



Altlastensanierung mit nanopartikulärem Rost - wieviel Prozessverständnis braucht man für die Anwendung?

HelmholtzZentrum münchen
German Research Center for Environmental Health



Friedrich-Schiller-Universität Jena



Heinrich Eisenmann
Isodetect
Umweltmonitoring mit Isotopenanalysen



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Sanierungsbedarf auf den ersten Blick

Altlastenverdächtige Flächen

~300.000 in Deutschland und ~3.000.000 in Europa

**Sanierungskosten jeweils >100.000 € bis 10 Mio. €
Gesamtkosten >10 Mrd. € in D**

**Dringender Bedarf nach effizienten und praktikablen
Sanierungstechnologien
→ Nutzung der natürlichen Selbstreinigung**

Benzin- und teerölkontaminierte Standorte (BTEX, PAK)

Stimulation der natürlichen Schadstoffoxidation durch Zugabe von Elektronenakzeptoren

Aerobe Atmung $\text{BTEX} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

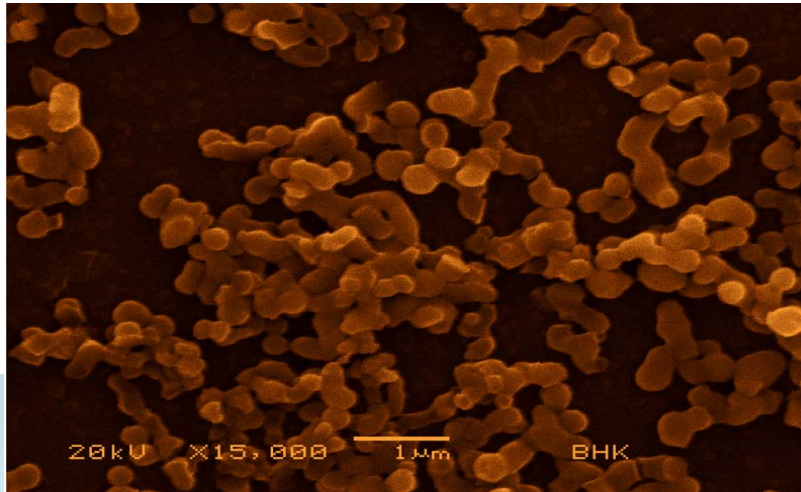
Denitrifikation $\text{BTEX} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Eisen(III)-Reduktion $\text{BTEX} + \text{FeOOH(s)} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

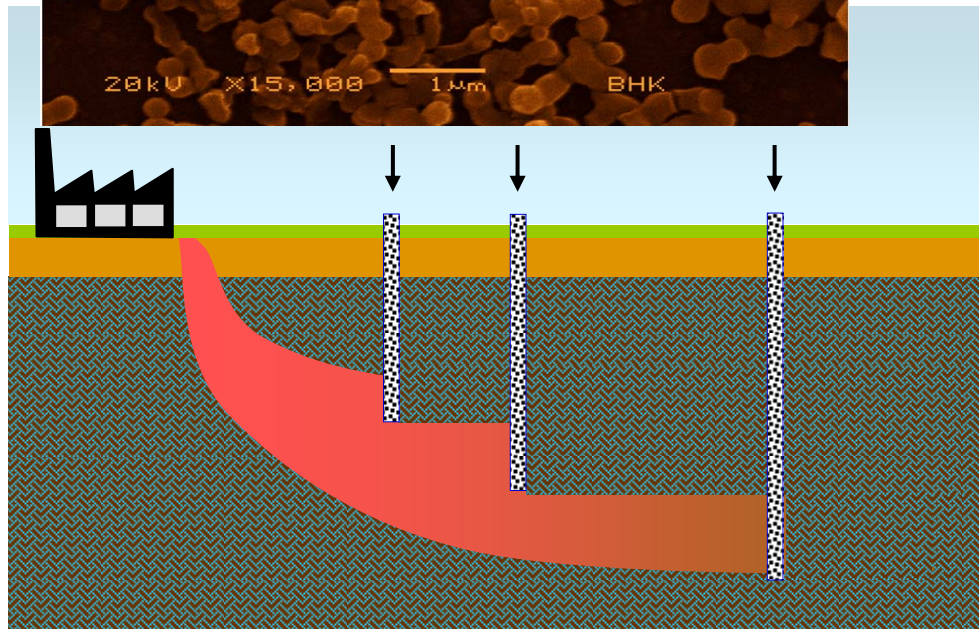
Sulfat-Reduktion $\text{BTEX} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Methanogenese $\text{BTEX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Sanierungsprinzip



