum zur numerischen Modellierung der ablaufenden Prozesse und somit zur effizienten Planung und Durchführung der geplanten Großversuche sowie der Pilotanwendung im Feld notwendig. Eine Anpassung der Messtechnik rundete die Vorversuche ab.

2.1 Reaktivität und Langzeitverhalten reaktiver Nano-Eisen-Partikel (Batch- und Säulenversuche)

Zur Ermittlung der für eine Sanierung erforderlichen Menge an Nano-Eisen sind Kenntnisse über die Reaktivität und das Langzeitverhalten von Nano-Eisen unabdingbar. Hierzu wurden Batch-Versuche mit einem Modellschadstoff (Tetrachlorethen, PCE) durchgeführt. Dabei wurden Abbauraten bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen der beiden Reaktionspartner Eisen und PCE bestimmt. Basierend auf diesen Ergebnissen können die zur erfolgreichen Sanierung idealerweise erforderliche Eisenmasse abgeschätzt werden sowie die notwendige Kontaktzeit mit dem kontaminierten Wassers, die letztlich die Anordnung der Injektionsstellen bei Feldanwendungen bestimmt. Groß- oder Feldversuche wären viel zu aufwändig, um die Untersuchungen mit variierenden Einflussgrößen durchführen zu können.

Nachdem die Reaktionen in porösen Materialien anders als im Reagenzglas ablaufen, wurden zur Implementierung der Ergebnisse Säulenexperimente durchgeführt. In den Säulenversuchen sollten Fahnenanierungen untersucht werden, während in den Batchversuchen auch die Möglichkeit, Herdsanierungen mit dieser Technik durchzuführen, betrachtet wurde. Zur Dimensionierung der Säulenversuche in Bezug auf Zulaufkonzentrationen an Schadstoffen, Eisenmenge, Gesamtlaufzeit der Versuche, etc. wurden die Daten aus den Batchexperimenten herangezogen.

Zur Untersuchung der Wirksamkeit einer *Fahnenanierung* wurden die Säulen mit Nano-Eisen versetzt und über einen gewissen Zeitraum mit CKW-belastetem Wasser durchströmt.

Zusätzlich wurden Vergleichssäulen ohne Schadstoff verwendet, um den Einfluss der reinen Korrosion, durch die Reaktion des Nano-Eisens mit Wasser, zu beobachten.

Zur Ermittlung des Abbauerfolges wurde regelmäßig die Schadstoffkonzentration am Säuleneinlauf sowie am Säulenauslauf gemessen

2.1.1 Reaktionskinetik

Die Abbaukinetik von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Lösung durch elementares Eisen kann sowohl für Batch- als auch für Säulenversuche, insbesondere bei einem Überschuss an Eisen im Vergleich zum Schadstoff, als Kinetik pseudo-erster Ordnung beschrieben werden [Liu et al., 2005]. Es gibt jedoch auch Publikationen, die bei hoher Schadstoffkonzentration von einer Kinetik nullter Ordnung berichten. Dabei deutet sich an, dass die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung mit steigender LCKW-Konzentration abnimmt und sich die Abbaurrate einem Maximum annähert. In diesem Fall verläuft der Abbau unabhängig von der Schadstoffkonzentration [Johnson et al., 1996].

Bei einer Reaktion erster Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des Schadstoffs und dem konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten k ab. Pseudo-erste Ordnung bedeutet in diesem Fall jedoch, dass der kinetische Parameter k_{obs} nicht konstant ist, sondern von anderen Einflussfaktoren abhängt. Wichtigster Einflussfaktor ist dabei die Oberfläche des eingesetzten Eisens bezogen auf das Volumen der Lösung. Dieser Parameter verhält sich über weite Bereiche proportional zur Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung (k_{obs}) [Wüst, 2000].

Der Abbau erster Ordnung wird von folgender Gleichung beschrieben:

$$C_1 = C_0 \cdot e^{-k_{\text{obs}} \cdot t_1} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_1}{C_0}\right) = -k_{\text{obs}} \cdot t_1 \quad (1)$$

mit C_0 Schadstoffausgangskonzentration zum Zeitpunkt t_0 [g/l]
 C_1 Schadstoffkonzentration zum Zeitpunkt t_1 [g/l]
 k_{obs} beobachtete (englisch: observed) Abbaugeschwindigkeitskonstante [d^{-1}]

Den Schadstoffkonzentrationsverlauf bei einem Abbau erster Ordnung zeigt Abbildung 1:

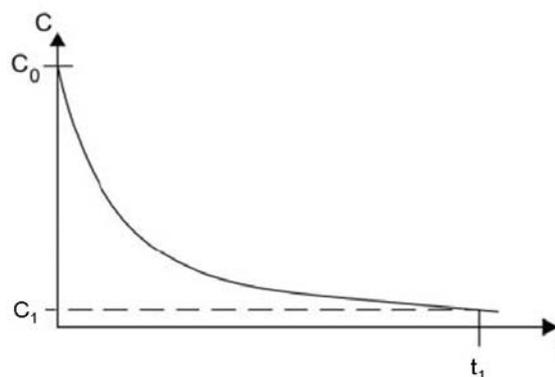


Abbildung 1: Schadstoffkonzentrationsverlauf bei einem Abbau erster Ordnung

Aus der beobachteten Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{obs} kann die Halbwertszeit (HWZ) $t_{1/2}$ eines Schadstoffs bei den jeweiligen Versuchsbedingungen nach Gleichung 2.10 ermittelt werden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{C_1}{C_0}}{-k_{obs}} = \frac{\ln \frac{0,5 \cdot C_0}{C_0}}{-k_{obs}} = \frac{\ln 2}{k_{obs}} \quad (2)$$

Da die Schadstoffreduktion durch nullwertiges Eisen ein oberflächenabhängiger Prozess ist und durch die Oberfläche des eingesetzten Eisens bezogen auf das Volumen der Lösung beeinflusst wird, kann k_{obs} durch folgende Beziehung bestimmt werden [Johnson et al., 1996]:

$$k_{obs} = k_{SA} \rho_a \quad (3)$$

$$\rho_a = a_S \rho_m \quad (4)$$

mit k_{SA} spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante [$l/(m^2 \cdot h)$]
 ρ_a Oberfläche des nullwertigen Eisens bezogen auf das Volumen der Lösung [m^2/l]
 a_S spezifische Oberfläche des nullwertigen Eisens [m^2/g]
 ρ_m Konzentration des nullwertigen Eisens in der Lösung [g/l]

Die Gleichungen (2) bis (4) zeigen, dass die Geschwindigkeit des Schadstoffabbaus insbesondere von drei Faktoren abhängt: der Konzentration des Schadstoffs, der spezifischen Oberfläche des verwendeten nullwertigen Eisens, sowie der Konzentration, mit der das nullwertige Eisen eingesetzt wird.

Es wird in der Literatur nur wenig über Untersuchungen zum Abbau von PCE mit elementarem Eisen berichtet. Tabelle 1 zeigt einige spezifischen Abbaukonstanten für den Abbau von PCE mit elementarem Eisen.

Johnson et al. [1996] haben Ergebnisse des Abbaus von chlorierten Ethenen und Ethanen mit Mikroisen zusammengestellt und eine durchschnittliche spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante für PCE ermittelt. Lien & Zhang [1999; 2001] haben Batchversuche zum Abbau von PCE sowohl mit Mikroisen als auch mit Nano-Eisen-Partikeln sowie mit platindotierten Nano-Eisenpartikeln durchgeführt und dabei spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Tabelle 1: spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten für PCE mit elementarem Eisen

| Form des elementaren Eisens | Spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante k_{SA} für PCE [$l/(m^2 \cdot h)$] | Quelle |
|------------------------------------|--|------------------------|
| Mikroisen | $1 \cdot 10^{-4}$ | [Lien & Zhang, 1999] |
| Nano-Eisen-Partikel | $5,31 \cdot 10^{-4}$ | [Lien & Zhang, 1999] |
| Platindotierte Nano-Eisen-Partikel | $9 \cdot 10^{-3}$ | [Lien & Zhang, 1999] |
| Platindotierte Nano-Eisen-Partikel | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | [Lien & Zhang, 2001] |
| Mikroisen (Durchschnittswert) | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | [Johnson et al., 1996] |

2.2 Transporteigenschaften von Nano-Eisen-Partikeln (Säulenversuche)

Im Rahmen der bereits angesprochenen Machbarkeitsstudie [de Boer, et.al., 2007] wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, mit dem es möglich ist, horizontale Säulenversuche durchzuführen und die Ausbreitung des Nano-Eisens zeitabhängig zu erfassen. Dabei konnten nur semi-quantitative Ergebnisse ermittelt werden. Durch die Weiterführung dieser Versuche wurden quantitative Aussagen über die Abhängigkeit vom Nano-Eisen Transport z.B. von der Konzentration der Suspension, der Fließgeschwindigkeit und dem Bodenmaterial ermittelt. Diese Versuche waren erforderlich zur Auslegung des Großversuchs.

Der Versuchsaufbau wurde hierzu dahingehend überarbeitet, dass eine kontinuierliche Messung der Eisenverteilung während einer Injektion ermöglicht wird. Somit konnte die Bewegung der Eisenpartikel während der Injektion verfolgt werden, was eine quantitative Transportbeschreibung ermöglichte.

2.3 Messtechnik zum Nachweis der Ausbreitung der Nano-Partikel

Zur messtechnischen Begleitung der in 2.2 beschriebenen Transportversuche wurde das vorhandene Metallsuchgerät benutzt [de Boer, et.al., 2007].

Dieses kommerziell erhältliche Gerät ist jedoch lediglich für die Fe-Messung in eindimensionalen Säulenversuchen einsetzbar. Für die neuen Herausforderungen einer Eisenbestimmung in einem dreidimensionalen Aufbau konnte es nicht angepasst werden. Somit musste für den Großversuch eine Weiterentwicklung stattfinden, die in Kapitel 4.3 beschrieben wird.

2.4 Großskalige Injektionsversuche mit Radialströmung

Bei einer geplanten Feldanwendung wird die Nano-Eisen-Suspension in einen Brunnen injiziert, der in einem natürlichen Aquifer eingebaut wurde. Dies bedeutet, dass sich die Strömung nicht eindimensional (konstante Fließgeschwindigkeit im Raum) sondern hyperbolisch ausbilden wird. Der Einfluss radial abnehmender Strömungsgeschwindigkeit auf das Transportverhalten musste daher quantitativ untersucht werden.

Abbildung 2 zeigt den neuen Versuchscontainer in Form eines Zylindersegments ($r = 200 \text{ cm}$, $m = 60 \text{ cm}$, $\alpha = 60^\circ$). Dieser wurde mit Sand homogen befüllt und mit einem festen Deckel verschlossen (gespannter Aquifer). In der Spitze wurde ein Injektionsbrunnen und entlang des gegenüberliegenden Dreieckschenkels wurden Drainagerohre (Festpotential) installiert. Ein Dreiecksschenkel wurde verglast, so dass die Ausbreitung der Nanoteilchen visuell beobachtet werden konnte. Zur messtechnischen Quantifizierung der Eisenkonzentrationen wurden an verschiedenen Stellen des Behälters die speziell entwickelten Messsonden installiert. Außerdem wurden Probennahmestellen zur Entnahme von Wasserproben im Behälter vorgesehen. Der gesamte Behälteraufbau ist dabei vollständig metallfrei, damit die späteren Messungen nicht gestört wurden.

Mit diesem Versuchsaufbau können die Beziehungen zwischen Ausbreitungsdistanz und verschiedenen Einflussgrößen wie Injektionsdruck/Injektionsrate, Eigenschaften des Aquifermaterials (Korngrößenverteilung) sowie Kolloidkonzentration untersucht werden. Der Behälter ist so konzipiert, dass eine Neubefüllung mit relativ geringem Aufwand durchgeführt werden kann und somit auch für zukünftige Untersuchungen ausgelegt, die das Verständnis des Verhaltens von Nanomaterialien im Untergrund noch weiter verbessern. Solche Unter-

suchungen können dazu beitragen, die Planbarkeit und damit die Erfolgsaussichten der Anwendung von Nanomaterialien bei Sanierungen zu verbessern. Darüber hinaus können so weitergehende wissenschaftliche Erkenntnisse gewonnen werden.

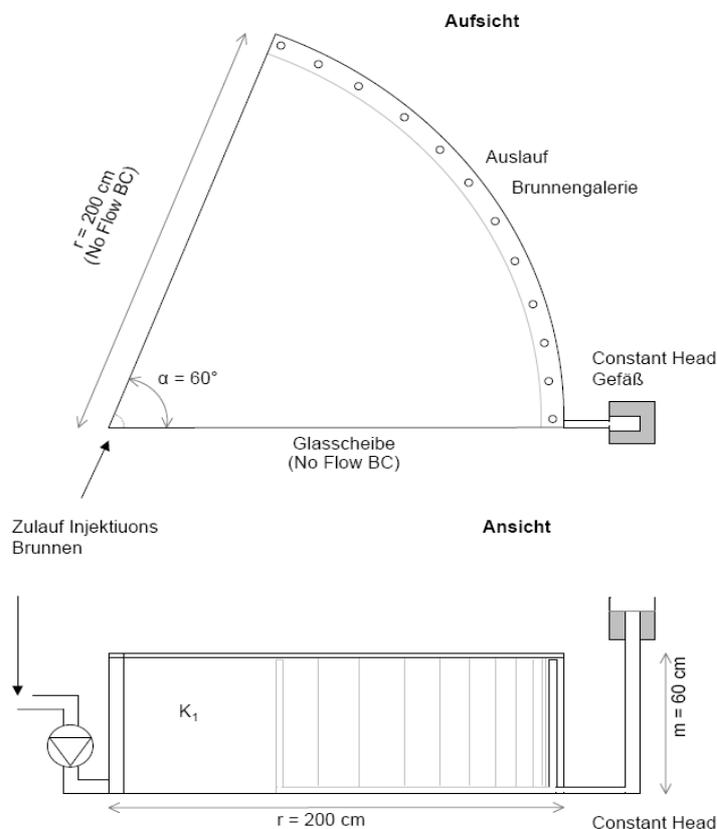


Abbildung 2: Skizze des Großversuchsbehälters

3 Pilotversuch

Im Rahmen des Forschungsprojekts war, wie oben bereits erwähnt, geplant die Sanierungstechnologie im Feld zu demonstrieren. Dabei sollte an einem realen Standort eine Anwendung von Nano-Eisen wissenschaftlich begleitet werden, um zum einen die Übertragbarkeit der Labor- und Großversuche auf Feldfälle zu belegen und zum anderen die entwickelte Messtechnik feldtauglich zu machen, um sie später routinemäßig bei derartigen Sanierungen anwenden zu können. Letztliches Ziel war es aber, mit einer Pilotanwendung die grundsätzliche Funktion der Einbringung von Eisen-Suspensionen in den Untergrund als Sanierungsmethode für Grundwasserschadensfälle unter Beweis zu stellen.

