

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

**Machbarkeitsstudie zum Einsatz
von Eisenkolloiden zur Sanierung
von CKW-Kontaminationen
(Fahnensanierung)
Teil 1**

von

Cjestmir de Boer, Norbert Klaas, Jürgen Braun

Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau
VEGAS

Förderkennzeichen: BWR 25001

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Mai 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Motivation (Vorversuche)	2
3	Untersuchungen (1-D) zur Mobilität von Kolloiden.....	5
3.1	Einfluss der Vorbehandlung von Kolloiden.....	6
3.1.1	Transportverhalten	6
3.1.2	Reaktivität.....	8
3.2	Entwicklung einer Messtechnik zum zerstörungsfreien Nachweis von Nanoeisen im Boden ...	8
3.3	Einfluss von Fluid- und Aquifereigenschaften	11
3.3.1	Einfluss der Injektionskonzentration auf die Eisenverteilung im Boden.....	12
3.3.2	Einfluss der Korngrößenverteilung des Aquifermaterials auf die Transportentfernung	15
3.3.3	Einfluss der Injektionsgeschwindigkeit auf Transportentfernung	16
3.3.4	Einfluss von Heterogenitäten auf die Nanoeisenverteilung im Boden	17
4	Zusammenfassung und Ausblick	18
5	Veröffentlichungen im Rahmen des Forschungsvorhabens	19
	Danksagung	19
	Literatur.....	20

Bilderverzeichnis

Abb. 1: Versuchsaufbau des 2D-Küvettenexperiments.....	2
Abb. 2: Modflow-Model der Küvette.....	3
Abb. 3: Ausbreitung einer Nanoeisen-Suspension und eines konservative Tracers.....	3
Abb. 4: maximale Ausbreitungsdistanz verschiedener Nanoeisen-Formulationen.....	4
Abb. 5: Versuchsaufbau zum Vergleich der Absetzkurven.....	6
Abb. 6: Nanoeisenkonzentration in Batch-Experiment (Absetzkurve).....	7
Abb. 7: Kolloidsuspensionen dispergiert und nicht-dispergiert in Kapillarröhrchen.....	7
Abb. 8: Vergleich der Reaktivität von dispergierten und unbehandelten Kolloiden.....	8
Abb. 9: Modellfall Fahnensanierung.....	9
Abb. 10: Aufbau der Messeinrichtung.....	10
Abb. 11: Kalibrierung des Messsystems.....	11
Abb. 12: Kalibrierkurve.....	11
Abb. 13: Retardation beim Transport von Nano-Eisen.....	12
Abb. 14: Einfluss der Injektionskonzentration auf die Transportentfernung.....	13
Abb. 15: Einfluss von Injektionskonzentration auf Transportentfernung.....	14
Abb. 16: Transportcharakteristik in Abhängigkeit von der Injektionskonzentration.....	14
Abb. 17: Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Transportentfernung.....	15
Abb. 18: Transportcharakteristik in Abhängigkeit von der hydraulischen Durchlässigkeit.....	15
Abb. 19: Einfluss der Injektionsgeschwindigkeit auf Transportentfernung.....	16
Abb. 20: Transportcharakteristik in Abhängigkeit von der Injektionsgeschwindigkeit.....	17
Abb. 21: Einfluss von Heterogenitäten auf die Nanoeisenverteilung im Boden.....	17

1 Einleitung

Seit einigen Jahren werden zur Sanierung bzw. Sicherung von CKW-Altlasten verbreitet 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 leider häufig aufwändig und beschränkt sich auf nicht tief liegende und 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 ist die Injektion von elementarem Eisen als Nanopartikeln. 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 Grundwassermessstellen erfolgen, wodurch die Kosten 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].

Bis jetzt ist wenig bekannt über die Transportfähigkeit von Nano-Eisen in porösen Medien. 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].

Im vorliegenden Forschungsvorhaben wurden systematische Versuche zur Ausbreitung verbunden mit der Entwicklung einer entsprechenden Messtechnik durchgeführt. Durch die Experimente konnte einerseits die Abhängigkeit der Ausbreitung von Nanoeisen von verschiedenen Faktoren systematisch gezeigt werden, andererseits wird auch deutlich, welche zusätzliche Forschung zur effizienten Umsetzung dieser Technologie ins Feld noch notwendig ist [De Boer, 2007].

2 Motivation (Vorversuche)

Bereits in den Jahren 2002 und 2005 wurden bei VEGAS zweidimensionale Küvettenexperimente zur Untersuchung der Ausbreitung von Nano-eisen im Boden durchgeführt. Dazu wurde eine VEGAS-Küvette (L x B x H = 100 x 8 x 80 cm) mit Sand befüllt und wassergesättigt. Die Frontseite der Küvette bestand aus einer Glasscheibe zur visuellen Überwachung der Experimente. Auf der hinteren Seite wurden durch die Edelstahlrückwand Injektions- und Extraktionsbrunnen sowie Piezometer geführt. Über Festpotentiale am linken bzw. rechten Rand wurde eine Grundströmung von ca. 2 m/d angelegt (Abb. 1).

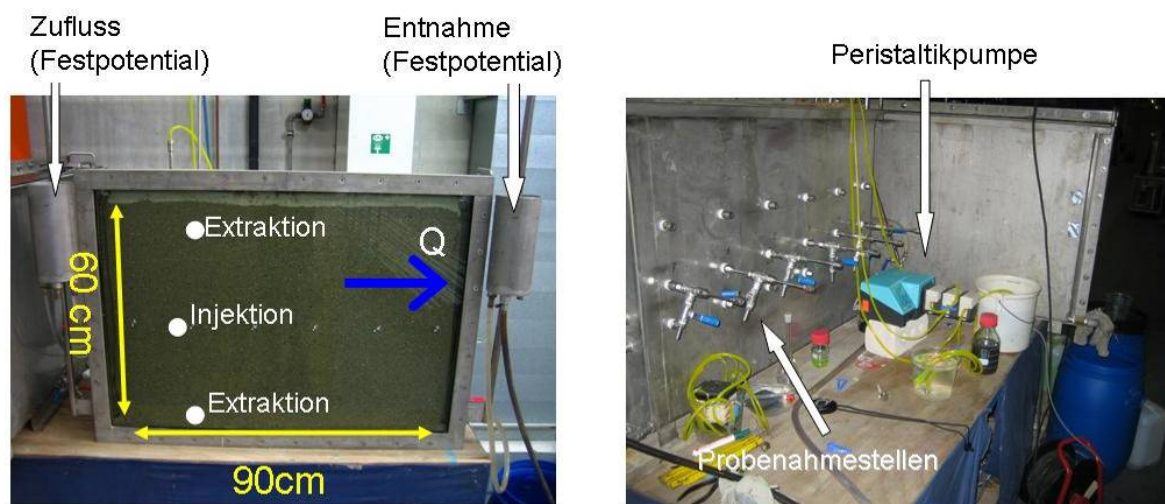


Abb. 1: Versuchsaufbau des 2D-Küvettenexperiments

Die hydraulischen Verhältnisse wurden mit Modflow numerisch berechnet und die Pumparten nach diesem Modell optimiert (siehe Abbildung 2). Dieses Modell umfasst momentan nur den reinen Fluss des Wassers.

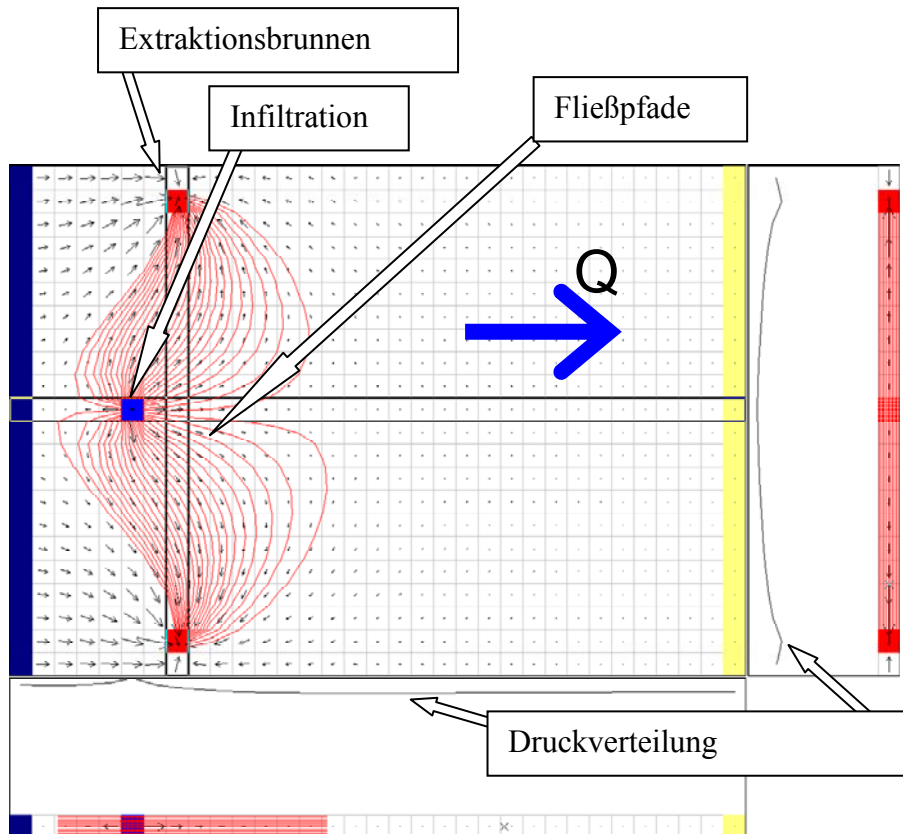


Abb. 2: Modflow-Model der Küvette

Es konnte gezeigt werden (Abb.3), dass die Injektionsweite des Nanoeisens gegenüber einem konservativen Tracer (Uranin) sehr stark reduziert war. Diese ersten Untersuchungen legten den Schluss nahe, dass die Ausbreitungsdistanz nicht nur retardiert war, sondern dass es eine, unter anderem von der Agglomeratbildung, abhängige maximale Transportentfernung des Nanoeisens im Boden gibt.

t = 3 Minuten

t = 12 Minuten



Abb. 3: Ausbreitung einer Nanoeisen-Suspension und eines konservative Tracers

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die maximale Ausbreitungsdistanz auch eine Funktion der Zusammenstellung der Nanoeisensuspension ist, was wiederum auf unterschiedliche Konglomeratbildung deutet. Abb. 4 zeigt die für eine „realistische“ Injektionsrate terminale Ausbreitungsdistanz verschiedener Nanoeisen-Suspensionen.