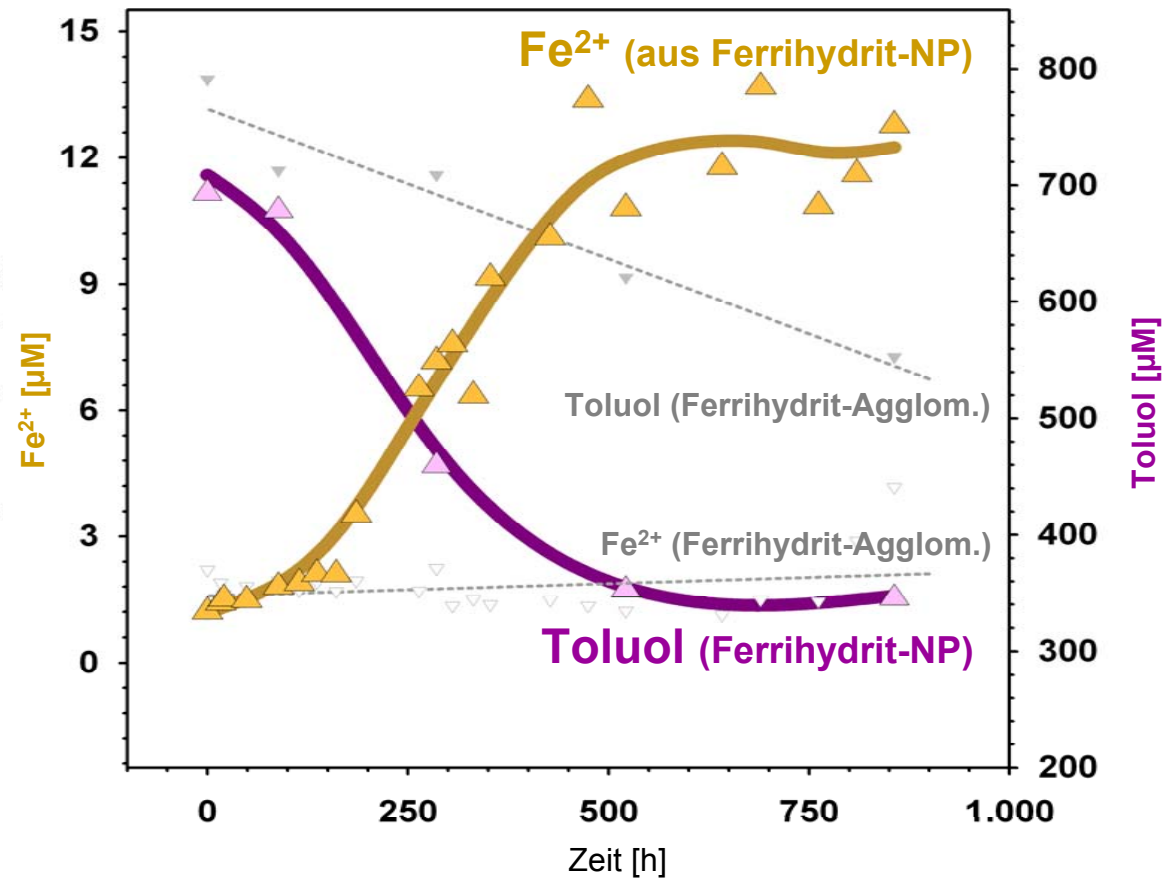
Hochreaktive Eisenoxid-Nanopartikel



- ▶ direkte anaerober biologischer Abbau der Schadstoffe (Eisenreduktion)
- ▶ zusätzlich Aktivierung der natürlich vorkommenden Eisenoxid-Agglomerate