Die Aufgaben in diesem Bereich des Projekts, die vorwiegend von der Firma Alenco übernommen werden sollten, waren die Auswahl eines Standorts sowie die Sanierungsplanung in Abstimmung mit den besonderen Anforderungen des Projekts.

Diese sehr ambitionierten Ziele ließen sich leider im für ein solches Vorhaben äußerst kurzen Zeitrahmen des Projekts nicht realisieren. Gründe hierfür waren zum einen unerwartete Probleme bei der Realisierung des Großversuchs, bei dem durch die Anforderung einer reinen Kunststoffausführung Neuland betreten werden musste, was den Behälterbau in VEGAS

angeht. Dabei kam es zu erheblichen Verzögerungen. Weitere Verzögerungen ergaben sich bei der Entwicklung der neuartigen Messtechnik, die sich trotz intensiver Einbeziehung des Instituts für Theorie der Elektrotechnik (ITE) nicht vermeiden ließen.

Zum anderen ergaben Vorversuche zur Reaktivität der Eisenkolloide, dass sich das Verhalten der Kolloide in Bezug auf die unerwünschte Korrosion in Säulenversuchen grundsätzlich von dem in Batchversuchen unterscheidet. Da eine Vielzahl von Untersuchungen aus der Literatur, die auf Batchversuchen basierten, vorlag, wurde zunächst für das vorliegende Vorhaben davon ausgegangen, dass Untersuchungen zur Reaktivität der Kolloide nicht erforderlich sein würden. Nachdem diese Befunde aber vorlagen, musste ein Schwerpunkt des Projekts auf diesen Aspekt gelegt werden. Diese nach wie vor vielversprechende Technologie hätte einen nur schwer zu reparierenden Schaden genommen, falls ein Feldversuch gestartet worden wäre und es zu unkontrollierter Korrosion und damit Wasserstoffbildung gekommen wäre.

4 Ergebnisse

4.1 Batchversuche

4.1.1 Untersuchungen zur Vorbehandlung der Kolloide

Mit den ersten Batchversuchen wurde der Einfluss der Vorbehandlung der Nano-Eisen-Partikel auf deren Reaktivität untersucht. Dabei wurden die PCE-Abbauraten gefriergetrockneter und unvorbehandelter sowie dispergierter und nicht dispergierter Partikel miteinander verglichen.

Zur genauen Konzentrationsbestimmung der verwendeten Nano-Eisen-Suspension kann ein bestimmtes Volumen gefriergetrocknet [Liu und Lowry, 2006] und anschließend mit Stickstoff überschichtet werden. Dadurch wird eine spontane Oxidation der getrockneten und in diesem Zustand äußerst reaktiven Partikel durch den Luftsauerstoff verhindert und die getrockneten Partikel können gewogen werden. Anschließend wurden die getrockneten Eisenkolloide wieder in Wasser suspendiert und es wurde untersucht ob das Gefriertrocknen im Vorfeld des Versuchs einen Einfluss auf die Reaktivität hat.

De Boer [2007] hat gezeigt, dass dispergierte Nano-Eisen-Partikel eine geringere Retardierung beim Transport in das poröse Medium besitzen. Daher wurde der Einfluss der Dispergierung auf die Reaktivität der Nano-Eisen-Partikel untersucht. Tabelle 2 zeigt wie die vier Versuche angesetzt wurden.

Tabelle 2: Zusammensetzung der einzelnen Ansätze bei den Batchversuchen N13-N16

| Ansatz | Demineralisiertes Wasser | Gesättigte PCE-Lösung | Nano-Eisen-Suspension | PCE-Konzentration | Eisen-Konzentration |
|--------|--------------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------|
| | [ml] | [ml] | [ml] | [mg/l] | [mg/l] |
| #4 | 490 | 10 | 4 (gefr. + disp.) ¹ | 3 | 400 |
| #3 | 490 | 10 | 4 (gefr. + undisp.) | 3 | 400 |
| #2 | 490 | 10 | 4 (orig. + disp.) | 3 | 400 |
| #1 | 490 | 10 | 4 (orig. + undisp.) | 3 | 400 |

¹gefr. = geriergetrocknet, disp. = dispergiert, undisp. = undispergiert, orig. = original, d.h. nicht gefriergetrocknet

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zeigt, dass nur geringe Unterschiede in den Abbauraten der auf verschiedene Arten vorbehandelten Partikel existieren.

In

Abbildung 4 sind von rechts nach links die Versuche #1 - #4 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Versuche #1 und #2 mit dispergierten Partikeln viel dunkler sind, da die Kolloide besser in Suspension gehalten werden, die Partikel in Versuche #3 und #4 setzen sich direkt nach der Zugabe ab.

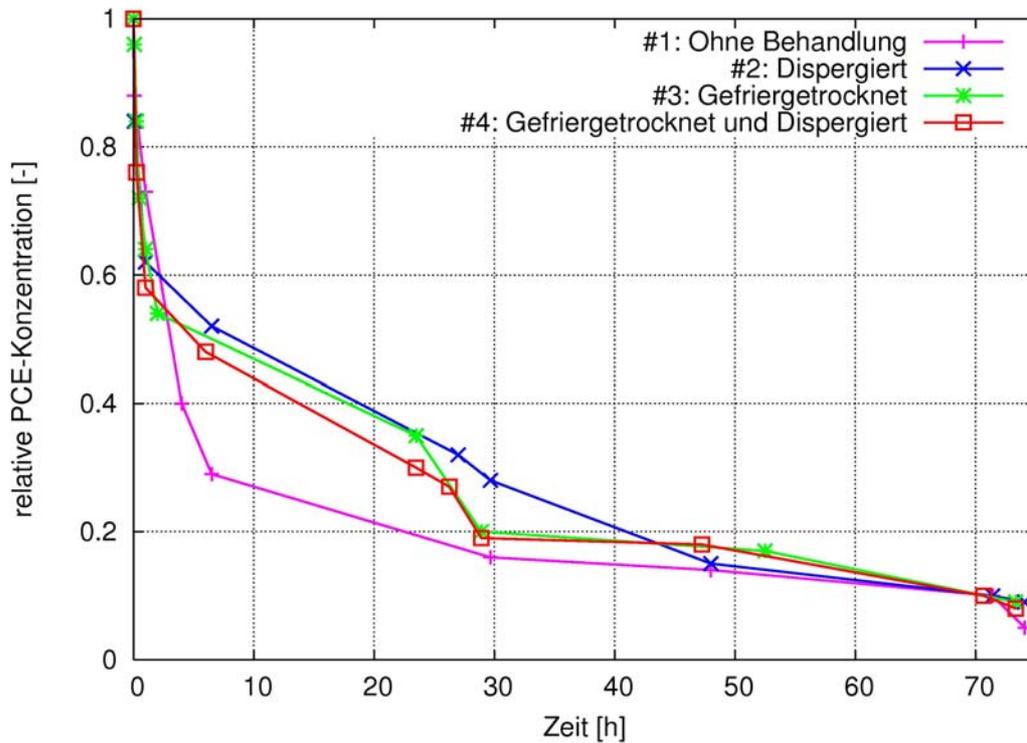


Abbildung 3: Abbaukurve PCE mit Nano-Eisen



Abbildung 4: Batchversuche, von rechts nach links #1, #2, #3 & #4

Da bei der Injektion in poröses Medium dispergierte Nano-Eisen-Partikel eine größere Injektionsreichweite haben [de Boer, 2007] und in diesem Versuch kein Einfluss auf die Reaktivität durch das Dispergieren nachgewiesen werden konnte, wurden alle nachfolgenden Versuche mit dispergierter Nano-Eisen-Suspension durchgeführt.

4.1.2 Reaktion von PCE mit den Eisenkolloiden

Da eine genaue Bestimmung der Reaktivität erwünscht war für die Auslegung des Großversuchs, wurde eine Versuchsreihe mit Einzelansätzen durchgeführt. Dabei wurden viele kleinvolumige identische Batchansätze untersucht, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten jeweils nur einmal beprobt wurden. Dieses Versuchsprinzip ermöglichte die Bestimmung einer spezifischen Abbaugeschwindigkeitskonstante des Abbaus von PCE durch Nano-Eisen ohne eine Ausdampfung PCE bei den Probenahmen. Dieser Versuch wurde als Langzeitversuch über mehrere Monate hinweg geplant. Deshalb wurden 33 Einzelansätze für elf Probenahmezeitpunkte in 30 Wochen angesetzt. Jeweils zwei Versuchsproben und ein Blindwert.

Eine Übersicht über die Zusammensetzung gibt Tabelle 3. Die Vials wurden mit ihren jeweiligen Deckeln vor und nach der Befüllung gewogen.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Ansätze beim Batchversuch mit Einzelansätzen

| Ansatz | Demineralisiertes Wasser | Gesättigte PCE-Lösung | Nano-Eisen-Suspension | PCE-Konzentration | Eisen-Konzentration |
|-----------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|
| | [ml] | [ml] | [ml] | [mg/l] | [g/l] |
| Probe | 15 | 4 | 0,1 | 49 | 1,125 |
| Blindwert | 15,1 | 4 | 0 | 49 | 0 |

Probenahme

Ein mögliches Verdampfen von PCE während der Probenahme musste verhindert werden und zudem musste das elementare Eisen entfernt werden, um die Abbaureaktion zu unterbrechen. Es wurden zuerst 10 ml Probe für die Chlorid-Bestimmung entnommen und anschließend das PCE durch Zugabe von n-Hexan ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurde es vom Eisen getrennt und so die Abbaureaktion unterbrochen.

Chlorid

Zur Chloridbestimmung wurde die Probelösung (10 ml, siehe oben) mit Phosphorsäure versetzt, um das restliche elementare Eisen zu zerstören und damit die Reaktion zu stoppen. Die so erhaltene Probe wurde filtriert und mittels Ionenchromatographie (DIN EN ISO 10304-1) auf Chlorid analysiert.

PCE

Nach der Entnahme der Chloridprobe wurden in das immer noch luftdicht verschlossene HS-GC-Vial 3 ml Hexan mit einer Spritze zugegeben. Danach wurde das Gefäß auf einen Horizontalschüttler gelegt und für 90 min geschüttelt. Nach dem Ausschütteln wurden mit einer Spritze 100 µl Hexan entnommen und mittels Gaschromatographie auf PCE untersucht.

Durch das Wiegen der Vials vor dem Versuch sowie vor und nach Zugabe oder Entnahme der Probe bzw. des n-Hexans, konnten die Volumina und so die jeweiligen PCE-Konzentration exakt ermittelt werden. Mit dieser Methode war eine Abtrennung der Eisenkolloide vom PCE und ein Abbruch der Abbaureaktion zu einem definierten Zeitpunkt ohne eine Filtration möglich, die zu unkontrollierten Verlusten an leichtflüchtigen Verbindungen geführt hätte.



Abbildung 5: Probengefäß

Ergebnisse

Bei diesem Versuch konnte sowohl eine Abnahme der PCE-Konzentration als auch ein Ansteigen der Chlorid-Konzentration beobachtet werden. Tabelle 4 zeigt die ermittelten Messwerte. Für die Ermittlung der relativen PCE-Konzentration wurde der Mittelwert der zwei untersuchten Proben des jeweiligen Probenahmezeitpunktes auf den Ausgangsmittelwert bezogen.

Tabelle 4: Messdaten des Batchversuchs mit Einzelansätzen

| Wochen | Tage | PCE-Konzentration des Blindwerts | Mittelwert der PCE-Konzentration der Proben | relative PCE-Konzentration der Proben | Mittelwert TCE-Konzentration der Proben | Mittelwert Chlorid-Konzentration der Proben |
|--------|------|----------------------------------|---|---------------------------------------|---|---|
| | | [mg/l] | [mg/l] | [-] | [mg/l] | [mg/l] |
| 0 | 0 | 47 | 49 | 1.00 | n.n. | 0 |
| 1 | 7 | 45 | 40.8 | 0.83 | 0.13 | 11.2 |
| 2 | 14 | 47 | 36.7 | 0.75 | 0.13 | 11.7 |
| 4 | 27 | 41 | 28.5 | 0.64 | 0.07 | 13.1 |
| 6 | 41 | 34 | 22.8 | 0.59 | 0.04 | 12.3 |
| 8 | 47 | 40 | 19.8 | 0.46 | 0.03 | 15.9 |
| 12 | 83 | 43 | 11.2 | 0.40 | 0.01 | 19.7 |
| 16 | 111 | 38 | 7.5 | 0.23 | 0 | 27.2 |
| 20 | 137 | 29 | 4.1 | 0.15 | 0 | n.n |

| | | | | | | |
|----|-----|----|-----|------|---|------|
| 24 | 165 | 32 | 4.0 | 0.08 | 0 | 27.3 |
| 30 | 192 | 33 | 1.7 | 0.03 | 0 | n.n |

Die Abnahme der PCE-Konzentration und das parallele Ansteigen der Chlorid-Konzentration wiesen eindeutig einen Abbau von PCE durch die Nano-Eisen-Partikel nach. Aufgrund des stöchiometrischen Verhältnisses müsste bei der Reduktion der PCE-Konzentration um 29 mg/l bei vollständiger Dechlorierung die Chlorid-Konzentration auf 24,65 mg/l steigen. Der Chlorid-Messwert von nur 15,5 mg/l wurde so interpretiert, dass PCE teilweise nicht vollständig bis zu Ethen abgebaut wurde. Die geringere Chlorid-Konzentration konnte möglicherweise aber auch darauf zurückgeführt werden, dass chlorierte Zwischenprodukte in den Gasraum des Vials ausgedampft sein könnten.

Das Auftreten von TCE deutet darauf hin, dass das PCE teilweise über den Abbauweg der Hydrogenolyse abgebaut wurde. Die geringen Konzentrationen sprachen aber für die These, dass die β -Elimination der dominierende Abbaumechanismus ist.

Abbildung 6 zeigt den relativen PCE-Konzentrationsverlauf des Batchversuchs mit Einzelansätzen.

