



MachWas

MATERIALIEN FÜR EINE
NACHHALTIGE WASSERWIRTSCHAFT

2. Statusseminar, 29./30. Mai 2018



Isodetect
Umweltmonitoring GmbH

CONTASORB

**Entwicklung von Kohlenstoff-Eisen-Komposit-
Materialien für die Sorption und Zerstörung
von halogenierten Grundwasserschadstoffen**

K. Mackenzie, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung Leipzig - UFZ

Gliederung

Projektvorstellung:

- Was sind die ContaSorb-Ziele?
- Wie ist ContaSorb strukturiert?
- Welche Materialien werden entwickelt?

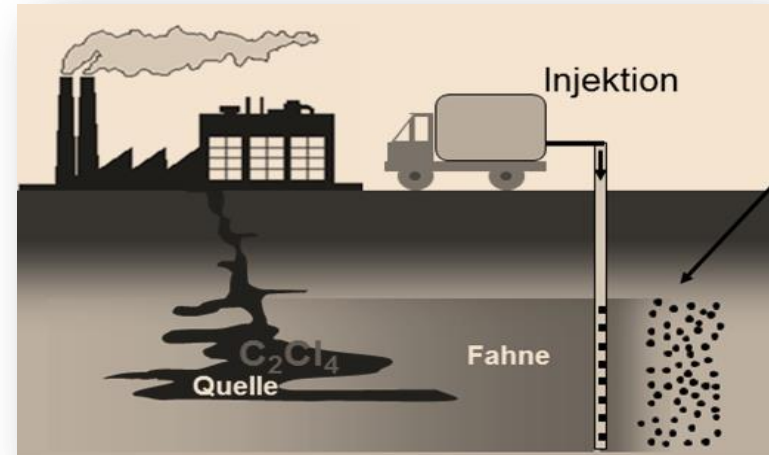
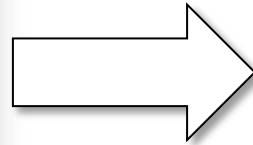
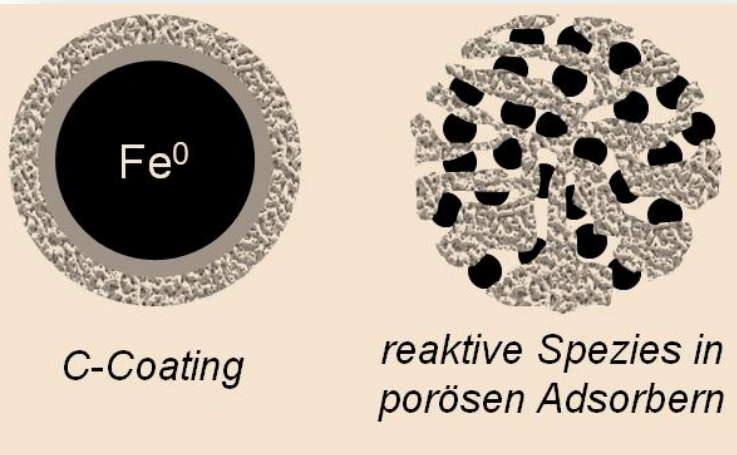
Ergebnisse:

- Wie ist der Stand der Materialentwicklung?
- Wie verhalten sich die Materialien im Laborversuch?
- Wie ist der Stand der Feldvorbereitung?
- Wie ist der Stand der Partikelproduktion für die Feldversuche?