Hohe Reaktivität von Ferrihydrit-NP

Toluolabbau mit dem Eisenreduzierer *Geobacter toluenoxidans*



Kolloide: $t_{1/2} = \text{ca. 5 Tage}$

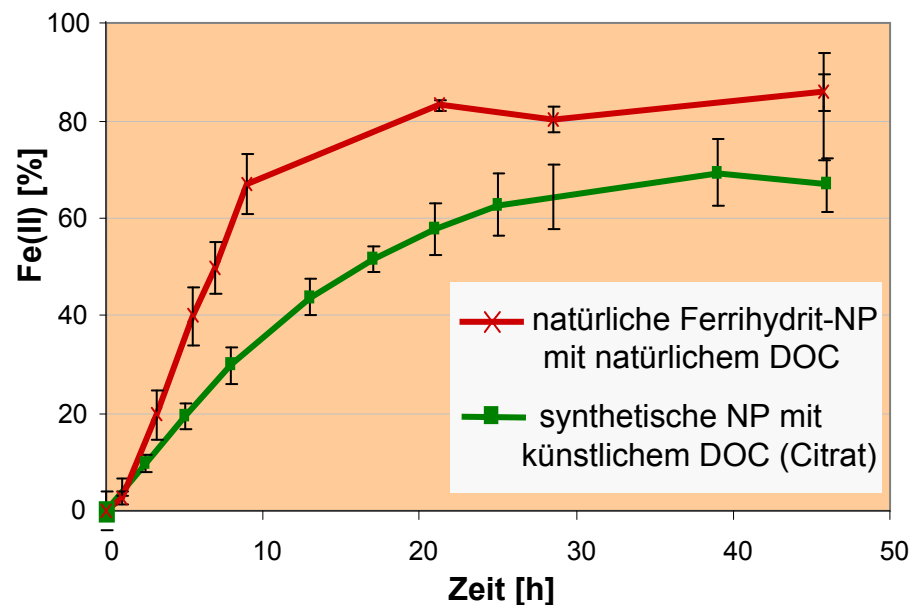
Agglomerate: $t_{1/2} = \text{ca. 33 Tage}$

Reaktivität natürlicher vs. synthetischer NP

Eisenreduktion mit Acetat durch *Geobacter* sp.



- langfristig dispergierte, natürliche Ferrihydrit-NP aus Bodeneluaten mit hohem Anteil an organischem Kohlenstoff



Natürliche NP sind reaktiver als synthetische NP.

Bei Ausbringung im GW lagern sich DOC-Komplexbildner an.



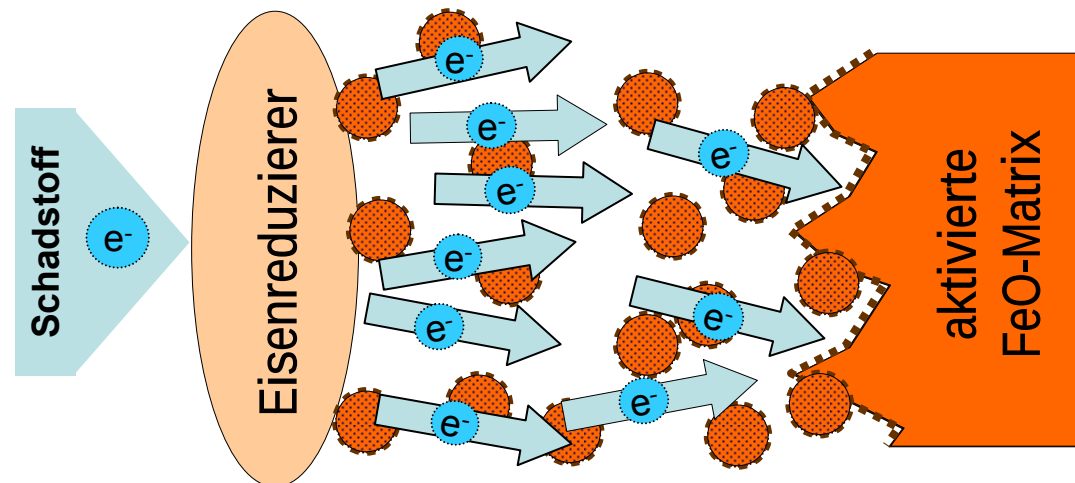
Erhöhung der Reaktivität

Differenziertes Systemverständnis

aus Laborexperimenten

± DOC-Komplexbildner (u.a. Citrat, Huminstoffe)