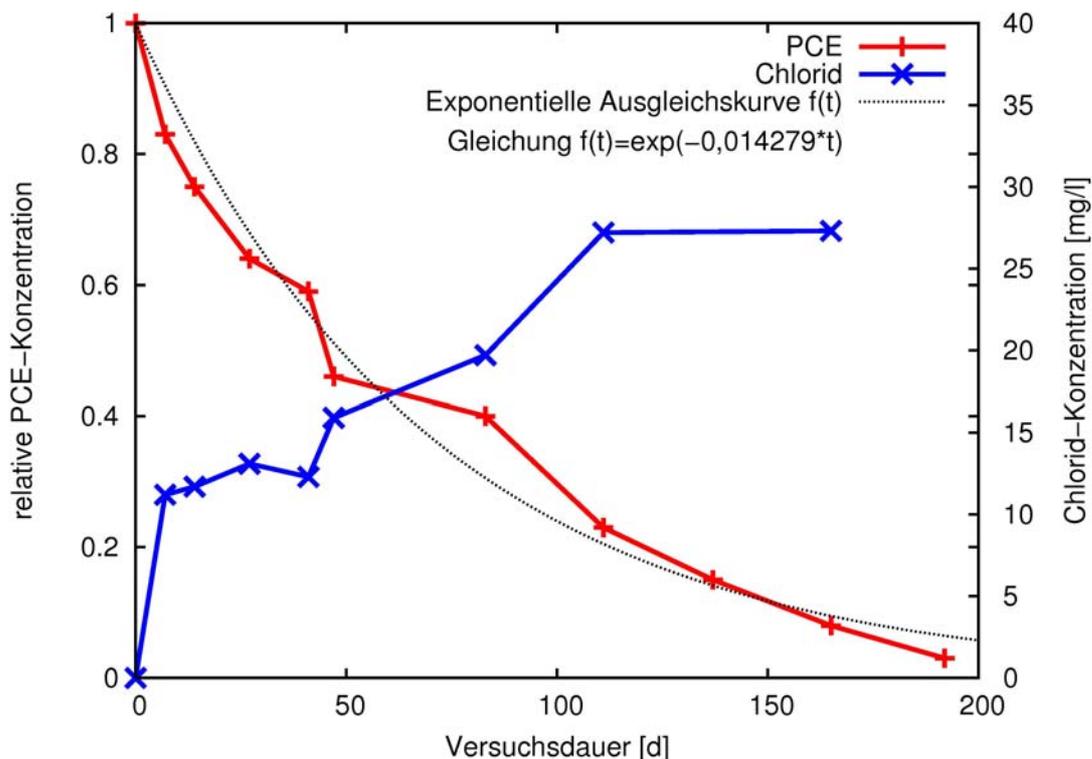


Abbildung 6: Relativer PCE-Konzentrationsverlauf und Chloridverlauf des Batchversuchs mit Einzelansätzen

Die exponentielle Ausgleichsfunktion des PCE-Konzentrationsverlaufs zeigt eine beobachtete Abbaugeschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}} = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ d}^{-1} = 5,95 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ (Standardabweichung 6.08 %). Dies entspricht nach Gleichung 2 einer Halbwertszeit (HWZ)

von $t_{1/2} = 48,5 \text{ d} = 1165 \text{ h}$. Da die bei diesem Versuch eingesetzten Nano-Eisen-Partikel in einer Konzentration von $1,125 \text{ g/l}$ vorlagen und die Partikel laut Herstellerangaben eine spezifische Oberfläche von $20,4 \text{ m}^2/\text{g}$ haben, betrug die Oberfläche des eingesetzten Eisens ρ_a zu Beginn des Versuchs nach Gleichung (4) $22,95 \text{ m}^2/\text{l}$. Daraus ergibt sich nach Gleichung (3) eine spezifische Abbaugeschwindigkeits-konstante k_{SA} von $2,59 \cdot 10^{-5} \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Vergleicht man diesen Wert mit den Werten aus Tabelle 1 ist die hier ermittelte Abbaugeschwindigkeit eine Größenordnung geringer als von Nano-Eisen-Partikeln und Mikro Eisen [Lien & Zhang, 1999] und sogar drei Größenordnungen geringer als die platindotierten Nano-Eisen-Partikel von Lien & Zhang [2001]. In diesen Publikationen wird allerdings der pH-Wert nicht erwähnt, weshalb die Werte nur bedingt vergleichbar sind. In den hier beschriebenen Ansätzen lag der pH im Bereich von pH 7, wodurch die anaerobe Korrosion des Eisens im Vergleich zur Reaktion mit den Schadstoffen begünstigt ist.

Die sehr geringe Standardabweichung der exponentiellen Ausgleichskurve spricht für die Richtigkeit der Annahme eines Schadstoffabbaus (quasi) erster Ordnung. Die geringe Standardabweichung bei diesem Versuch bestätigt die Richtigkeit der Umstellung des Versuchsprinzips auf Einzelproben und zeigt, dass der damit verbundene größere Aufwand für die Bestimmung von Abbaukonstanten gerechtfertigt ist.

4.1.3 Gehalt der Kolloide an elementarem Eisen

Eine für die Planung von Sanierungen mit diesem Verfahren sehr wichtige Größe ist der Gehalt der Suspension an elementarem Eisen, also an reaktivem Agens. Die verwendeten Nano-Eisen-Partikel bestehen aus einem Kern aus elementarem Eisen und einer Mantelschicht aus Eisenoxiden. Laut Herstellerangaben beträgt der Feststoffanteil der Suspension bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Charge 18 Gew.-%. Bei einem angegebenen Massenanteil an elementarem Eisen von 65 Gew.-% der Partikel bedeutet dies 11,7 Gew.-% elementares Eisen und 6,3 Gew.-% Magnetit. Durch den natürlichen Alterungsprozess (anaerobe Korrosion) wird elementares Eisen verbraucht und der Gehalt verringert. Daher wurde in diesem Versuch der Gehalt an elementarem Eisen der Nano-Eisen-Suspension bestimmt. Da beim Kontakt von elementarem Eisen mit konzentrierter Säure Wasserstoff entsteht (siehe Reaktionsgleichung (5)), erfolgte die Bestimmung des Anteils an elementarem Eisen anhand einer Volumenbestimmung des entstehenden Wasserstoffes nach der Zugabe von Säure auf gefriergetrocknete Eisenpartikel.



Versuchsdurchführung

Das Funktionsprinzip der Apparatur zur Gasvolumenmessung beruht darauf, dass das Volumen des verdrängten Wassers genau dem Volumen des eingeleiteten Wasserstoffes entspricht. Da stöchiometrisch nach Reaktionsgleichung (5) genau soviel Wasserstoff entsteht wie elementares Eisen verbraucht wird, kann aus dem Volumen des verdrängten Wassers die Masse an elementarem Eisen berechnet werden.

In Headspace-GC-Vials wurden je 4 ml der homogenisierten Nano-Eisen-Suspension pipettiert und tiefgefroren. Anschließend wurde die Suspension gefriergetrocknet. Nach dem Wiederbelüften der Gefrier Trocknungsanlage mit Inertgas wurden die Gefäße rasch verschlossen.

Die verwendeten Vials wurden vor und nach der Befüllung mit Suspension sowie nach dem Gefrier Trocknen gewogen. So wurde die exakte Masse der gefriergetrockneten Nano-Eisen-Suspension sowie der getrockneten Partikel inklusive der Tenside bestimmt.

Um eine Schaumbildung zu verhindern, wurden die Proben bei diesem Versuch vor der Zugabe der Salzsäure mit 90 µl Entschäumer versetzt. Nach Zugabe des Entschäumers wurde zu den gefriergetrockneten Nano-Eisen-Partikeln und Tensiden 3 ml Salzsäure zugegeben und das Volumen des entstehenden Wasserstoffes bestimmt.

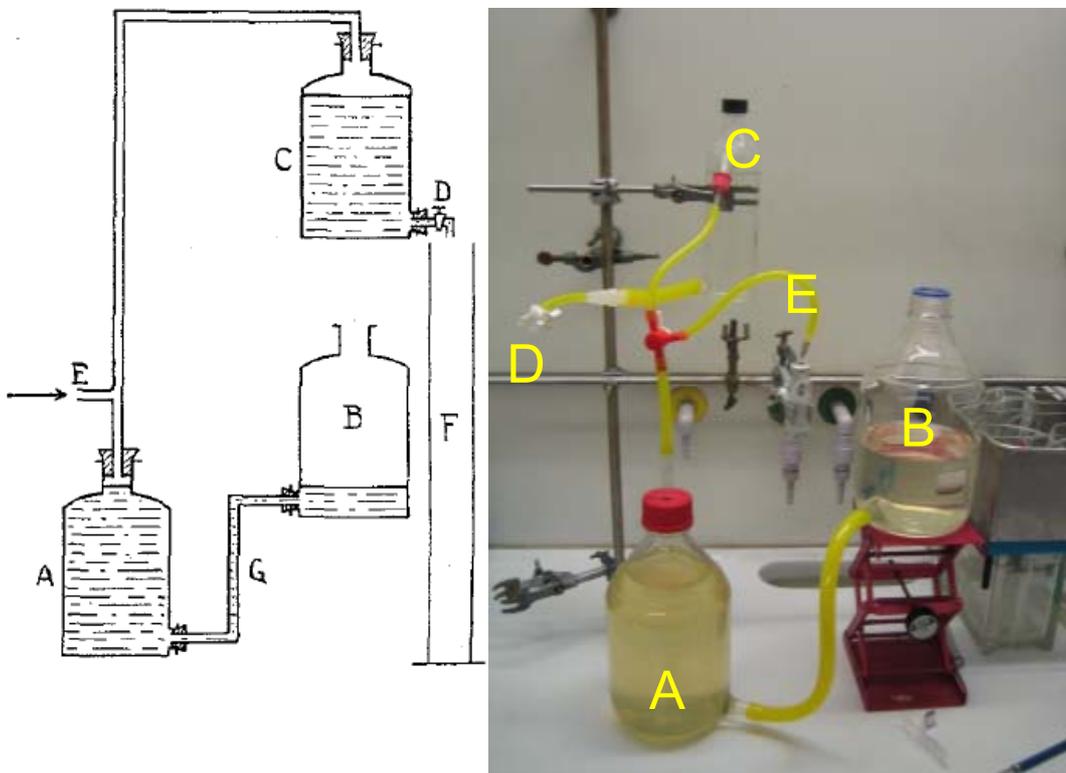


Abbildung 7: Schematische Darstellung und Foto der Apparatur zur Gasvolumenbestimmung nach Elion [1933]

Dabei waren die Gefäße A, B und C mit Wasser gefüllt und der Hahn D geschlossen. Der Wasserstand in Gefäß A war nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren gleich hoch wie in Gefäß B. Vor Beginn des Versuchs herrschte in der gesamten Apparatur atmosphärischer Druck. Der bei dem Versuch entstandene Wasserstoff wurde bei E in die Apparatur geleitet und verdrängte Wasser aus dem Gefäß A in das Gefäß B. Nach Ende des Versuchs wurde Hahn D geöffnet und soviel Wasser in Gefäß F abgelassen bis der Wasserstand in Gefäß A wieder dem von Gefäß B entsprach. Nun hatte das Gasvolumen in der Apparatur wieder atmosphärischen Druck und, das Wasservolumen in F entsprach

genau dem Volumen des bei der Reaktion entstandenen Wasserstoffs. Zusätzlich wurde im Gefäß C noch ein Temperaturfühler installiert mit dem während der Gaseinleitung die Temperatur gemessen wurde.

Gemäß dem idealen Gasgesetz (Gleichung (6)) kann die Stoffmenge an Wasserstoff und damit an elementarem Eisen berechnet werden:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (6)$$

mit

| | |
|---|------------------------------|
| n | Stoffmenge [mol] |
| p | Druck [Pa] |
| V | Volumen [l] |
| R | Gaskonstante 8,312 J/(mol·K) |
| T | Temperatur [K] |

Bei den gegebenen Versuchsbedingungen ergibt sich daraus folgender Zusammenhang zwischen dem Volumen des entstandenen Wasserstoffs V und der entsprechenden Stoffmenge n:

$$n = 4,049 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{ml}} \cdot V \quad (7)$$

Aus der Stoffmenge n kann mit der Gleichung $m = M_{\text{Fe}} \cdot n$ die absolute Masse des elementaren Eisens im Versuchsansatz errechnet werden (mit $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$).

Vergleicht man die Masse der gefriergetrockneten Partikel mit der Masse der vor dem Versuch eingewogenen Masse der Suspension, kann der Feststoffanteil der Suspension bestimmt werden. Durch Vergleich der ermittelten Masse des elementaren Eisens mit der Gesamtmasse der gefriergetrockneten Suspension und der Masse der gefriergetrockneten Partikel, kann der prozentuale Gehalt an elementarem Eisen der Suspension bzw. der Partikel ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der bestimmte Feststoffanteil der Suspension mit durchschnittlich 21,6 Gew.-% leicht über den vom Hersteller angegebenen 18 % lag. Der Gewichtsanteil der Suspension an elementarem Eisen lag mit im Durchschnitt 7,2 Gew.-% unter den Herstellerangaben von 11,7 Gew.-%. Die untersuchten Nano-Eisen-Partikel hatten mit durchschnittlich 33,1 % einen deutlich geringeren Anteil an elementarem Eisen enthalten wie die vom Hersteller angegeben 65 %.

Tabelle 5: Ergebnisse der Wasserstoffbestimmung

| Probe | Suspension | getrocknete Partikel | Verdrängtes Wasser | Entstandener Wasserstoff | Fe ⁰ | Feststoffanteil der Suspension | Fe ⁰ -Anteil der Suspension | Fe ⁰ -Anteil der Partikel |
|-------|------------|----------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| | [g] | [g] | [ml] | [mol] | [g] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [%] |
| 1 | 2,578 | 0,564 | 84 | 3,40E-03 | 0,190 | 21,9 | 7,4 | 33,8 |
| 2 | 5,184 | 1,122 | 166 | 6,72E-03 | 0,375 | 21,6 | 7,2 | 33,4 |
| 3 | 4,991 | 1,069 | 152 | 6,15E-03 | 0,344 | 21,4 | 6,9 | 32,2 |
| | | | | | Mittelwert | 21,6 | 7,2 | 33,1 |

4.1.4 Langzeitstabilität des Eisens

Der soeben beschriebene Versuch wurde zu verschiedenen Zeitpunkten bis ca. 800 Tage nach der Qualitätskontrolle durch den Hersteller durchgeführt. Trägt man das Ergebnis dieses Versuchs über die Zeit auf, so kann daraus eine Abbaukonstante von $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ bestimmt werden (Abbildung 8). Dies entspricht einer Halbwertszeit des Gehaltes an elementarem Eisen von etwa 900 Tagen.

Vergleicht man diesen Befund mit dem von Liu & Lowry [2006] ermittelten, so liegt die in dieser Arbeit bei einem pH-Wert von 12,2 ermittelte Halbwertszeit von 900 Tagen deutlich über der bei einem pH-Wert von 10,6 ermittelten Halbwertszeit von 115 Tagen, was den entscheidenden Einfluss des pH-Werts auf die Stabilität der Kolloide bestätigt.