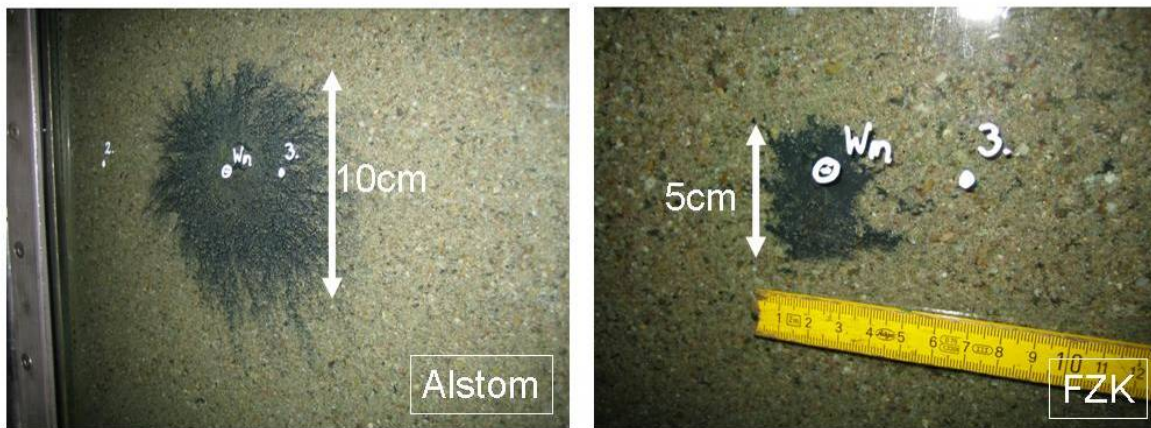


Abb. 4: maximale Ausbreitungsdistanz verschiedener Nanoeisen-Formulationen

Ein zerstörungsfreier Nachweis der Transportentfernung der Nanoeisensuspension war bei diesen Experimenten nicht möglich. Vielmehr musste auf visuelle Beobachtungen zurückgegriffen werden.

Weiterhin wurden keine Untersuchungen zu verschiedenen Korngrößenverteilungen bzw. Injektionsgeschwindigkeiten durchgeführt.

Die Ergebnisse der Vorversuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Kolloide haben, auf Grund von Agglomeratbildung, teilweise eine sehr eingeschränkte Mobilität, was die Reichweite einer Injektion und somit die Effizienz der Technologie vermindern kann.
2. Die Lebensdauer und die Reaktivität der Kolloide ist sehr begrenzt (Wochen oder Monate)
3. Auf Grund der geringen Eisen-Konzentration in der Suspension hebt sich die Erhöhung des Eisengehalts im Boden nur sehr gering vom geogenen Eisen ab. Das heißt, mit herkömmlichen (laboranalytischen) Methoden ist die Ausbreitung des Nano-Eisens experimentell nicht nachweisbar.
4. Laborergebnisse sind nur in bestimmtem Umfang direkt auf eine Feldanwendung übertragbar (Upscalingproblematik)
5. Eindimensionale Experimente mit genau kontrollierbaren Randbedingungen sind zur Bestimmung der Transporteigenschaften von Nanoeisensuspensionen dringend erforderlich.

Im Rahmen von Teil 1 der Machbarkeitsstudie konnten dabei lediglich die Punkte 1, 3 und 4 weitergehend untersucht werden.

3 Untersuchungen (1-D) zur Mobilität von Kolloiden

Nach den Vorversuchen, die in Kapitel 2 beschrieben sind und die eine Reihe von Defiziten beim Verständnis des hydraulischen Verhaltens von Nanopartikeln im Untergrund aufzeigten, wurde eine neue Untersuchungsstrategie konzipiert, um gezielt die Einflussfaktoren zu identifizieren und zu quantifizieren, die das Verhalten der Kolloide bestimmen. Da in einem geeigneten 2D-Setup wie einer Küvette im Verlauf der Versuche etliche Randbedingungen nicht oder nur schwer kontrollierbar sind, da sie sich im Verlauf eines Experiments verändern, wurde ein 1D-Setup gewählt, in dem die Randbedingungen besser kontrollierbar waren.

Die Angaben in der Literatur bezüglich der Injektionsreichweite von Nano-Partikeln divergieren stark. Während teilweise von Reichweiten von mehreren bis zig Metern berichtet wird, konnten bei vielen Untersuchungen lediglich Reichweiten im Zentimeter- bis Dezimeterbereich nachgewiesen werden. Im Rahmen der Machbarkeitsstudie wurden in VEGAS Methoden zur systematischen Untersuchung der Reichweiten einer Nanoeisen-Suspensionen entwickelt. Die Untersuchungen basieren auf den Annahmen, dass die Mobilität und somit die Reichweite einer Injektion von Nanopartikeln von folgenden Faktoren abhängig ist:

- Abstandsgeschwindigkeit der Injektionsströmung
- Größe der Nanoteilchen, bzw. der Nanoeisen-Agglomeraten
- Spezifische Dichte der „Nanoteilchen“ (z.B. bei Aktivkohle-Nanoeisen-Composit-Partikeln)
- Elektrische Ladung der Teilchen (Zetapotential)
- Konzentration der Suspension
- Formulierung der Suspension / Beimengung von Hilfsstoffen (z.B. Tensiden)
- Alter der Suspension
- Adsorption
- Ionenstärke, Chloridkonzentration

Nachdem sich in den Vorversuchen gezeigt hatte, dass die kommerziell erhältliche Nanoeisen-Suspension von TODA gegenüber der Formulierung des Kooperationspartners aus Karlsruhe noch gewisse Vorteile aufwies in Bezug auf das Transportverhalten sowie die Verfügbarkeit, wurden die nachfolgenden Untersuchungen mit dem TODA-Produkt durchgeführt. Die ermittelten Ergebnisse wurden in regelmäßigen Gesprächen sowohl mit Vertretern der Industrie (Fa. ALSTOM) als mit den Kooperationspartnern am FZK diskutiert und das weitere Vorgehen jeweils angepasst.

3.1 Einfluss der Vorbehandlung von Kolloiden

3.1.1 Transportverhalten

Die Transportfähigkeit von Nano-Eisen ist nach derzeitiger Erkenntnis von vielen Faktoren abhängig. So erscheint zum Beispiel das Alter von angelieferten Suspensionen sehr wichtig zu sein. Wenn die Suspension alt ist (einige Monate) dann sind viele Partikel aggregiert und haben Konglomerate gebildet, die nicht durch Schütteln oder Rühren aufzubrechen sind.

Eine sogenannte Dispergiermaschine scheint in der Lage zu sein die Agglomerate auseinander zu brechen in dem sie die Suspension bei sehr hohen Geschwindigkeiten durch enge Spalten drückt und durch die dabei wirksam werdenden Scherkräfte die Konglomerate aufbricht.