± Ionenstärke



- hohe Reaktivität der NP
- abhängig u.a. von
 - Nanopartikel
 - Ionenstärke
 - Bakterienspezies
- Oberflächen-Aktivierung durch Komplexbildner bzw. e^- -Carrier (Cotransport, Mobilisierung)

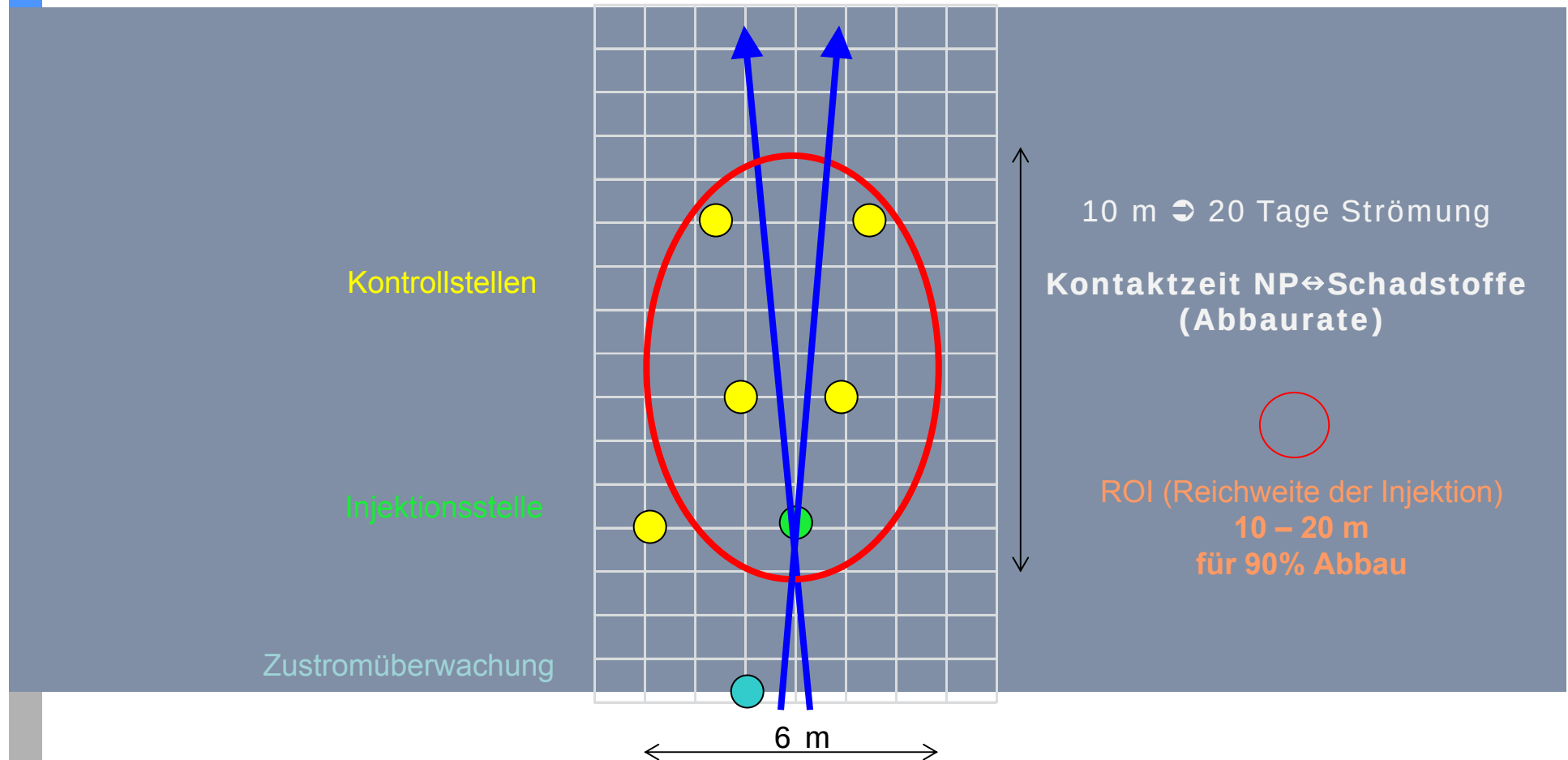
Verifizierung des Verfahrens im Pilotmaßstab