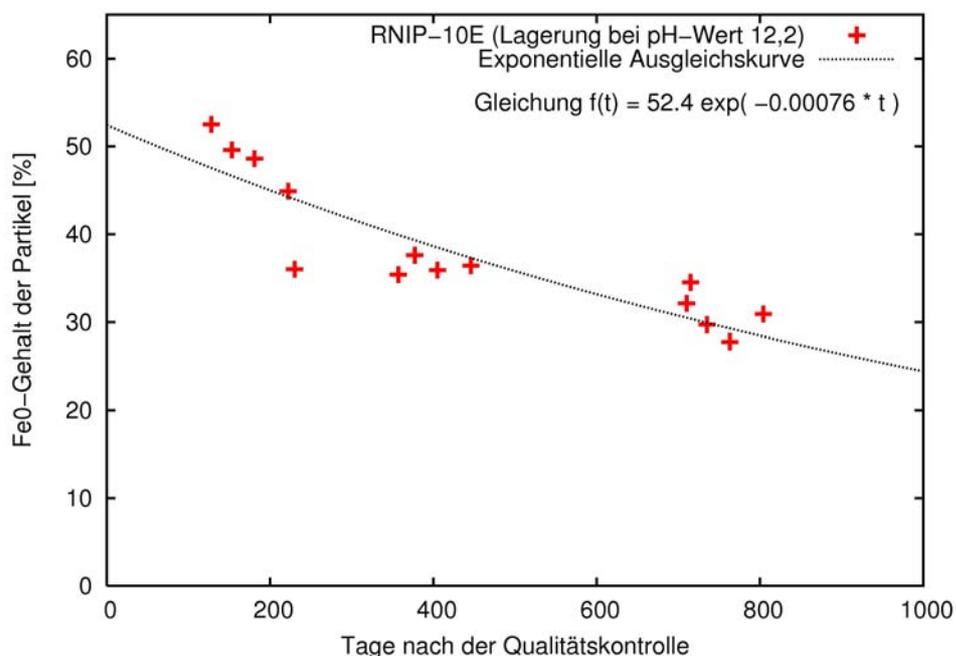


Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf des Gehalts der Nano-eisenformulierung an elementarem Eisen

4.2 Säulenversuche

4.2.1 Langzeituntersuchungen

Ziel der Durchführung der Säulenversuche war die Ermittlung der Reaktivität der verwendeten Nano-Eisen-Partikel beim PCE-Abbau sowie die Bestimmung des notwendigen stöchiometrischen Überschusses an Nano-Eisen aufgrund der anaeroben Korrosion des Eisens in einem simulierten, natürlichen Grundwasserleiter. Da Grundwasser aufgrund von mikrobiologischen Vorgängen weitestgehend sauerstofffrei ist, wurde für den Versuch entgastes Wasser verwendet. Diese Versuche sind für die spätere Feldanwendung der Technik sehr wichtig, da zur Planung der Eiseninjektion bezüglich der erforderlichen Menge an Eisen und der Abschätzung der Zeit bis zur Reinjektion Kenntnisse über die Langzeitstabilität vorliegen müssen.

Abbildung 9 zeigt das Anlagenschema des Versuchsstandes der Säulenversuche, Abbildung 10 zeigt die Anlage im Foto. Der Versuchsstand wurde so aufgebaut, dass es möglich ist, eine flexible Anzahl an Säulen kontinuierlich mit PCE-kontaminiertem Wasser zu durchströmen. Dabei werden sowohl am Säuleneinlauf als auch am Säulenauslauf in regelmäßigen Abständen wässrige Proben genommen. An diesem Versuchstand werden die oben beschriebenen Versuche zur Untersuchung der Langzeitreaktivität der Nano-Eisen-Partikel durchgeführt. Eine spezielle Mischeinrichtung ermöglicht die flexible Einstellung von Schadstoffkonzentrationen, die in Teilströmen auf verschiedene Säulen verteilt werden kann.

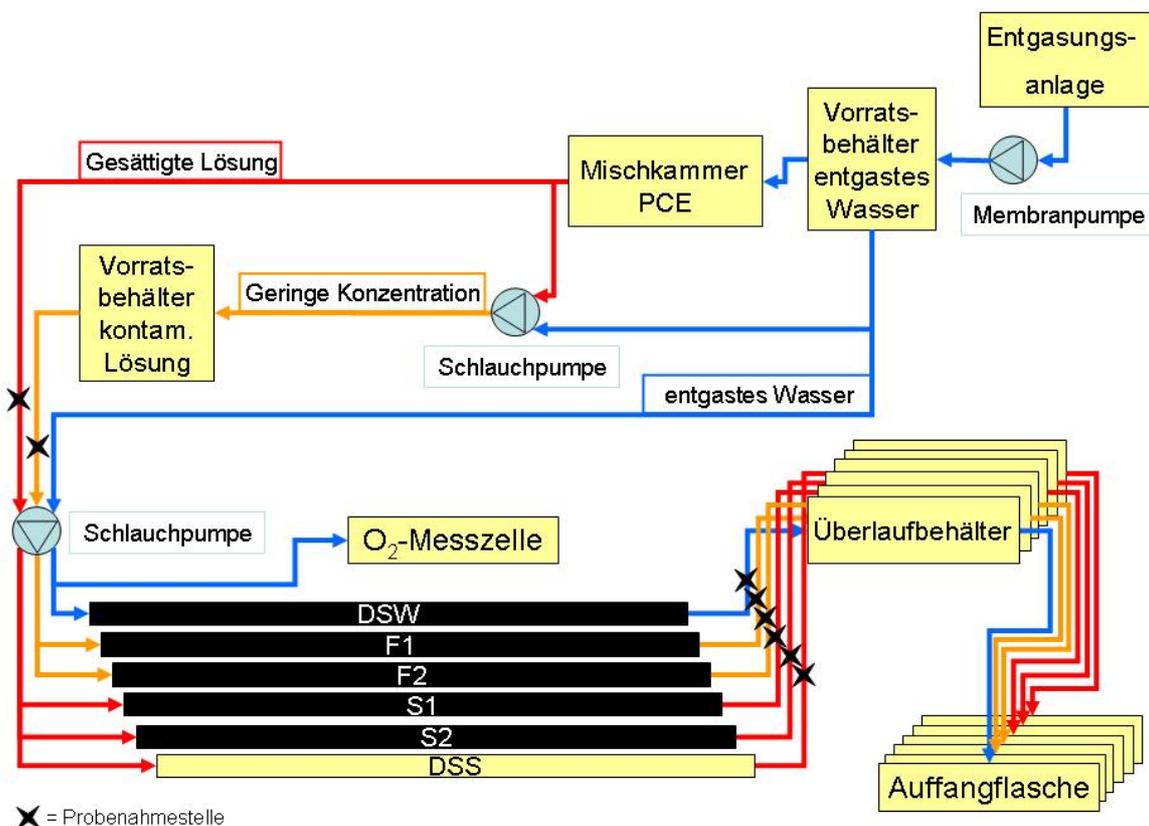


Abbildung 9: Aufbau der Säulenanlage (schematisch)

Tabelle 6: Übersicht über die eingesetzten Säulentypen

| Säule | Art der Säule | Nano-Eisen-Suspension | Durchströmung mit | Funktion |
|-----------|----------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| DSS | Kontrollsäule | Nein | gesättigter Lösung | Blindwert der Anlage |
| DSW | Kontrollsäule | Ja | reinem Wasser | Korrosion |
| S1 und S2 | Versuchssäulen | Ja | gesättigter Lösung | Sanierung gesättigter Lösung |
| F1 und F2 | Versuchssäulen | Ja | Lösung mit geringer Konzentration | Fahnensanierung |



Abbildung 10: Versuchsstand für Langzeituntersuchungen

Versuchsdurchführung

Die Anordnung aus Vorratsbehältern, einer Lösekammer und einer Mischkammer sowie die Verwendung mehrkanaliger Präzisionsschlauchpumpen sorgten für konstante Strömungsgeschwindigkeiten und konstante Zulaufkonzentrationen. Die Anlage wurde mit entgastem Leitungswasser betrieben. Die Probenahme erfolgte bei den Säulenversuchen an den in Abbildung 9 gekennzeichneten Probennahmestellen. Diese befanden sich am Verteiler im Zulauf S (Zulauf gesättigte Lösung), vor dem Verteiler im Zulauf F (Zulauf Fahne, geringe Konzentration) sowie zwischen Säulenende und Überlaufbehälter jeder Säule. In den entnommenen

Proben wurden die Parameter PCE, TCE und DCE (als Produkte des unvollständigen Abbaus), Chlorid (als Endprodukt des Abbaus), Eisen(II) (als Abbau- und Korrosionsprodukt) bestimmt.

Zusätzlich wurden die Säulen zu ausgewählten Zeitpunkten aus dem Versuchsstand entfernt und, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, auf ihren Gehalt an elementarem Eisen untersucht. Der Ablauf der Säulen strömte in Überlaufbehälter, die ein Leerlaufen der Säulen im Falle eines Lecks verhindern sollten. Anschließend wurde das Wasser in Auffangbehältern aufgefangen.

Bei den durchströmten Säulen handelte es sich um 2 Kontroll- und 4 Versuchssäulen. Von den Versuchssäulen waren jeweils 2 Säulen identisch und dienten der Doppelbestimmung der erzielten Ergebnisse. Bei den Kontrollsäulen handelte es sich zum einen um eine Säule die nur mit Sand und nicht mit Nano-Eisen-Suspension befüllt war (DSS). Sie wurde mit gesättigter PCE-Lösung durchströmt, diente der Blindwertermittlung der Anlage und sollte zeigen wie groß der Verlust an PCE innerhalb des Versuchsstandes war. Bei der anderen Kontrollsäule (DSW) handelte es sich um eine Säule die sowohl mit Sand als auch mit Nano-Eisen-Partikeln befüllt war, aber nur mit reinem Wasser durchströmt wurde. Mit ihr wurde der Verbrauch an elementarem Eisen durch anaerobe Korrosion ermittelt.

Die 4 Versuchssäulen waren alle mit Sand und Nano-Eisen-Suspension befüllt. Zwei der Säulen wurden mit einer Lösung mit geringem PCE-Gehalt (ungefähr 0,5 mg/l) durchströmt, um die Sanierung einer typischen Schadstofffahne zu simulieren (F1 und F2). Die restlichen zwei Säulen (S1 und S2) wurden mit gesättigter Lösung (160 mg/l) durchströmt, um den Verbrauch an Nano-Eisen bei der Sanierung hoher Schadstoffkonzentrationen zu bestimmen. Alle Säulen wurden mit einem Durchfluss von etwa 8 ml/h bzw. 192 ml/d durchströmt. Bei Länge von 2 m, einer Querschnittsfläche von 9,95 cm² und einer Porosität von 0,38 bedeutete dies eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,5 m/d. Diese Geschwindigkeit liegt im Bereich natürlicher Grundwasserströmungen.

Ergebnisse

Schon nach zwei bis vier Tagen, noch bevor die Säulen einmal vollständig durchströmt worden waren, konnte eine Entfärbung der mit Nano-Eisen-Suspension gefüllten Säulen und eine massive Gasblasenbildung in den Säulen beobachtet werden (Abbildung 11). Die Gasblasen bildeten sich auf der ganzen Länge der Säule, verstärkt jedoch in den ersten 15 und den letzten 50 cm der Säulen. Bei den Gasblasen handelte es sich um durch Korrosion gebildeten Wasserstoff. Die entstanden Gasblasen reicherten sich in den Säulen an und verkleinerten die Porosität, da sie einen Teil der Poren verstopften. Nach drei bis vier Wochen bildeten sich Korrosionsablagerungen (**Abbildung 12**) am Einlauf der Säulen und es hatte sich in einigen Säulen soviel Wasserstoff gebildet, dass der Auslaufschlauch für mehrere Stunden vollständig mit Gas gefüllt war. Da damit die Aussagekraft des Versuchs nicht mehr gegeben war, wurde die Durchströmung der Säulen, die ursprünglich als Langzeitversuch über 6 Monate konzipiert worden war, nach 40 Tagen abgebrochen.

Die Messdaten der Eisenbestimmung mit dem Metalldetektor sind in **Tabelle 7** dargestellt und zeigen eine deutliche Abnahme des Eisengehalts bereits nach ca. 2 Wochen. Beim Abbruch des Versuchs wurde der Eisengehalt nicht bestimmt.



Abbildung 11: Säule DSW beim ersten Versuchslauf nach 35 Tagen Durchströmung, am oberen Bildrand sind Wasserstoffbläschen erkennbar



Abbildung 12: Korrosionsprodukte am Einlauf der Säule DSW beim ersten Versuchslauf nach 35 Tagen Durchströmung

Tabelle 7: Messdaten des Metalldetektors

| Säulen-Nr. | Säulen-bezeichnung | Eisengehalt an Tag 1 | Eisengehalt an Tag 16 | Differenz zwischen Tag 1 und Tag 16 | Differenz zwischen Tag 1 und Tag 16 |
|------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | [g] | [g] | [g] | [%] |
| 25 | DSW | 1,83 | 1,61 | -0,22 | -12,0 |
| 26 | F1 | 1,77 | 1,57 | -0,20 | -11,3 |
| 23 | S1 | 1,06 | 0,86 | -0,20 | -18,9 |
| 24 | S2 | 1,62 | 1,54 | -0,08 | -4,9 |

Die PCE-Konzentrationen im Ablauf der Säulen stiegen im Verlauf des Versuchs kontinuierlich an. Aufgrund der Wasserstoffbildung konnten die Versuche leider nicht bis zur Einstellung eines konstanten Niveaus (steady state) durchgeführt werden.

Die größte ermittelte PCE-Konzentration im Ablauf der eisenfreien Kontrollsäule DSS betrug 32,7 mg/l. Dies waren nur etwa 20 % der Zulaufkonzentration von durchschnittlich 160 mg/l und bedeutete einen großen Verlust an PCE innerhalb der Anlage ohne den Kontakt mit den

Nano-Eisen-Partikeln und dem damit verbundenen Abbau, obwohl es sich bei dem gesamten Versuchsstand um ein geschlossenes Gesamtsystem handelte. Eine mögliche Erklärung dafür war das Diffundieren von PCE durch die Schläuche, da Teflon erst ab einer Dicke von 5 mm als gasdicht gilt und am Versuchsstand Teflonschlauch mit einer Wandstärke von 1 mm verwendet wurde.

Die im Vergleich zur Säule DSS niedrigeren PCE-Konzentrationen im Ablauf der Versuchssäulen S1 und S2 (Unterschied Faktor 2-3) und der gleichzeitige Anstieg der Chlorid-Konzentrationen auf maximal 30 mg/l bei beiden Versuchsläufen bewiesen, dass ein Abbau von PCE durch Nano-Eisen-Partikel stattgefunden hat. Wie bei den Batchversuchen deuteten die geringen TCE-Konzentrationen darauf hin, dass ein kleiner Teil des Schadstoffs über Hydrogenolyse abgebaut wird. Dennoch schien die β -Elimination der dominierende Abbauweg zu sein.

Der Nachweis eines Abbaus in den Versuchssäulen F1 und F2 war schwierig, da sich die Chlorid-Konzentrationen des Ablaufs immer im Bereich des Blindwertes von Leitungswasser befanden. Dennoch ließen die geringeren PCE-Konzentrationen im Ablauf im Vergleich zum Zulauf (etwa 0,5 mg/l) auf einen Abbau schließen.