Ziele des Projektes

Materialentwicklung für die *In-situ*-Grundwasserreinigung

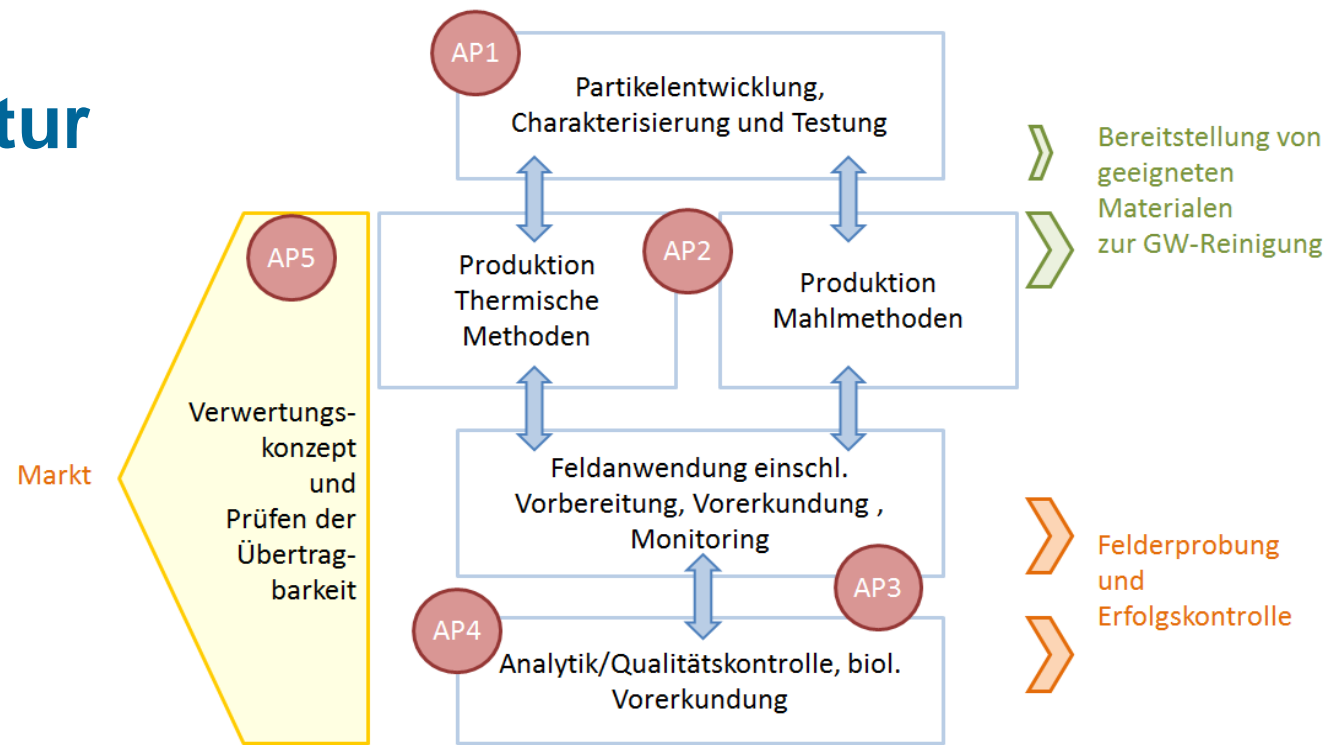


- **Sorption** zum Schadstoff-
“Einfangen“
- Verschiedene **Reaktionen** als
Antwort auf strukturelle Vielfalt

- reaktive Partikel als **Suspension**
einspülen
- Ausbildung einer **durchströmten
Reaktionszone**

In-situ-Sorptions-/Reaktionsbarrieren

Projektstruktur



UFZ + UVR-VIA

Partikeldesign,
Materialtestung

SciDre + UVR-FIA

Bereitstellung der
Partikel, Herstellung
für Pilottests

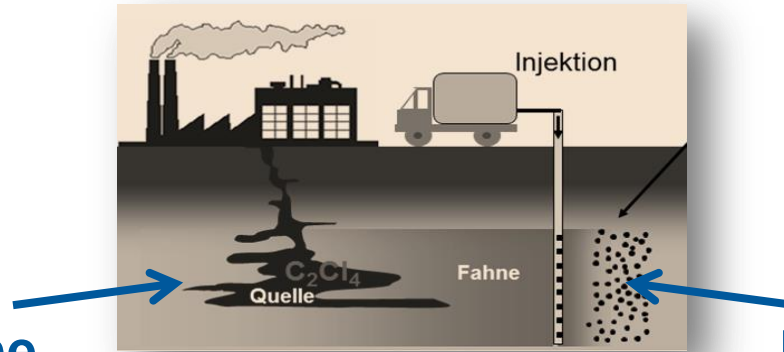
Intrapore + Isodetect

Pilottests, Feldanalytik,
Erfolgskontrolle

Alle KMUs

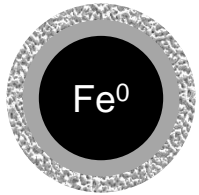
Vorbereitung der
Vermarktung

Materialentwicklung



Quellenbereiche

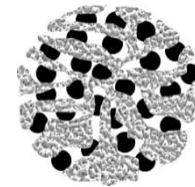
- Hohe Schadstoffkonzentration
- Porenraum optimal nutzen



Fe⁰/C-Komposit

C-Komponente verbessert

- Transport, Injizierbarkeit
- Selektivität der Reaktion



Fe-Spezies/C-Komposit

C-Komponente ermöglicht

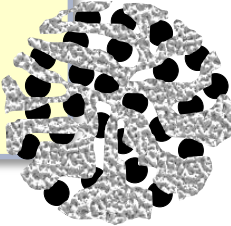
- Transport
- Retardierung und Aufkonzentrierung der Schadstoffe

Kat/Adsorber: Andere Abbaumechanismen nötig für Substanzen, die durch Fe(0) nicht reduzierbar sind.

ContaSorb-Partikeltypen

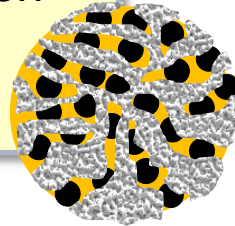
Weiterentwicklungen des Carbo-Irons

Korrosions-
gehemmtes
Carbo-Iron 2.0



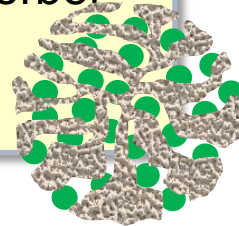
Eisenverlust durch
Korrosion wird minimiert
bei Erhalt der Dehalo-
genierungsaktivität