- ❑ Ehemalige Schwelerei bei Jena
- ❑ Fahne: hauptsächlich Benzol und untergeordnet Toluol
- ❑ Ausführliche Voruntersuchungen verfügbar
- ❑ Porenaquifer bis 10 m u. GOK
- Gute Voraussetzungen für Versuchskontrolle

Poster ► Thomas Held
Arcadis Deutschland GmbH
WP5



Feldanwendung – Design Versuchsfeld



Kostenrechner

STÖCHIOMETRIE

Schadstoff Toluol 92,14 g / mol
 FeOX NP Ferrihydrit 960,57 g / mol 5Fe2O2x9H2O

Stöchiometrie der Redoxreaktion 36 mM Fe-III zur Oxidation von 1 mM Toluol

Aktivierungsfaktor (Katalyse und Verlust) 1,28 auf die Masse bezogen, nicht auf die Kinetik

Effizienz: 1 mM Schadstoff benötigt 28,125 mM Fe-III zur vollständigen Elimination

Konzentration des Schadstoffs am Standort 5.000 µg/L 0,054 mM

0,15 mM FerrihydritNP werden zum Schadstoffabbau in 1 L GW

das entspricht 0,15 g (Trockenmasse) FeOxNP pro Liter GW

Berechnung des Aktivierungsfaktors

	Faktor
Katalyse der FeOx Matrix	2,500
Passivierung zu inerten FeOx	0,800
Verlust durch Adsorption	0,800
Ausbreitungsverlust	0,800

Aktivierungsfaktor 1,28

in vollständige Toluoloxidation im ROI nötig 2,000

**Aktivierung von Oberflächen,
Reaktionseffizienz
► Bedarfskalkulation NP**

AQUIFERDATEN

Porenvolumenanteil des Sediments 20%

Radius (m) Tiefe (m)

Geplanter Injektionszylinder (ROI) 3 5 28,3 m³ behandeltes GW im ROI

Abstandsgeschw GW 1,00 m/d
 GW-Aufenthaltszeit in der Barriere 6 Tage

1095 m³ behandeltes GW pro Jahr in der Barriere
 5,48 kg eliminiertes Schadstoff pro Jahr in der Barriere

Kosten für 1 Liter NP Lösung 2,00 Euro 100 g / L Stammlsg FeOxNP

4,1 kg pro Injektion

Injektionsmenge für 1 Jahr 161 kg benötigte Menge FeOxNP (Trockenmasse)

für 1 Jahr 1,6 m³ benötigtes Volumen der Stammlösung (unverdünnt)

Materialkosten für die NP für 1 Jahr 3,2 k€ ohne Injektionskosten

Materialkosten pro saniertem m³ GW 2,9 Euro

5,7 g FeOxNP Stammlsg. Pro m3 GW im ROI

Abbaurrate ► Injektionsradius (ROI)

Partikelmobilität ► Injektionsradius (ROI)