Die durchgeführten Säulenversuche haben gezeigt, dass die untersuchten Nano-Eisen-Partikel in ein poröses Medium injiziert werden konnten und es somit möglich war, die Sanierung beim Durchströmen einer injizierten, reaktiven Zone im Labormaßstab nachzustellen. Aufgrund von anaerober Korrosion in durchströmten Systemen bei neutralem pH-Wert und der damit verbundenen Wasserstoffbildung, die das poröse Medium verstopfen kann, waren die Partikel nicht langzeitstabil. Die Nano-Eisen-Partikel waren trotz der Wasserstoffbildung dennoch in der Lage PCE abzubauen. Aus den ermittelten Daten war es jedoch nicht möglich Abbaukonstanten bei Säulenversuchen zu bestimmen.

4.2.2 Untersuchung der Wasserstoffbildung mit pH-Wert Kontrolle

Bei den durchgeführten Abbauprobversuchen wurden alle Säulen mit neutralem Wasser durchströmt und es wurde eine Wasserstoffbildung beobachtet. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Wasserstoffbildung zu reduzieren. Ein erster Ansatz war nachzuweisen, ob durch die gezielte Erhöhung des pH-Werts die Wasserstoffbildung in der Säule bei der Durchströmung reduziert werden kann und somit die Effizienz und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gesteigert werden kann.

Es wurden zwei Säulen A und B, wie im vorigen Kapitel beschrieben, befüllt. Daraufhin wurde in beide Säulen Nano-Eisen-Suspension injiziert. Bei der Durchströmung der Säulen wurde der pH-Wert bei Säule B bei ca. pH 11 gehalten, in Säule A wurde der pH nicht reguliert. Der Fluss in beiden Säulen wurde im Vergleich zu den Versuchen im vorigen Kapitel leicht reduziert, auf etwa ein Porenvolumen pro Woche.

Da die in den Säulen entstandene Menge an Wasserstoff nicht quantifiziert werden konnte, muss die Bewertung dieses Versuchs auf Grund der visuellen Beobachtungen erfolgen:

In der nur mit Nano-Eisen-Suspension befüllten Säule A bildeten sich schon nach wenigen Stunden, wie bei den Abbauversuchen aus dem vorigen Kapitel, auf der gesamten Säulenlänge große Mengen Wasserstoffbläschen. Der Ablauf des ersten halben Porenvolumens war bräunlich trüb und hatte einen pH-Wert von 7,5. Der weitere Ablauf heller und klarer, aber immer trüber wie der Ablauf von Säule B. In der pH-kontrollierten Säule B bildeten sich erst nach dem Austausch des ersten Porenvolumens im Bereich der letzten 30 cm vereinzelt Wasserstoffbläschen. Der Ablauf war von Beginn an klar und hatte einen pH-Wert von 11.

Abbildung 13 zeigt die zwei Säulen A und B im direkten Vergleich nach 6 Tagen Durchströmung. In der oberen Bildhälfte ist Säule B, in der unteren Bildhälfte Säule A zu sehen. Säule B ist deutlich schwärzer und es sind keine Gasbläschen erkennbar. Säule A ist im Vergleich zu Säule B deutlich aufgehellt und es sind einzelne weiße Flecken zu erkennen. Dies zeigt eine deutliche Wasserstoffbildung durch anaerobe Korrosion.



Abbildung 13: Säule A ohne, Säule B mit pH-Kontrolle nach 6 Tagen Durchströmung

In Säule A waren nach drei Wochen und dem Austausch von drei PV auf der gesamten Säulenlänge rundherum Wasserstoffbläschen sichtbar und der durchströmte Fließquerschnitt vermutlich stark reduziert. Bei Säule B konnten zum selben Zeitpunkt auf der Oberseite der Säule in den ersten und letzten 30 cm nur wenige Wasserstoffbläschen beobachtet werden.

Dieser Versuch zeigte, dass durch eine pH-Kontrolle die anaerobe Korrosion und somit auch die Wasserstoffbildung erheblich reduziert werden konnte.

4.2.3 Transportuntersuchungen

Im Forschungsprojekt „Machbarkeitsstudie zum Einsatz von Eisenkolloiden zur Sanierung von CKW-Kontaminationen“ [de Boer et al., 2007] wurde ein Versuchsaufbau für die Untersuchungen der Transporteigenschaften entwickelt. Damit wurde eine kontinuierliche Messung der Eisenverteilung während einer Injektion ermöglicht (Abbildung 14 und Abbildung 15). Somit konnte die Bewegung der Eisenpartikel während der Injektion verfolgt werden, was eine quantitative Transportbeschreibung ermöglicht. Die Auswertung der Daten ist semi-automatisiert, wodurch es möglich ist, eine große Menge von Messungen schnell auszuwerten und graphisch darzustellen.

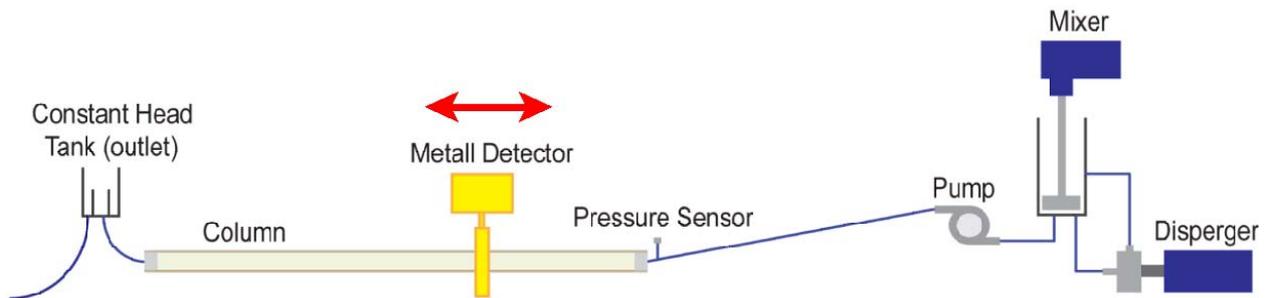


Abbildung 14: Versuchsanordnung für Transportuntersuchungen (schematisch)



Abbildung 15: Versuchsstand für Transportuntersuchungen

Mit diesem Messaufbau ist es möglich, Konzentrationsprofile von Eisen über die Länge der Säule im Verlauf der Injektion aufzuzeichnen. Durch Variation der Korngrößenverteilung des (Boden)Materials in der Säule, der Eisenkonzentration der Injektionslösung oder der Injektionsgeschwindigkeit lassen sich die Einflüsse der einzelnen Randbedingungen quantitativ erfassen und optimale Injektionsbedingungen finden.

Das Problem, das für Feldfälle gelöst werden muss, ist, die Injektionsbedingungen so zu wählen, dass bei einem gegebenen Standort eine möglichst geringe Gesamtmasse an Eisenkolloiden über einen möglichst großen Raum im Aquifer idealerweise gleichmäßig verteilt wird.

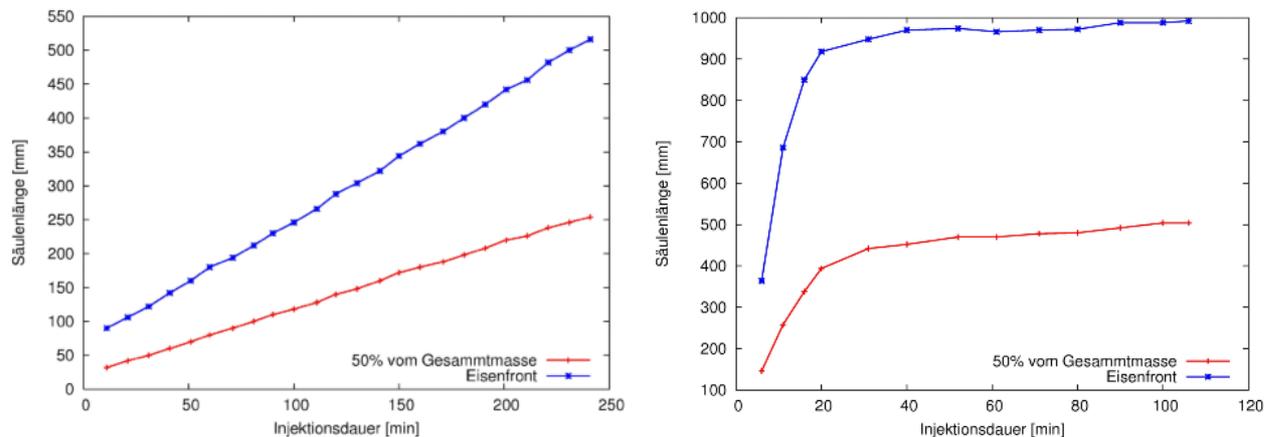


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der Eisenfront bei verschiedenen Injektionsraten

Damit eine Basis für die Entscheidung über die Injektionskonzentration gelegt werden konnte, wurden verschiedene Versuche mit unterschiedlichen Injektionskonzentrationen und Durchflussraten durchgeführt. In Abbildung 16 werden zwei Zeitaufnahmen der Eisenfronten und der 50-Prozentpunkte der Eisenmasse bei einer Konzentration von 30 g/l dargestellt. Das linke Bild zeigt die Injektion bei einer Filtergeschwindigkeit von $1,6E-04$ m/s, das rechte bei $8,8E-04$ m/s. Die Reichweite des Eisens war zwar bei der höheren Filtergeschwindigkeit wesentlich größer (950 mm statt 500 mm), allerdings wurde diese höhere Reichweite mit einem wesentlich höheren Einsatz an Eisengesamtmasse erkauft. Außerdem zeigt das rechte Bild deutlich, dass der Porenraum verstopft bei der hohen Geschwindigkeit. Die hohe Filtergeschwindigkeit wird im Feld in der direkten Umgebung vom Injektionsbrunnen erreicht. Eine Verstopfung in diesem Bereich würde die weitere Injektion vom Eisen verhindern. Die gleichen Säulenversuche wurden auch bei einer Konzentration von 10 g/l durchgeführt. Dabei trat die Verstopfung des Porenraums nicht auf. Für eine entsprechende Feldanwendung wäre also vor dem Hintergrund des oben Erwähnten eine kleinere Konzentration vorzuziehen.

Aus den Befunden für verschiedene Konzentrationen lassen sich mit den Messwerten Retardationsfaktoren errechnen, die das Verhältnis der Ausbreitung der reinen Lösung der Suspension (ermittelt über einen Uranimpuls zu Beginn der Injektion) und der Ausbreitung der Kolloide repräsentieren (Abbildung 17). In der logarithmischen Darstellung ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Retardierung. Diese Darstellung legt den Schluss nahe, dass eine höhere Konzentration dank einer geringeren Retardierung günstiger ist. Betrachtet man allerdings die erforderliche Menge an Eisen und der Chance auf Porenverstopfung bei höheren Konzentrationen kombiniert mit höheren Filtergeschwindigkeiten, die zur Erreichung einer bestimmten Transportstrecke erforderlich ist, zeigt sich, dass für das verwendete Aquifermaterial eine Konzentration von etwa 10 g/l ein Optimum zwischen erreichter Ausbreitungsdistanz und eingesetzter Eisenmasse darstellt.

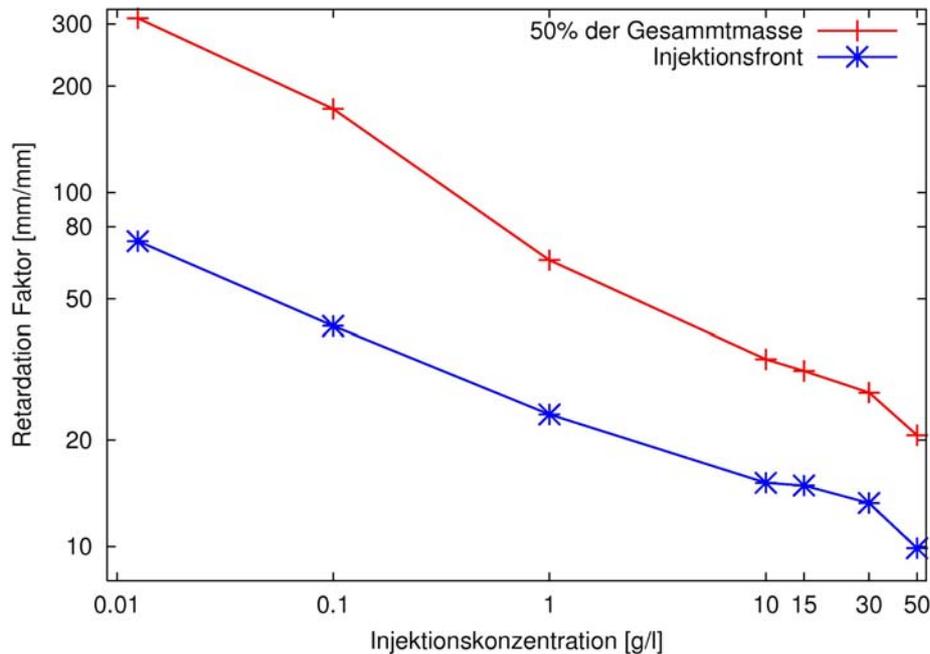


Abbildung 17: Retardationsfaktoren für verschiedene Eisenkonzentrationen

Anhand dieser Untersuchungen zum Transportverhalten wurden die Injektionsbedingungen für den Großversuch festgelegt (siehe Kapitel 5).

4.3 Messtechnik

In Kooperation mit dem Institut für Theorie der Elektrotechnik der Universität Stuttgart wurde ein neues Messgerät entwickelt, das auf einfachen elektronischen Komponenten basiert (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. und Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Dadurch wurde es möglich, ohne hohe Kosten ein Messsystem mit 32 Kanälen zu bauen, sodass für jede Sonde im Behälter ein eigener Messkanal zur Verfügung steht. Für das Messgerät wurde eine PC-Software geschrieben, die die Messdaten ausliest und auf einem Rechner abspeichert.

Ziel war es, die Sonde so zu bauen, dass sie während der Nano-Eiseninjektion im Feld in Probenahmestellen absenkbar ist oder die Sonden fest in den Untergrund eingebaut werden und somit während der Injektion im Feld die Ausbreitung des Nano-Eisens messtechnisch verfolgt werden kann.

Optional könnte mit der Messtechnik auch die Reaktion des Eisens im Verlauf der Zeit verfolgt werden und so der optimale Zeitpunkt für eine Reinjektion bestimmt werden. Hierzu konnten im Rahmen dieses Projekts allerdings keine Untersuchungen durchgeführt werden.