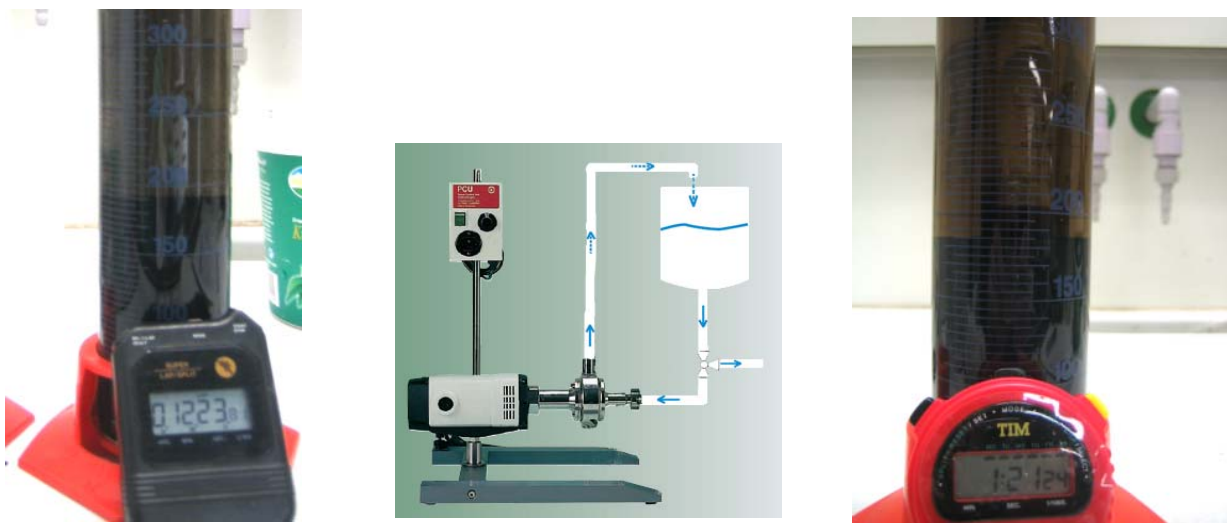


Abb. 5: Versuchsaufbau zum Vergleich der Absetzkurven von unbehandelten (links) und dispergierten Kolloiden (rechts), Mitte: Prinzip Dispergierung

In Batch-Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass die Sedimentationszeit nicht dispergierter Nano-eisen-Suspensionen ungefähr ein Achtel der von dispergierten Suspensionen beträgt (Abb. 5 und 6). Die Sedimentation wurde in diesem Versuch über eine Dichtemessung verfolgt. Auch die Resultate von Säulenexperimenten zeigen, dass sich die Suspension deutlich anders verhält, nachdem sie dispergiert wurde. Hieraus kann geschlossen werden, dass die dispergierte Suspension sich beim Transport ähnlich wie eine frische Suspension verhält, d.h. dass sich die Alterung der Suspension durch eine mechanische Behandlung zumindest teilweise rückgängig machen lässt. Dies ist ein wichtiger Befund im Hinblick auf einen Einsatz dieser Technik in Feldfällen, wo nicht garantiert werden kann, dass ausschließlich frisch hergestellte Suspensionen eingesetzt werden.

Ein Batch-Experiment wurde durchgeführt, um den Einfluss der Dispergierung auf die Reaktivität der Kolloide zu untersuchen. Erste Ergebnisse dieses Tests zeigen keinen nennenswerten Einfluss der mechanischen Behandlung auf die Reaktivität. Allerdings muss dieser Befund durch weitere Untersuchungen noch erhärtet werden; diese Untersuchungen waren im Rahmen des vorliegenden Projekts nicht durchführbar.

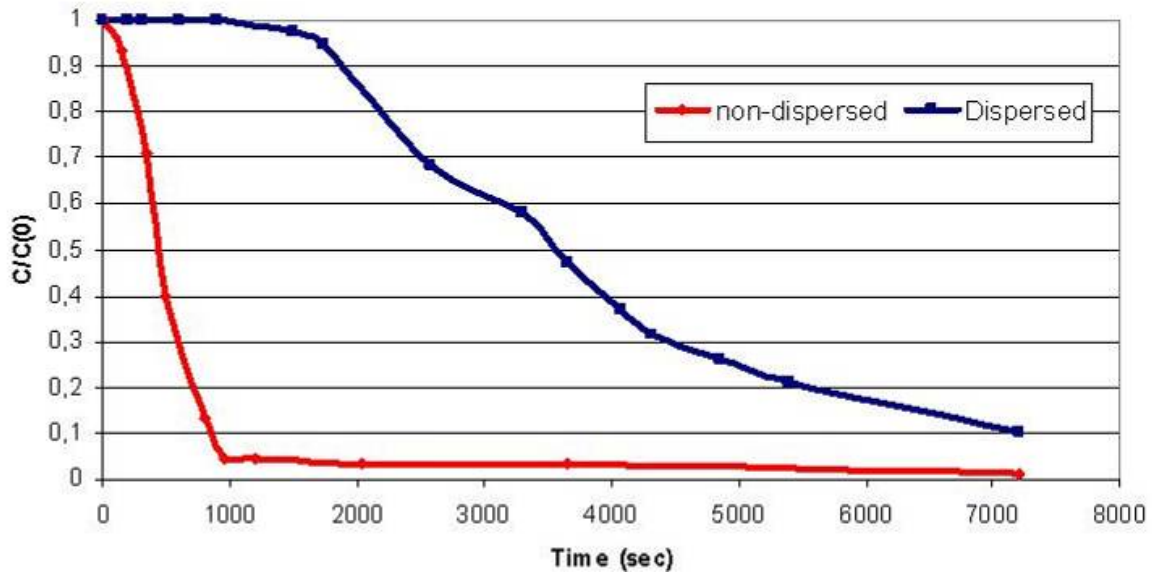


Abb. 6: Nanoeisenkonzentration in Batch-Experiment als Funktion der Zeit zum Nachweis des Einflusses der Dispergierung (Absetzkurve)

Diese Befunde konnten auch mit Versuchen untermauert werden, in denen die Kolloidsuspension dispergiert und nicht dispergiert durch Kapillarröhrchen geleitet wurde (siehe Abb.7).

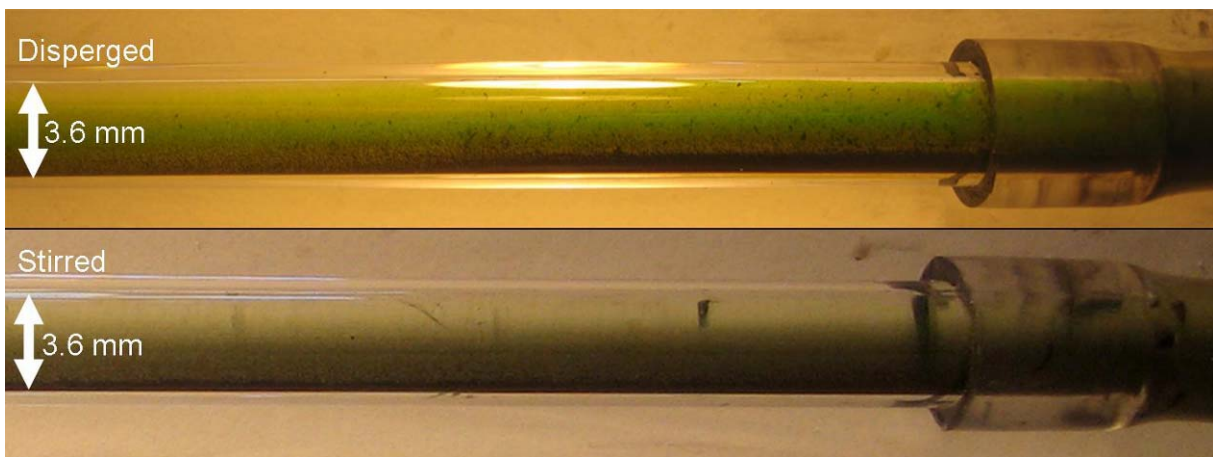


Abb. 7: Kolloidsuspensionen dispergiert (oben) und nicht-dispergiert (unten) in Kapillarröhrchen

Man erkennt, dass die Teilchen im dispergierten Fall (oben) homogener über den Querschnitt verteilt strömen als in unteren Fall ohne Vorbehandlung. Im nicht-dispergierten Fall erkennt man ein klares Absinken der Teilchen im Verlauf der Fließrichtung (von rechts nach links). Der obere Teil der Kapillare (unten) ist weitgehend teilchenfrei, während sich im unteren Teil Teilchenwolken zusammenballen.

3.1.2 Reaktivität

Um einen ersten Eindruck vom Einfluss der Dispergierung auf die Reaktivität der Partikel zu erhalten wurde eine mit dem Dispergiergerät behandelte und eine unbehandelte Kolloid-Suspension mit einer PCE-Lösung versetzt und Zeitreihen der Konzentrationsabnahme aufgenommen. Abbildung 8 zeigt den Verlauf für Zeiten bis zu zwei Tagen. Die Ausgangskonzentration an PCE betrug ca. 800 mg/l.