Bio-Carbo-Iron



Kopplung von biotischem
und abiotischem Abbau

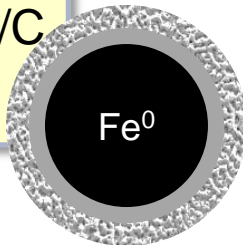
Fe-Kat/Adsorber



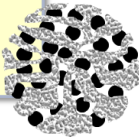
Einbau katalytisch aktiver
Eisenspezies zur Aktivierung
von Oxidationsmitteln

Neue Fe/C-Komposite mit hohem Fe-Anteil (> 80% Fe⁰)

Eisenreiches Fe/C

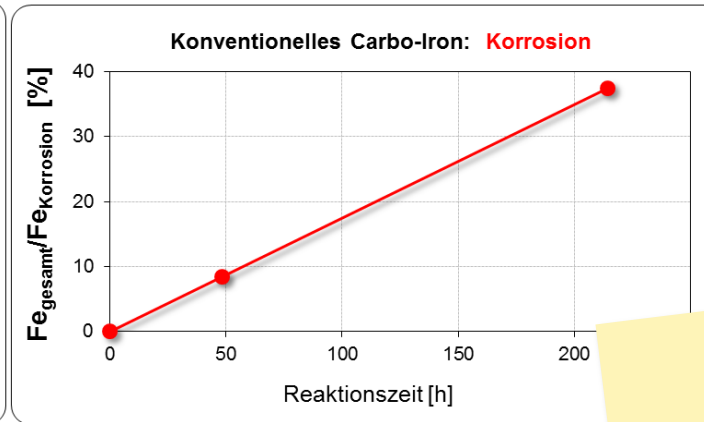
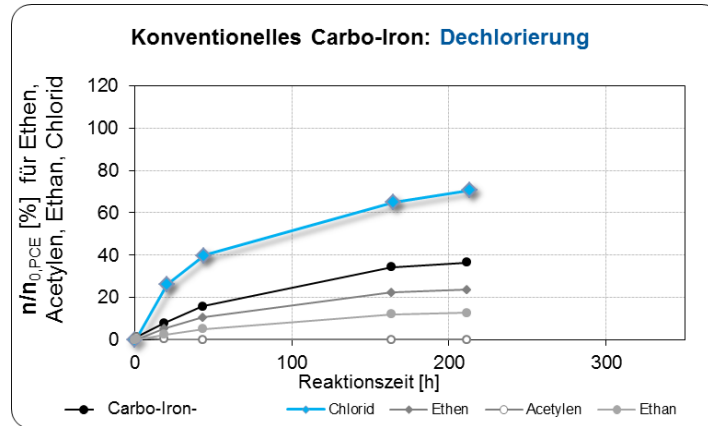


Gecoatetes Nanoeisen mit
verbessertem
Transportverhalten für
quellennahe Anwendung



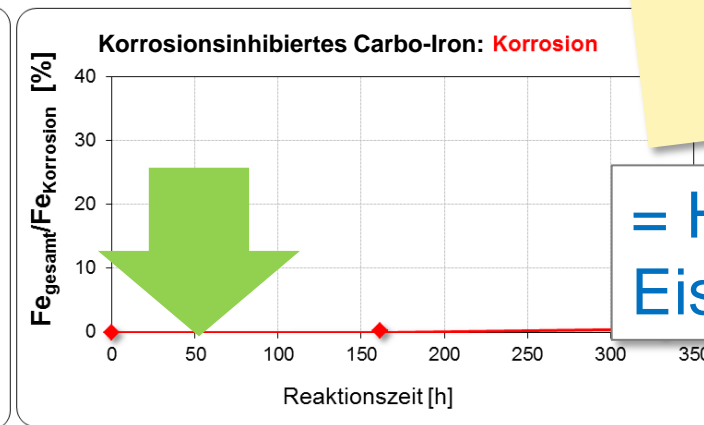
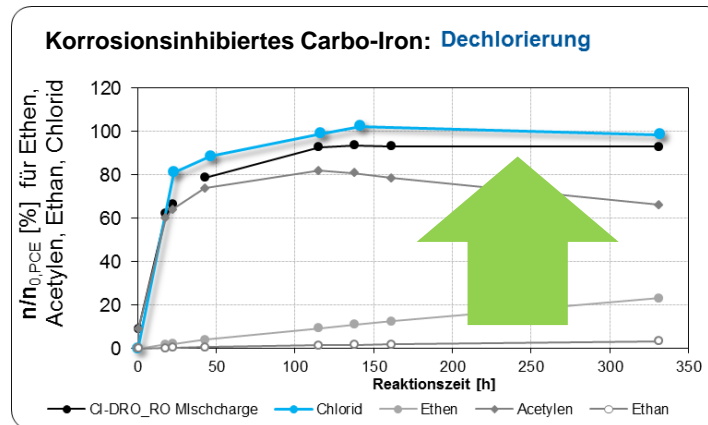
Korrosionsgehemmtes Carbo-Iron

Standardreaktivitätstest : PCE-Abbau (1g/l Fe(0), mittelhartes synthetisches Grundwasser (EPA-Protokoll), 50 ppm PCE, Batchversuch geschüttelt)

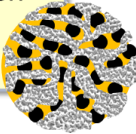


Korrosion während der Standardreaktivitätstest: Eisenverbrauch (1g/l Fe(0), mittelhartes synthetisches Grundwasser (EPA-Protokoll), 50 ppm PCE, Batchversuch geschüttelt)

ausgewählt für
Feldversuch



= Höhere
Eiseneffizienz!