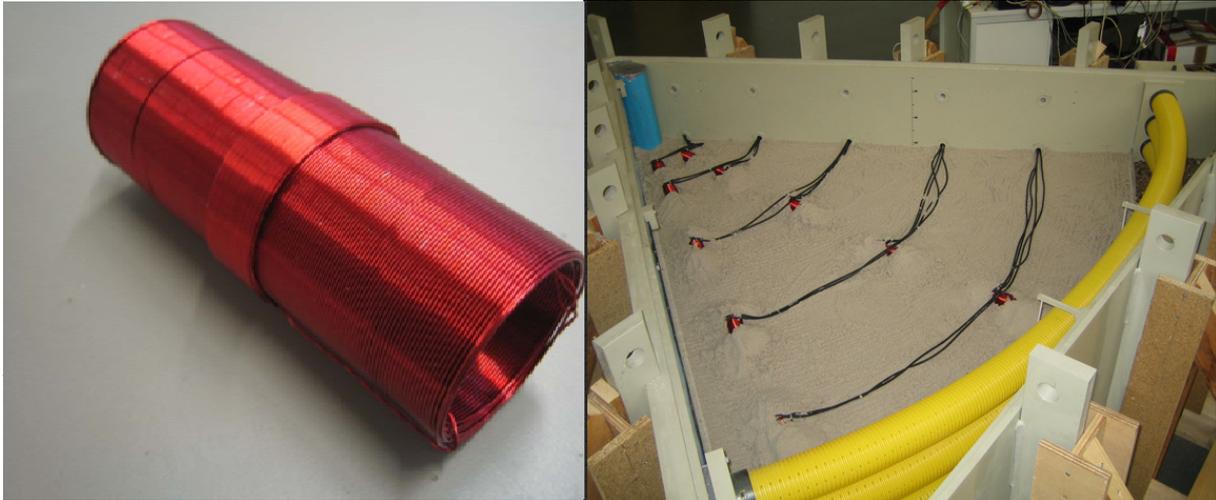


Abbildung 18: Optimierter Eisensensor (links: Sensor, rechts: Messanordnung im Großbehälter)

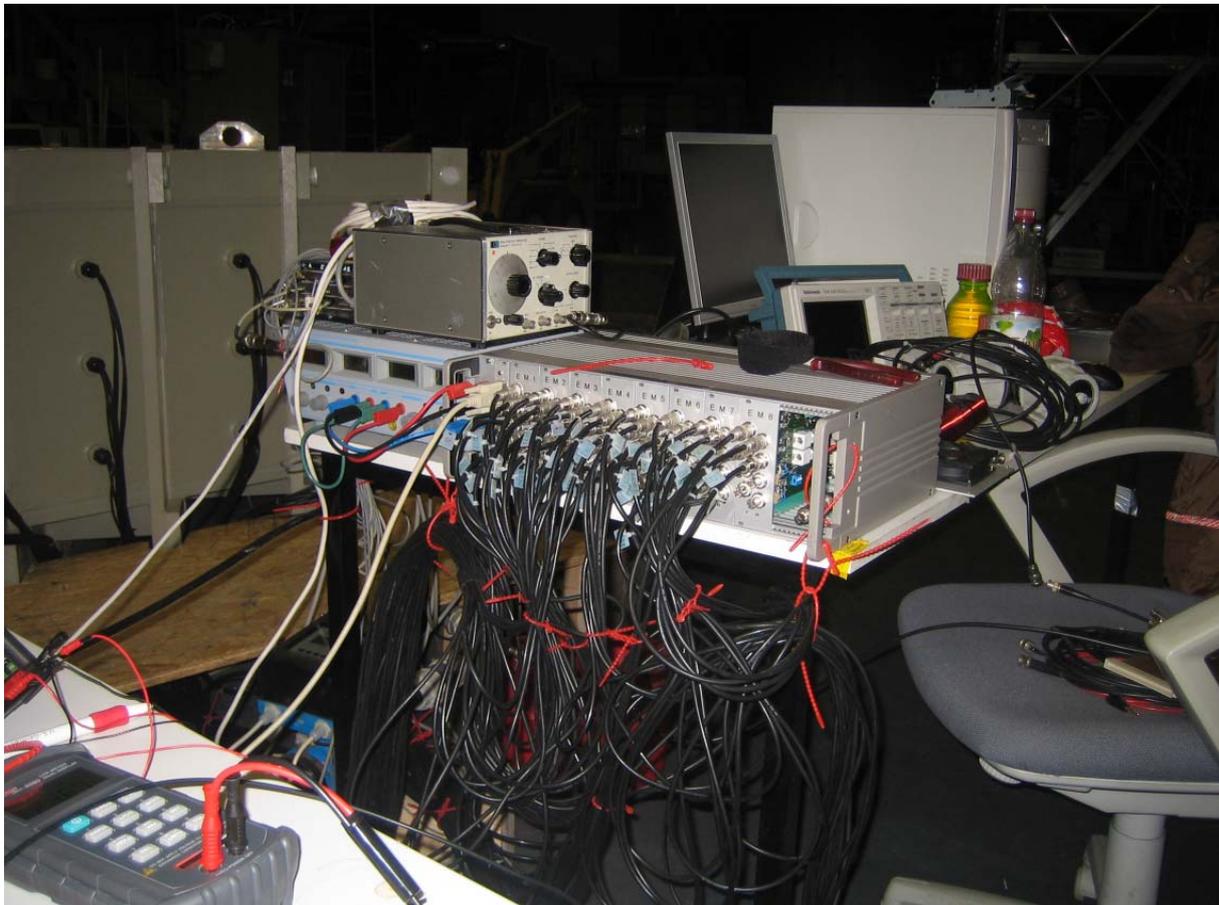


Abbildung 19: Der iFeD, ein 32 Kanal Eisen(0)-Detektor mit 16 Bit Auflösung und seriellen Ausgang

5 Großversuch

5.1 Versuchsaufbau

Um das Ausbreitungsverhalten der Eisenkolloide im Feld beschreiben zu können, sind Säulenversuche nicht ausreichend. In Säulen herrscht eine konstante Fließgeschwindigkeit, die im Feld in Injektionsbrunnen nicht zutrifft. Vielmehr bildet sich um Injektionsbrunnen ein radialsymmetrisches Fließregime aus, wobei die Fließgeschwindigkeit nach außen hyperbolisch abnimmt (Abbildung 20).

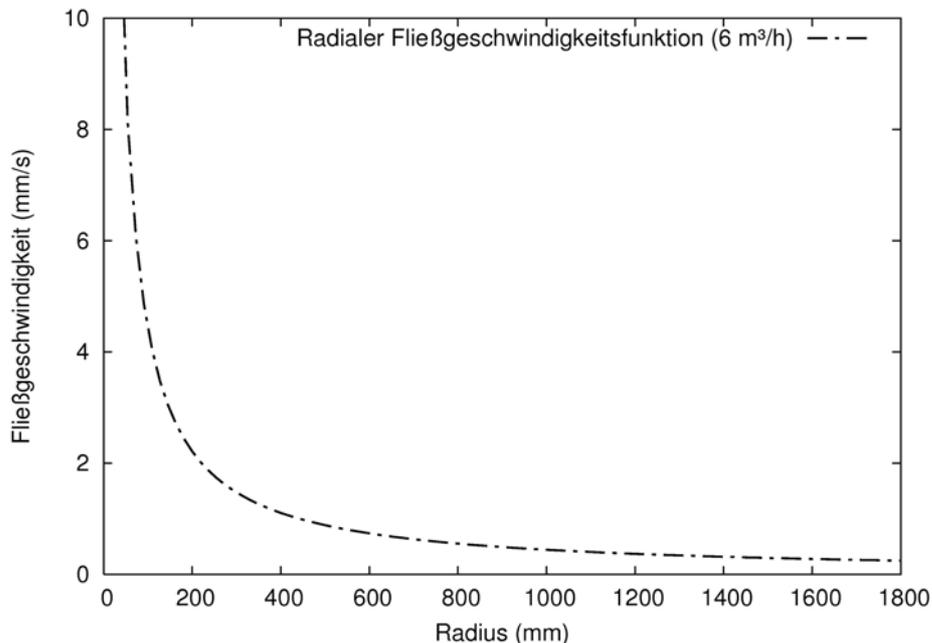


Abbildung 20: Fließgeschwindigkeit im radialsymmetrischen Fließfeld

Aus diesem Grund wurde ein Versuchsbehälter konzipiert, in dem das Ausbreitungsverhalten von Suspensionen mit Nano-eisen unter realistischen Fließbedingungen untersucht werden kann. Der Behälter sollte flexibel mit verschiedenen Aquifermaterialien befüllt werden können und außerdem sollte der Einbau der entwickelten Messtechnik eine objektive und quantitative Beschreibung der Ausbreitung erlauben. Wegen der Messtechnik musste der Behälter komplett in Kunststoff ausgeführt werden. Dies lies sich nicht ohne Unterstützung einer externen Firma realisieren, wodurch sich eine deutliche Verzögerung bei der Fertigstellung des Behälters ergaben. zeigt eine Skizze des Behälters mit dem Einlaufbauwerk (links), einer Glasfront (vorne) und dem Auslaufbauwerk (rechts). Der Behälter repräsentiert einen 60 Grad Ausschnitt aus einem radialsymmetrischen Bereich um einen Injektionsbrunnen. Der Behälter hat einen Deckel, der Bedingungen wie in einem gespannten Aquifer ermöglicht. Die Druckfestigkeit ist auf eine Wassersäule von 10 m ausgelegt (1 Bar Überdruck).