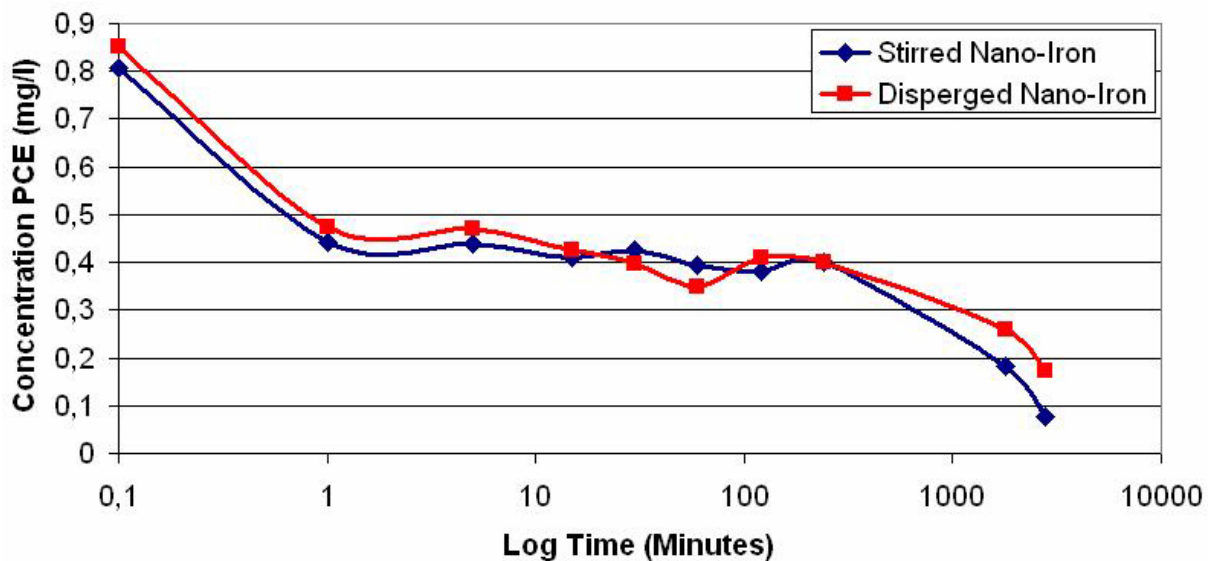


Abb. 8: Vergleich der Reaktivität von dispergierten (rot) und unbehandelten (blau) Kolloiden

3.2 Entwicklung einer Messtechnik zum zerstörungsfreien Nachweis von Nanoeisen im Boden

Der Wunsch nach quantitativen Aussagen in Bezug auf das Transportverhalten der Kolloide brachte schnell das Problem zu Tage, dass hierzu eine Bestimmung des Eisengehalts im verwendeten Aquifermaterial erforderlich war. Mit chemisch-analytischen Methoden ist es allerdings unmöglich, geringe Kolloidgehalte vor einem geogenen Hintergrund, der um ein Vielfaches höher ist, zu quantifizieren. Eisen als vierthäufigstes Element kommt in der Erdkruste mit einem mittleren Gehalt von 3,4% oder 34 g/kg vor. Auch in eisenarmen Materialien (z.B. Quarzsanden) sind noch bis zu 100 mg/kg an Eisen als Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen enthalten.

Eine kleine Modellrechnung zeigt für eine Fahnensanierung recht schnell die Problematik des Verhältnisses von geogenem zu appliziertem Eisen (Abbildung 9):

Im Abstrom einer Tetrachlorethenkontamination soll eine Fahnensanierung mit Eisenkolloiden vorgenommen werden. Die Fahne soll 100 m breit sein und eine Mächtigkeit von 10 m haben. Es soll dazu ein Bereich von 10 m Länge in Grundwasserfließrichtung (Abstandsgeschwindigkeit 0,5 m/Tag) gleichmäßig mit Eisenkolloiden belegt werden. Die Kolloide sollen zu 10 Prozent zum Abbau des Schadstoffs beitragen (10% Effizienz) und eine Haltbarkeit von 6 Monaten haben (Wiederholung der Eisenapplikation). Das Aquifermaterial soll eine

Dichte von 2 kg/l und eine Porosität von 25% haben. Unter diesen Randbedingungen ergibt sich ein Bedarf an Eisenkolloiden von ca. 2 mg/kg bezogen auf das Aquifermaterial. Diese Rechnung unterstreicht die Notwendigkeit einer problemangepassten Messtechnik.

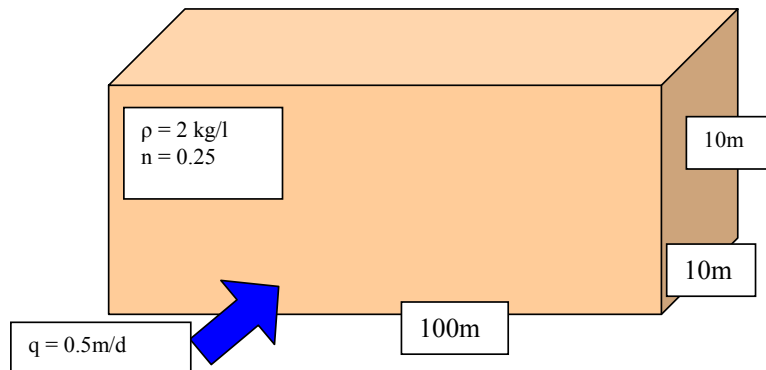


Abb. 9: Modellfall Fahnenanierung

Vor diesem Hintergrund wurde ein Messverfahren entwickelt, mit dem es möglich ist die Ausbreitung zerstörungsfrei zu verfolgen. Dieses basiert auf der Weiterentwicklung einer Induktionsmessung (Minensuchgerät), bei der die Anwesenheit von Eisen in der Säule die Induktivität einer Messspule ändert. Bei den Versuchen mit der horizontalen Säule (Kap 3.3) wurde vor der Injektion mit der Nano-eisen-Suspension die ganze Säule mit dem hochempfindlichen Metallsuchgerät abgefahren, wobei das Gerät pro mm 25 Aufnahmen der magnetischen Suszeptibilität μ_r macht.

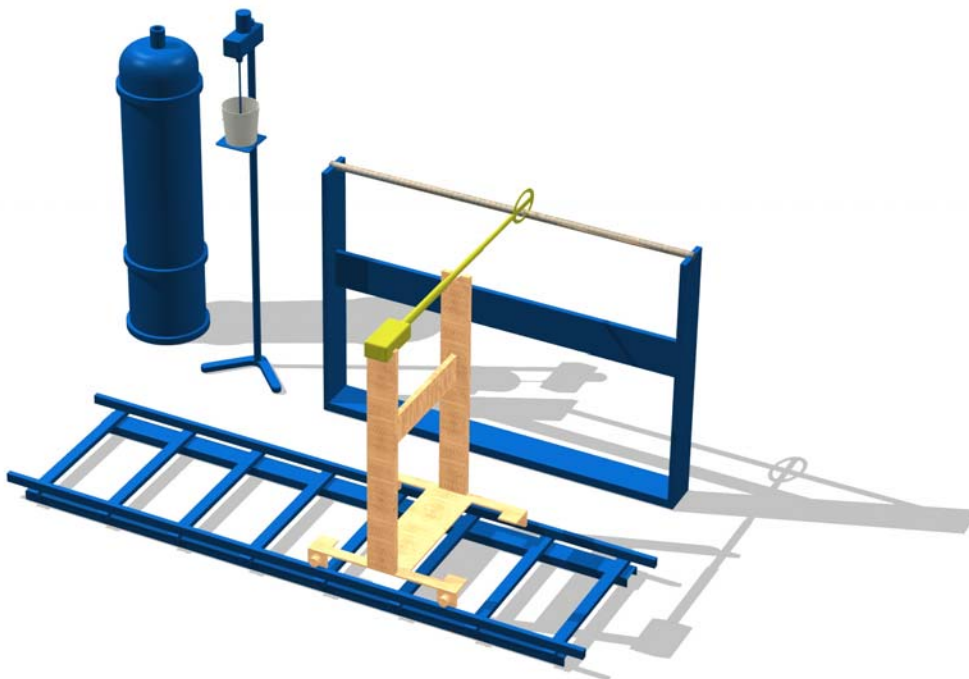


Abb. 10: Aufbau der Messeinrichtung

Nach der Injektion des Nano-Eisens wird die Säule erneut vermessen, wobei sich eine Differenz der beiden Messungen ergibt. Auf diese Weise kann eine sehr hohe Genauigkeit bei der Eisenbestimmung erreicht werden, trotz eines deutlichen, geogenen Eisengehalts des Aquifermaterials, der bei chemischen Bestimmungen das Nano-Eisen überdecken würde.

Um die Metallmessungen störungsfrei durchführen zu können, wurde der ganze Versuchstand aus Holz und Kunststoff gebaut. Die Säule liegt auf einem Holzgerüst 1,5 m Höhe (Abb. 10), so dass auch die Beeinflussung durch den Boden (Beton mit Metallgewebe) minimiert wird. Das Metallsuchgerät kann mittels eines Schrittmotors mit hoher Präzision und reproduzierbar über die Schiene gefahren werden. Ganz links stehen die Behälter mit entgastem Wasser und der Rührer, der das Nano-Eisen in Suspension hält. Beide sind seitlich zu versetzen damit sie keinen Einfluss auf die Messung haben.

Das entwickelte System wurde mit einer Säule kalibriert, die Abschnitte mit verschiedenen Eisengehalten enthielt, die durch eisenfreien Abschnitten abgetrennt waren (siehe Abb. 11).