Bio-Carbo-Iron

OHRB

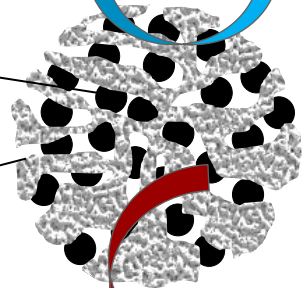
Organohalide-Respiring Bacteria (OHRB),
z.B. *Dehalococcoides mccartyi*

Carbo-Iron®

PCE Ethen + Ethan

Eisen- Nanocluster

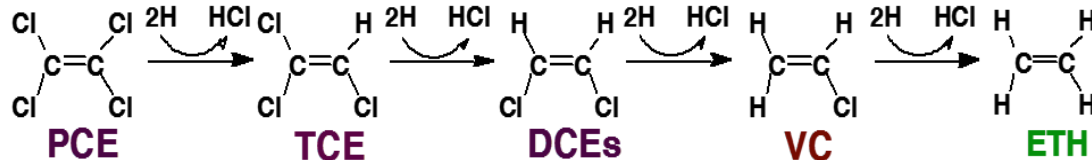
AK-Matrix



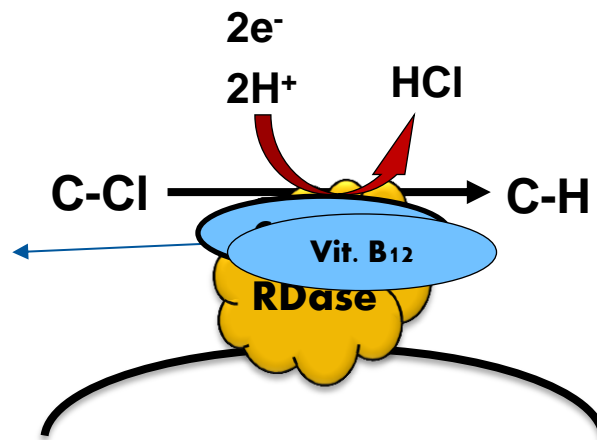
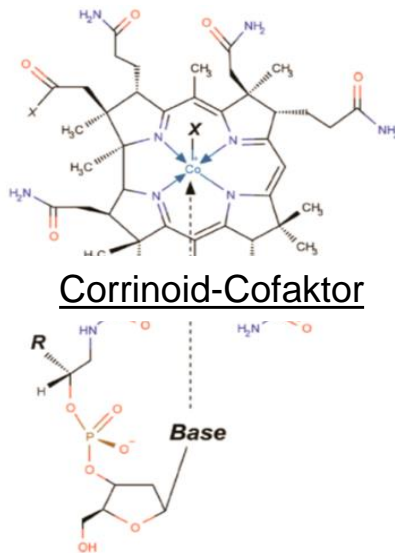
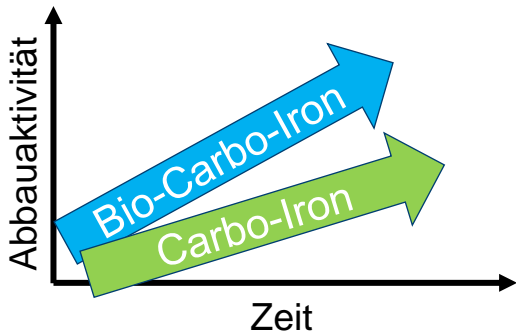
H₂

Bio-Carbo-Iron

PCE Ethen



Katalysiert durch reduktive Dehalogenasen



Eisenreiches Fe/C-Komposit

Eisenreiches Fe/C

Fe⁰

Hochenergiemahlung zur Kompositherstellung

Herausforderungen:

- Vermeidung pyrophorer Eigenschaften
- Partikelgröße optimal zum Einspülen in den Aquifer
- Haftung und Verbinden der Komponenten Fe und AC
- Erhalt der inneren Oberfläche der Aktivkohle



Labor

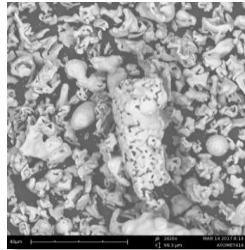


Technikum

Eisenreiches Fe/C-Komposit

Ausgangsmaterial
Fe-Pulver

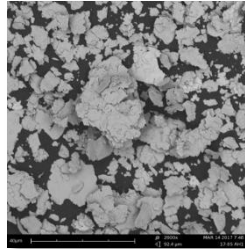
d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	BET
[μm]	[μm]	[μm]	[m ² /g]
6,0	14,9	35,6	-



- Ausgangsmaterial ist ein hochreines Eisenpulver (98 % Reinheit)

Mahlstufe I
Vormahlung

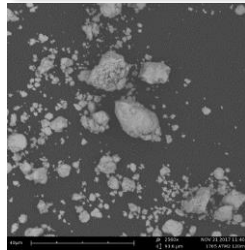
d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	BET
[μm]	[μm]	[μm]	m ² /g
3,1	11,5	32,1	4,49