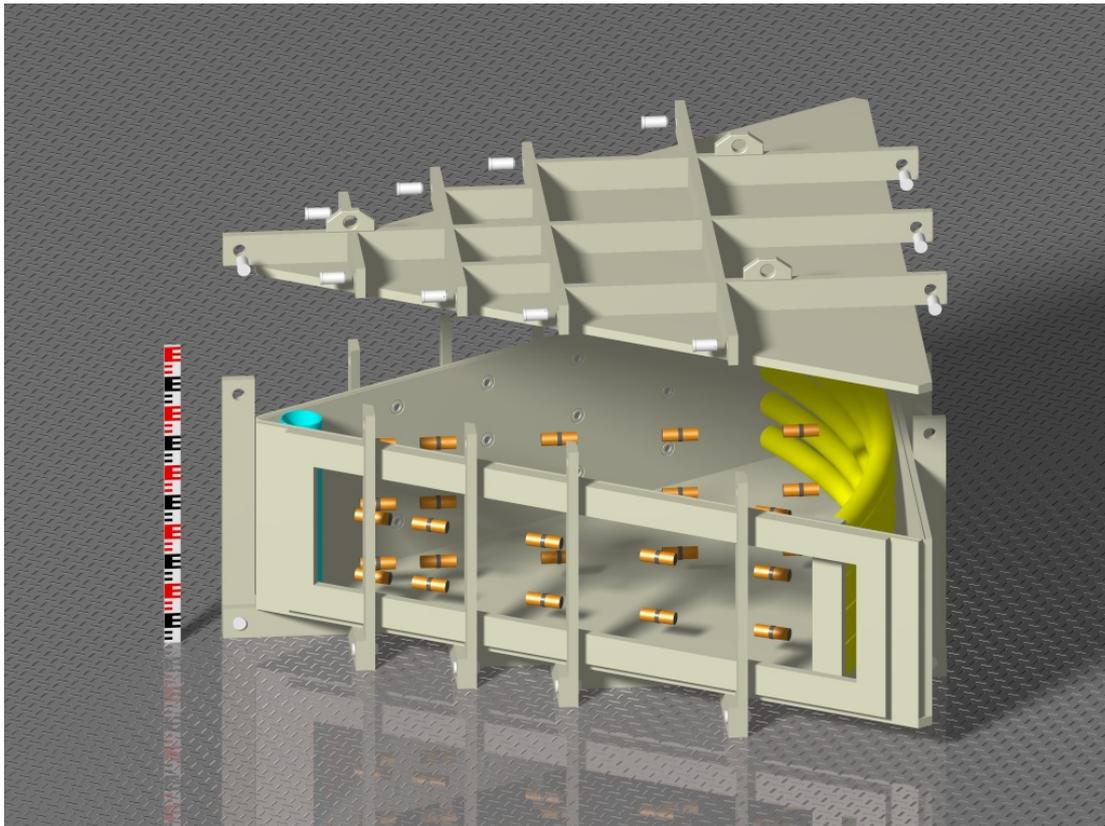


Abbildung 21: Skizze des Versuchsbehälters

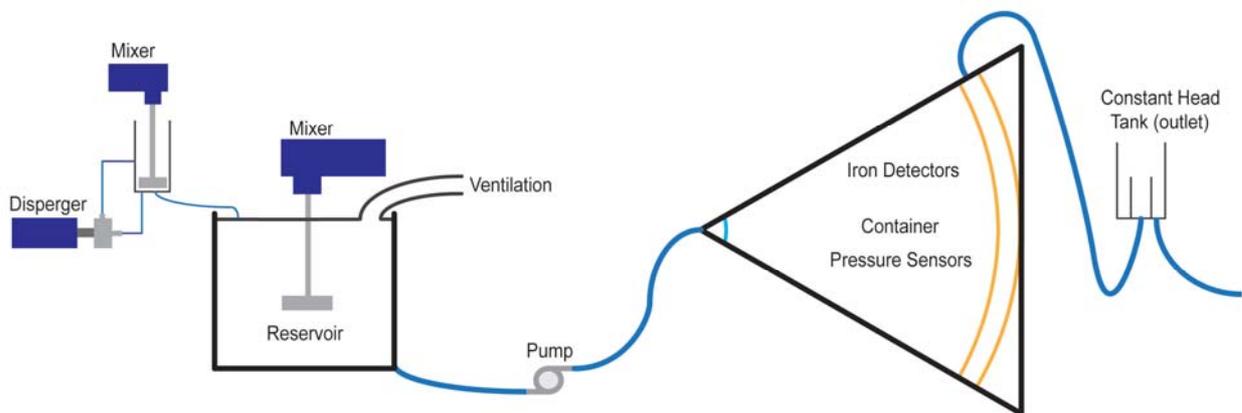


Abbildung 22: Prinzipskizze Großversuch

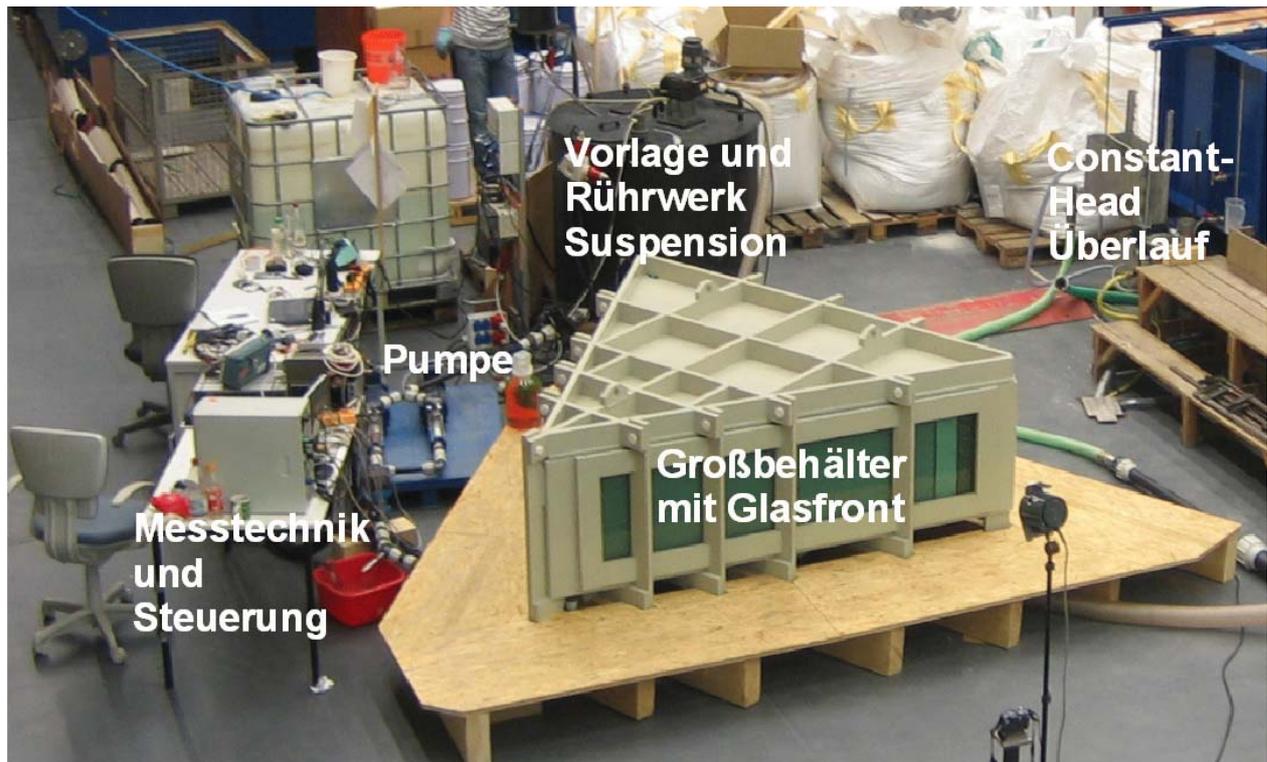


Abbildung 23: Versuchsstand mit Großbehälter und Begleittechnik

5.2 Injektionsbedingungen

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Bedingungen bei der Injektion. Die Injektion verlief in zwei Stufen, wobei zunächst 900 l Eisensuspension mit einer konstanten Pumprate in den Behälter gepumpt wurden. Im zweiten Schritt wurde mit 830 l Wasser nachgespült. Zu Beginn der Dosierung von Eisensuspension wurde ein Tracerpuls mit Uranin zugegeben, um die Retardation der Kolloidfront visuell verfolgen zu können.

Tabelle 8: Injektionsbedingungen im Großversuch

| | |
|---|------------|
| (Gesamt)Fluss | 1000 l/h |
| Gesamtvolumen Suspension | 900 l |
| Gesamtvolumen Wasser (Nachspülen) | 830 l |
| Dauer der Zugabe Suspension | 54 min |
| Dauer der Zugabe Wasser (Nachspülen) | 50 min |
| (Gesamt)Volumen Behälter | 1500 l |
| Durchströmtes Volumen | Ca. 1000 l |
| Porenvolumen | 374 l |
| Porosität | 0,39 |
| Aufenthaltsdauer (rechnerisch) | 22 min |
| Konzentration der Suspension | 10 g/l |
| Eisenmasse (Gesamteisen, berechnet aus Gehalt der Suspension) | 5 kg |
| Eisenmasse (nullwertig, aus Bodenproben) | 4 kg |

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Zeitlicher Verlauf der Eisengehalte

Abbildung 24 zeigt den Verlauf der Eisenkonzentration in der Behältermitte anhand der in Eisengehalte umgerechneten Signale der Sensoren. Man erkennt den zeitlichen Versatz des Ansprechens der Sensoren mit der Entfernung vom Injektionsbrunnen.

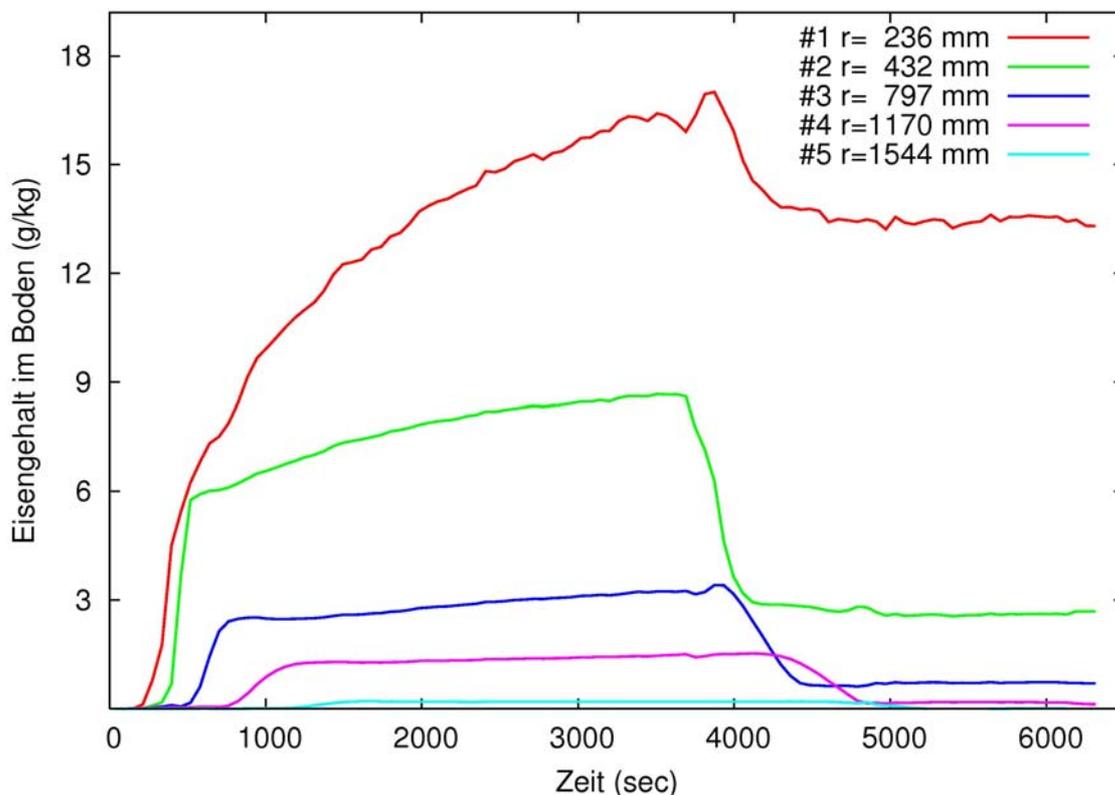


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Eisenkonzentration in verschiedenen Abständen vom Injektionsbrunnen

5.3.2 Eisenverteilung am Versuchsende

Abbildung 25 zeigt die Eisengehalte innerhalb aller im Behälter eingebauten Sensoren in Abhängigkeit von der Entfernung vom Injektionsbrunnen. Diese Gehalte wurden laboranalytisch beim Ausbau der Sensoren nach Versuchsende ermittelt (über die in Kapitel 4.1.3 beschriebene Wasserstoffbestimmung) und für die Kalibrierung der Sensorsignale (Kapitel 5.3.1) verwendet. Man erkennt einen deutlichen Abfall der Eisenkonzentration im Boden mit dem Radius. Der Verlauf lässt sich mit einer logarithmischen Ausgleichsfunktion (grüne Kurve) beschreiben. Die dem Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit entsprechende hyperbolische Funktion (schwarze Kurve) beschreibt die Eisenkonzentration hingegen wesentlich schlechter.

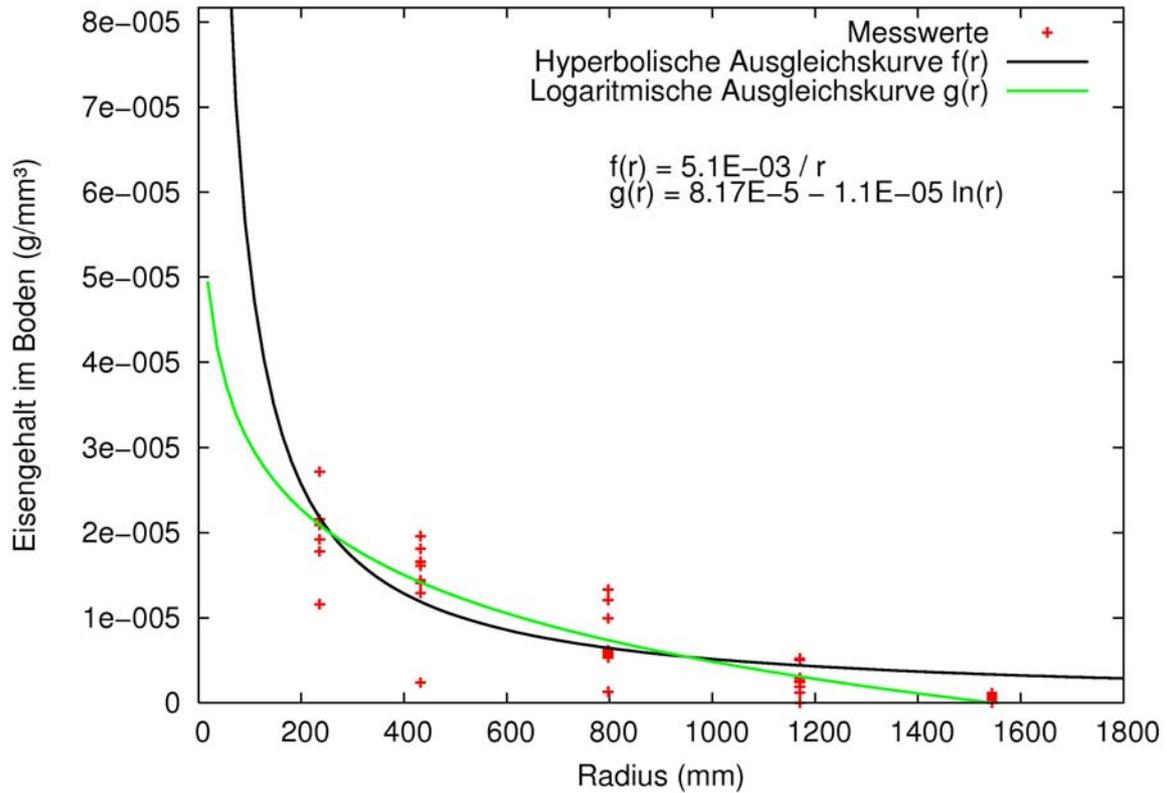


Abbildung 25: Eisengehalte aller Sensoren in Abhängigkeit von der Lage im Behälter

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zeigt ein Foto der Glasfront des Behälters nach verschiedenen Zeiten. Man kann visuell nur in der Nähe des Auslaufs eine Farbabstufung erkennen, über die Intensität der Schwarzfärbung lässt sich der Eisengehalt also nicht abschätzen.

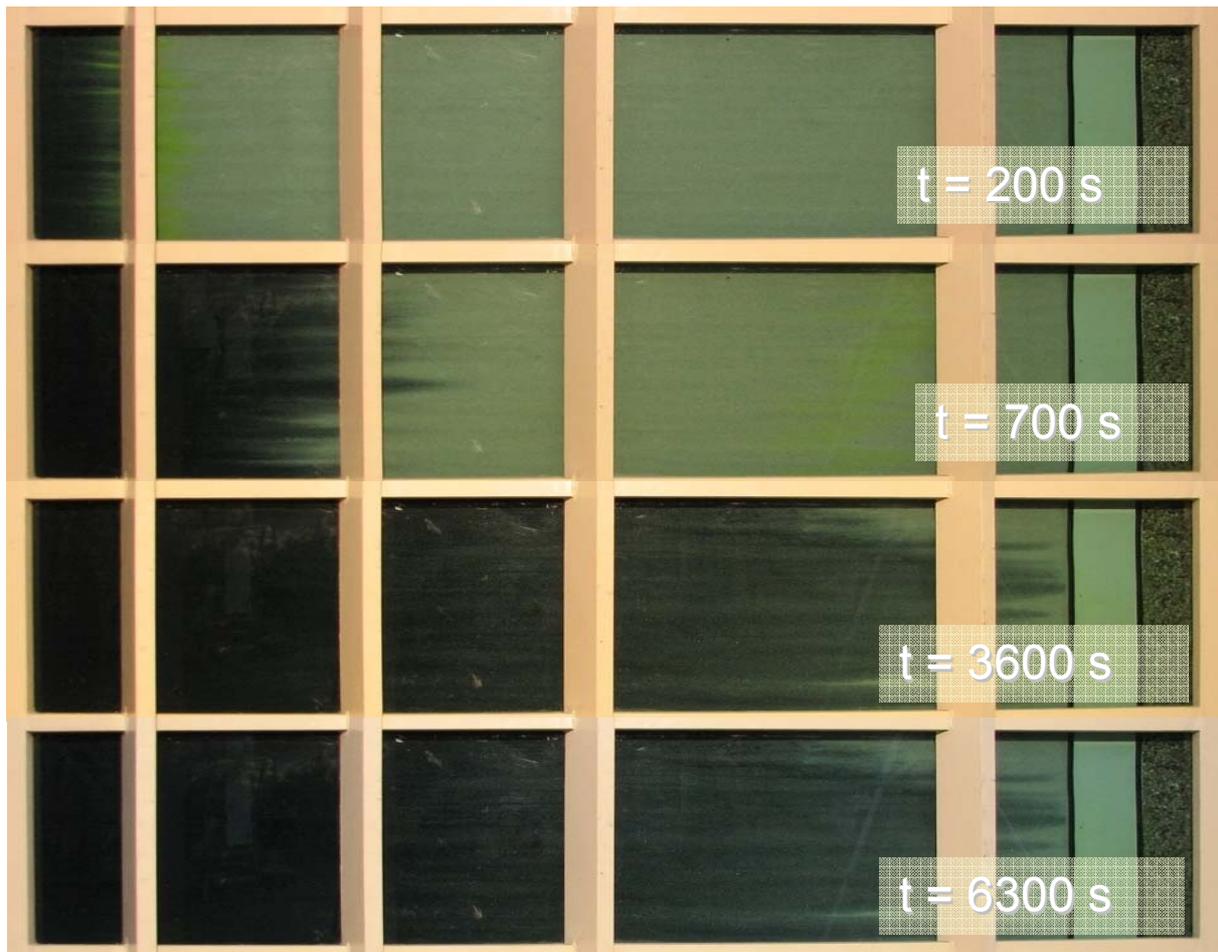


Abbildung 26: Eisengehalte in Abhängigkeit vom Radius nach Versuchsende

5.3.3 Eisenmasse gemessen und berechnet

Bildet man das Integral der Eisenkonzentrationen entsprechend der Ausgleichskurve aus Abbildung 25 über den Gesamtbehälter, ergibt sich eine Eisengesamtmasse von 4 kg. Dies ist eine gute Näherung für die 5 kg, die tatsächlich – unter Berücksichtigung des Gehalts an elementarem Eisen, der für die Kolloide ermittelt wurde (siehe Kapitel 4.1.3) – eingesetzt wurden (siehe Tabelle 8). Bei der Differenz muss berücksichtigt werden, dass der Ausbau der Behälters erst zwei Tage nach dem Versuchsende durchgeführt werden konnte und in dieser Zeit Verluste durch Korrosion aufgetreten sein können.