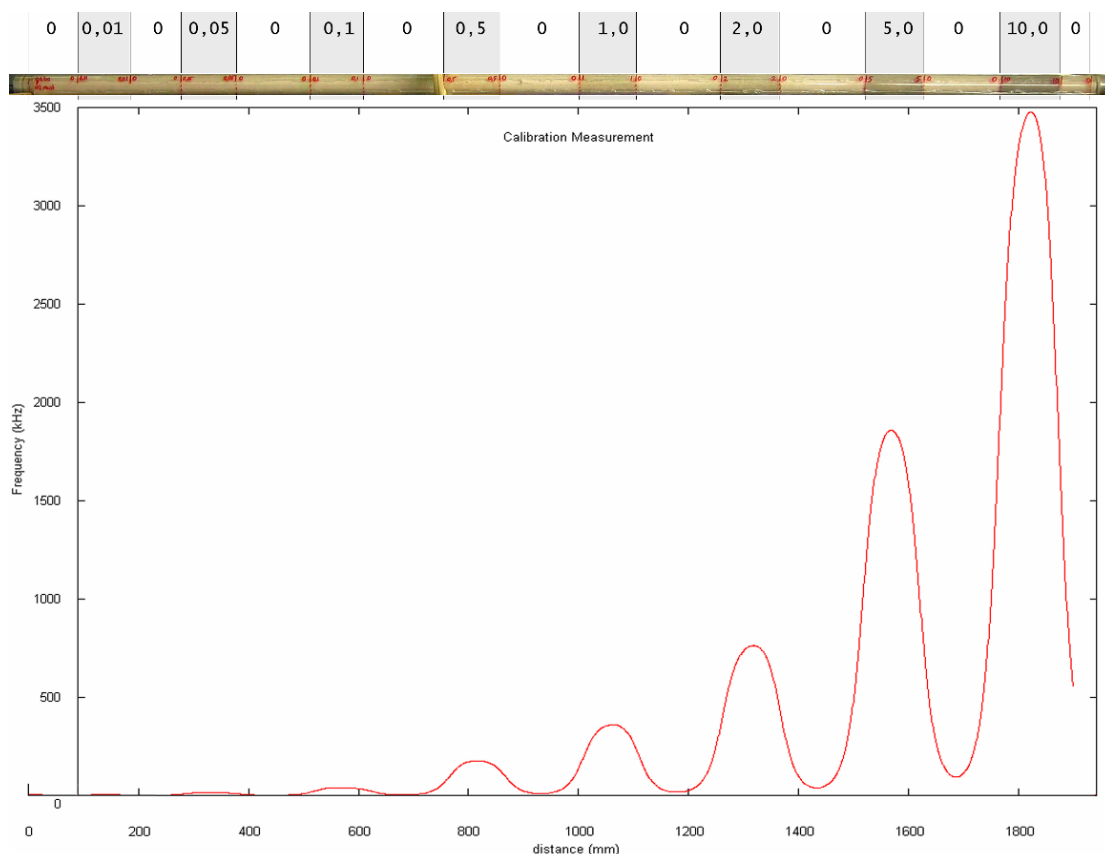


Abb. 11: Kalibrierung des Messsystems (Gehalte in g/10 cm Säule) Die entsprechende Kalibriergerade ist in Abb. 12 dargestellt

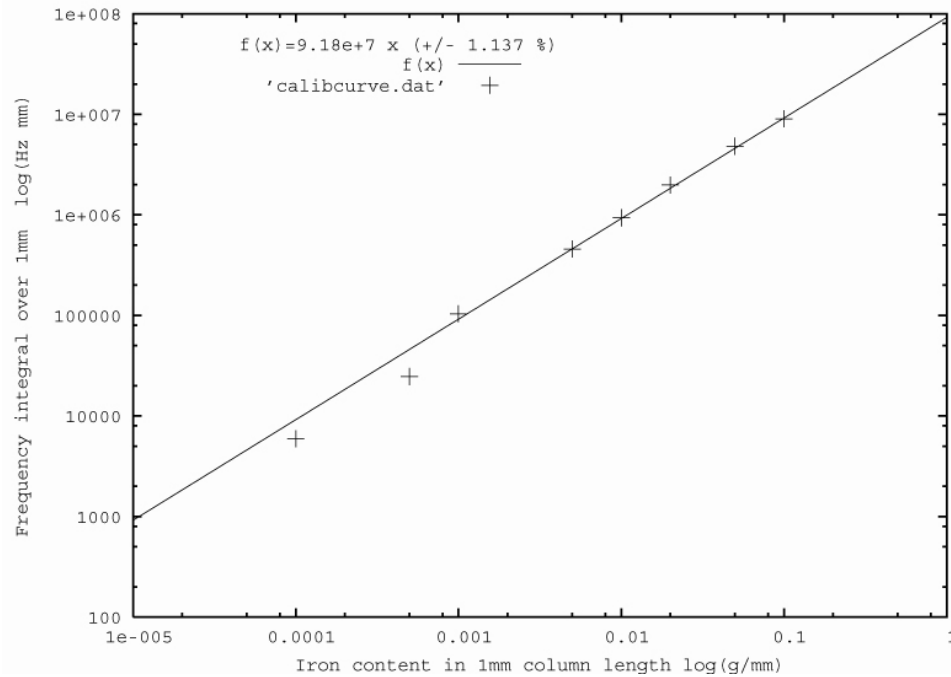


Abb. 12: Kalibrierkurve

Die unten folgenden Kurven mit Eisenkonzentrationen in der 1D-Anordnung wurden mit dieser messtechnischen Anordnung aufgenommen.

Derzeit ist es bei Feldanwendungen nicht möglich, genau zu bestimmen wie weit das Nano-Eisen sich in dem Untergrund ausbreitet; hier könnte diese neuartige Messmethode einen entscheidenden Vorteil bieten. Dazu muss das Gerät jedoch für den Feldeinsatz weiterentwickelt werden, eine Arbeit, die im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie nicht leistbar war.

Für Fahnenanierungen wäre es darüber hinaus wünschenswert, die Messtechnik langzeitstabil auszulegen, um den geeigneten Zeitpunkt für eine Wiederholung der Eisenapplikation zu ermitteln. Dies stellt noch höhere Anforderungen an die Messtechnik, insbesondere an die Stabilität, Wartungsarmut und vor allem an die Kosten, die ein solches Messsystem verursachen darf.

3.3 Einfluss von Fluid- und Aquifereigenschaften

In den Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass Faktoren wie Nanoeisenkonzentration in der Suspension, Korngrößenverteilung des Aquifers und Injektionsgeschwindigkeit der Suspension die Transportdistanzen des Nanoeisens maßgeblich beeinflussen. Zur systematischen Untersuchung dieser Einflüsse wurden Säulenexperimente entwickelt. Die Säulen wurden horizontal durchströmt, um Gravitationseinflüsse zu minimieren.

Plexiglassäulen ($D = 3,6$ cm, $L = 2$ m) wurden mit Sanden verschiedener Kornfraktion jeweils homogen gepackt, mit Wasser gesättigt und dann in horizontaler Lage mit der Nanoeisensuspension durchströmt. Systematisch werden dabei verschiedene Parameter (z.B. die Kornfraktionen, die Eisenkonzentration, die Injektionsgeschwindigkeit, ...) verändert und die

Ausbreitungsdistanz der Eisenpartikel sowohl visuell als auch messtechnisch (s. Kap. 3.2) verfolgt. Die Partikel zeigten eine erhebliche Retardation im Vergleich zum eingesetzten konservativen Tracer (Abb. 13). Dabei ändert sich die maximale Reichweite der Kolloide deutlich mit der Fließgeschwindigkeit.



Abb. 13: Retardation beim Transport von Nano-Eisen

Bei den Versuchen wurden folgende Parameter systematisch variiert:

- Injektionskonzentration,
- Injektionsrate (= Fließgeschwindigkeit),
- Korngrößenverteilung.

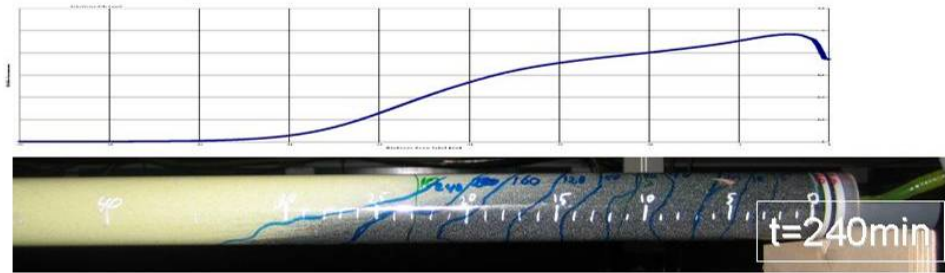
Weiterhin wurde der Einfluss von Heterogenitäten untersucht

3.3.1 Einfluss der Injektionskonzentration auf die Eisenverteilung im Boden

Abbildung 14 zeigt zwei identisch gepackte Säulen, in die eine Nanoeisen-Suspension unterschiedlicher Konzentration injiziert wurde. Abbildung 15 zeigt die zugehörige Eisenverteilung in den Säulen nach einer Injektionsdauer von 4 Stunden. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich z. B. bei einer zehnfach höheren Konzentration, aber gleicher Injektionsgeschwindigkeit die Transportentfernung des Nano-Eisens im Boden ungefähr verdoppelt.

Dies ist insofern von großer Bedeutung, als dadurch bewiesen wird, dass die Retardation des Eisens nicht (primär) durch Dichteeffekte (Sedimentation) kontrolliert wird. Die Retardierung im Vergleich zum Wasser der injizierten Suspension (dieses wurde mit Uranin markiert) nimmt deutlich mit der Konzentration ab (Abbildung 16).