- Durch die in der Mühle wirkenden hohen Scherkräfte werden die Partikel zu Plättchen und verspröden allmählich

Mahlstufe II
Feinmahlung

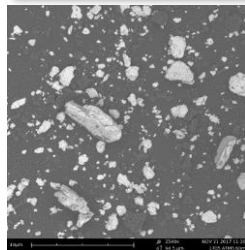
d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	BET
[μm]	[μm]	[μm]	[m ² /g]
0,9	3,0	7,2	3,63



- Infolge der Versprödung während der Vormahlung findet nachfolgend eine effektivere Zerkleinerung statt

Mahlstufe III
Kompositmahlg.

d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	BET
[μm]	[μm]	[μm]	[m ² /g]
0,4	1,1	3,2	42,18



- Aktivkohle (AC) soll für Schadstoffsorption am Eisen sorgen. Zugabe der AC erst nach der Feinmahlung der Fe-Partikel, um innere Oberfläche zu erhalten.

Fe/C-Komposit

Abbildung 3: Änderung der Partikeleigenschaften im Laufe des mehrstufigen Mahlprozesses

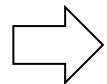
Eisenreiches Fe/C-Komposit

Eisenreiches Fe/C

Fe⁰

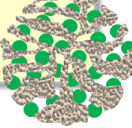
Charakteristische Kennwerte

Produkt	Mahldauer	Mahlkörper- durchmesser	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	BET
[-]	[h]	[mm]	[µm]	[µm]	[µm]	[m ² /g]
Referenzmaterial	72	10	1,8	6,3	21	8,3
Labormaßstab	2	3	0,4	1,1	3,2	42,2
	4	3	0,4	1,1	5,0	15,7
technischer Maßstab	4	10	1,2	6,8	20,2	10,5
	8	10	0,8	2,5	7,5	12,5



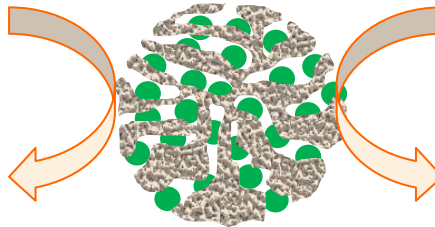
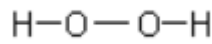
- Zielbereich der Partikelgröße wurde erreicht
- Die Reaktivität gegenüber den Zielkomponenten ist höher als bei anderen Nanoeisensorten ✓
- Eine feste Haftung von AK am Fe wurde erreicht
- Gegenstand weiterer Untersuchungen
- Vermahlung eines Korrosionsinhibitors war noch nicht zielführend, hier gibt es weiteren Untersuchungsbedarf

CONTASORB-
Poster zu
Materialentwicklung

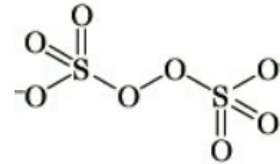


Sorptionsaktive Oxidationskatalysatoren

Aktivierung von H_2O_2



Aktivierung von Persulfat



Mikroschadstoffe (Herbizide, Pharmareste...) als Zielschadstoffe

vor allem **Perfluorverbindungen** als Zielschadstoffe

Erkenntnisstand

- C-Träger hat sich als nicht geeignet erwiesen für beide Prozesse
- Mineralische Adsorber sind selber oxidationsresistent
- Neuer *in-situ*-fähiger Katalysator wurde gefunden für die Aktivierung von Persulfat
- Katalytische Zyklen nachgewiesen

Feldversuche

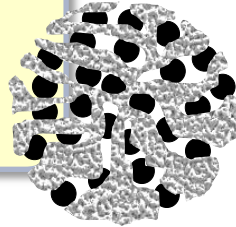
1. „Konventioneller“ Schaden mit CKW

Standort Langerhagen

Wirkprinzip: **Fe/AC** = Sorption und Reduktion mit metallischem Eisen

Partikelwahl:

Korrosions-
gehemmtes
Carbo-Iron 2.0

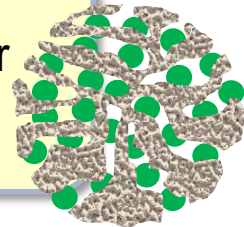


2. PFT-Schaden als Beispiel für Mikroschadstoffe und sehr persistente Verbindungen

Standort Viersen

Wirkprinzip: **Adsorber/Kat** = Vergleich der Wirkung einer reinen Sorptionsbarriere mit der einer Sorptions/Oxidations-Barriere

Fe-Kat/Träger



Vorbereitung der Feldversuche – Aktueller Stand

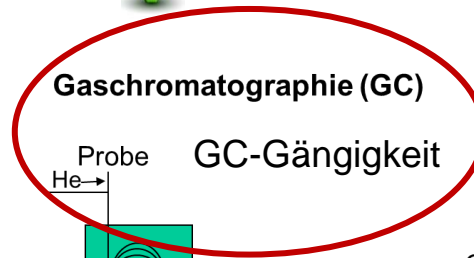
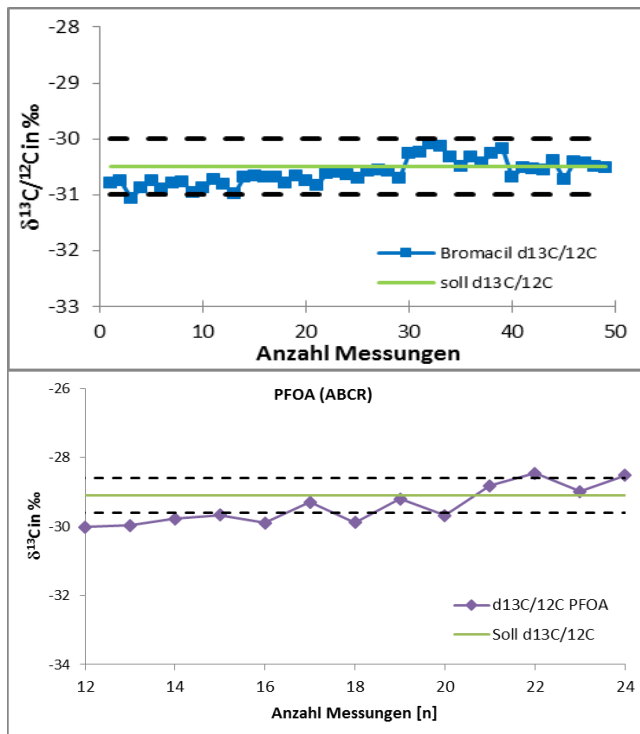
- Die Zusammenstellung, Auswertung und Bewertung vorliegender Daten zur Beschaffenheit der Grundwasserleiter und zum Schadstoffbestand an den beiden zur Partikelinjektion vorgesehenen Standorten Viersen (PFC-Kontamination) und Langenhagen (LCKW-Kontamination) ist abgeschlossen
- Erste Daten zur chemischen Charakterisierung der Kontamination für beide Standorte wurden an die Projektpartner weitergegeben
- Die Arbeiten zur feinskaligen Erkundung von Geologie, Hydrodynamik und Grundwasser-Physikochemie in Q3 2017 gestartet und werden in Q4 2018 abgeschlossen
- Im Ergebnis bislang vorliegender Befunde sind an beiden Standorten Anisotropien im Abstromverhalten sowie signifikante Unterschiede bezüglich physikalischer Parameter der Hydrodynamik festzustellen
- Die Befunde sind im Rahmen der abschließenden Feldversuche zu verifizieren



CONTASORB-
Poster zu
Feldanwendung

Selektierung von Monitoringmethoden

- Auswahl der Zielverbindung / Monitoringverfahren ✓
 - Atrazin: CSIA, Analyse von Transformationsprodukten (TFP), qPCR
 - Bromazil: CSIA, TFP-Analyse
 - PFOS/PFOA: TFP-Analyse, (CSIA)
- Eignungsprüfung und Optimierung CSIA ✓



Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS)

GC: Trennung der Verbindungen

CONTASORB-Poster zu Materialentwicklung und Erfolgskontrolle

Detektoren

m/z 46
¹²C¹⁸O¹⁶O

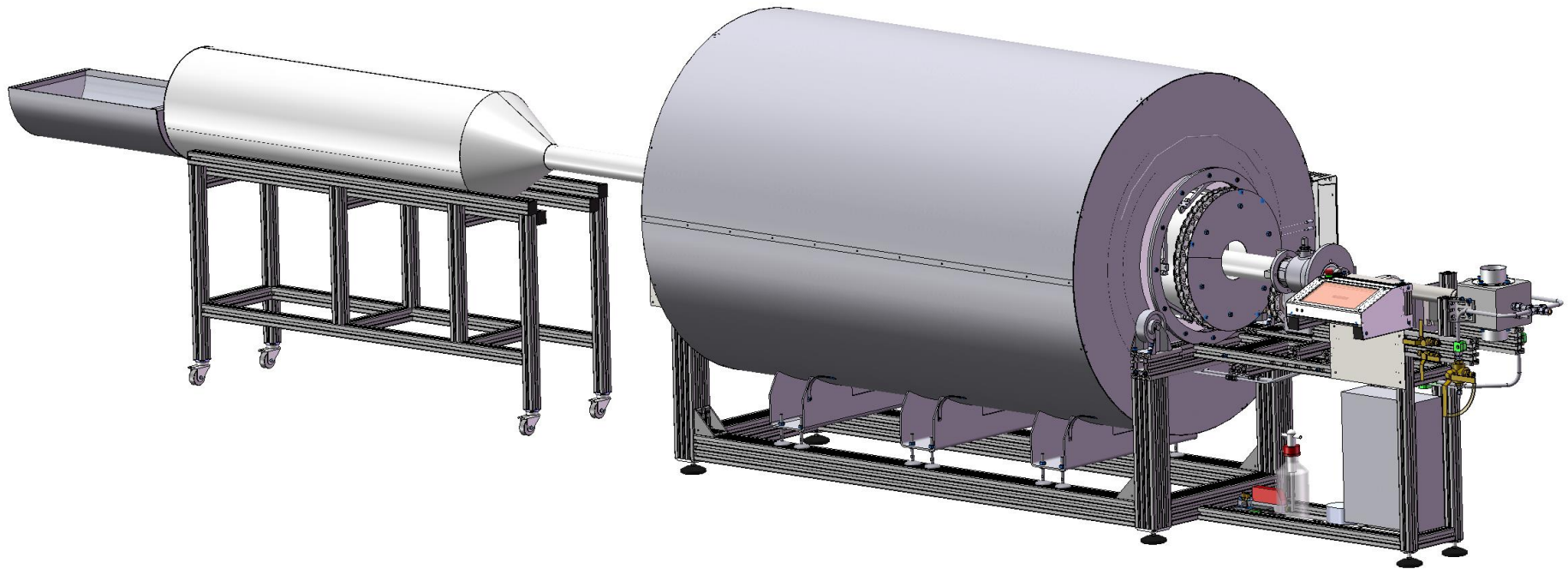
m/z 45
¹³C¹⁶O₂

Erstmalig von Bromazil zur Verfügung

- Beginn Abbauversuche mit UFZ



SciDre Up-Scale Reaktor



1. Reaktorbehälter aus temperaturfestem Edelstahl ggf. mit Rührwerk (Volumen ca. 50 l)
2. Ofen zur indirekten Erwärmung des Reaktorbehälters auf ca. 900 °C
3. Gasversorgung für Stickstoff und weitere Gase
4. SPS zur Steuerung und Überwachung der Prozesse
5. Schleuse zum Austragen des fertigen Produktes

Up-Scaling der Prozesse

Übernahme und Evaluierung der Laborergebnisse vom **UFZ**

Korrosions-
gehemmtes
Carbo-Iron

Prozesse, die auf der
thermischen Synthese
von C und Fe beruhen

Konzeption der Aufskalierung der Partikelherstellung

Up-Scale Reaktor



Beschaffung/Herstellung
der notwendigen Ausgangsstoffe

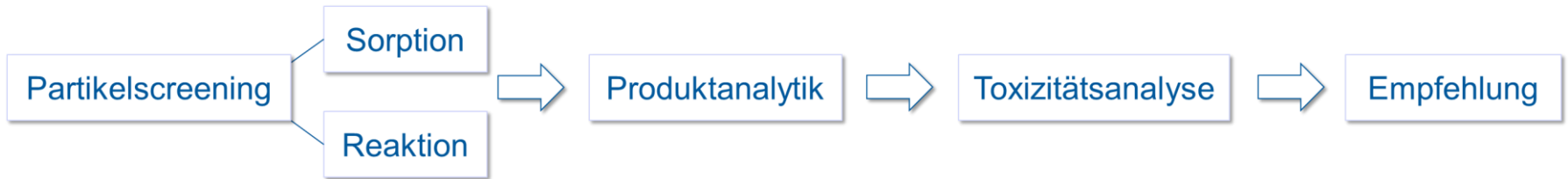
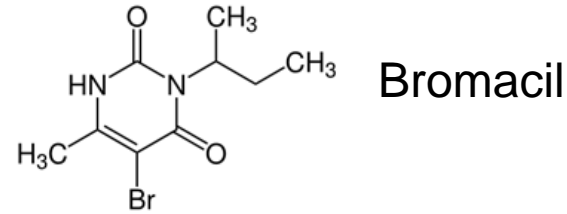
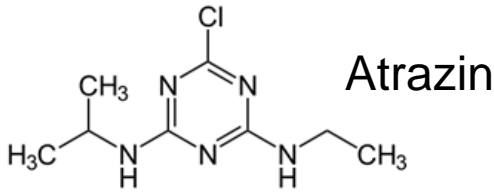
Erprobung und
Optimierung des
Herstellungsprozesses

CONTASORB-
Poster zu
Partikelproduktion

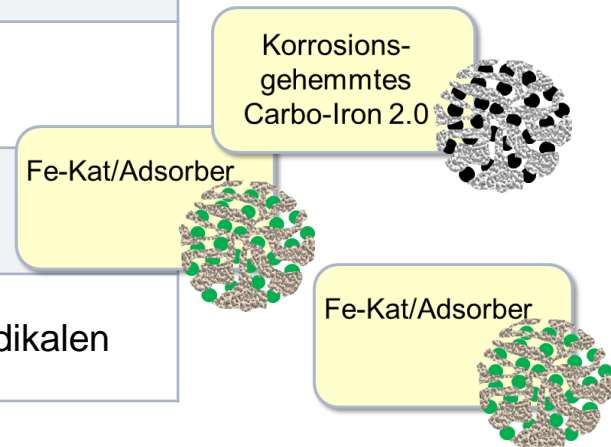
rapore
anwendung

Dokumentation
Bewertung

Partikelscreening für zwei Herbizide

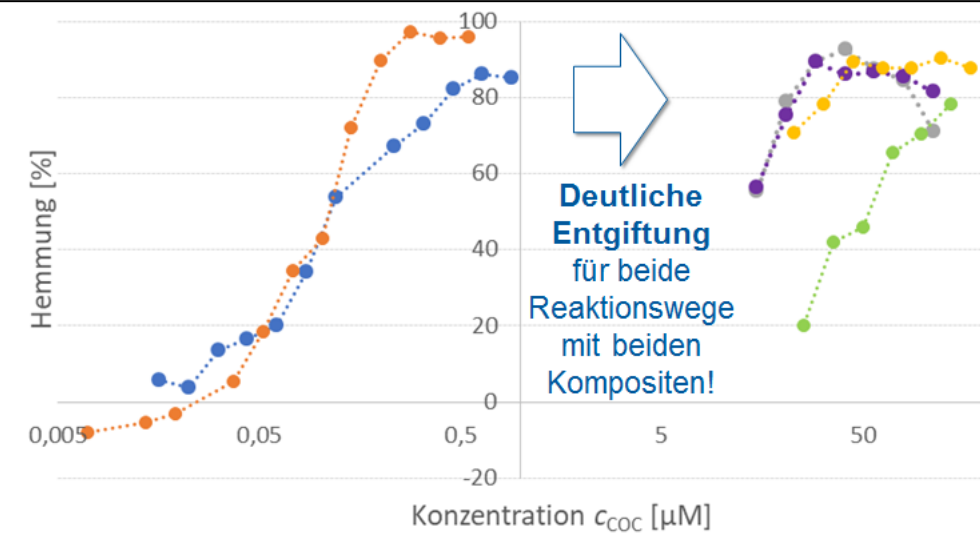
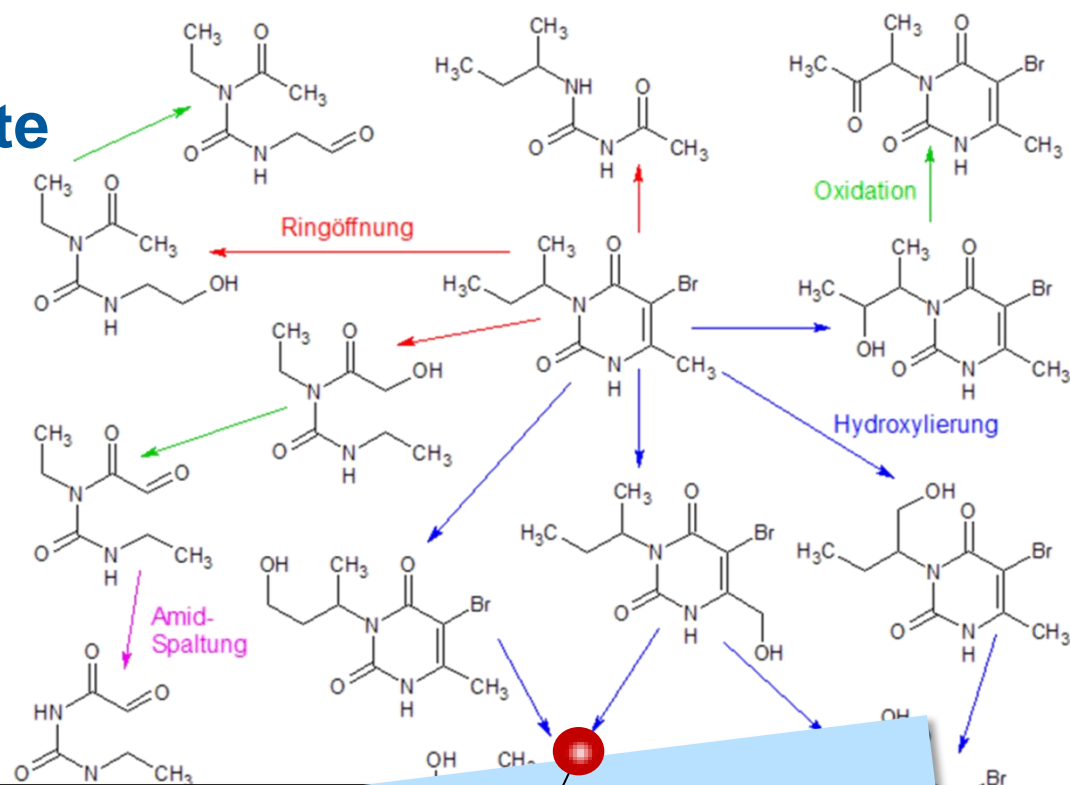


Material	Reaktionsmechanismus
Nanoeisen	Reduktion
Carbo-Iron (Fe/AC)	Adsorption/Reduktion
Fe(II)/Adsorber	Adsorption+ Fentonreaktion
Fe(II)-Mineral/Adsorber	Adsorption + Oxidation mit Sulfatradikalen



Transformationsprodukte

- Kinetische Untersuchungen
- Zeitaufgelöste Analyse der Transformationsprodukte mit LC-HRMS und LC/TOF-MS für die Oxidation mit OH \cdot
- Zuordnung der Reaktionswege
- Algentests zur Bewertung der ökotoxikologischen Effekte



CONTASORB-
Poster zu Partikel-
screening

... von Atrazin,
Bromacil und Abbauprodukten im
Algenreproduktionstest

Gefördert vom



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!