Berechnung der Nanopartikel-Kosten

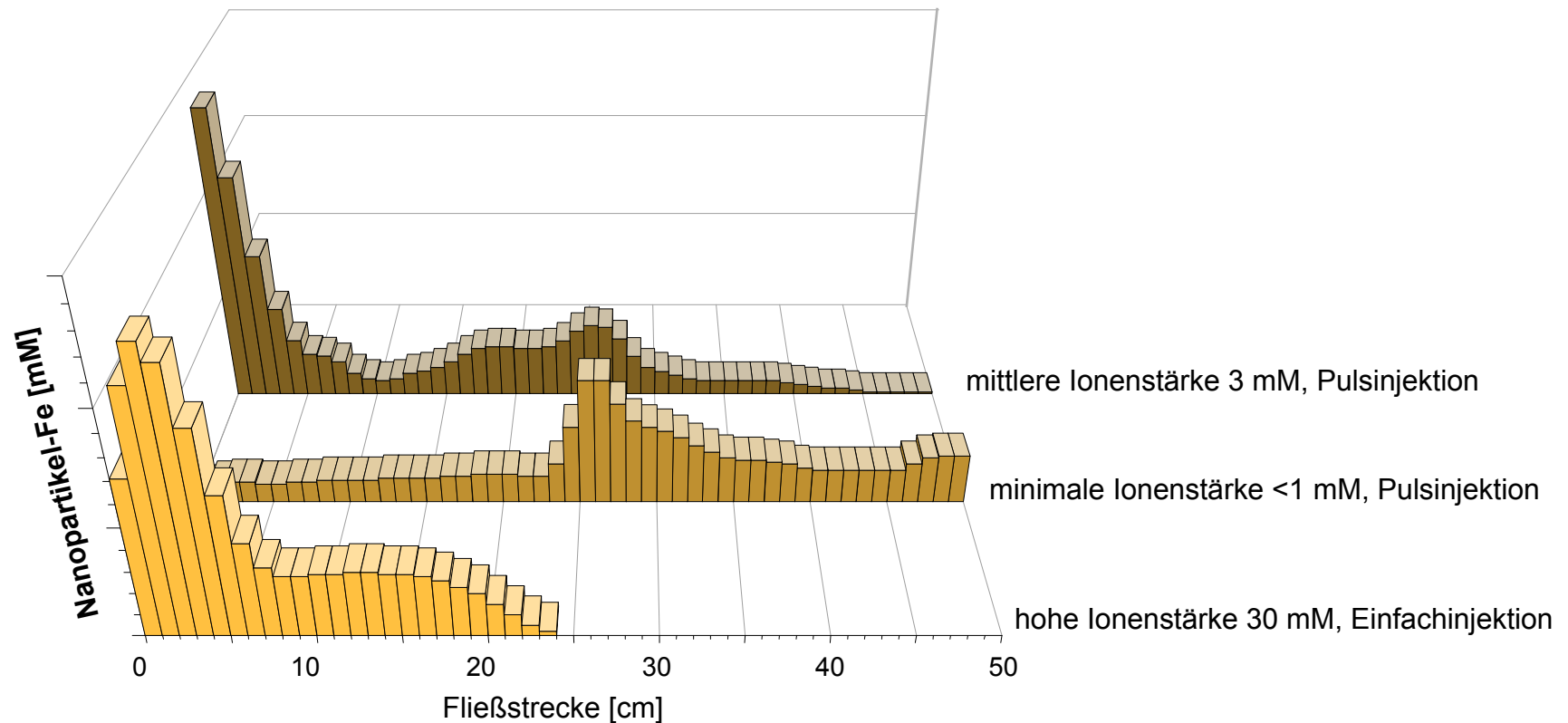
auf Basis von aktuellen Katalogpreisen und Schätzungen

10,00 €
1,00 €
1,00 €
Arbeitskosten 5,00 €
Verbrauchsmaterial 3,00 €
Kosten für 10 Liter Lsg. 20,00 €

Produktionskosten

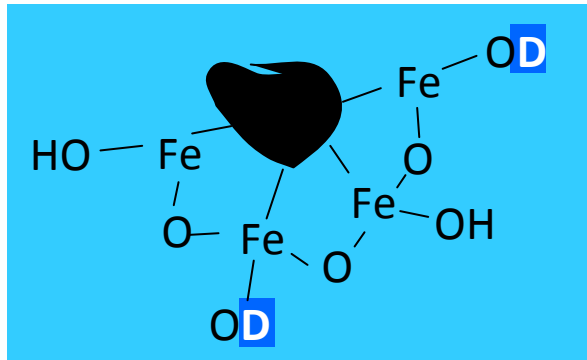
Transportverhalten von Ferrihydrit-Nanopartikeln

nach Säuleninfiltration - in Abhängigkeit von der Ionenstärke und Injektionspulsen

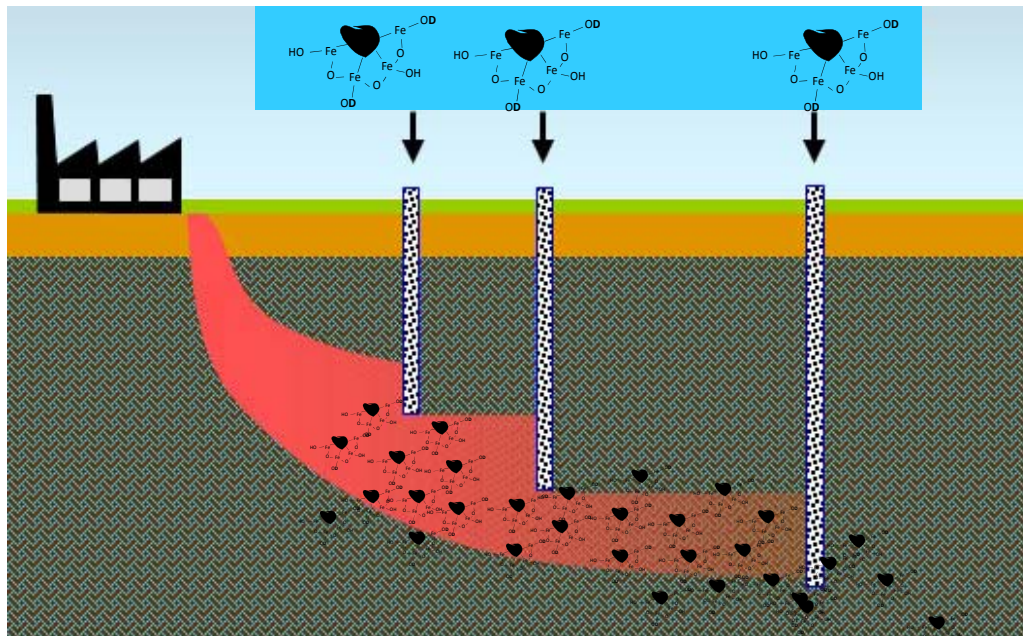


- **gut kontrollierbare Steuerung der Mobilität über Ionenstärke und gepulste Injektion**

Einsatz isotopenmarkierter Ferrihydrit-Nanopartikel



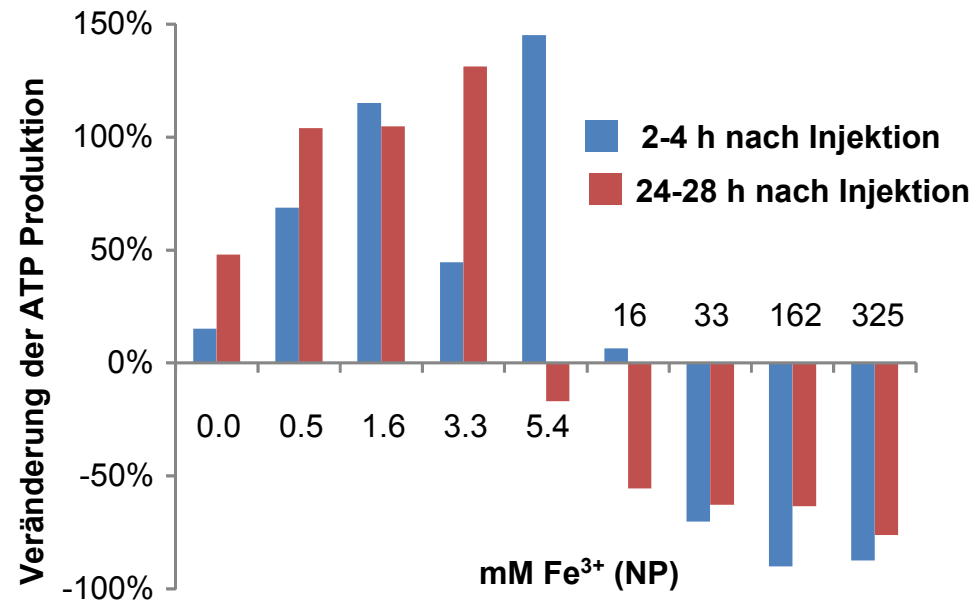
- stabile Isotopenmarkierung mit Deuterium
- robuste & präzise Isotopenanalytik



- Monitoring der Ausbreitung (Tracer)
- Prozessverständnis
Abbau $\leftrightarrow$ Sorption
- Quantitative Erfolgskontrolle
(Abbau vs. Sorption) durch
 ^{13}C -Isotopenanreicherung
von BTEX

Wirkung von Eisenoxid-NP auf mikrobielle Gemeinschaften

Sedimentsäulen durchströmt mit Fe_2O_3 -NP und Grundwasser
ATP-Produktion über Luminiszenzmessung



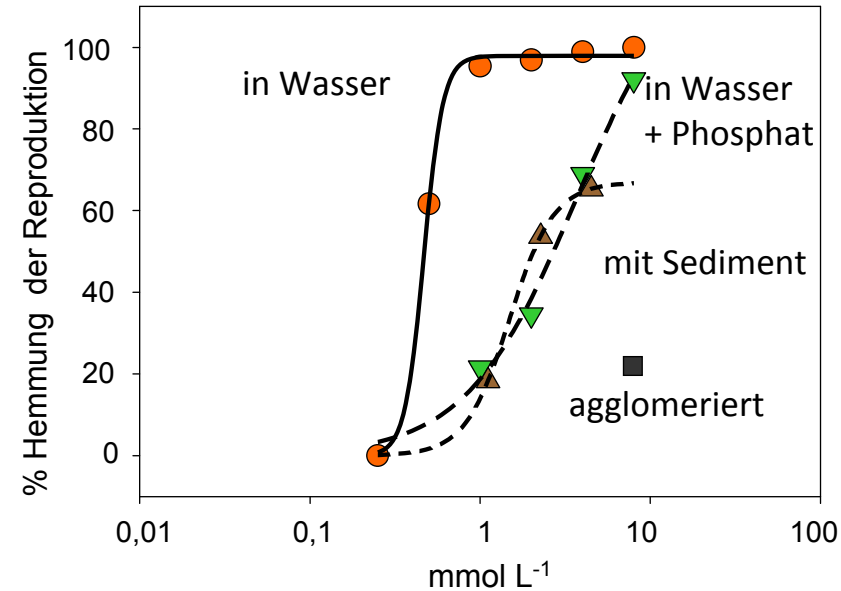
- rasche Wirkung
- erhöhter Metabolismus bis ~5 mM (Stress)
- verringerter Metabolismus ab ~20 mM (Hemmung)
- keine Änderung der Gesamtabundanz
- Änderung der relativen Abundanz einzelner Taxa (nach 1 Tag)

Toxizität von Ferrihydrit-NP auf Metazoen

Reproduktionstests mit Nematoden

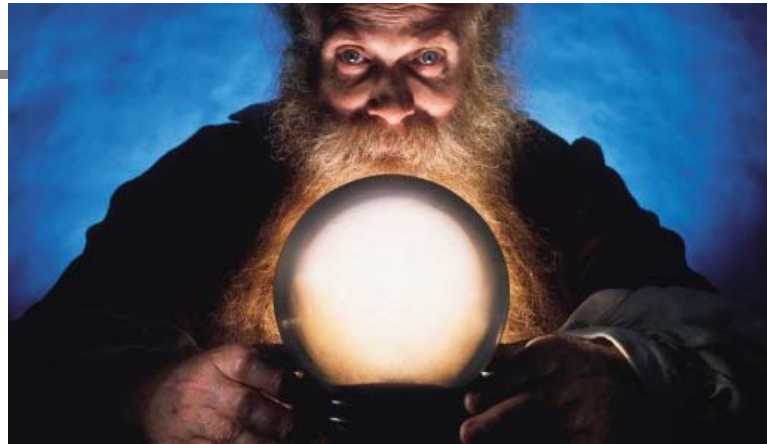


Caenorhabditis elegans
juvenil und adult



- Relativ hohe NP-Toxizität in Minimal-Medium (nur NaCl und KCl).
- Phosphat sowie Sediment verringern die Toxizität.
- Prozessverständnis: Die toxische Wirkung ist vorwiegend auf oxidativen Stress zurückzuführen (Tests mit hypersensitiven Organismen).

Entwicklungsstand und Ausblick



- Deutliche direkte Abbaustimulierung durch Eisenoxid-NP wurde im Labor quantifiziert.
- Im Feld ist eine höhere Reaktivität wahrscheinlich (potentere Mikroorganismen, Aktivierungseffekte durch DOC-Anlagerung).
- Partikelmobilität im Feld voraussichtlich gut steuerbar (Ionenstärke, Pulsinjektion).
- Toxische Effekte auf natürliche Lebensgemeinschaften ist bislang unkritisch bei sanierungsrelevanten Konzentrationen.
- Tool für die Wirtschaftlichkeitsberechnung.

Nächste Schritte und Herausforderungen

- Großtechnische Herstellung der NP.
- Freilanddemonstration und komplexere Laborsysteme.