Geba Weiss 1/8 0.3-0.8mm, $C_{Fe} = 1 \text{ g/l}$



Geba Weiss 1/8 0.3-0.8mm, $C_{Fe} = 10 \text{ g/l}$

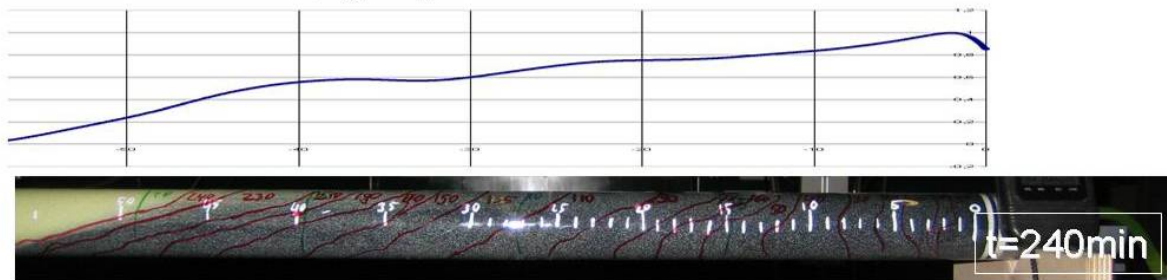


Abb. 14: Einfluss der Injektionskonzentration auf die Transportentfernung

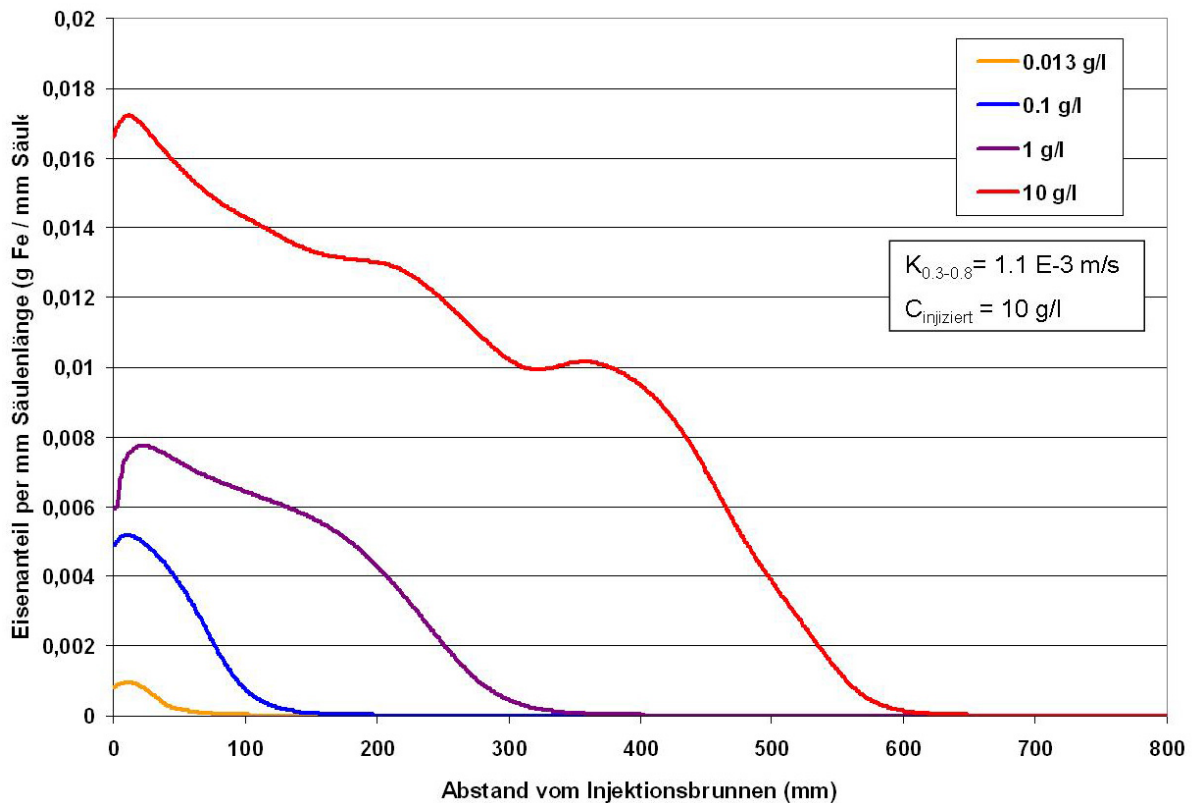


Abb. 15: Einfluss von Injektionskonzentration auf Transportentfernung

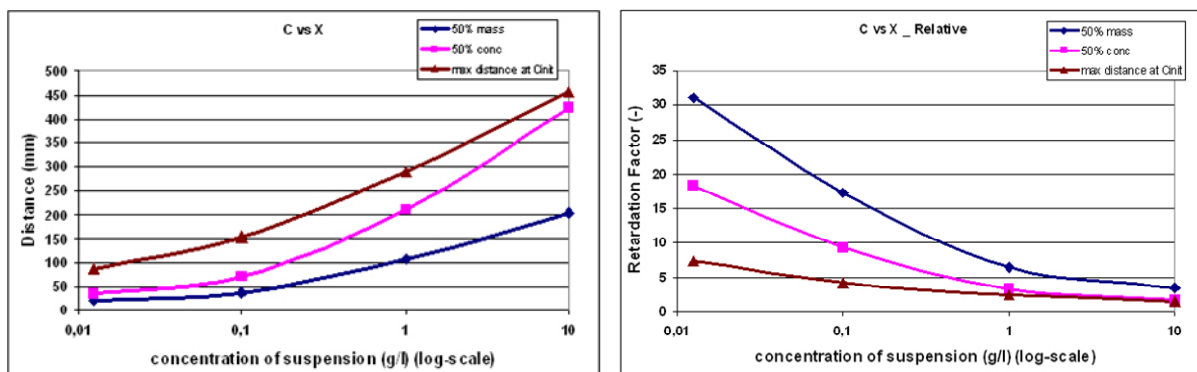


Abb. 16: Transportcharakteristik (links Reichweite, rechts Retardierung) in Abhängigkeit von der Injektionskonzentration

Auf der anderen Seite führt die Steigerung der Eisenkonzentration zu höheren Kosten, da die Kosten für die Kolloide ziemlich hoch sind und eine höhere Konzentration naturgemäß zu einem geringeren Abstand der Teilchen von einander führt, was unter Umständen die Agglomeration fördert. Zwar kann aus den vorliegenden Untersuchungen eine höhere Reichweite bei höheren Konzentrationen abgeleitet werden, allerdings ist diese bei weitem nicht linear. An dieser Stelle sind zusätzliche Untersuchungen notwendig, um diesen Einfluss zweifelsfrei klären zu können.

3.3.2 Einfluss der Korngrößenverteilung des Aquifermaterials auf die Transportentfernung

Abbildung 17 zeigt, dass die Durchlässigkeit, bzw. das Porenvolumen einen deutlichen Einfluss auf die Ausbreitung von Nanoeisen hat. Je grober das Aquifermaterial und je größer das relative Porenvolumen, desto größer ist die Reichweite der Teilchen. Das Material der Kornfraktion 2,0 bis 3,1 mm hat die größte Durchlässigkeit und das höchste relative Porenvolumen.

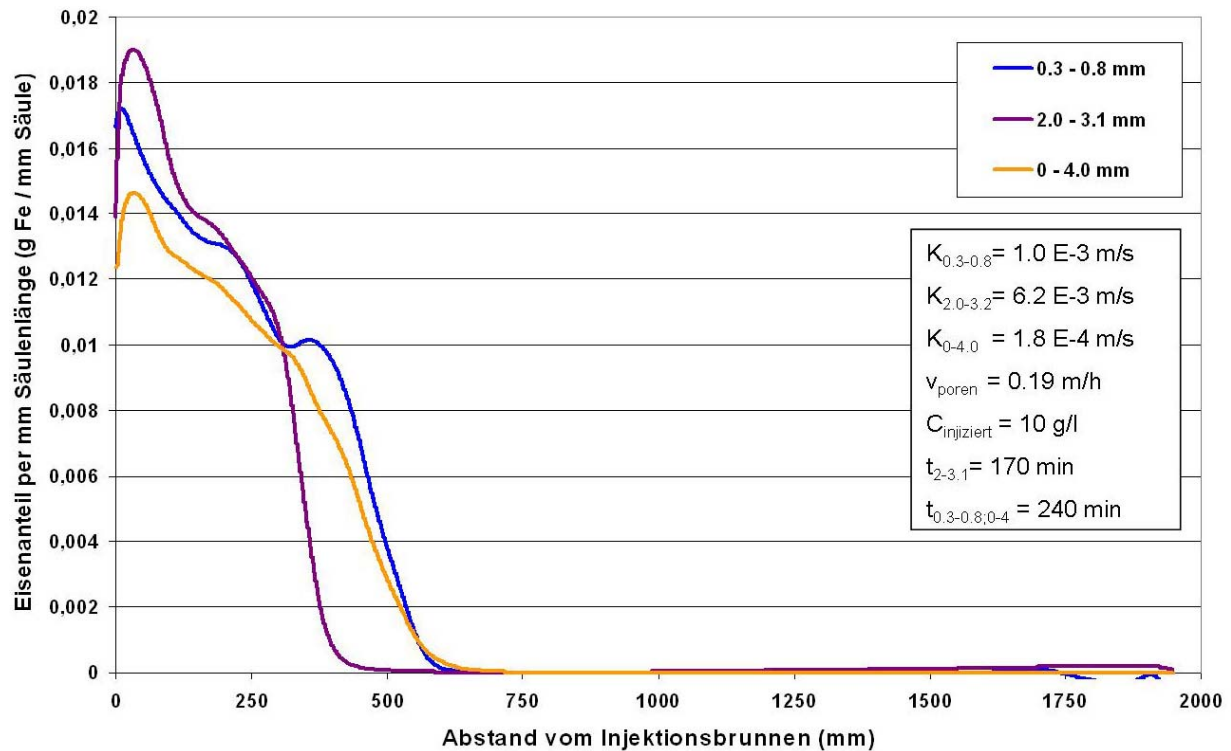


Abb. 17: Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Transportentfernung

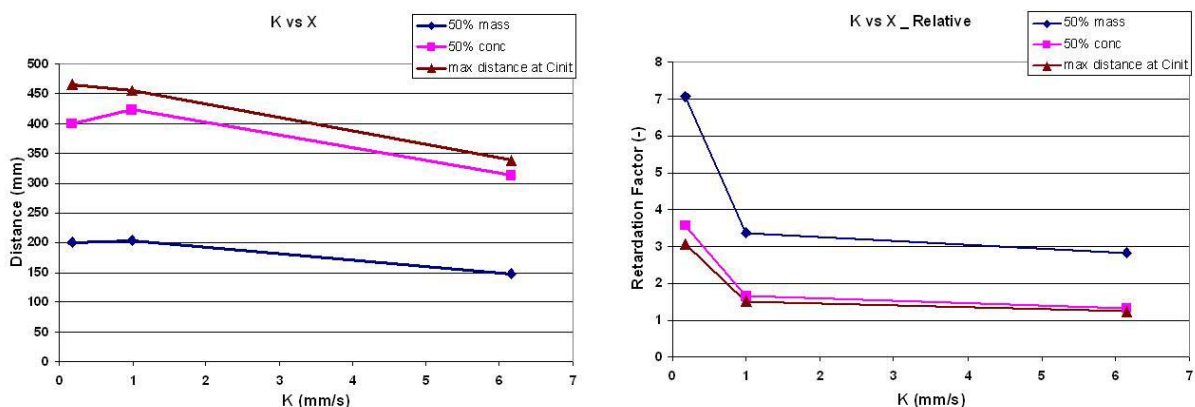


Abb. 18: Transportcharakteristik in Abhängigkeit von der hydraulischen Durchlässigkeit

Die Ergebnisse dieser Versuche sind etwas schwerer zu interpretieren und es ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, eine verbindliche Aussage daraus abzuleiten. Grund dafür ist, dass verschiedene Materialien sich nicht nur durch die Korngrößenverteilung und das daraus

entstehende Porenvolumen unterscheiden, sondern auch die Oberflächencharakteristik (Rauigkeit, Oberflächenladung, etc.) verschieden ist. Darüber hinaus stellt sich in Abhängigkeit von der Porencharakteristik (Größe und Form der Poren) mikroskopisch eine andere Fließgeschwindigkeit in unterschiedlichen Materialien ein, was einen direkten Vergleich erschwert. Trotzdem kann als erstes Ergebnis festgehalten werden, dass in gröberen Materialien die Reichweite tendenziell größer ist als in feinerem Material. Dies ist aus Abbildung 18 ersichtlich, die eine abnehmende Retardierung mit steigendem k_f -Wert zeigt.

3.3.3 Einfluss der Injektionsgeschwindigkeit auf Transportentfernung

In Abbildung 19 ist die Abhängigkeit der Reichweite von der Injektionsgeschwindigkeit dargestellt. Demnach nimmt die Reichweite der Partikel mit der Injektionsgeschwindigkeit zu. Diese kann wegen des in der Praxis begrenzten Injektionsdrucks im Feldfall allerdings nicht beliebig gesteigert werden und nimmt außerdem mit steigendem Abstand vom Injektionsbrunnen linear ab.

In diesen Versuchen wurde natürlich nicht nur mit einer höheren Injektionsgeschwindigkeit gearbeitet, sondern es wurden auch unterschiedliche Gesamtmengen an Eisen injiziert, wodurch die höhere Reichweite wieder etwas relativiert wird. Betrachtet man die Retardierungsfaktoren scheint es eher so zu sein, dass die höheren Injektionsgeschwindigkeiten keine entscheidenden Vorteile bringen.

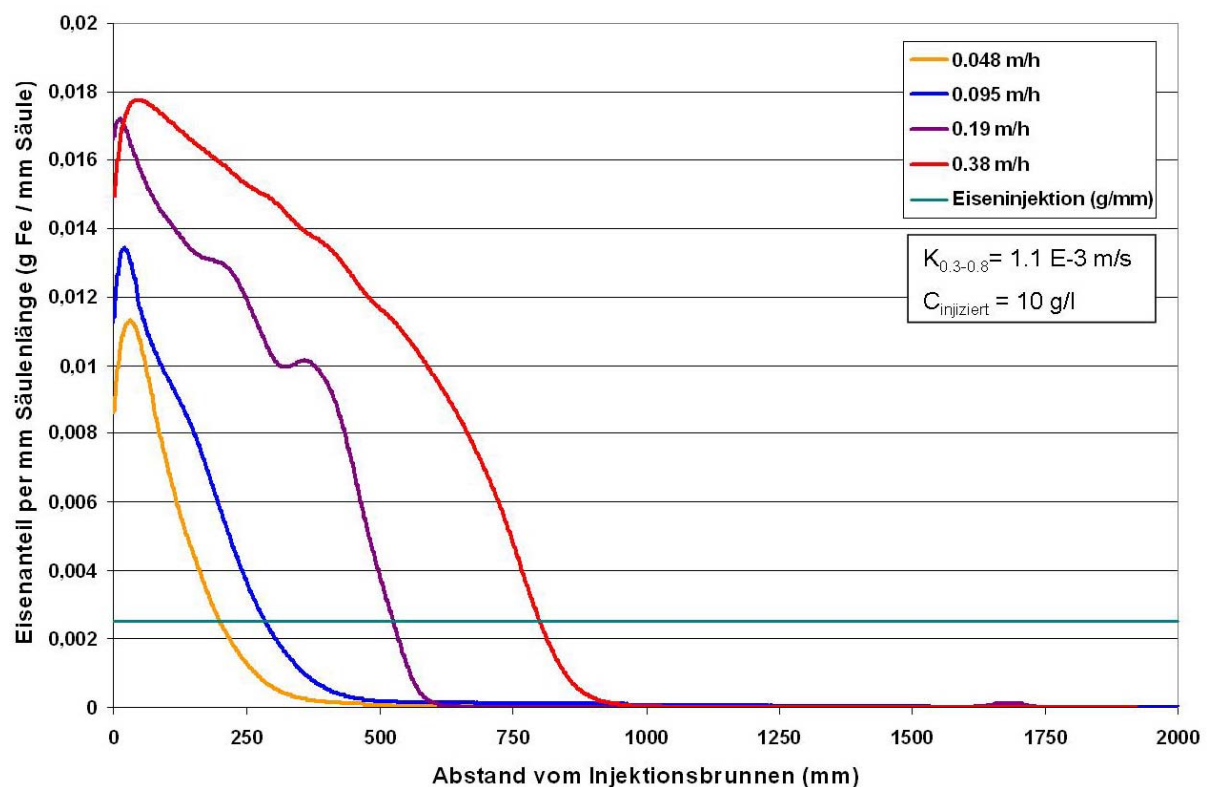


Abb. 19: Einfluss der Injektionsgeschwindigkeit auf Transportentfernung

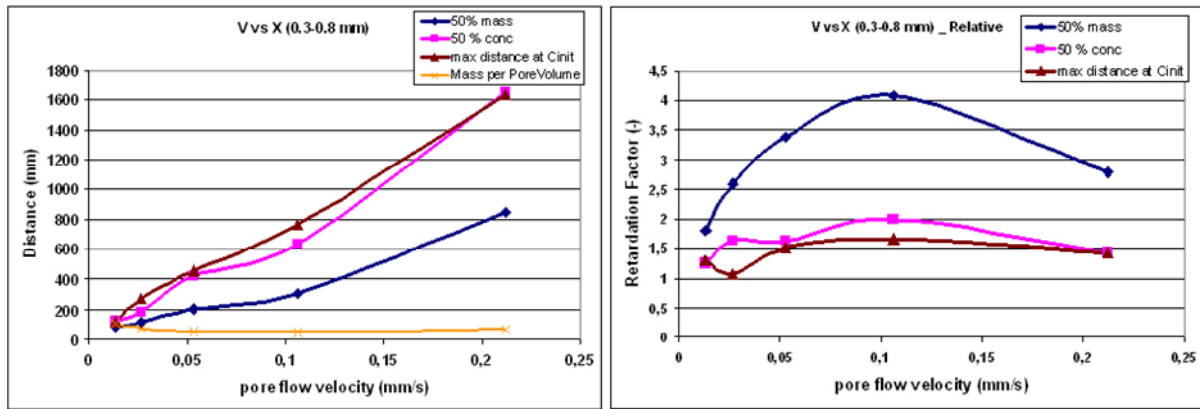


Abb. 20: Transportcharakteristik in Abhängigkeit von der Injektionsgeschwindigkeit

3.3.4 Einfluss von Heterogenitäten auf die Nanoeisenverteilung im Boden

In heterogenen Systemen ist auch die Ausbreitung der Nanoteilchen ungleichmäßig (Abbildung 21). Das bedeutet, dass ein Teil der Teilchen eine im Vergleich zu einem homogenen System hohe Reichweite erreicht. Allerdings bedeutet es auch, dass nach der Zugabe nur ein Teil des Aquifers mit Nanoteilchen erfüllt ist. Dass diese Aquiferbereiche auch maßgeblich zum Grundwassertransport beitragen, kann vermutet werden, muss allerdings durch weitere Versuche belegt werden. Erste Befunde sprechen aber dafür, dass eine Anwendung von Nanoeisen u.U. gerade in heterogenen Aquiferen erfolversprechend sein könnte.

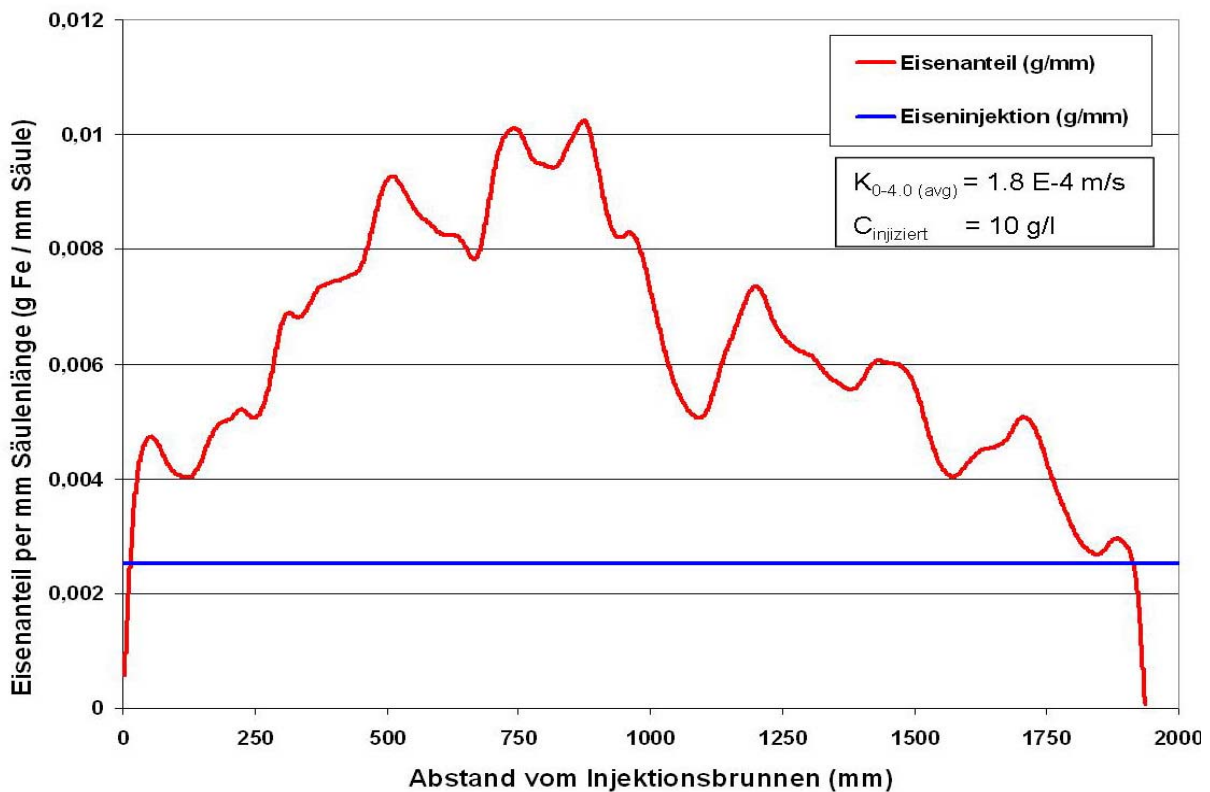


Abb. 21: Einfluss von Heterogenitäten auf die Nanoeisenverteilung im Boden

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Machbarkeitsstudie wurde eine Methodik entwickelt, mit der es möglich ist das Ausbreitungsverhalten von Kolloidsuspensionen systematisch zu untersuchen. Dazu wurden die ursprünglich angedachten zweidimensionalen Versuchsaufbauten zugunsten einer eindimensionalen Anordnung abgeändert, wodurch Einflussparameter einzeln systematisch variiert werden können.

Durch die Entwicklung einer Eisenbestimmung mit einem modifizierten Metall-Suchgerät konnten die Grundlagen gelegt werden für eine quantitative Beschreibung der Einflussfaktoren. Mit dieser Technik gelingt es darüber hinaus, verschiedene Kolloidformulierungen bzw. –Vorbehandlungsverfahren im direkten Vergleich zu untersuchen.

Es gelang innerhalb des Projekts die wesentlichen Einflussfaktoren zu identifizieren und erste Messreihen durchzuführen. Dabei wurde die Vorbehandlung bzw. Modifikation der Nanopartikel zur Verhinderung der Agglomeration als Hauptfaktor ermittelt. Für umfangreichere Untersuchungsreihen war aus Zeit- und Kostengründen kein Raum.

Der eindimensionale Versuchsaufbau sollte benutzt werden, um andere Eisen-Kolloide von verschiedenen Herstellern auf Ihre Transportfähigkeiten zu testen und untereinander zu vergleichen.

Im Säulenversuch soll nach der Nano-Eisen-Injektion mit CKW-Lösung nachgespült werden. Auf diese Art soll die Reaktivität unter hydraulisch exakt kontrollierten Bedingungen untersucht werden. Diese Untersuchungen müssten von weitergehenden physikalisch-chemischen Untersuchungen begleitet werden, die die nanoskaligen Eigenschaften mit den hydraulischen Eigenschaften korrelieren. Daraus könnten systematische Optimierungsmöglichkeiten abgeleitet werden, mit denen sowohl das Transportverhalten der Kolloide im Untergrund wie auch die Reaktionsfähigkeit verbessert werden könnten.

Die hier erarbeiteten Grundlagen sollten direkt in einem größeren Projektrahmen aufgegriffen und durch systematische Untersuchungsreihen der Einfluss der identifizierten Parameter quantitativ erfasst werden. Im Anschluss sollten mit größerskaligen, dreidimensionalen Untersuchungen die Übertragbarkeit auf den Feldmaßstab überprüft werden. In diesem Rahmen sollte das Messverfahren dahingehend modifiziert werden, dass ein Einbau in Brunnen oder direkt in den Untergrund ermöglicht wird und damit der Durchbruch von Nano-Eisen messtechnisch erfasst werden kann.

Anhand der Säulenversuche sollte ein geeignetes Bodenmaterial sowie die Randbedingungen für zwei- oder dreidimensionale Untersuchungen gewählt werden.

Schließlich soll auch mit Realmaterial von einem Feldstandort getestet werden wie das Nano-Eisen sich in diesem verhält. Hierzu ist natürlich eine wasserrechtliche Zulassung erforderlich, die im Einzelfall zu beantragen ist. Diese wurde jedoch in der Vergangenheit schon bei mehreren Feldanwendungen in der Bundesrepublik erteilt (z.B. LRA Rastatt). Generell ist anzumerken, dass vom Eisen (als Element) keine Gefahr ausgeht. Ebenso geht, bei sachgerechter Injektion, auch von der Größe der Nanoteilchen keine Gefahr für Schutzgüter

aus, da sich die Verteilung der Nanoteilchen auf wenige dm oder m um die Injektionsstelle beschränkt und diese dort „immobilisiert“ sind. Die zur Vermeidung der Aggregation und zur Erhöhung der Transportdistanz eingesetzten Tenside / Polymere sind in der Wassergefährdungsklasse I eingestuft und können bei geringen Konzentrationen (< 3%ige Lösung) ohne Abstomsicherung und bei höheren Konzentrationen mit einer entsprechenden hydraulischen Abstomsicherung eingebracht werden.

5 Veröffentlichungen im Rahmen des Forschungsvorhabens

- de Boer, C.V., Klaas, N. und Braun, J., 2006: „Grundlagenuntersuchungen zum hydraulischen Verhalten von Nano-Eisen im Aquifer“, VEGAS-Statuskolloquium 2006, (28. - 28. September 2006, Stuttgart), Editor: Braun, J.; Koschitzky, H.-P. & M. Stuhmann, Institut für Wasserbau, 9/2006. - Seiten: 88-94
- Braun, J., 2006: „Injektion von Nano-Eisen zur Sanierung von LCKW-Schadensfällen — Ergebnisse von Laboruntersuchungen in VEGAS“, in „Neue Sanierungsverfahren?“, Seminar 10/2006 des Fortbildungsbundes Baden-Württemberg (05. Dezember 2006, Esslingen)
- 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), 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 .

Danksagung

Die Autoren danken dem Umweltministerium Baden-Württemberg für die finanzielle Förderung im Rahmen des Förderprogramms BW-PLUS.

Literatur

- 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 .
- Elliott, D.W., W-X. Zhang, 2001, Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment, Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 4922-4926
- Gavaskar A., L. Tatar, W. Condit, 2005, Cost And Performance Report, Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies For Source Remediation, Naval Facilities Engineering Service Center
- 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