

Langzeitstabilität und -reaktivität von Fe⁰-Partikeln zur Grundwassersanierung

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

Universität Stuttgart

Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung

Abteilung VEGAS

Behandelbares Schadstoffspektrum mit Fe⁰

Halogenierte Kohlenwasserstoffe

- Chlorierte Ethene – PCE, TCE, DCE, VC

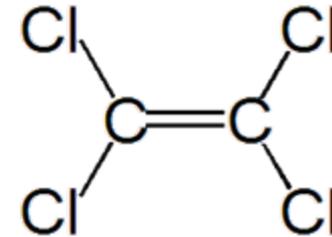
Organische Verbindungen

- Pestizide (Lindan, DDT)
- TNT

Anorganische Verbindungen

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

Modellkontaminant



Reaktionsgleichung für PCE



Prinzip der Schadstoffreduktion durch Fe⁰

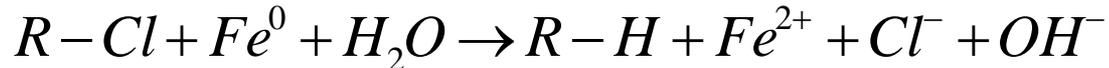
- Fe⁰ wirkt als Elektronendonator

→ „Motor“ der Dechlorierung von CKW

1 mol PCE = 4 mol Fe⁰

1 g PCE = 1,37 g Fe⁰

Reaktionsgleichung für CKW



Einflussfaktoren auf die Langzeitstabilität und -reaktivität

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

Batchversuche

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

Säulenversuche

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

Langzeitreaktivität – Batchversuche

Ziele

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

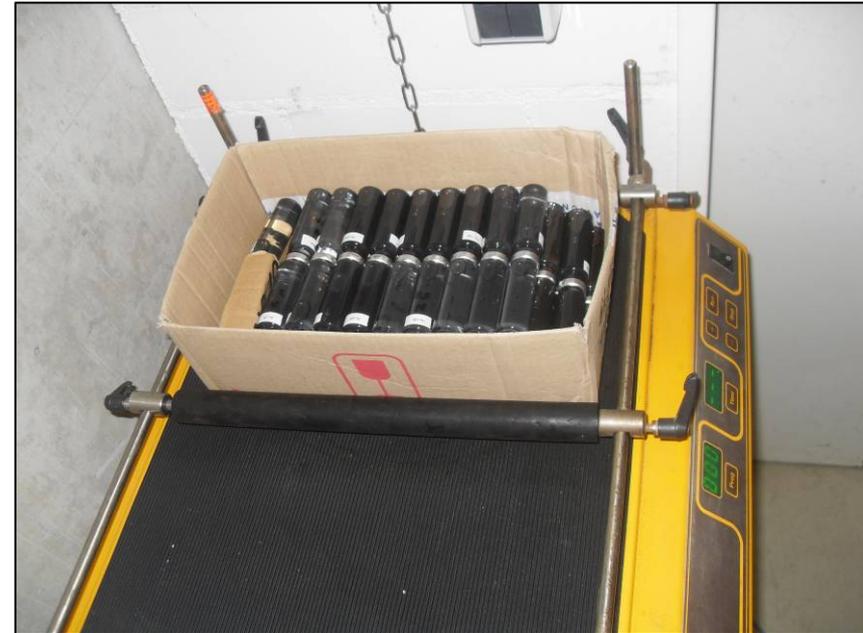


Versuchsbedingungen

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

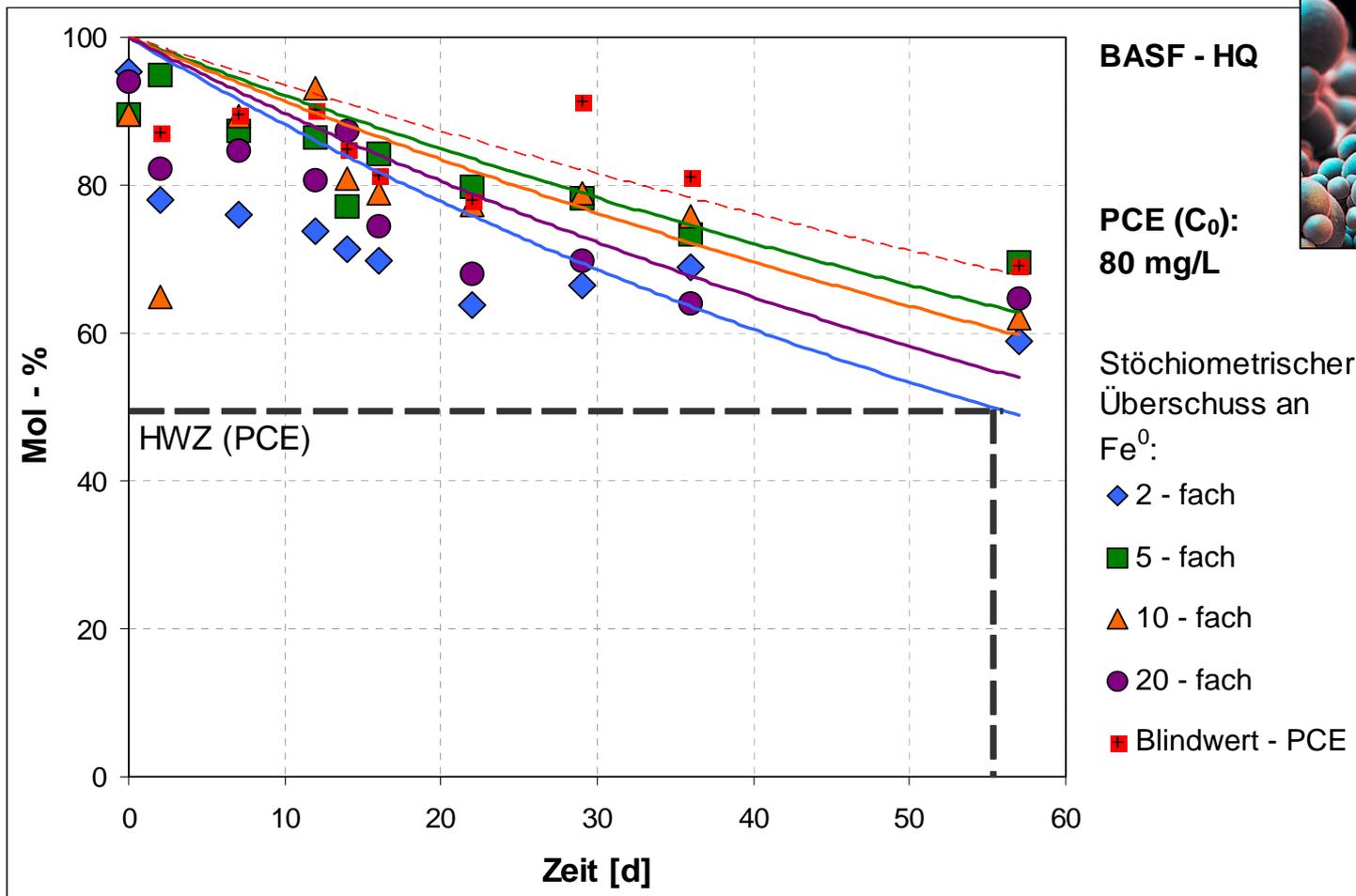
Einzelansatz:

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



Langzeitreaktivität – Batchversuche

Abbaugeschwindigkeit von PCE



www.sciencephoto.com

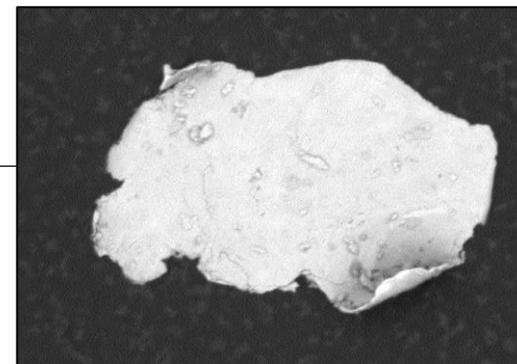
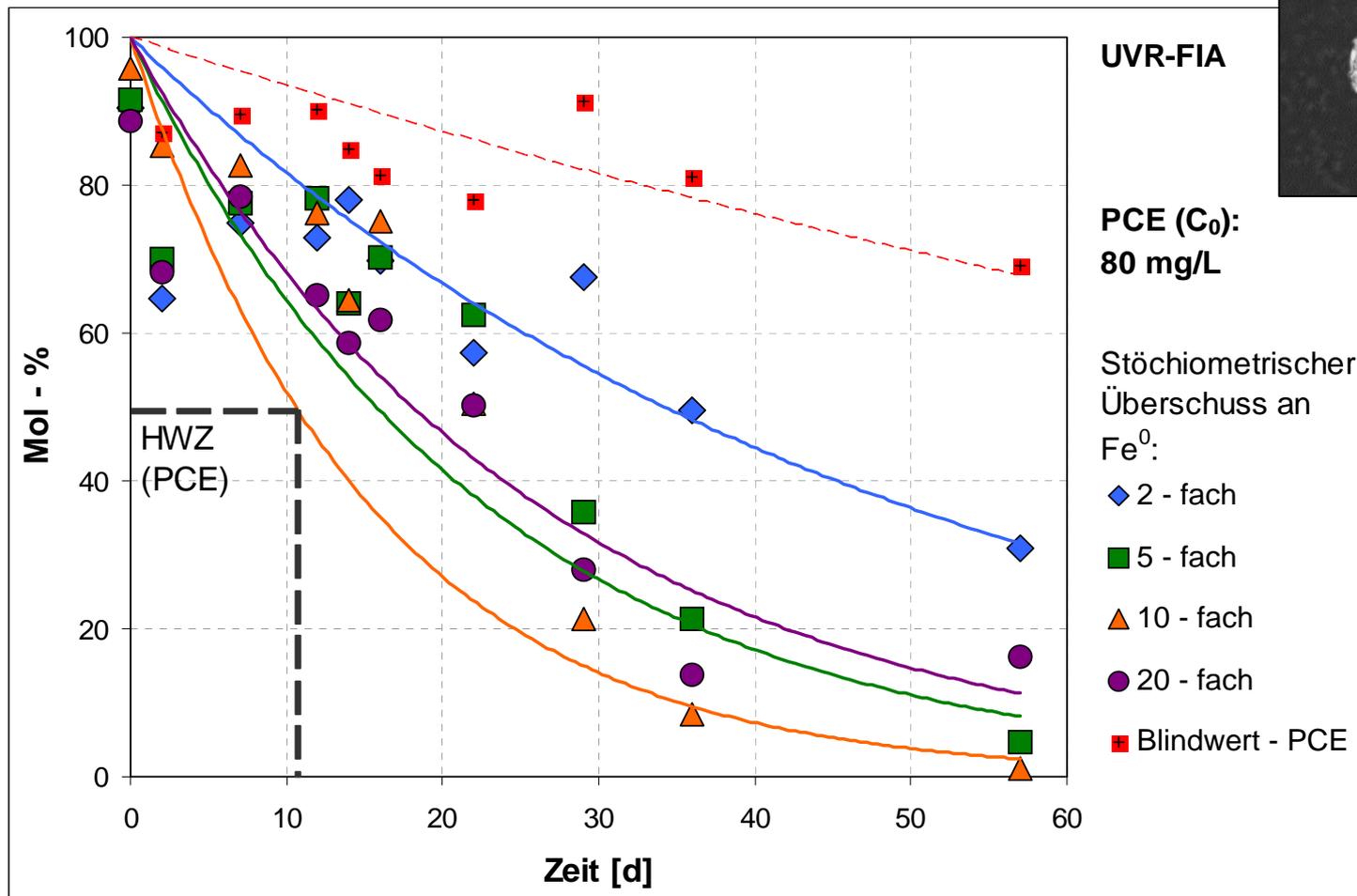
sphärisch

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

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

Langzeitreaktivität – Batchversuche

Abbaugeschwindigkeit von PCE



Quelle: UVR-FIA

plattig

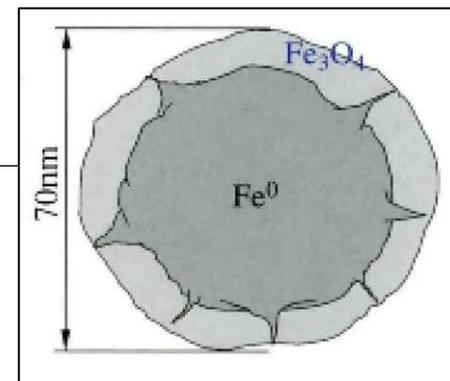
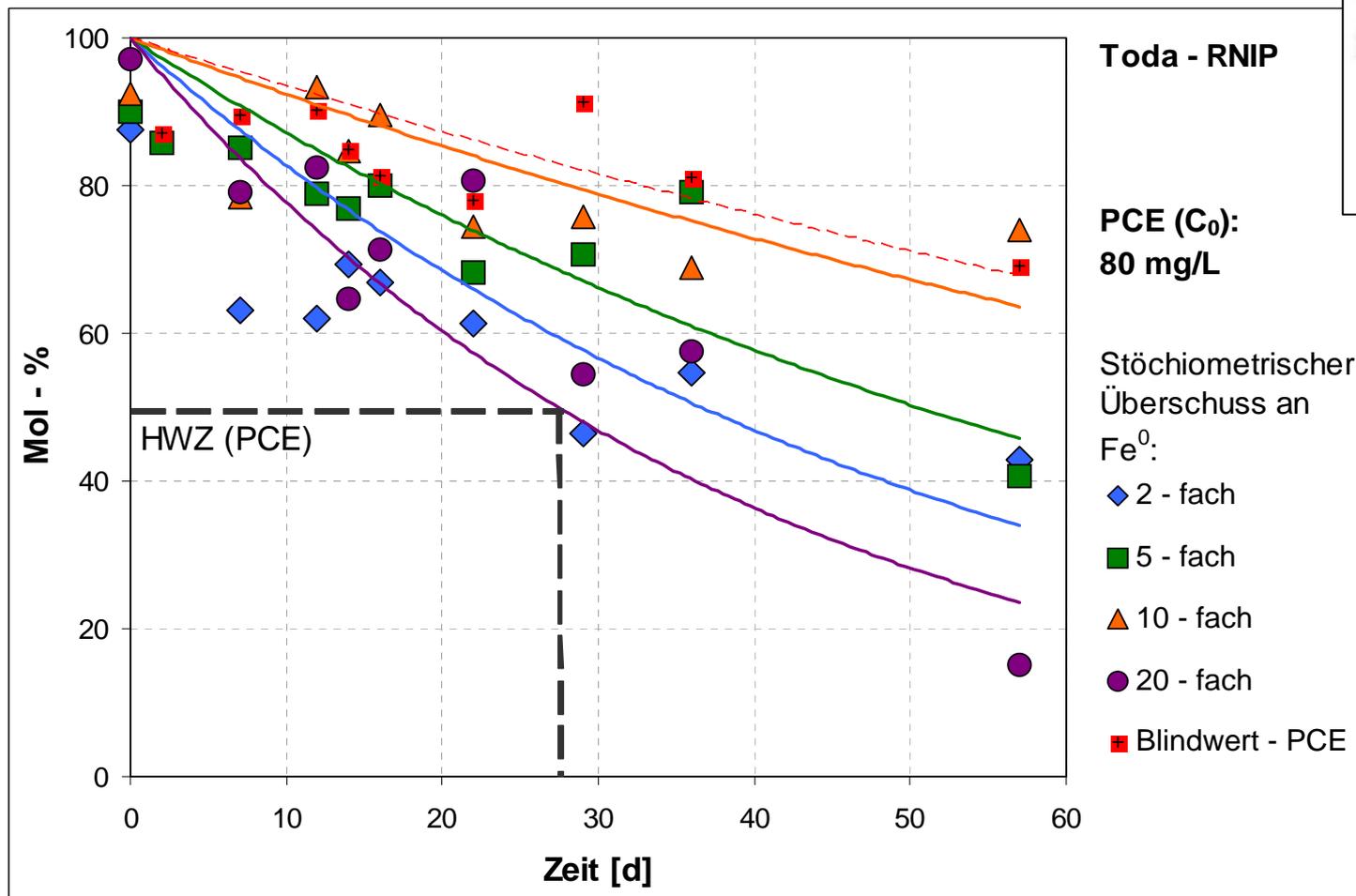
$D_{50} = 900 \text{ nm}$

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

Dicke ~ 70 nm

Langzeitreaktivität – Batchversuche

Abbaugeschwindigkeit von PCE



Quelle: Toda

sphärisch

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

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

oberflächen-
stabilisiert:

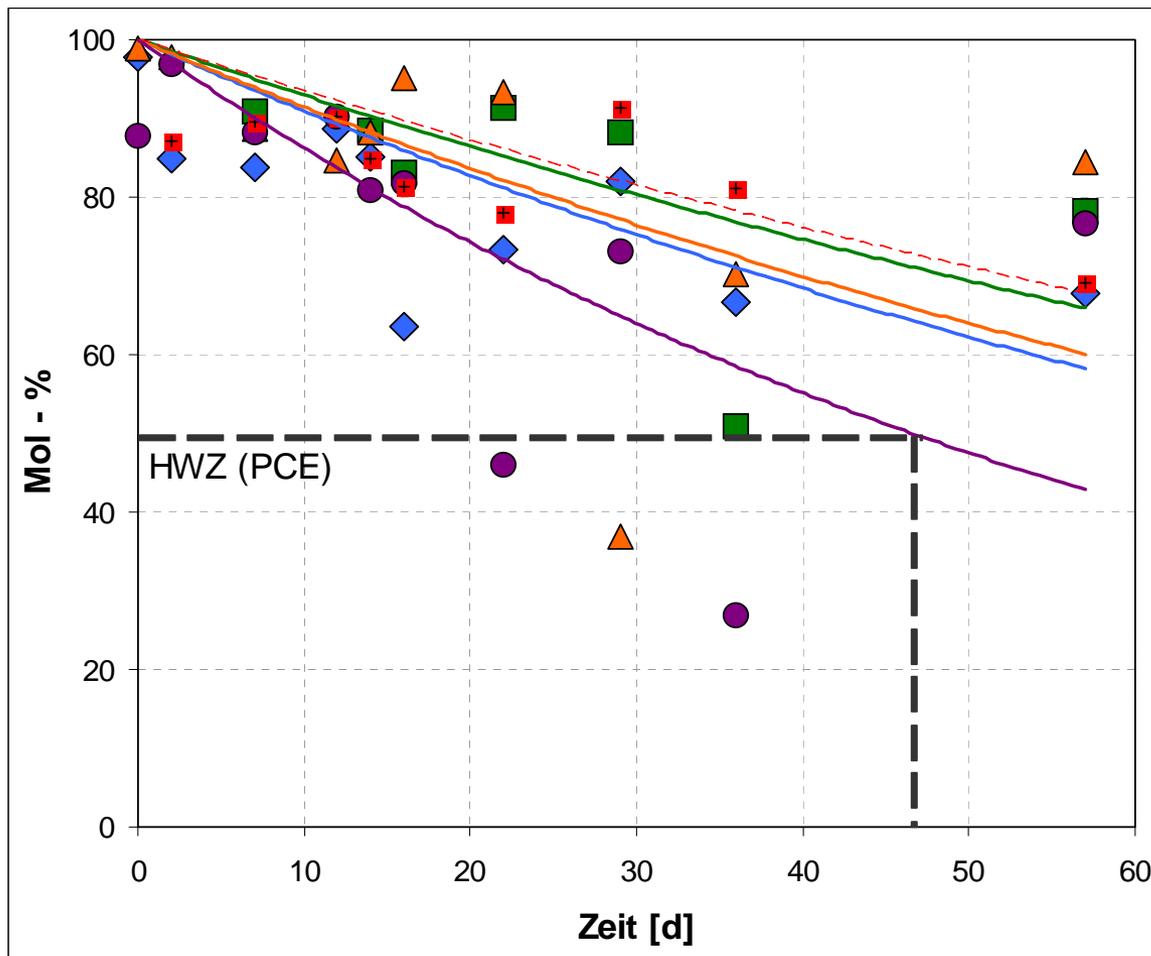
Hülle aus Fe₃O₄

Kern aus Fe⁰

Tenside

Langzeitreaktivität – Batchversuche

Abbaugeschwindigkeit von PCE

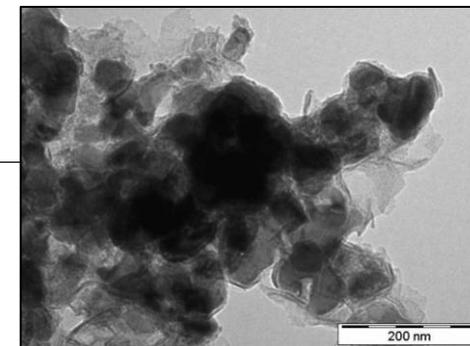


Nanofer 25S

PCE (C₀):
80 mg/L

Stöchiometrischer
Überschuss an
Fe⁰:

- ◆ 2 - fach
- 5 - fach
- ▲ 10 - fach
- 20 - fach
- + Blindwert - PCE



Quelle: Nano Iron

sphärisch

D₅₀ < 50 nm

a_S > 25 m²/g

oberflächen-
stabilisiert:

Hülle aus Fe₃O₄

Kern aus Fe⁰

Surfactants

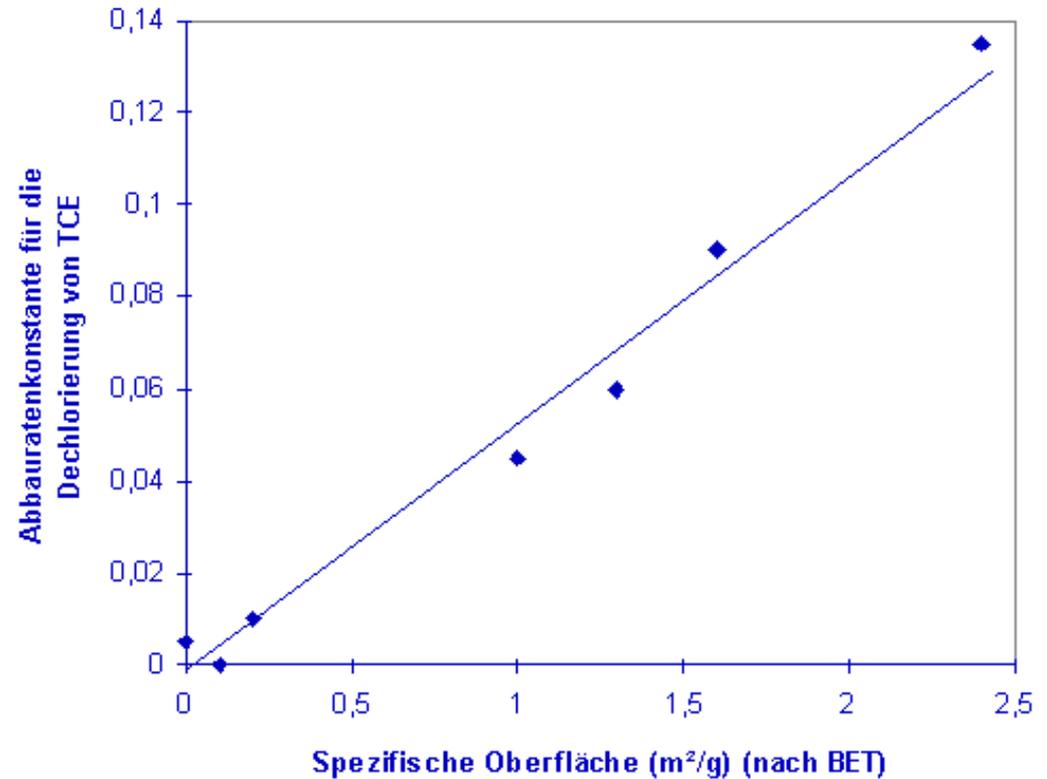
Dechlorierung von CKW

- direkte Proportionalität zwischen

$$\begin{array}{c} \text{Abbaurrate (k}_{SA}) \\ + \\ \text{spezifischer Oberfläche (a}_S) \end{array}$$

(MATHESON & TRATNYEK: 1994)

(SIVAVEC & HORNEY: 1995)

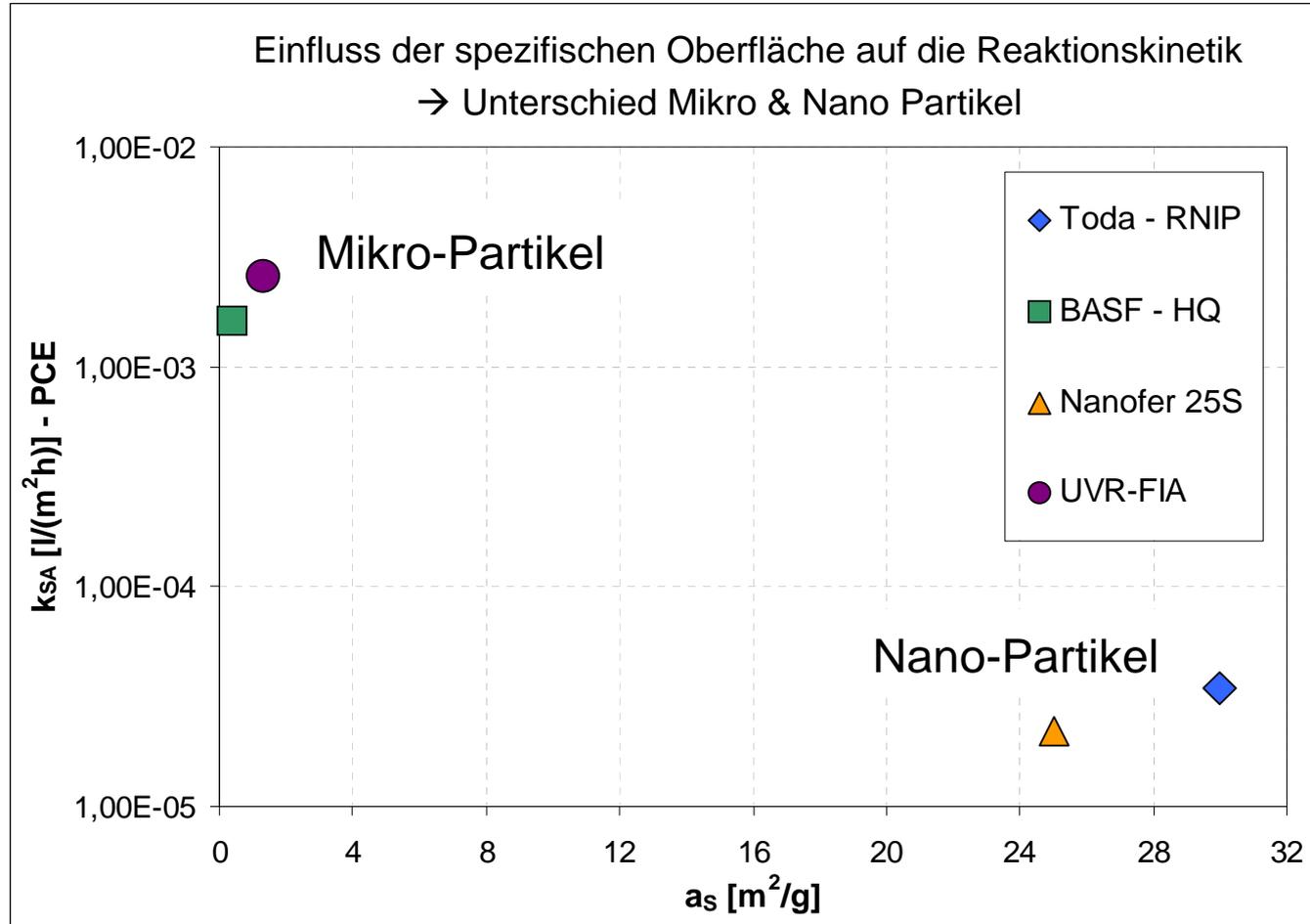


Quelle: LUBW (1997)

Langzeitreaktivität – Batchversuche

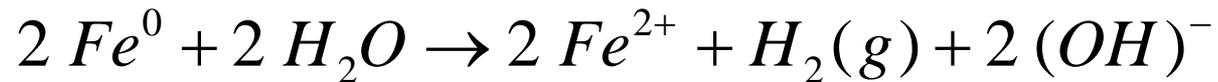
- lineare Beziehung zwischen Oberflächenkonzentration (Fe^0 -Oberfläche pro m^2/L) und der Abbauratenkonstante

(SIVAVEC & HORNEY: 1995)



Fazit: Langzeitreaktivität – Batchversuche

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

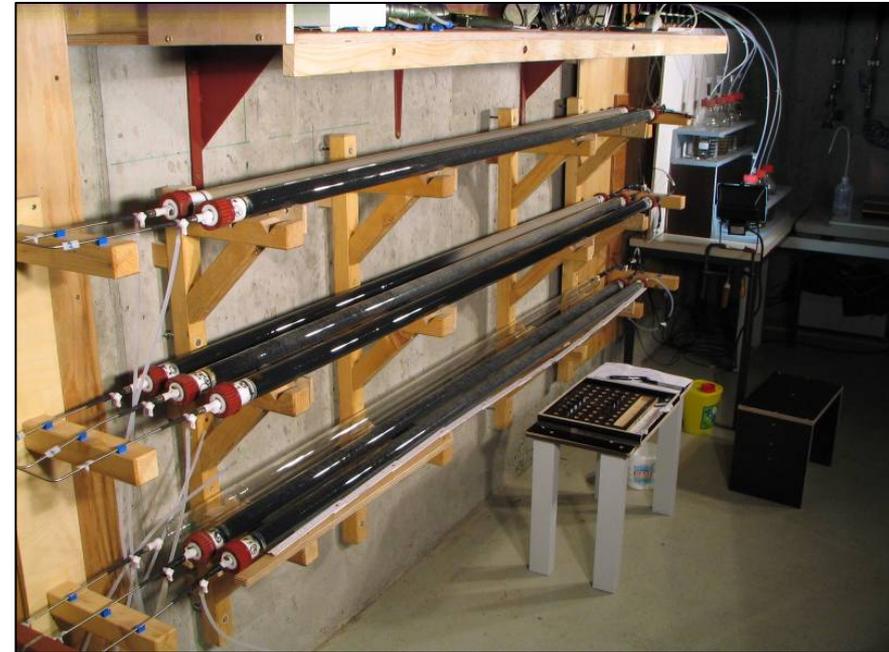


- Batchversuche nicht ausreichend zur Untersuchung des Langzeitverhaltens

→ Säulenexperimente sind notwendig!

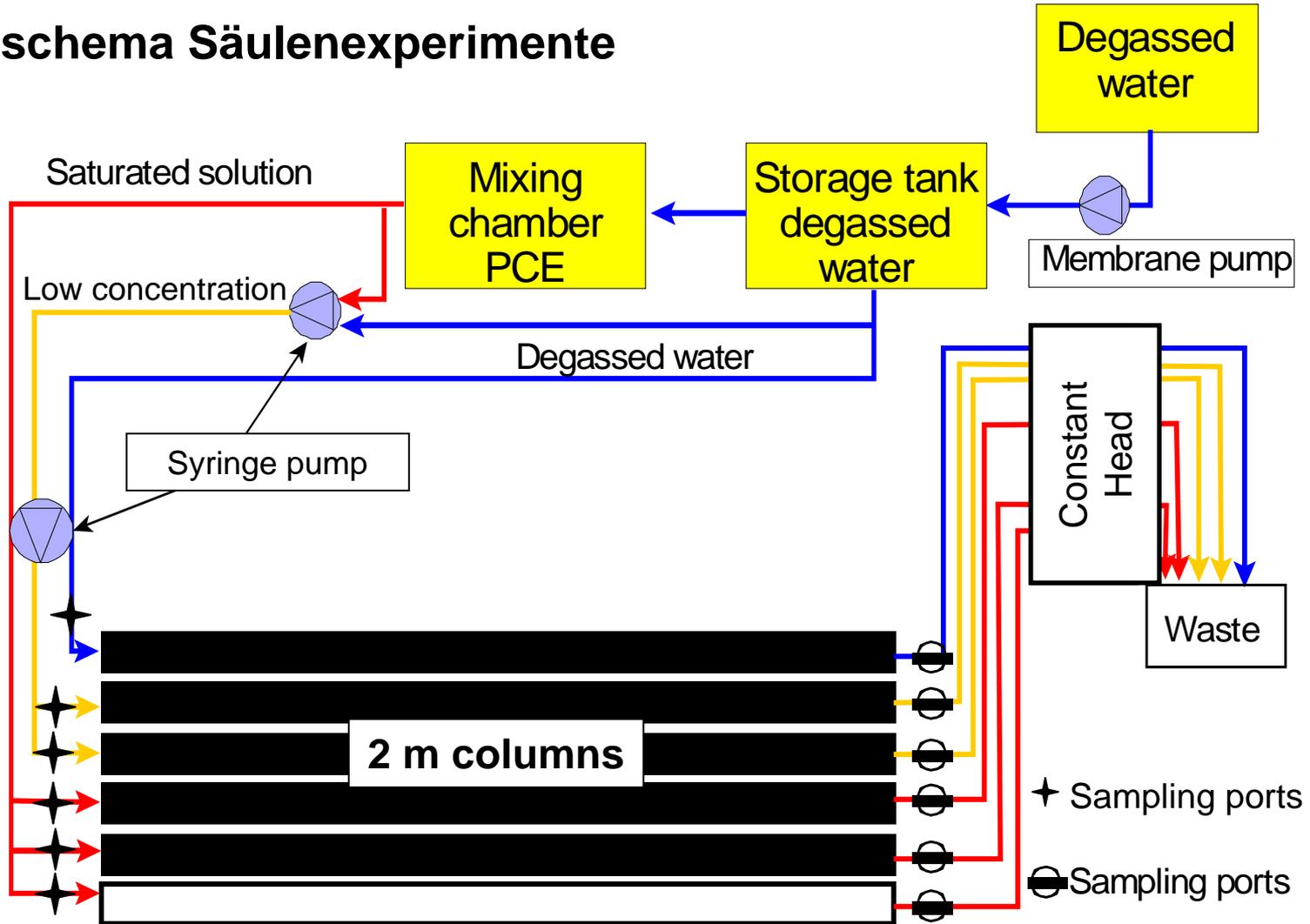
Horizontale 1-D Säulenexperimente

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



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Fließschema Säulenexperimente



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Langzeit-Säulenexperimente

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

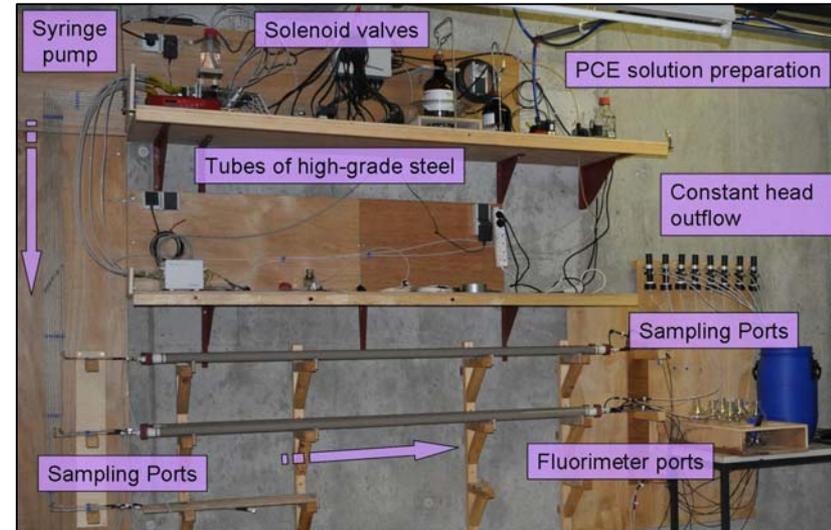


Column-Exp_NAPASAN_01_Plume				NAPASAN - 16.11.2010
Port	Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
1	nur poröses Medium	PCE-Lösung	1	Blindwert
2	nFe-Suspension	PCE-Lösung	2	Langzeitstabilität und Reaktivität
3	nFe-Suspension + Ca(OH) ₂	PCE-Lösung	3	Reduzierung anaerobe Korrosion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

Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Ziele

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

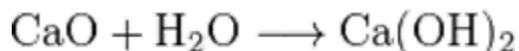


Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

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

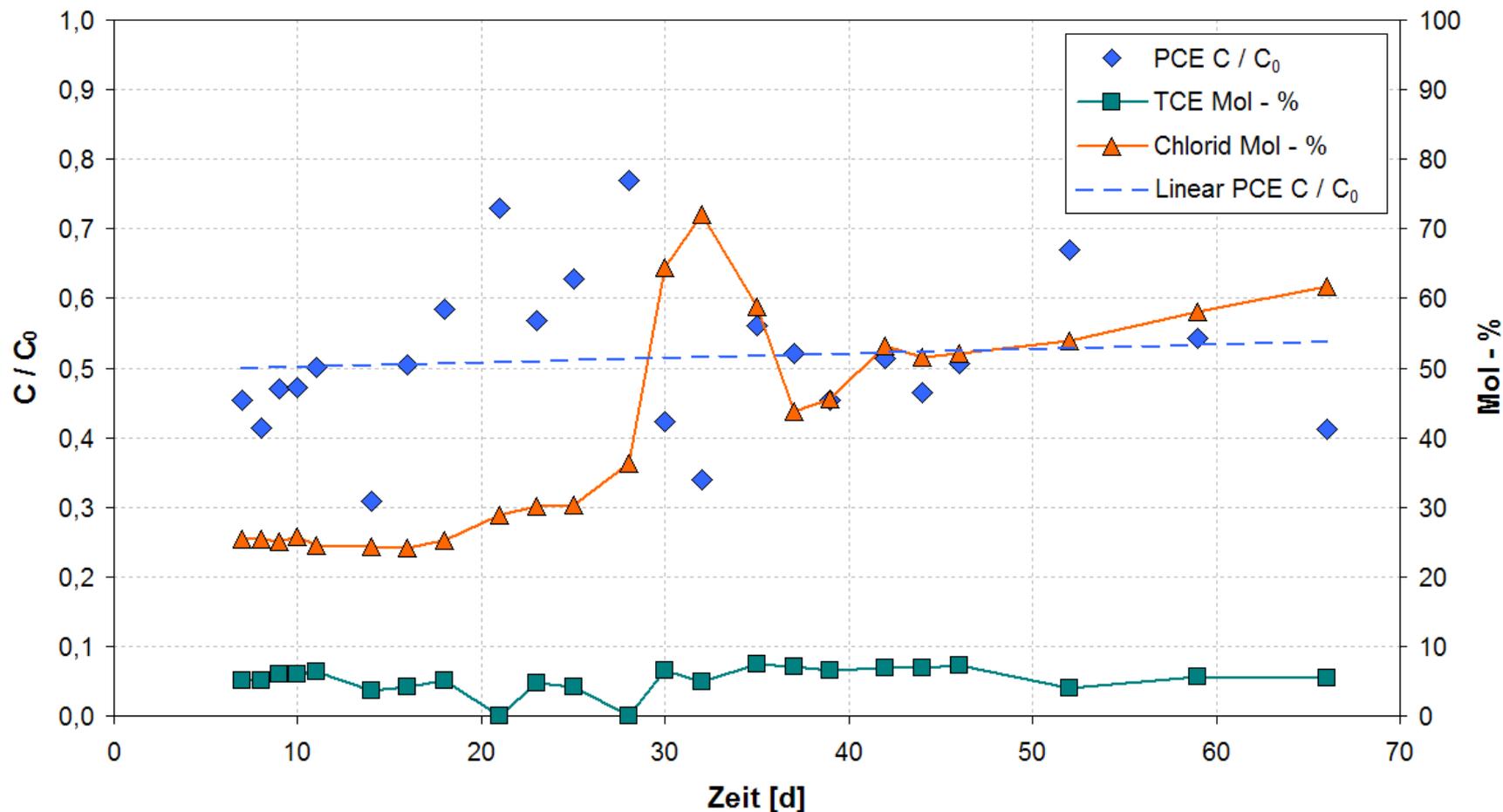
Versuchsbedingungen

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



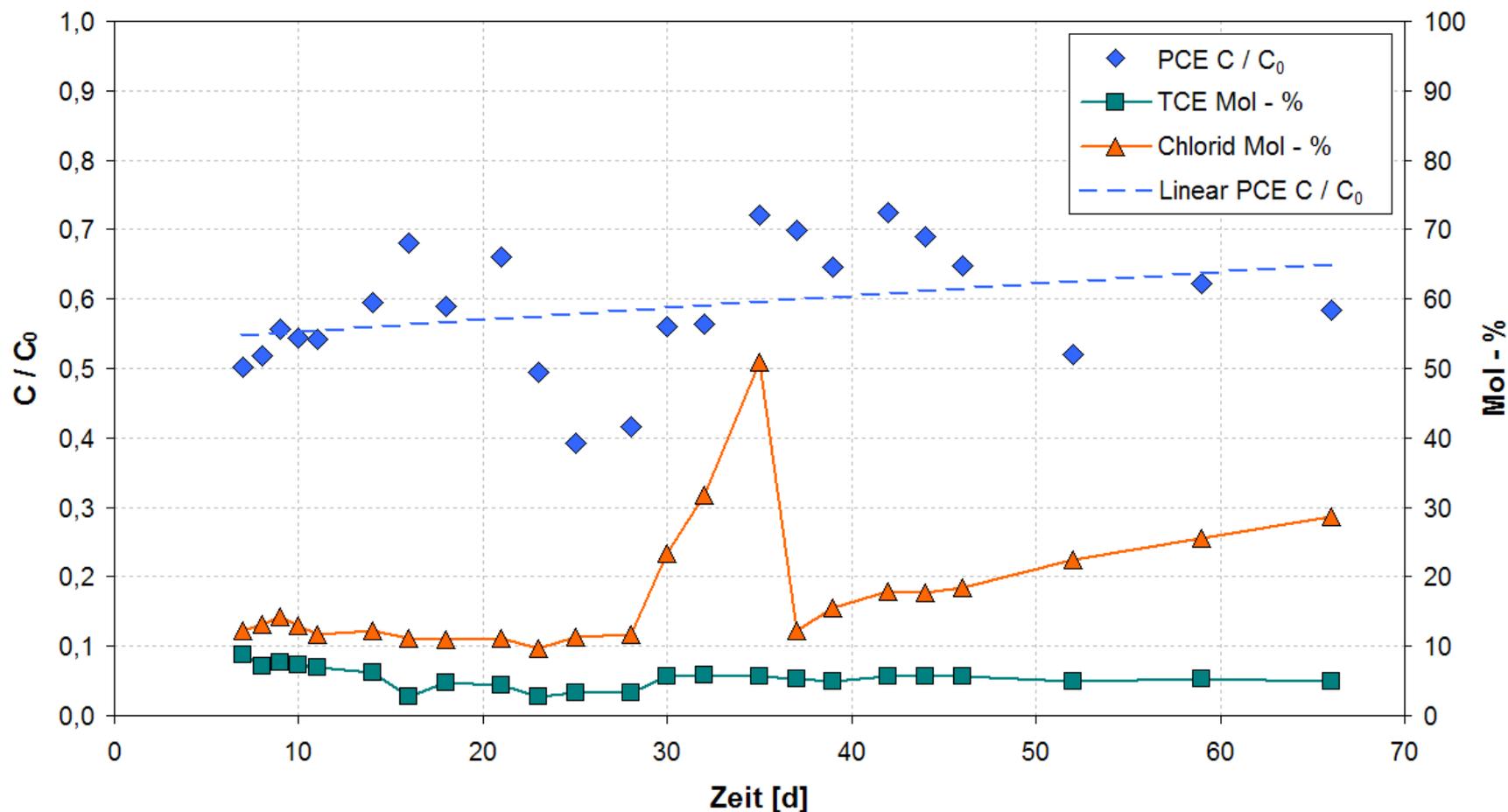
Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

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



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

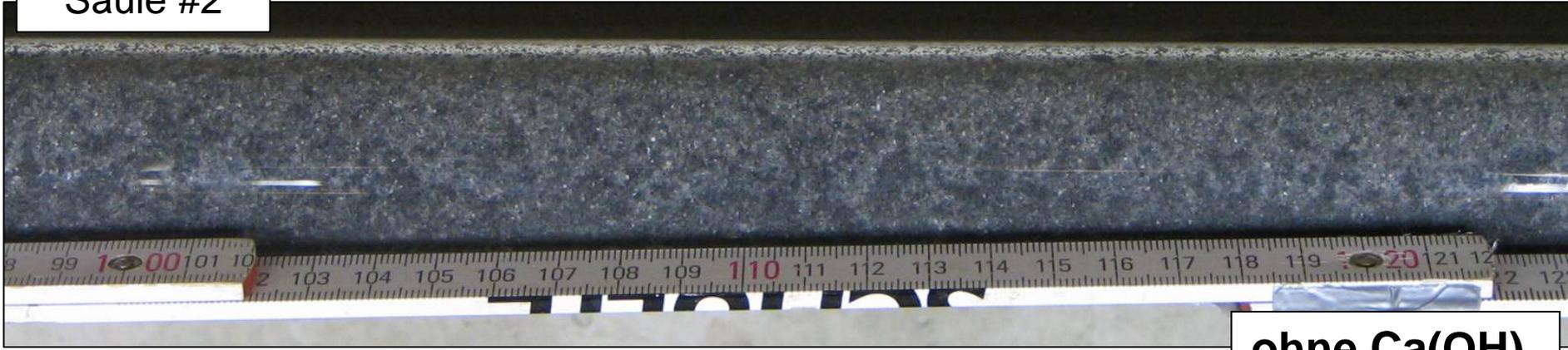
Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
nFe-Suspension + Ca(OH) ₂	PCE-Lösung	5	Reduzierung anaerobe Korrosion



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

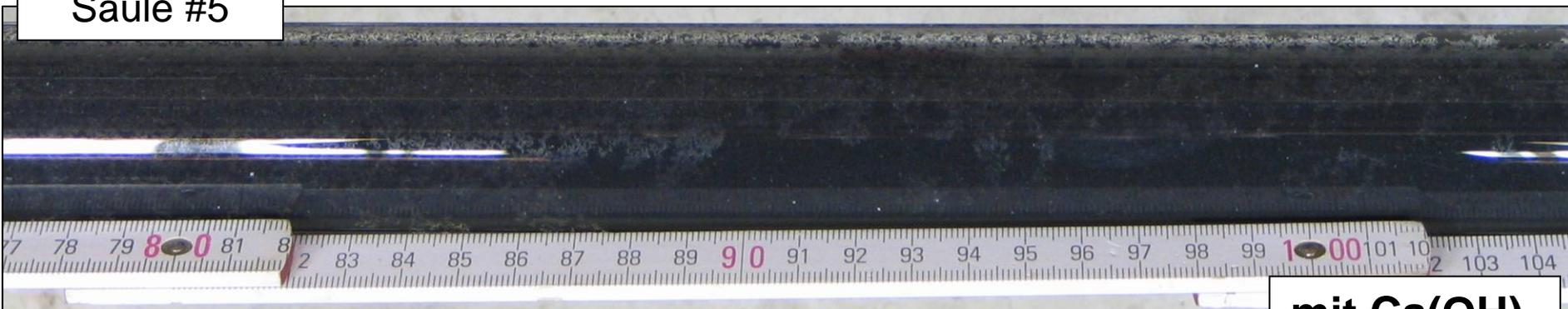
Säulen nach 12 Tagen mit und ohne Calciumhydroxid

Säule #2



ohne $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Säule #5

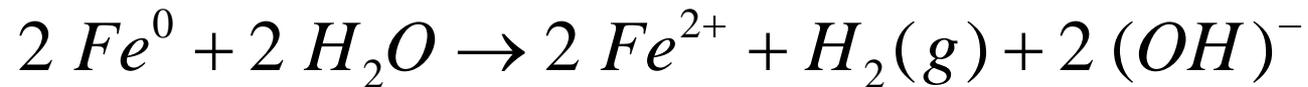


mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Langzeitstabilität – Säulenversuche

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

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



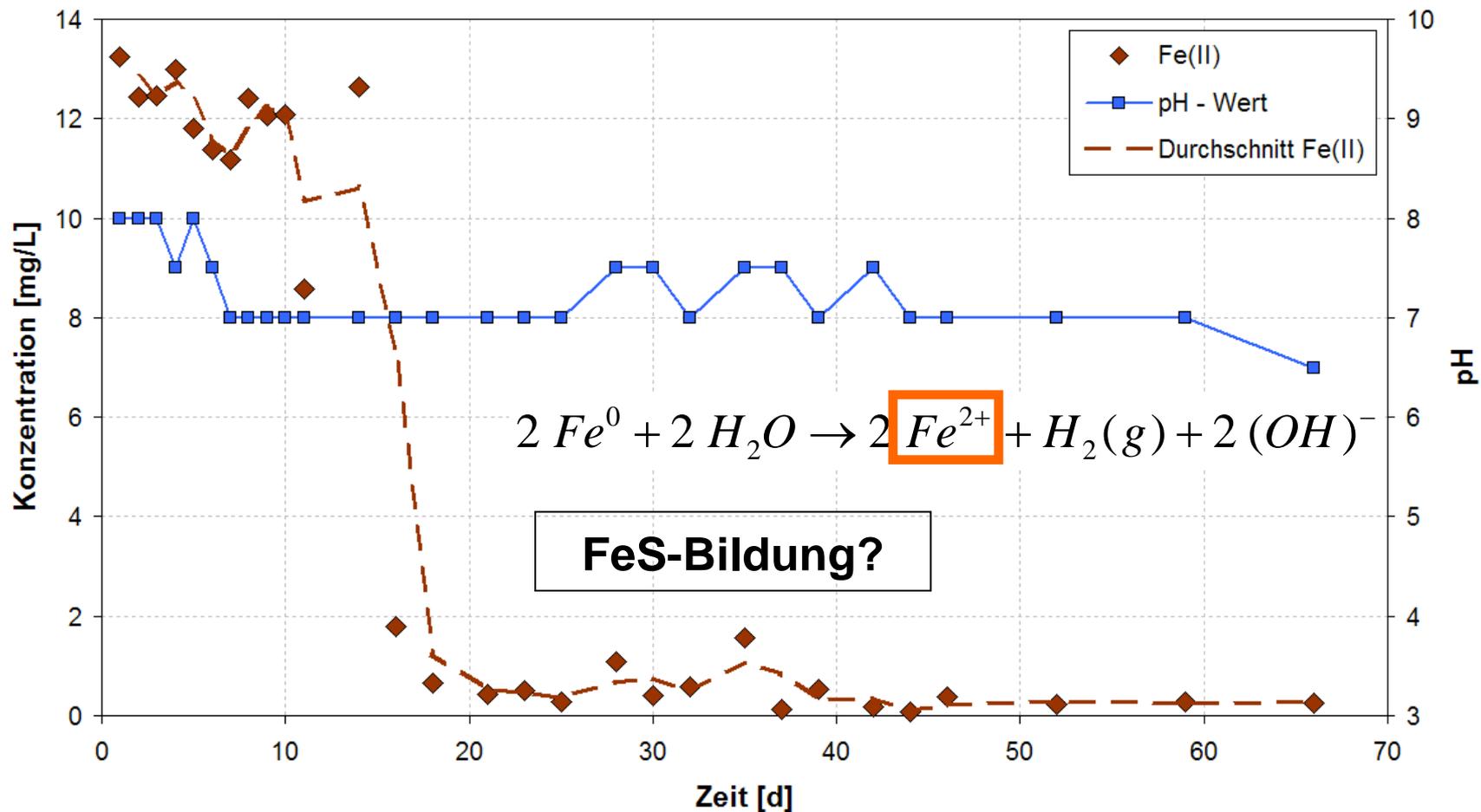
- Haupteinflussfaktor ist der pH-Wert

→ FeS-Bildung?

(30 mg/L Sulfat im Bodenseewasser)

Langzeitstabilität – Säulenversuche

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



Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

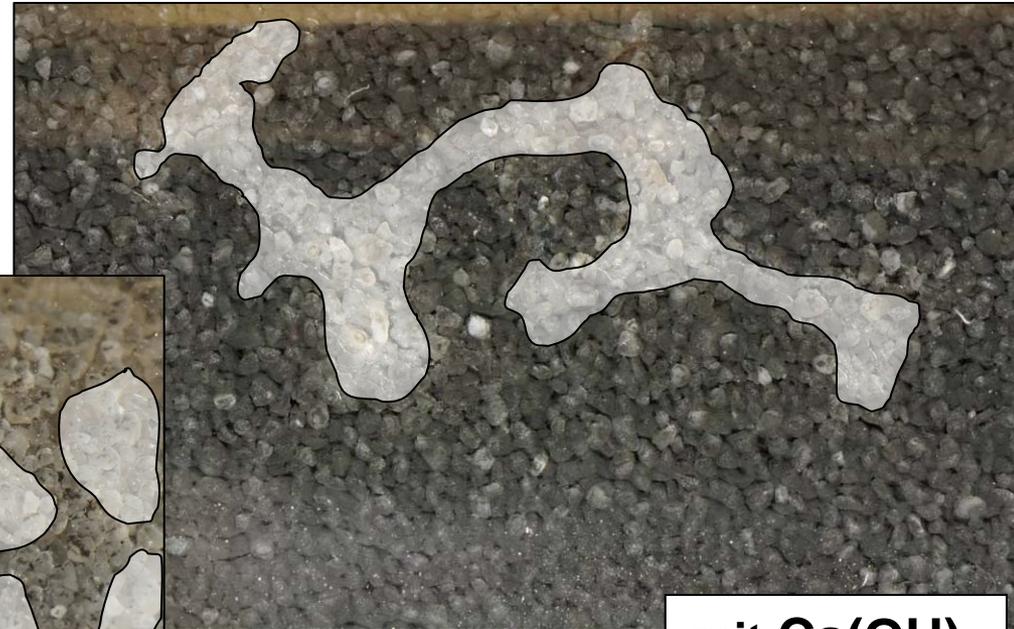
Vergleich Säulen mit und ohne Branntkalk

→ Problem: Verstopfung der Poren durch Gasphase (H_2)

ohne $Ca(OH)_2$



mit $Ca(OH)_2$



→ deutlich geringere Produktion von Wasserstoff

Fazit: Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

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

Fazit: Langzeitstabilität und -reaktivität von Fe⁰-Partikel

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

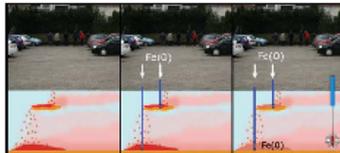
Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Einsatz von Nanopartikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen

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

Motivation

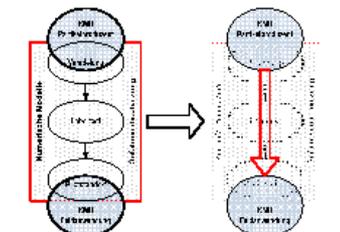


- Nanotechnologie zur In-Situ-Sanierung von Grundwasserleitern
- Weiterentwicklung der „passiven“ Sanierungstechnologie „Permeable Reactive Barriers“

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

Ziele

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



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

Meilenstein

- nach 18 Monaten:
- Herstellung von 10 kg Nano-Fe(0)-Partikeln
 - Transport der Nano-Fe-Partikeln über eine Distanz von 2 m

Arbeitspakete

Arbeitspaket I – Produktion

- Herstellung von Nano-Fe-Partikeln ✓
 - Modifizierung der Partikeloberfläche zur Stabilisierung von Suspensionen ✓
 - Charakterisierung der Partikel
 - Risikomanagement Human- und Ökotoxikologie (Akzeptanz)
- TU Berlin (Sprecher: M. Jekel), UVR-FIA, KM, TZW, RWTH

Arbeitspaket II – Transport & Reaktivität

- Transport über 2 m in Aquifermaterial ✓
 - Bestimmung von Reaktionsrate, Abbauleistung, Metallionen
 - Einfluss anaerober Korrosion auf Lebensdauer der Partikel
 - Daten für numerische Modellierung (Injektionstechnik)
 - Vorkonditionierung des Aquifers
- VEGAS (Sprecher: J. Braun), CAU, TU Berlin, TZW, ISL

Arbeitspaket III – Monitoring

- Entwicklung und Bereitstellung von In-Situ-Messtechnik
 - Nachweis der Verteilung von Fe(0)-Partikeln im Aquifer
 - Nachweis der Langzeitverfügbarkeit von Fe(0)-Partikeln
 - Monitoringkonzept für Feldinsatz ✓
 - Messspulen-Prototyp für Labortests
 - Anpassung an Bohrtechnik
- VEGAS (Sprecher: N. Kless), ITE, TU Berlin, geo-log, Hermes

Arbeitspaket IV – Numerische Modellierung

- Entwicklung und Kalibrierung numerischer Modelle zur Auslegung von Feldstandorten
 - Simulation der Partikelausbreitung in Säulenversuchen ✓
 - Modelgestützte Konzipierung von
 - Standortertüfung
 - Partikelinjektion
 - Monitoring-System
- CAU (Sprecher: R. Köber), geo-log

Arbeitspaket V – Feldanwendung

- Standort ausgewählt ✓
 - Hydrogeologische Erkundung ✓
 - Erkundung der Ausdehnung des Schadstoffherdes
 - Ermittlung optimaler Injektionstechniken
 - wissenschaftliche Begleitung
 - Monitoring während Injektion
 - Langzeitüberwachung
- geo-log (Sprecher: E. Marzec), ISL, VEGAS

Projektpartner

- Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, Versuchsanstalt zur Grundwasser- und Altlastensanierung
 Jürgen Braun, Norbert Kless, André Matheis, Michael Schödel
- Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Geochemischen - Angewandte Geologie
 Andreas Schirmer, Ralf Köber, Tessa Stolz, Golo Hornbuss
- DECHEMA e.V., Karl-Wilhelm-Institut (KWI), Frankfurt am Main
 Klaus-Michael Mangold, Ulrich Ippert, Jürgen Schauer
- geo-log GmbH, Braunschweig
 Axel Oppermann, Johannes Kömer, Egonis Marzec
- ISL - Umwelt- und Biotechnik GmbH, Halle/Saale
 Thilo Schenk, Stefan Hensch
- Universität Stuttgart, Institut für Theorie der Elektrotechnik (ITE)
 Wolfgang M. Ruster, Andre Bucher, Hui Lu
- Hermes Messtechnik, Stuttgart
 Hubert Hermes
- RWTH Aachen, Institut für Umweltforschung – Ökosystemanalyse
 Hanser Hubert, Hans-Martin, Andreas Schöley
- Technische Universität Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz
 Martin Jekel, Hendrik Paar
- DVGW - Technologisches Wasser, Umwelttechnologie und Altlasten, Karlsruhe
 Andreas Tahn, Kathrin Schmidt, Heiko Schell
- UVR-FIA GmbH - Verfahrensentwicklung-Umweltschutztechnik-Recycling, Peßberg
 Andre Kumpfer, Heiko Hahn, Silke Thomsen



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium für Bildung und Forschung