6 Planung Pilotstandort

Bei der Standortauswahl wurde ein im Nordschwarzwald befindlicher Standort hinsichtlich der fachlichen Eignung zur Injektion der nanoskaligen Eisen-Kolloide geprüft und für geeignet befunden. Die Prüfung erfolgte insbesondere in Hinblick auf untergrundspezifische Fra-

gestellungen (hydrochemische, hydraulische und hydrogeologische Verhältnisse am Standort), das vorhandene Schadstoffspektrum sowie die Standortnutzung und Infrastruktur. Auf Grundlage der vorliegenden Daten erarbeitete Alenco, nach Abstimmung mit VEGAS, eine Planung zur Durchführung eines Feldversuchs am Standort. Hierbei wurde vorgesehen, bereits vorhandene Grundwassermessstellen in das Projekt miteinzubeziehen. Die Finanzierung des Feldversuchs hätte über das Forschungsprojekt und auch durch den Zustandsstörer erfolgen sollen. Leider war es aus den oben erwähnten Gründen zeitlich nicht mehr möglich, einen Pilotversuch im Feld innerhalb der Projektlaufzeit durchzuführen.

Grundsätzlich stehen der Standorteigentümer sowie die zuständigen Behördenvertreter der Anwendung am Standort positiv gegenüber. Nach dem erfolgreichen Einsatz des Nanoeisens im Großversuch, was von Seiten der Beteiligten als Voraussetzung angesehen wurde, könnte ein Pilotversuch durchgeführt werden. Über die Durchführung dieses Feldversuchs außerhalb des hier beschriebenen Projekts wird nach Klärung der Finanzierung zu einem späteren Zeitpunkt entschieden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Projektablauf

Mit den Arbeiten für dieses Forschungsvorhaben wurde im August 2007 begonnen. Der Fokus der Arbeiten lag zunächst auf dem Aufbau des großskaligen Experiments, in dem feldähnliche Bedingungen kontrolliert getestet werden sollten.

Parallel zu den Planungs- und Konstruktionsarbeiten wurden kleinskalige Experimente (Batch- und Säulenversuche) durchgeführt, die zusätzliche Grundlagen zur erfolgreichen Auslegung und Durchführung des geplanten Großversuchs sowie der Feldanwendung liefern sollten. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass beim Einsatz von Nanoeisen in durchströmten Systemen erhebliche Probleme durch anaerobe Korrosion zu erwarten sind. Dies tritt in Batch-Versuchen, die vielfach in der Literatur zur Beschreibung der Reaktivität von Nanoeisen mit Schadstoffen verwendet wurden, nicht auf. In Batch-Versuchen steigt der pH-Wert durch die Korrosion stark an, was die Korrosion selbst verlangsamt. In durchströmten Systemen hingegen wird durch die ständige Nachlieferung von frischem, pH-neutralem Wasser der pH niedrig (neutral) gehalten, in einem Bereich der die Korrosion gegenüber der Reaktion mit den Schadstoffen begünstigt. Diese neuen Erkenntnisse erforderten zusätzliche, ursprünglich nicht vorgesehene Untersuchungen zur Reaktivität, um ein Scheitern der Feldanwendung zu vermeiden.

Die Entwicklung der Sonden gemeinsam mit dem Institut für Theorie der Elektrotechnik der Universität Stuttgart konnte im Rahmen des Projekts abgeschlossen und diese im Großversuch erfolgreich eingesetzt werden. Für eine Adaption der Messtechnik für den Feldfall sind noch Anpassungen (z.B. Sondengeometrie) erforderlich.

Im durchgeführten Großversuch wurde die erwartete Reichweite der Nanopartikel von 2 Metern erreicht und sowohl visuell, mit den Messsonden als auch mit Laboranalysen die Ausbreitung eindeutig nachgewiesen.

Trotz einer Laufzeitverlängerung bis Ende 2008 war es innerhalb des Projektzeitraums leider nicht möglich eine Feldanwendung durchzuführen. Eine Pilotanwendung nach diesem erfolgreich abgeschlossenen Vorhaben ist zurzeit in der Beantragung.

7.2 Reichweite der Kolloide

In Säulenversuchen zum Transportverhalten wurden umfangreiche Untersuchungen zu den Einflussfaktoren durchgeführt, die die Ausbreitung der Kolloide bestimmen. Damit konnten für den späteren Großversuch die Randbedingungen festgelegt werden. Die dazu aufgebaute Versuchsanlage kann sehr flexibel an verschiedenste Bedingungen angepasst werden und damit die optimalen Injektionsbedingungen für spätere Feldanwendungen ermittelt werden. Durch die Online-Messtechnik kann das Ausbreitungsverhalten zeitaufgelöst beschrieben und damit noch bessere standortspezifische Aussagen gemacht werden.

Mit diesem Projekt konnte erstmals eindeutig belegt werden, dass im Großversuch bei hyperbolischer Abnahme der Fließgeschwindigkeit eine Reichweite der Kolloide von 2 m erreicht werden kann. Es gibt außerdem Hinweise, dass sich die Reichweite mit einer modifizierten Injektionstechnik grundsätzlich weiter steigern lässt. Die modifizierte Injektionstechnik wird unter Umständen auch ein flacheres Konzentrationsprofil ergeben, um die Partikel gleichmäßiger im Aquifer verteilen zu können.

Diese Befunde zeigen, dass die Anwendung von Metallkolloiden zur Sanierung eine vielversprechende Technik ist. Um diese Technik tatsächlich als Standardtechnik im Markt zu verankern, sind allerdings erfolgreiche Feldanwendungen in Form von Pilotdemonstrationen erforderlich. Nur damit lassen sich Behörden, Pflichtige und Ingenieurbüros von den Vorteilen der Methode überzeugen.

7.3 Reaktivität der Kolloide

Der Einfluss der Korrosion als unerwünschter Nebenreaktion wurde zwar in der Literatur beschrieben, aber das tatsächliche Ausmaß dieses negativen Effekts wird in Batchversuchen deutlich unterschätzt. Es konnte gezeigt werden, dass die Korrosion im durchströmten System (Säulenversuch) nach kurzer Zeit zum dominierenden Prozess wird, der durch die starke Wasserstoffbildung den Kontakt zwischen Wasserphase und den Kolloiden beeinträchtigt und damit die Reaktion fast zum Erliegen bringt. Für Feldanwendungen bedeutet dieser Befund, dass es zu einer massiven Umströmung des mit Nanoeisen behandelten Grundwasserkörpers kommt und – je nach Lage der Kontrollmessstellen im Abstrom – eine erfolgreiche Sanierung vorgetäuscht werden kann.

Im Rahmen des Projekts konnten erste Versuche unternommen werden, mit denen in das pH-Regime im Sanierungsbereich derart eingegriffen wird, dass die Korrosion stark zugunsten des gewünschten Schadstoffabbaus zurückgedrängt wird. Diese ersten erfolgverspre-

chenden Ansätze müssen in weiteren Laborversuchen auf unterschiedlichen Skalen und schließlich in Pilotversuchen im Feld erhärtet und optimiert werden.

7.4 Messtechnik für Nanoeisen im Untergrund

Die in früheren Projekten verwendete induktive Messtechnik für Nanoeisen, die eine Unterscheidung des geogenen (oxidierten) Eisens im Boden und der als elementares Eisen vorliegenden Eisenkolloide erlaubt, basierte auf einem kommerziellen Minenspürgerät, das umgerüstet wurde, damit die Rohdaten erfasst werden können. Dieses Gerät ist geometriebedingt nur für speziell angepasste Säulen (1 D) verwendbar. Damit konnten umfangreiche und systematische Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten durchgeführt werden, aus denen wertvolle Erkenntnisse zu den die Ausbreitung bestimmenden Einflussgrößen gewonnen wurden. Für den Einsatz in dreidimensionalen Versuchsaufbauten konnte diese Messtechnik aber nicht eingesetzt werden.

Es musste also auf Basis dieser Induktionsmessung eine Messtechnik und spezielle Sonden entwickelt werden, die die Anwendung im Großversuch erlauben. In Kooperation mit dem Institut für die Theorie der Elektrotechnik der Universität Stuttgart konnte für Messprinzip eine solche Messtechnik entwickelt und getestet werden. Schließlich konnte der für das Projekt aufgebaute Großversuchsstand mit 30 solcher Sonden bestückt werden und damit während der Eiseninjektion ein zeitlich und räumlich extrem dichtes Messraster realisiert werden.

Auf Basis dieser Entwicklungen sollte es möglich sein auch einen Feldstandort mit einer derartigen Messtechnik auszustatten, um den eindeutigen Beweis zu liefern, dass auch im Feld eine Eiseninjektion mit einer technisch und wirtschaftlich sinnvollen Reichweite der Kolloide machbar ist. Für einen Feldeinsatz muss allerdings die Sondengeometrie noch einmal überarbeitet werden, da die bestehenden Sonden nur eingeschränkt in größere Tiefen im Untergrund eingebaut werden können.

7.5 Fazit

Im Rahmen dieses Vorhabens konnte die Sanierung von CKW-Kontaminationen im Grundwasser mit Nanoeisen einen großen Schritt voran- und einem routinemäßigen Einsatz im Feld deutlich nähergebracht werden.

Es wurde eine Messtechnik entwickelt, die es erlaubt, eine Injektion von Eisensuspensionen kontinuierlich zu überwachen und so die Eisenausbreitung zeitlich zu verfolgen. Diese Technik wurde in einem dreidimensionalen Großversuch erstmals erfolgreich eingesetzt.

In diesem Großversuch konnte in Kooperation mit der Firma Alenco, Stuttgart, erstmals in einem dreidimensionalen Aufbau mit radialsymmetrischem Strömungsfeld gezeigt werden, dass es möglich ist, eine Ausbreitungsdistanz des Nanoeisens von 2 m zu erreichen. Diese Ausbreitung konnte dank der speziellen Konzeption des Aufbaus sowohl visuell, mittels der entwickelten Messtechnik als auch über spätere Laboranalysen verfolgt und dokumentiert werden.

Auch bezüglich der Reaktivität der Kolloide mit den Schadstoffen konnten wesentliche, neue Erkenntnisse gewonnen werden. Insbesondere war die starke Abhängigkeit der (gewünschten) Reaktion der Schadstoffe mit dem Eisen vom pH-Wert bislang nur unzureichend untersucht. Es wurde im Projektverlauf auch eine Methode entwickelt, die (unerwünschte) anaerobe Korrosion als Konkurrenzreaktion zu vermindern, zugunsten des Abbaus der Schadstoffe. Für diese Reaktionsführung wie auch für die Messtechnik laufen momentan Patentierungsverfahren.

Auf eine ursprünglich in der Projektlaufzeit geplante Feldanwendung musste aus Zeitgründen leider verzichtet werden. Im Moment ist allerdings eine solche Felddemonstration im Rahmen eines ERFE-Projekts (Europäischer Fonds für regionale Entwicklung) in Planung. Es wurde eine entsprechende Skizze beim Land als Träger dieser Fördermaßnahme eingereicht, wobei VEGAS mit der Firma IBL, Heidelberg, und der Firma Hermes, Stuttgart, kooperiert und die Aktivitäten eng mit LUBW abstimmen wird. Die Firmen sollen dabei die weitere Vermarktung der Sanierungstechnik übernehmen, wobei die Firma IBL die Injektion und die Prozessführung, die Firma Hermes die Messtechnik weiterführen soll.

8 Literatur

- de Boer, C.V., Klaas, N. und Braun, J., 2007: „Machbarkeitsstudie zum Einsatz von Eisenkolloiden zur Sanierung von CKW-Kontaminationen (Fahnensanierung)“, Wissenschaftlicher Bericht Nr. 2007/3, (VEG 21) Abschlussbericht zum BW-Plus Projekt BWR25001, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- de Boer, C.V., 2007: „Characteristics and Mobility of Zero-Valent Nano-Iron in Porous Media ; A Laboratory Assessment Study“, Master Thesis an der Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, VEGAS, und der University of Utrecht, Department of Earth Sciences, Environmental Hydrogeology Group.
- Elion, E., Elion, L., 1933: Eine einfache gasvolumetrische Methode. Laboratorium für Gärungstechnik und Angewandte Chemie.
- Elliott, D.W., W-X. Zhang, 2001: “Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment”, Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 4922-4926.
- Farell J., Kason M., Melitas, N., Li, T., 2000: Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene, Environmental Science & Technology, Vol. 34, S. 514-521.
- Gavaskar A., L. Tatar, W. Condit, 2005: „Cost And Performance Report, Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies For Source Remediation“, Naval Facilities Engineering Service Center.
- Johnson, T. L., Scherer, M. M., Tratnyek, P. G., 1996: Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, Environmental Science & Technology, Vol. 30, S. 2634-2640.
- Koch, D., 2007: „Untersuchungen zu den Transporteigenschaften von nullwertigen Fe-Nanopartikeln in Säulenversuchen“, Master Thesis an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, und der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften.
- Lien, H.-L., Zhang, W.-X., 1999: Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles, Journal of Environmental Engineering, November 1999, S. 1042-1047.
- Lien, H.-L., Zhang, W.-X., 2001: Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 191, S. 97-105.
- Liu, Y., Lowry, G., 2006: „Effect of Particle Age (FE0 Content) and Solution pH on NZVE Reactivity: H₂ Evolution and TCE Dechlorination“, Environ. Sci. Tech. 2006, 40, 6085 - 6090.
- Müller, C., Eckhard, P. Rissing, 2006a: „Sanierung mit Nano-Eisen - Stand der Technik“, Altlasten Spektrum 2/2006.
- Müller, C., P. Rissing, F. Widmayer, M. Wischott, 2006b: „Nano-Eisen Feldversuch: Strategie, Durchführung, Ergebnisse und Auswertung“, Altlasten Spektrum 3/2006.

Schlicker, O., 1999: Der Einfluß von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe⁰-Reaktionswänden, Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Institut für Geowissenschaften.

Wüst, W., 2000: Geochemische Untersuchungen zur Sanierung CKW-kontaminierter Aquifer mit Fe(0)-Reaktionswänden, Dissertation am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart.