

**Injectie van (bi)metallisch
nanoschaal ijzerpartikels in
met chloorkoolwaterstoffen
verontreinigde aquifers.
Fase 2: Labotesten**

**SAMEN MAKEN WE
MORGEN MODIËR**



Documentbeschrijving



1. *Titel publicatie*

Injectie van (bi)metallisch nanoschaal ijzerpartikels in met chloorkoolwaterstoffen verontreinigde aquifers. Fase 2: Labotesten

2. *Verantwoordelijke uitgever*

Danny Wille, OVAM, Stationsstraat 110, 2800 Mechelen

3. *Aantal blz.*

28

4. *Wettelijk depot nummer*

D/2010/5024/07

5. *Aantal tabellen en figuren*

6. *Publicatiereeks*

7. *Datum publicatie*

Januari 2010

8. *Trefwoorden*

9. *Samenvatting*

Microschaal en nanoschaal (bi)metallische partikels (NBPs) zijn reactiever dan de granulaire materialen die reeds jaren bestudeerd worden voor de in-situ verwijdering van chloorkoolwaterstoffen uit grondwater. Deze materialen zijn in staat een bredere range van pollutanten te verwijderen. Bovendien is het mogelijk om via injectie het materiaal op grotere diepte aan te brengen in vergelijking met het granulair ijzer. Aan de hand van labotesten zijn beschikbare nanoschaal ijzerpartikels geëvalueerd.

10. *Begeleidingsgroep en/of auteur*

Leen Bastiaens, J. Vos, T. De Ceuster, Jan Gemoets (VITO), Hilde Craenen, Héliane De Vlieghere-Haus (Geosan nv), Marc Van Nyen (Initial Textiles nv), Dale Haigh (Golder Associates Ltd), Patrick Ceulemans, Stefan Van Geenhoven, Bert Van Goidsenhoven (OVAM)

11. *Contactperso(n)en(en)*

Bert Van Goidsenhoven

12. *Andere titels over dit onderwerp*

Injectie van (bi)metallisch nanoschaal ijzerpartikels in met chloorkoolwaterstoffen verontreinigde aquifers. Fase 1: Literatuurstudie stand van de techniek.

Gegevens uit dit document mag u overnemen mits duidelijke bronvermelding.

De meeste OVAM-publicaties kunt u raadplegen en/of downloaden op de OVAM-website: <http://www.ovam.be>

**Injectie van (bi)metallisch
nanoschaal ijzerpartikels
in met
chloorkoolwaterstoffen
verontreinigde aquifers.
Fase 2: Labotesten**

Inhoudsopgave

1	Management samenvatting.....	3
2	Inleiding	5
3	NBPs beschouwd in deze studie.....	6
3.1	Geteste NBPS.....	6
3.2	Granulometrische bepalingen.....	6
3.3	Chemische samenstelling van NBPs.....	7
4	Batchtesten met artificieel vloeibaar medium (Fase 2A)	9
4.1	Inleiding.....	9
4.2	Testprocedure.....	9
4.3	Resultaten.....	10
4.3.1	Nanopartikels NfeA1 & NfeA2	10
4.3.2	Metallische nanopartikels NfeC1 & NfeC2	12
4.3.3	Bimetallische nanopartikels NfeC3.....	14
4.3.4	Micropartikels NfeB1.....	15
4.4	Algemene besluiten	16
5	Batchtesten met aquifer materiaal en reëel grondwater (fase 2B)	20
5.1	Inleiding.....	20
5.2	Testprocedure.....	20
5.3	Resultaten.....	21
5.4	Besluiten	26
6	Referenties	27

Lijst met afkortingen

NBPs	Nanoschaal (bi)metallische partikels
PCE	Tetrachlooetheen
TCE	Trichlooretheen
cDCE	1,2-cis-dichlooretheen
tDCE	1,2-trans-dichlooretheen
11DCE	1,1-dichlooretheen
VC	Vinylchloride
111TCA	1,1,1-trichloorethaan
ZVI	Zero-valent ijzer
VOCs	Vluchtige organische chloorverbindingen
TNT	Trinitrotolueen
ORP	Redoxpotentiaal
DDT	Dichloordiphenyltrichloorethaan
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid (= zaklaag)

1 Management samenvatting

In opdracht van OVAM werd door VITO en Geosan (Izegem) een studie uitgevoerd omtrent injectie van (bi)metallisch nanoschaal ijzerpartikels (NBPs) in met chloorkoolwaterstoffen verontreinigde aquifers. De studie is toegespitst op de verontreinigingspluim. Dit rapport beschrijft de resultaten van fase 2 van het project, zijnde de labotesten.

Een eerste reeks batchtesten werd uitgevoerd met als doel de reactiviteit van verschillende fijne zerovalente ijzer (nano- & micro-schaal) te vergelijken. Op gewichtsbasis vertoonde nanoijzer een duidelijk hogere reactiviteit dan microschaal ijzer. Wanneer de reactiviteit per oppervlak reactief materiaal bekeken wordt, zijn micro-ijzers niet minder reactief dan nanoijzers.

In de studie ging de meeste aandacht naar het metallische nanoijzer uit Japan (NfeA). In artificieel medium was de minimale nodige dosis om significante afbraak te verkrijgen van TCE onder de geteste condities 1-2 g/l. In grondwater werd een gelijkaardige dosis nodig geacht. In aanwezigheid van aquifer materiaal kan op basis van de resultaten een matrix behoefte niet uitgesloten worden, maar ze is beperkt voor het geteste aquifer materiaal.

Fijne ijzers worden aangeleverd als een slurry en het is duidelijk gebleken dat deze slurry in de tijd zijn reactiviteit verliest. Nanoijzers worden ideaal zo snel mogelijk na productie toegepast in het veld.

Tabel 1 geeft een overzicht van de belangrijkste projectactiviteiten.

Tabel 1: Chronologische overzicht van belangrijke projectactiviteiten

<i>Datum</i>	<i>Activiteit</i>
16/02/2004	Startvergadering Geosan-VITO-Golder-VITO
1/2004 – 11/2005	Start uitvoering batch-experimenten in artificieel vloeibaar medium (VITO)
8/9/2004	Bespreking VITO-Geosan-Golder bij VTO
14/4/2005	Bespreking VITO-Geosan-Golder bij VITO
28/4/2005	Veldbezoek Rentokil te Zele voor preliminair ontwerp Piloottest en selectie van een geschikte plek op het terrein (VITO & Geosan)
20/10/2005	Vergadering Geosan-Vito om een nieuwe locatie te zoeken
21/10/2005	Plaatsing monitoringspeilbuizen (Geosan) Bemonstering van grondwater door VITO → bijna geen polluenten gedetecteerd
28/10/2005	Staalname ongeroerde stalen & grondwater door Geosan (op parking)
2/11/2005	Bemonstering grondwater uit 3 resterende peilbuizen (Geosan)
Maart 2006	Officieel rapport fase 1 bezorgd door VITO aan Geosan & OVAM (2006/MPT/R/029)
13/3/2006	Vergadering bij OVAM (OVAM-VITO-Geosan) Nieuwe locatie werd geïdentificeerd (veld stroomafwaarts van Rentokil)
28/4/2006	Bemonstering van ongeroerde aquifer stalen door Geosan Bemonstering van grondwater door VITO
3-4/10/2006	Nazicht grondwatermodel door Geosan Sitebezoek Geosan & bespreking met technisch verantwoordelijke
10/2005	Start batchtest met aquifer materiaal en reëel grondwater (VITO)
8/2006	Einde batchtest met aquifer materiaal (VITO)
16/11/2006	Verslag aan OVAM omtrent de stand van zaken en resultaten, en voorstel tot overleg 22/11/2006 (Geosan)
22/11/2006	Bespreking bij OVAM
4/12/2009	Draft rapport fase 2 werd door VITO aan Geosan en OVAM bezorgd
11/12/2009	Eindbespreking

2 Inleiding

Granulair (bi)metallische materialen ($> 50 \mu\text{m}$), zoals onder meer granulair zero-valent ijzer (ZVI), worden reeds jaren bestudeerd voor de in situ verwijdering van chloorkoolwaterstoffen uit grondwater in permeabele wand systemen. (Bi)metallische permeabele wanden worden al meer dan 10 jaar toegepast in het veld (Matheson & Tratnyek; 1994; Gillham, 1996; Gavaskar, 1997; O'Hannesin & Gillham, 1998; Bastiaens et al., 2002a, 2002b; Dries et al., 2004).

Meer recent is er ook een groeiende interesse voor fijnere (bi)metallische materialen zoals microschaal (Cantrell & Kaplan, 1997; Choe et al. 2000) en nanoschaal (bi)metallische partikels (NBPs) (Wang & Zhang, 1997; Ponder et al., 2000; Lien & Zhang, 1999, 2001; Li et al., 2003; Zhang, 2004) Deze materialen zijn reactiever en zijn in staat een bredere range van pollutanten te verwijderen uit het grondwater. Bovendien is het mogelijk om het materiaal op grotere diepte aan te brengen (via injectie) in vergelijking met het granulair ijzer. Nanoschaal ijzer partikels vormen de basis van een nieuwe generatie van saneringstechnieken.

In opdracht van OVAM wordt door VITO en Geosan (Izegem) een studie uitgevoerd omtrent injectie van (bi)metallisch nanoschaal ijzerpartikels in met chloorkoolwaterstoffen verontreinigde aquifers. De studie is toegespitst op de verontreinigingspluim.

In fase 1 van dit project werd een literatuurstudie uitgevoerd en gerapporteerd rond de stand van de techniek.

Dit rapport beschrijft de resultaten van fase 2 van het project, zijnde de labotesten. De labotesten werden uitgevoerd om:

- Beschikbare nanoschaal ijzerpartikels te evalueren (reactiviteit, samenstelling en toxiciteit)
- De nodige te injecteren dosis NBP te bepalen voor de piloottest om tot het gewenste resultaat te komen
- De reactiviteit van de NBPs in de tijd na te gaan

De labotesten bestonden meer concreet uit:

- Fysicochemische analyses en bepalingen (zie delen 3.2 en 3.3)
- Batchtesten (zie delen 4 en 5)

3 NBPs beschouwd in deze studie

3.1 Geteste NBPS

Op basis van de literatuurstudie (zie rapport fase 1) werden potentiële leveranciers van NBPs gecontacteerd. Via 2 verschillende leveranciers werden nanoschaal ijzerpartikels bekomen, zijnde:

TODA KOGYO CORP, Japan

- NFeA1: Metallische NBP: ANIP-10DS (batch
- NFeA2: Metallische NBPs met additief tegen aggregatie: ANIP-10DS (batch augustus 2005)

Prof Zhang (via Golder)

- NFeC1: Metallic NBP (Batch 2004)
- NFeC2: Metallic NBP (Batch januari 2005)
- NFeC3: Bimetallic NBP (Batch januari 2005)

Via de firma TOYO INK MFG. CO. LTD.(Japan) werd een micro-schaal ijzer bekomen dat als referentie mee in de testen werd opgenomen

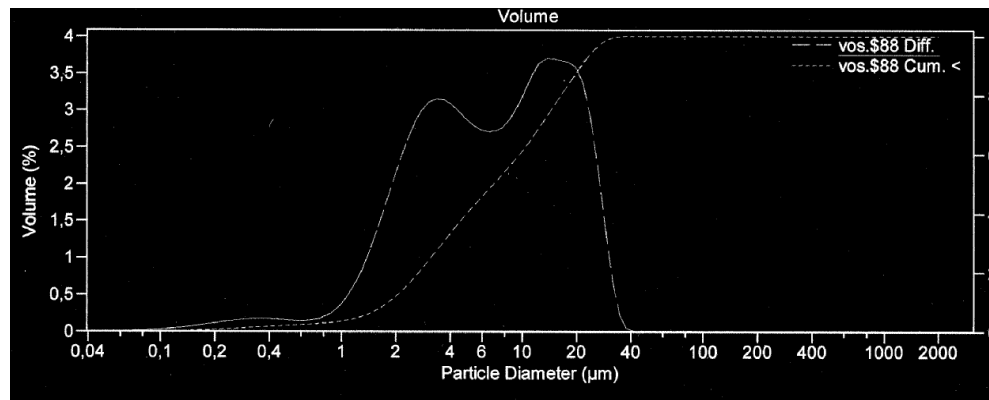
- NFeB1: Colloidal iron

Al deze materialen werden bekomen als een slurry.

Tot slot werd ook het granulair ijzer FeA4 van Gotthart Maier (Duitsland) als referentie ingesloten in bepaalde testen en analyses.

3.2 Granulometrische bepalingen

Na verloop van tijd ontstonden in de ijzer slurry vaste brokken. Granulometrische bepalingen uitgevoerd op NfeA1 hebben aangetoond dat maar een zeer kleine fractie (< 1%) nano-deeltjes zijn (Figuur 1). Blijkbaar ontstaan zeer stabiele aggregaten, die ook na intens mixen van de slurry niet helemaal verdwijnen.



Figuur 1: Granulometrische bepaling van NfeA1 via laserdiffractie.

3.3 Chemische samenstelling van NBPs

De nano-partikels zelf werden onderworpen aan een chemische analyse. Tabel 2 vat de resultaten samen.

- NfeA1 bevat een hogere concentratie aan Aluminium dan de andere geteste ijzersoorten.
- NfeB1 bevat 90 g/kg Ca en een significante hoeveelheid zink (5.5 g/kg).
- NfeC3 is bimetallisch en bevat 1.7 g/kg palladium.

Tabel 2: Overzicht van de chemische samenstelling van de geteste nano- en micro-schaal ijzerpartikels.

<i>Parameter</i>	<i>NfeA1</i>	<i>NfeB1</i>	<i>NfeC1</i>	<i>NfeC2</i>	<i>NfeC3</i>
<i>Mg/kg DS</i>					
<i>Aluminium</i>	5240	915	111	113	<20
<i>Antimoon</i>	28	26	27	28	27
<i>Arseen</i>	<2	<2	<2	<2	<2
<i>Barium</i>	1.4	16	3.9	3.6	<1
<i>Beryllium</i>	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
<i>Cadmium</i>	<0.5	39	<0.5	<0.5	<0.5
<i>Calcium</i>	762	90500	181	53	50
<i>Chroom</i>	188	141	210	217	86
<i>Cobalt</i>	36	3.7	<1	<1	<1
<i>Ijzer</i>	724000	477000	736000	763000	631000
<i>Kalium</i>	67	345	56	54	38
<i>Koper</i>	21	83	147	152	61
<i>Lood</i>	15	213	14	14	12
<i>Magnesium</i>	417	7720	195	196	179
<i>Mangaan</i>	1750	5090	862	880	135
<i>Molybdeen</i>	<1	2.4	36	38	12
<i>Natrium</i>	95	538	107	83	382
<i>Nikkel</i>	173	54	85	88	70
<i>Palladium</i>	<5	<5	<5	<5	1700
<i>Seleen</i>	<5	<5	<5	<5	<5
<i>Strontium</i>	5.6	57	<1	<1	<1
<i>Thallium</i>	<5	<5	<5	<5	<5
<i>Tin</i>	4.2	48	6.0	6.5	8.2
<i>Titaan</i>	22	107	3.3	2.9	1.7
<i>Vanadium</i>	1.3	36	9.2	9.7	<1
<i>Zink</i>	28	5540	25	21	15
<i>Droge stof</i>	15-25%	> 40%	25-30%	25-30%	25-30%
<i>Specifiek oppervlak (m²/g)</i>	23	6,25	25	35	35
<i>Info leveranciers of literatuur</i>					
<i>Gemeten specifiek oppervlak (m²/g)</i>	4.96	11.34	14.92	7.30	16.82

* op basis van gegevens van leverancier of uit literatuur.

4 Batchtesten met artificieel vloeibaar medium (Fase 2A)

4.1 Inleiding

Batchtesten met artificieel vloeibaar medium werden uitgevoerd om de verschillende beschikbare nanomaterialen niet alleen onderling te kunnen vergelijken, maar ook met microschaal en granulair zerovalent ijzer. De focus bij deze testen lag op de reactiviteit en de minimaal nodige dosissen om afbraak te realiseren.

4.2 Testprocedure

De batchtesten werden uitgevoerd in glazen flesjes van 25 ml die afsluitbaar zijn met een crimpcap. Het artificieel vloeibaar medium dat gebruikt werd bestond uit gedemineraliseerd water met 40 mg/l CaCO₃. Hieraan werd een oververzadigde oplossing van TCE toegevoegd om een eindconcentratie van 25 mg/l TCE te bekomen. Elke batchtest omvatte verschillende testreeksen, waaronder steeds een controle zonder zerovalent ijzer. In de andere reeksen werden verschillende concentraties aan zerovalent ijzer gebracht (range 64 g/l - 0.2 g/l).

Tabel 3: Beknopt overzicht van de uitgevoerde batchtesten in vloeibaar milieu.

<i>Batchtest</i>	<i>Gebruikte ZVI</i>	<i>Geteste concentraties (g NBP/L)</i>
<i>Test 1</i>	<i>NfeA1</i>	<i>63 – 26 - 13</i>
<i>Test 2</i>	<i>NfeB1</i>	<i>64 – 32 16</i>
<i>Test 3</i>	<i>NfeC1</i>	<i>64 – 32 -16</i>
<i>Test 4</i>	<i>NfeA1</i>	<i>3.6 – 0.36- 0.04</i>
<i>Test 5</i>	<i>NfeC1</i>	<i>8.6 – 0.86 – 0.09</i>
<i>Test 6</i>	<i>NfeC2 (zuurwassing)</i>	<i>12.5 – 2.26 – 0.39</i>
	<i>NfeC2</i>	<i>1.29</i>
	<i>NfeC1(zuurwassing)</i>	<i>8.57</i>
<i>Test 7</i>	<i>NfeC3 (zuurwassing)</i>	<i>16.2 – 2.76 – 0.70 – 0.15</i>
	<i>NfeC3</i>	<i>3.82 – 0.88</i>
<i>Test 8</i>	<i>NfeB1(zuurwassing)</i>	<i>9.34 – 2.82 – 0.90</i>
	<i>NfeB1</i>	<i>5.67 – 1.89</i>
<i>Test 9</i>	<i>NfeA2 (zuurwassing)</i>	<i>11.9 – 2.23 – 0.17</i>
	<i>NfeA2</i>	<i>6.2 – 1.22</i>

De opstart van batchtesten met artificieel vloeibaar medium gebeurde onder aerobe condities. In de verschillende flesjes werd eerst de juiste hoeveelheid zerovalent ijzer gebracht, vervolgens werd het artificieel medium toegevoegd en werden de flesjes onmiddellijk afgesloten. De flesjes werden roterende geïncubateerd (+/- 5 rpm) bij 12°C. In functie van de tijd werden flesjes opgeofferd voor analyses (VOCLs, pH, ORP en Chlorides). Bij een aantal batchtesten werden NBPs gebruikt die onderworpen werden aan een zuurspoeling (HCl, pH 2) om de oxidelaag op de partikels te verwijderen. Via droge stof bepaling werd de exacte toegevoegde hoeveelheid NBPs bepaald.

Tabel 3 geeft een overzicht van de 9 uitgevoerde testen met melding van de gebruikte NBPs en de concreet geteste concentraties aan NBP.

4.3 Resultaten

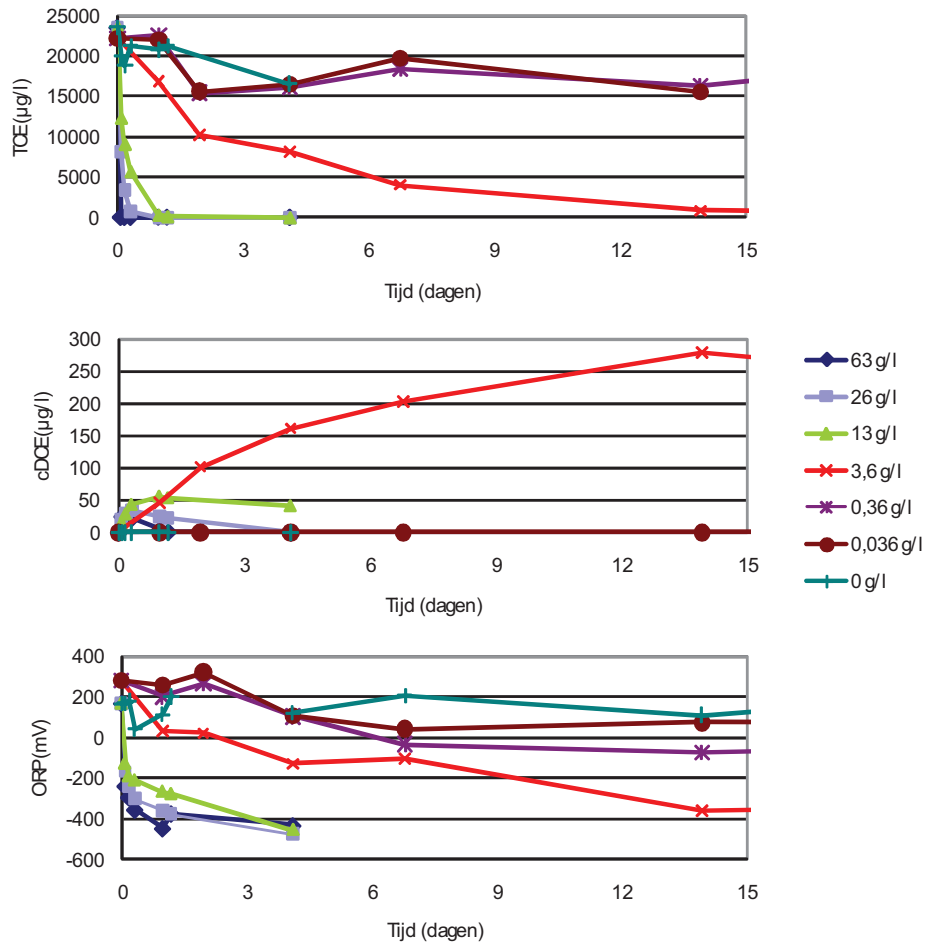
4.3.1 Nanopartikels NfeA1 & NfeA2

De resultaten die bekomen werden met NfeA1 (test 1 & test 4) zijn weergegeven in Figuur 2 en leiden tot de volgende besluiten.

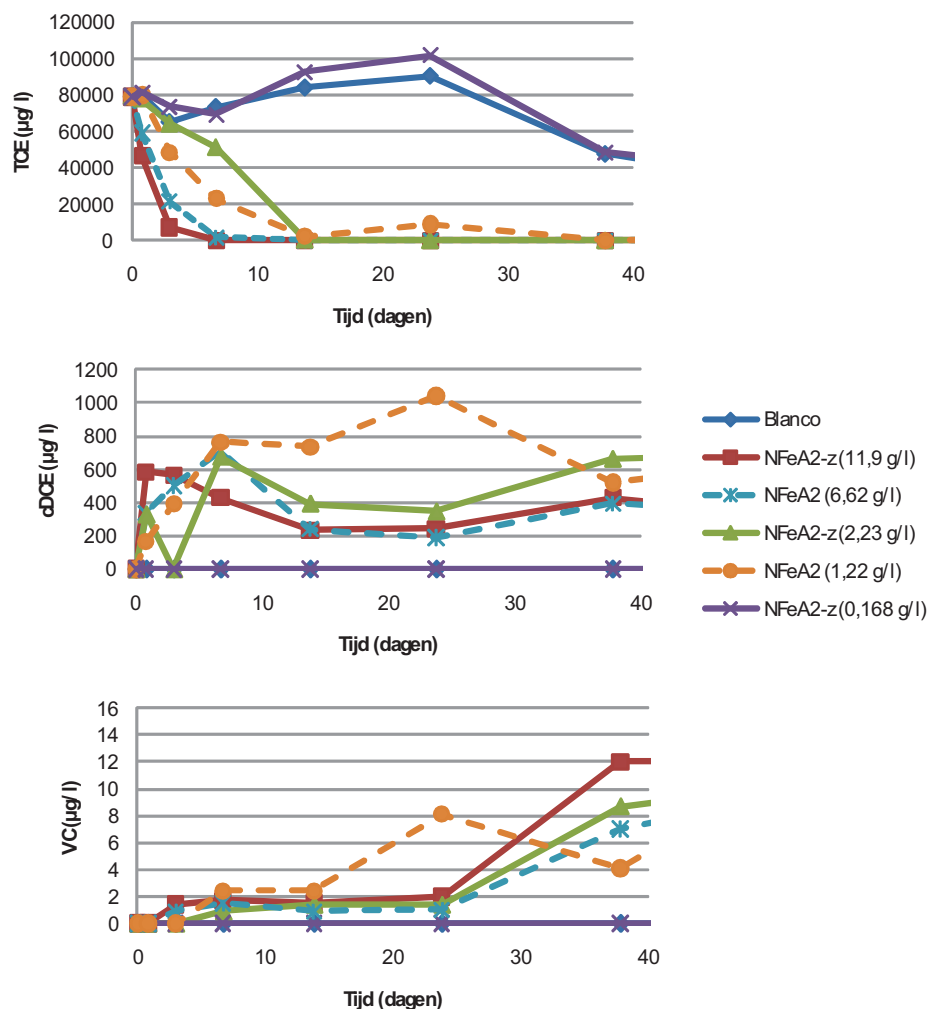
- Voor significante afbraak van TCE was minstens 3.6 g NfeA1 per liter nodig. Met lagere concentraties aan ijzer werd geen afbraak bekomen (werd > 600 uren opgevolgd);
- Gedurende de afbraak van TCE werd tijdelijk beperkte vorming van cDCE (zie Figuur 2) en 11 DCE gezien; Er werd geen vorming van vinylchloride vastgesteld;
- pH stijgingen (tot > pH 11) werden bekomen met de 3 hoogste ijzer dosissen (resultaten niet weergegeven);
- De redoxpotentiaal (ORP) daalde van 218 mV tot onder -340 mV in aanwezigheid van de 3 hoogste dosissen. Met lagere dosissen, werd een veel beperktere daling van de ORP gemeten.

Met een gelijksoortig materiaal NfeA2 werd een bijkomende test (test 9) opgestart waarbij ook met zuur gespoelde partikels werden getest (Figuur 3).

- De hogere initiële TCE-concentratie (80 mg/l) die in de test aanwezig was, leidde tot meer significante opbouw van afbraakproducten in vergelijking met de resultaten in Figuur 2.
- De maximum cDCE concentratie, zijnde 1000 µg/l, werd gemeten in de testreeks met 1.22 g/l NfeA2, wat de laagste dosis is waarbij significante afbraak werd vastgesteld. Bij hogere dosissen werd ook de gevormde cDCE sneller afgebroken. Bij een lagere dosis werd nagenoeg geen cDCE gevormd.
- De concentratie aan VC lag steeds beneden 15 µg/l.
- De typische pH-stijging en daling van ORP werd bekomen
- In bepaalde testcondities werden ijzer partikels gebruikt die met zuur gespoeld werden voor gebruik. Op basis van de bekomen resultaten werd geen uitgesproken effect gezien van deze behandeling.



Figuur 2: Resultaten (TCE, cDCE, ORP) bekomen met verschillende dosissen van het nano-ijzer NfeA1.



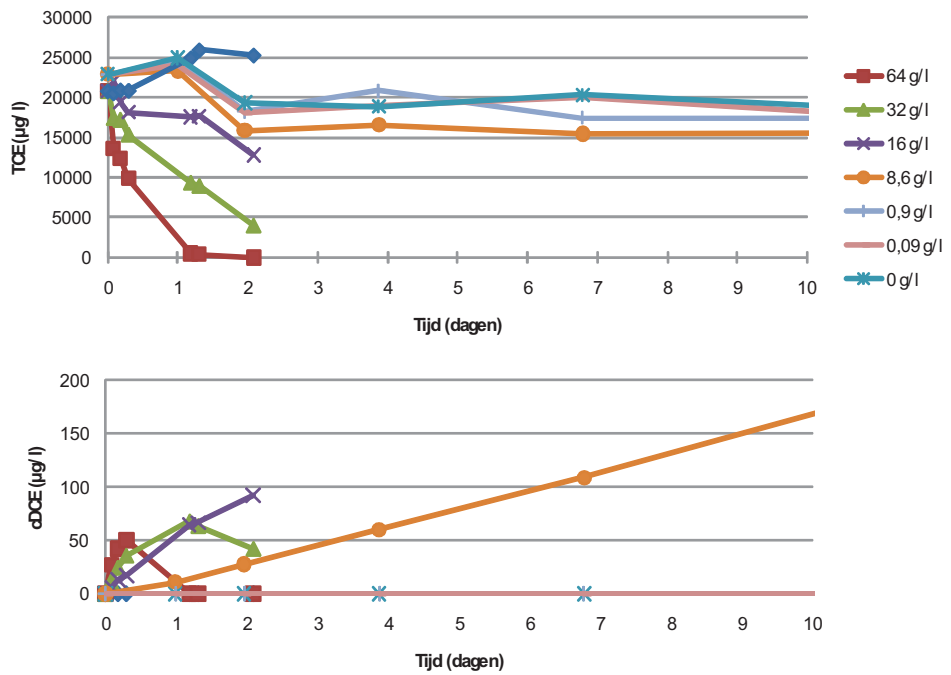
Figuur 3: Resultaten (TCE, cDCE, VC) bekomen met verschillende dosissen van het nano-ijzer NfeA2 (Z, met zuur gespoelde partikels).

4.3.2 Metallische nanopartikels NfeC1 & NfeC2

Met de gelijkaardige ijzers NfeC1 en NfeC2 werden drie afbraaktesten uitgevoerd (Test 3, test 5 en test 6). Alles samen werden meer dan 10 verschillende dosissen getest en vergeleken. De resultaten van de eerste twee testen werden samengebracht in Figuur 4.

- Significante afbraak van TCE werd bekomen met een dosis van 16 g/l en hoger. In aanwezigheid van 8.6 g/l werd een beperkte afbraak gezien die nagenoeg stopte na 2 dagen. Bij lagere dosissen was de afbraak van TCE beperkt.

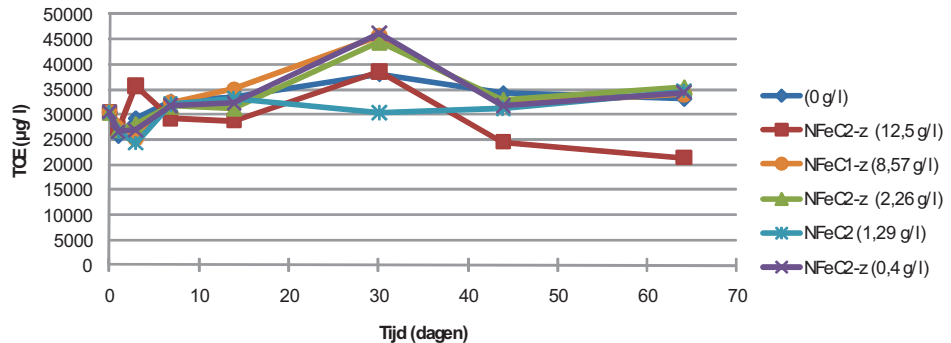
- Accumulatie van cDCE werd waargenomen. Voor de hogere dosissen is deze accumulatie tijdelijk, terwijl bij 8.6 g/l de concentratie in de tijd bleef stijgen tot meer dan 1400 µg/l na 50 dagen.
- VC werd niet of slechts zeer beperkt gedetecteerd (< 1 µg/l)
- De typische pH-stijging en daling van ORP werd waargenomen



Figuur 4: Resultaten (TCE, cDCE) bekomen met verschillende dosissen van het nano-ijzer NfeC1.

De derde test die met NfeC werd opgestart gaf minder goede resultaten in vergelijking met de eerste testen. De evolutie van de concentraties werd meer dan 2 maanden opgevolgd (Figuur 5). Er werd slechts een beperkte afbraak van TCE vastgesteld, ook in aanwezigheid van 12,5 g/l NfeC3. Dit is een dosis waarmee op basis van eerdere resultaten significante afbraak verwacht wordt.

De beperkte houdbaarheid van ijzerslurries is een mogelijk verkaring. Het afnemen van de reactiviteit van ijzerslurries in de tijd is een bekend gegeven.

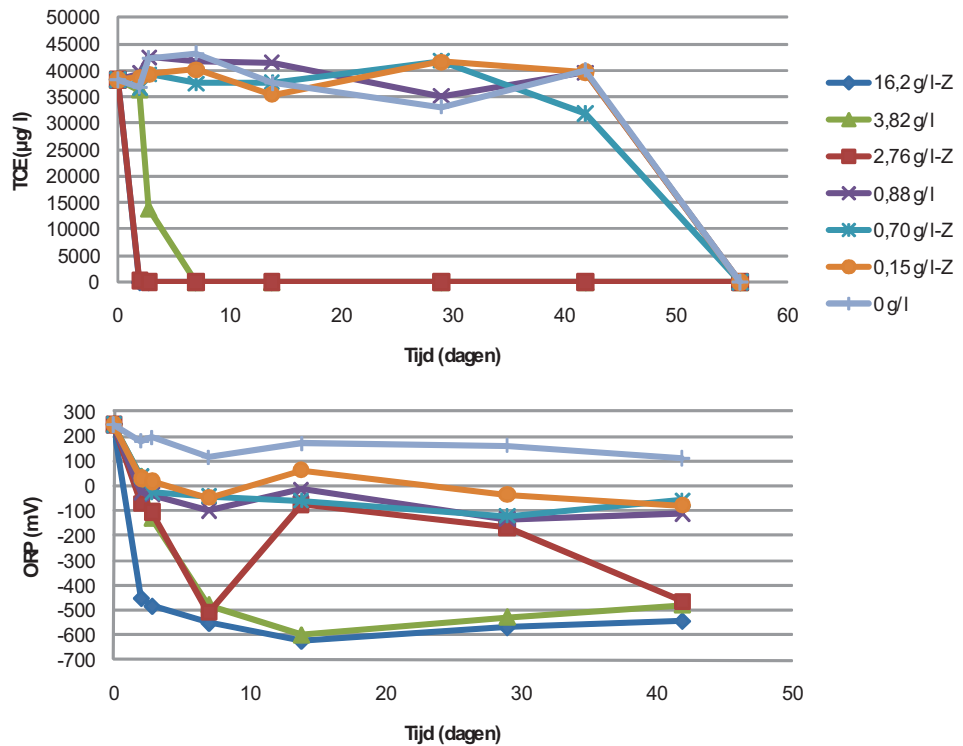


Figuur 5: Resultaten (TCE) bekomen met verschillende dosissen van het nano-ijzer NfeC1 & NfC2 (Z, met zuur gespoelde partikels).

4.3.3 Bimetallische nanopartikels NfeC3

NfeC3 is de bimetallische variant van NfeC1 en NfeC2, die naast ijzer ook palladium bevat.

- De evolutie van de TCE-concentratie in de tijd is weergegeven in Figuur 6. Bij een dosis van minstens 2,8 g/l ijzer werd volledige afbraak bekomen binnen 5 dagen. Met lagere dosissen werd geen significante afbraak bekomen.
- De bimetallische partikels zijn duidelijk meer reactief dan de metallisch. Minimale dosissen voor significante afbraak verschillen immers sterk, respectievelijk 2,8 g/l en 16g/l.
- Wat afbraakproducten betreft, werden slechts sporen van 11DCE en cDCE gedetecteerd (maximum 10µg/l).
- De zuurspoeling heeft duidelijk een positief effect op de reactiviteit aangezien een snellere afbraak van TCE bekomen werd met 2,8 g/l zuurgespoeld NfeC3 dan met een hogere dosis (3,8 g/l) niet met zuur gespoelde partikels (Figuur 6).
- pH-stijgingen tot pH 9 werden gemeten.
- NfeC3 heeft een sterk ORP-verlagend effect. Er is een duidelijke positieve correlatie tussen de toegepast dosis en de bekomen ORP-verlaging (Figuur 6).



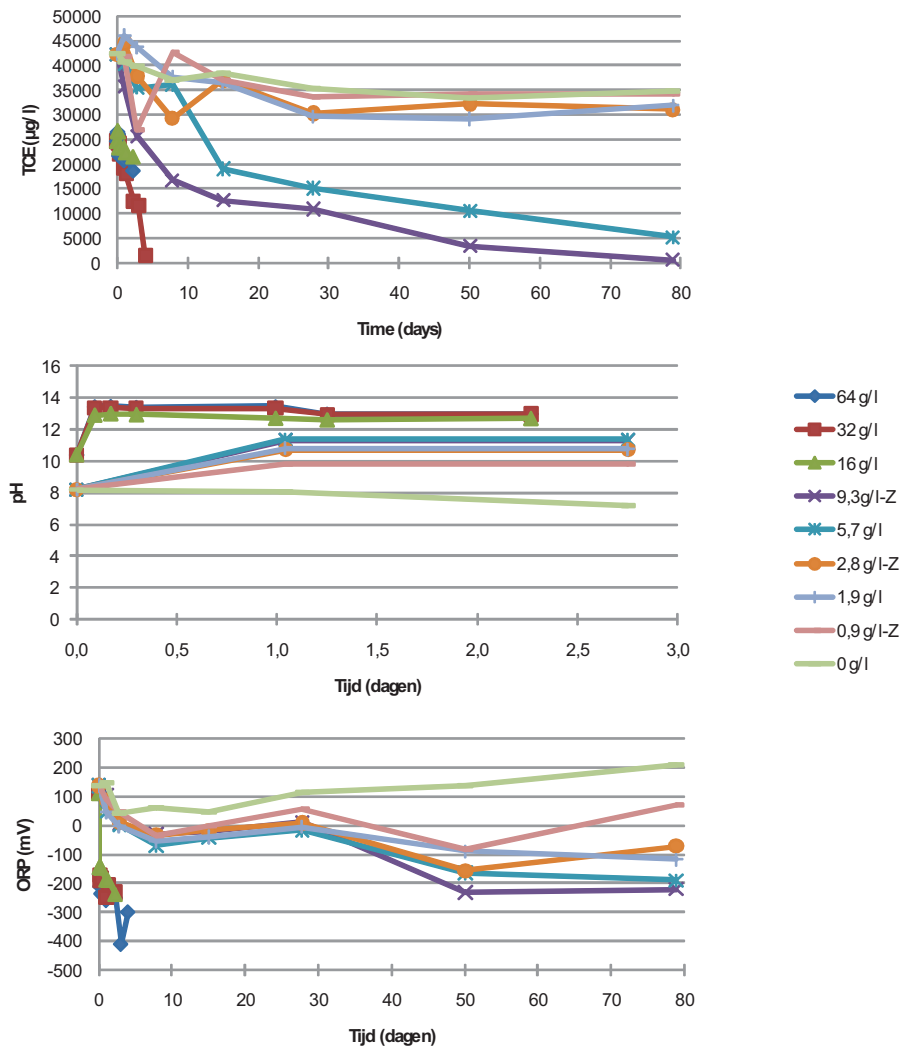
Figuur 6: Resultaten (TCE & ORP) bekomen met verschillende dosissen van het bimetallisch nano-ijzer NfeC3. (Z, zuurgewassen NfeC3)

4.3.4 Micropartikels NfeB1

Op basis van de bekomen resultaten werden de volgende besluiten afgeleid:

- In vergelijking met het reactieve nano-ijzer NfeA1, verliep de afbraak van TCE trager. Afbraaktijden van dagen-maanden waren nodig, versus afbraaktijden van uren-dagen bij nano-ijzers (Figuur 2).
- Er werd slechts een beperkte hoeveelheid afbraakproducten gedetecteerd (max 130 µg/l 1,1-DCE; geen VC), wat erop wijst dat de afbraak hoofdzakelijk via de β -elimatiweg verliep (via acethylenen).
- De aanwezigheid van NfeB1 heeft een zeer sterk uitgesproken stijging van de pH tot gevolg. Bij de hoogste concentraties werden waarden tot pH 13 gemeten (Figuur 2).
- De ORP daalde van 112 mV tot beneden --299 mV voor de hoogste dosis, en tot 0 mV voor de laagste ijzerdosis.
- Er werd geen uitgesproken effect van de zuurwassing vastgesteld op de reactiviteit.

- De minimaal nodige dosis voor significante afbraak van TCE situeert zich tussen 2.8 en 5.7 g NfeB per liter.



Figuur 7: Resultaten (TCE & pH) bekomen met verschillende dosissen (g/l) van het micro-ijzer NfeA. (Z, zuurgewassen NfeB)

4.4 Algemene besluiten

Op basis van de bekomen afbraakcurves, werd voor elke ijzersoort en elke getest concentratie een eerste orde afbraakconstante (k) en halfwaardetijd ($t_{1/2}$) berekend. Deze constanten werden vervolgens genormaliseerd op basis van (1) gewicht van het aanwezige ijzer ($t_{1/2-N}$) en (2) de oppervlakte van het aanwezige ijzer ($t_{1/2-n}$).

Tabel 4: Vergelijking van de reactiviteit van de verschillende geteste ijzersoorten in functie van (1) massa van aanwezig ijzer en (2) aanwezige oppervlakte ijzer.

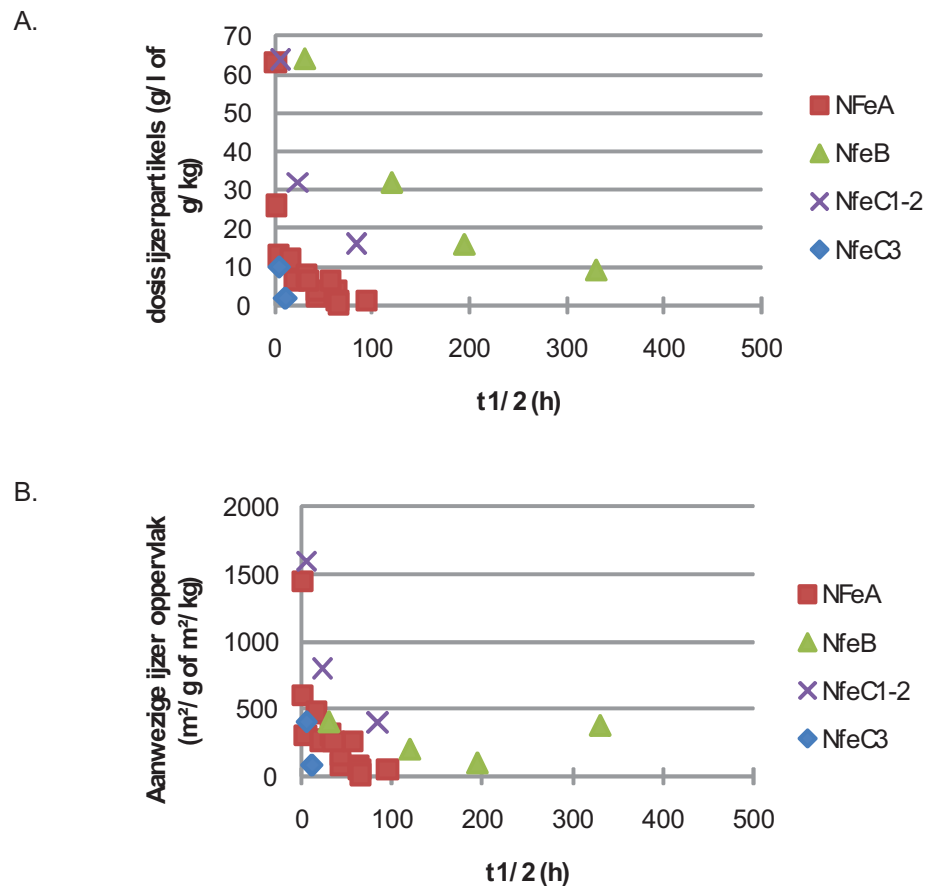
ijzer type	Test	ijzer	SSA m ² /g	iron/vial g	dose g/l	SA/l m ² /l	TCE-0 mg/l	k 1/h	t1/2 h	t1/2-n h*m ² /ml	t1/2-N h*mg/l
Batch experimenten met artificieel grondwater											
Nano	test 1	NFeA1	23	1,575	63	1449	24	1,076	0,6	0,93	0,041
	test 1	NFeA1	23	0,65	26	598	24	0,456	1,5	0,91	0,039
	test 1	NFeA1	23	0,325	13	299	24	0,176	3,9	1,18	0,051
	test 4	NFeA1	23	0,09	3,7	85	22	0,011	62,3	5,3	0,23
	test 9	NFeA2-z	23	0,30	11,90	476	78	0,042	16,5	7,9	0,20
	test10	NFeA2-z	23	0,06	2,23	89	78	0,016	43,3	3,9	0,10
	test10	NFeA2-z	23	0,00	0,17	7	78	0,001	1155,2	7,8	0,19
	test10	NFeA2	23	0,17	6,62	265	78	0,033	21,0	5,6	0,14
	test10	NFeA2	23	0,03	1,22	49	78	0,011	64,2	3,1	0,08
nano	test 3	NFeC1	25	1,60	64	1600	21	0,125	5,5	8,9	0,35
	test 3	NFeC1	25	0,80	32	800	21	0,030	23,4	18,7	0,75
	test 5	NFeC1	25	0,40	16	400	21	0,008	83,5	33,4	1,34
	test 5	NFeC1	25	0,22	8,6	215	23	0,001	1283,6	276,0	11,04
			NFeC2-z	35	0,25	10	400	30	0,000	9902,1	3960,8
nano (bimetallisch)	test 7	NFeC3-z	35	0,25	10	400	38	0,133	5,2	1,8	0,05
	test 7	NFeC3-z	35	0,05	2	80	38	0,067	10,3	0,7	0,02
	test 7	NFeC3-z	35	0,01	0,4	16	38	0,000	7701,6	107,8	3,08
	test 7	NFeC3	35	0,05	2	80	38	0,059	11,7	0,8	0,02
	test 7	NFeC3	35	0,01	0,4	16	38	0,000	9902,1	138,6	3,96
micro	test 2	NFeB1	6,25	1,60	64	400	25	0,022	31,1	12,4	1,99
	test 2	NFeB1	6,25	0,80	32	200	25	0,006	120,3	24,1	3,85
	test 2	NFeB1	6,25	0,40	16	100	25	0,004	194,7	19,5	3,12
	test 8	NFeB1-z	35	0,23	9,34	373	42	0,002	330,1	123,3	3,08
	test 8	NFeB1	35	0,14	5,67	227	42	0,001	693,1	157,2	3,93
granulair	referentie	FeA4	0,8	6,300	252	202	25	0,015	46,2	9,3	11,64
ijzer type	Test	ijzer	SSA m ² /g	Inhoud vial g/kg slurry	dose g/kg slurry	SA/l m ² /kg	TCE-0 mg/kg	k 1/h	t1/2 h	t1/2-n h*m ² /g	t1/2-N h*mg/g
Batch experimens met reëel grondwater (en aquifer materiaal)											
nano		NFeA2-z	23	Aq + GW	7,80	312	10	0,021	32,4	10,1	0,25
		NFeA2-z	23	Aq + GW	4,00	160	10	0,016	42,8	6,8	0,17
		NFeA2-z	23	Aq + GW	0,70	28	10	0,000	1732,9	48,5	1,21
		NFeA2-z	23	Aq + GW	0,40	16	10	0,011	65,4	1,0	0,03
		NFeA2-z	23	GW	6,50	260	11	0,012	56,8	14,8	0,37
		NFeA2-z	23	GW	6,50	260	11	0,020	34,8	9,1	0,23
		NFeA2-z	23	GW	1,18	47	11	0,007	95,0	4,5	0,11
Z	zuurgespoelde partikels			k	eerste orde afbraakconstante						
SA	oppervlakte (surface area)			t1/2	halfwaarde tijd						
Aq	Aquifer			t1/2-n	halfwaardetijd genormaliseerd naar specifiek oppervlak						
GW	Grondwater			t1/2-N	halfwaardetijd genormaliseerd naar massa						

Een overzicht van deze berekeningen wordt gegeven in Tabel 4.

De **halfwaardetijden (t1/2)** die vermeld zijn in Tabel 4 zijn afgeleid van de eerste orde afbraakconstanten (k). De halfwaardetijd geeft de tijd in uren aan die nodig is om de concentratie aan TCE te halveren.

- Voor eenzelfde ijzersoort, is er een duidelijk negatieve correlatie tussen de dosis ijzer en de halfwaardetijd. Hoe hoger de dosis, hoe lager de halfwaardetijd wat duidt op een snellere afbraak.

- In Figuur 8A werden de halfwaardetijden van de verschillende ijzersoorten samen gezet in functie van de **toegepaste dosis ijzer**. Op basis van dosis (massa ijzer), is het bimetallisch ijzer NfeC3 het meest reactieve materiaal, gevolgd door het nano-ijzer NfeA en als derde het metallische nano-ijzer NfeC-1-2. Het microschaal ijzer NfeB1 was het minst reactief van de geteste fijne materialen.
- Als we de reactiviteit van granulair ijzer FeA4 vergelijken met fijnere ijzers, stellen we vast dat dit op basis van gewicht minder reactief is. Er is immers een **dosis** nodig van 252 g/l FeA4 voor het bekomen van een halfwaardetijd van 46 uren. Met het minst reactieve fijne ijzer NfeB bekomen we een halfwaardetijd van 31 uren met een veel kleinere dosis (64 g/l). NfeB is op basis van gewicht reactiever dan het microschaal ijzer NFeB.



Figuur 8: Overzicht van berekende halfwaardetijden (t_{1/2}) in functie van (A) dosis ijzer en (B) aanwezige oppervlak ijzer.

- In Figuur 8B werden de halfwaardetijden van de verschillende ijzersoorten samen gezet in functie van het **aanwezige ijzeroppervlak**. Hierdoor worden de verschillen in reactiviteit van de verschillende geteste ijzersoorten

minder groot dan via vergelijking op basis van dosis (massa) ijzer. Op basis van aanwezig ijzeroppervlak, is het microschaal ijzer NfeB reactiever dan het nano-ijzer NfeC1-2. Het bimetalische ijzer NfeC3 blijft het meest reactieve.

- Een hoger specifiek oppervlak wordt vaak geassocieerd met een hogere reactiviteit.

De **halfwaardetijden** die **genormaliseerd** werden naar het **aanwezige ijzer oppervlak ($t_{1/2-n}$)** en de **aanwezige massa ijzer ($t_{1/0-N}$)** zijn eveneens weergegeven in Tabel 4.

- Deze resultaten tonen nogmaals aan dat er op basis van massa ijzer een duidelijk toenemende reactiviteit is van granulaire materiaal, over microschaal materiaal tot nanoschaal materiaal. Maar als het aanwezige ijzeroppervlak in rekening gebracht wordt, kan deze volgorde wijzigen.
- De normalisatie resulteert niet in een constant waarde, wat aantoont dat reactiviteit ook afhankelijk is van andere factoren dan aanwezige massa, en theoretisch aanwezige ijzer oppervlak.
- Andere factoren die een rol spelen zijn aggregatietoestand, samenstelling van het materiaal, tijd tussen aanmaak en gebruik, ..

5 Batchtesten met aquifer materiaal en reëel grondwater (fase 2B)

5.1 Inleiding

In een volgende stap werden batch afbraaktesten opgestart om de reactiviteit van nano-ijzer te bepalen onder meer realistische omstandigheden, zijnde in aanwezigheid van aquifer materiaal en reëel grondwater. Op basis van de resultaten van de batchtesten met artificieel water werd het metallische NfeA ijzer geselecteerd voor deze meer gedetailleerde studie in fase 2B. Voor de test werd aquifer materiaal en grondwater gebruikt van een terrein in Zele.

Het doel van de test was de bepaling van de minimum nodige dosis ijzermateriaal om afbraak te realiseren in het veld.

Deze batchtesten werden opgestart ter vervanging van een deel van de geplande kolomtesten.

5.2 Testprocedure

De test werd uitgevoerd in 160 ml vial uit glas en omvatte 2 soorten testreeksen.

1. De eerste testreeks werd opgestart met grondwater (80 ml/vial) in afwezigheid van aquifer materiaal
2. In de tweede testreeks werd zowel aquifer materiaal (40 g/vial) als grondwater (60 ml/vial) toegevoegd.

Het grondwater werd bemonsterd uit peilbuis GA9/97 en had de volgende karakteristieken:

- Veldparameters: pH 7,20; Elektrische conductiviteit = 618 μ S/cm; Opgeloste zuurstofconcentratie = 5,55 mg/l; redoxpotentiaal = 101 mV; Temperatuur = 16,4°C
- Aanwezigen pollutanten: PCE, TCE, cDCE en tDCE in lage concentratie (enkele μ g/l). Gezien lage concentraties werd voor de test de concentratie aan TCE artificieel verhoogd.

Het aquifer werd genomen als ongeroerde stalen in de buurt van peilbuis GA9/97.

De dosissen NfeA2 (zuur gespoeld) die werden toegevoegd in soorten testreeksen zijn als volgt en zijn uitgedrukt als g ijzer per kg slurry:

- Met enkel grondwater: 6.5 g/kg – 1.18 g/kg
- Met aquifer & grondwater: 7.8 g/kg - 4.0 g/kg – 0.7 g/kg – 0.35 g/kg

Een abiotisch controle werd mee ingesloten om een inschatting te kunnen maken van de bijdrage van biologisch afbraak.

De vial werden geïncubeerd bij 12°C en gedurende meer dan 80 dagen werden de volgende parameters op geregelde tijdstippen opgevolgd :

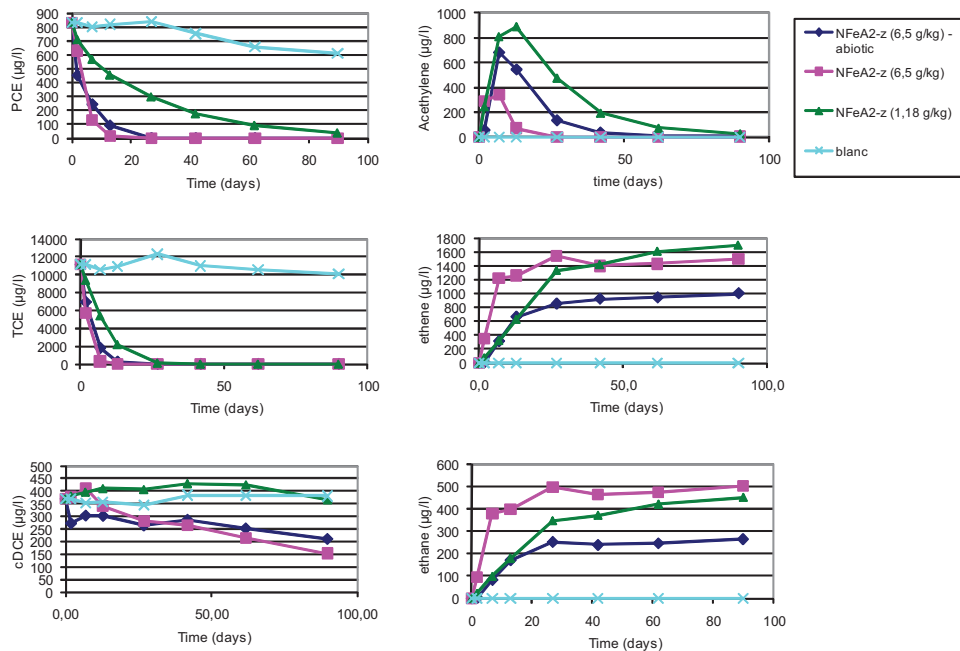
- VOCLs (oorspronkelijk aanwezige componenten + afbraakproducten)
- pH, ORP
- Etheen, ethaan, acethyleen,
- Waterstof

5.3 Resultaten

Reactiviteit in aanwezigheid van grondwater

De resultaten die bekomen werden in de testreeksen met enkel grondwater zijn weergegeven in Figuur 9.

- Beide geteste dosissen (6.5 g/kg en 1.18 g/kg) leidden tot volledige verwijdering van PCE en TCE. Hierbij werd TCE duidelijk sneller afgebroken dan PCE.
- cDCE werd niet in hoge concentraties gevormd tijdens afbraak van PCE en TCE, maar initieel aanwezige concentraties werden zeer traag verwijderd.
- Vorming en daaropvolgende afbraak van acethyleen werd opgemeten in de testreeksen met NfeA2.
- De eindproducten van de afbraak zijn etheen en ethaan.



Figuur 9: Resultaten (PCE, TCE, cDCE, acethyleen, etheen, ethaan) batch afbraaktest met grondwater en verschillende dosissen van het nanoijzer NfeA2.

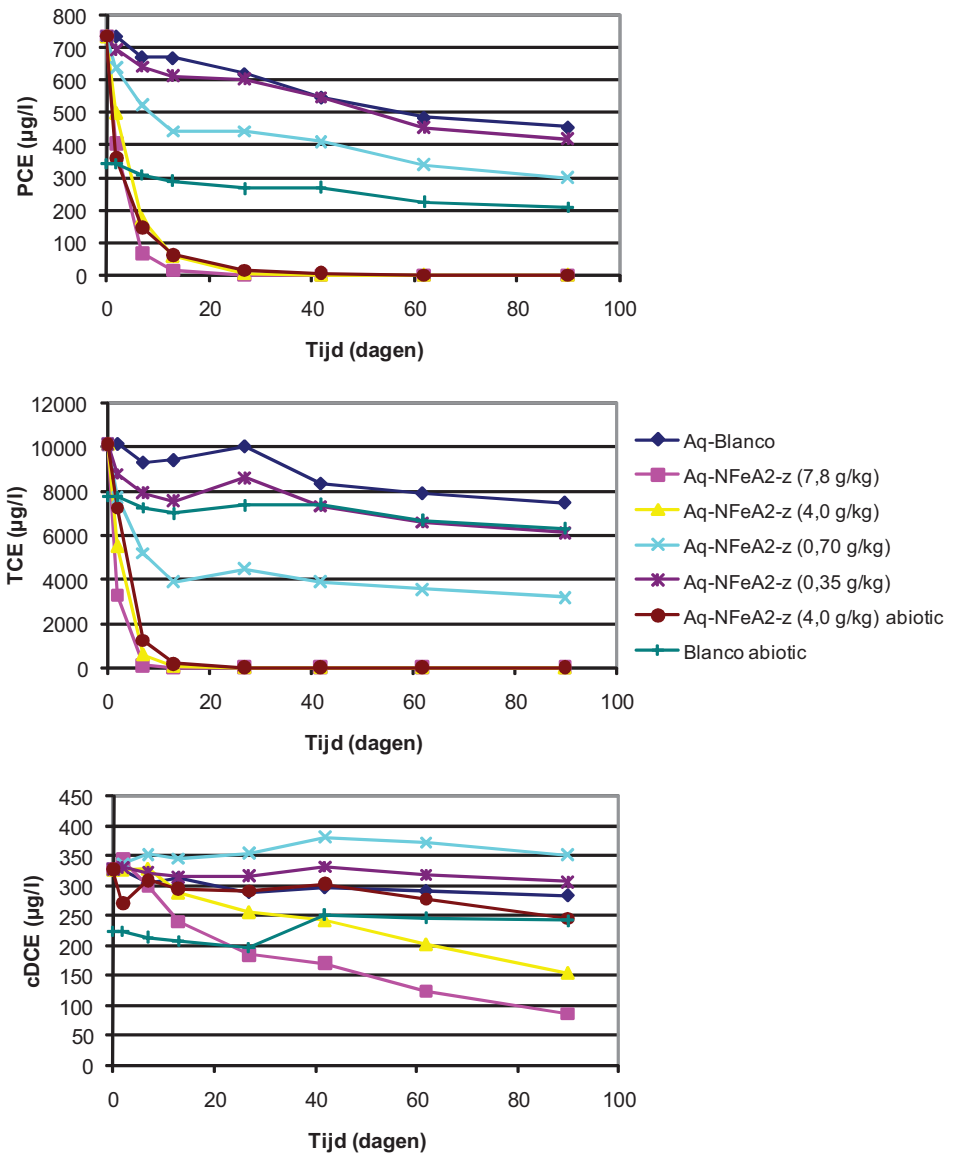
Reactiviteit in aanwezigheid van grondwater & aquifer materiaal

In aanwezigheid van aquifer materiaal werd een uitgebreidere test opgestart waarvan de bekomen resultaten weergegeven zijn in Figuur 10 en Figuur 11. De concentraties aan gechloroerde componenten en hun afbraakproducten zijn weergegeven in µg per liter slurry.

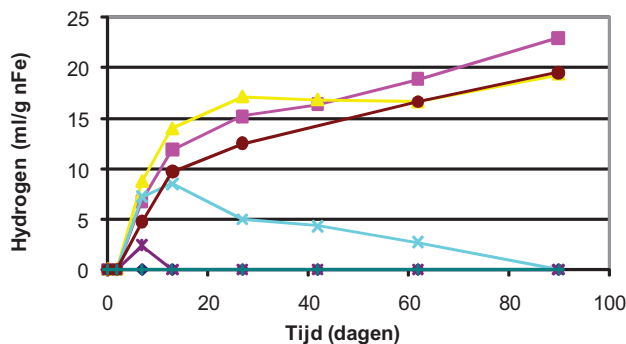
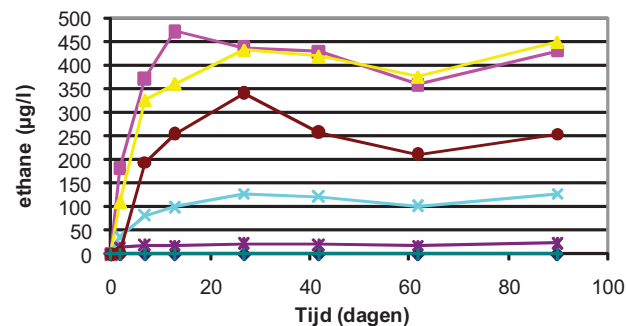
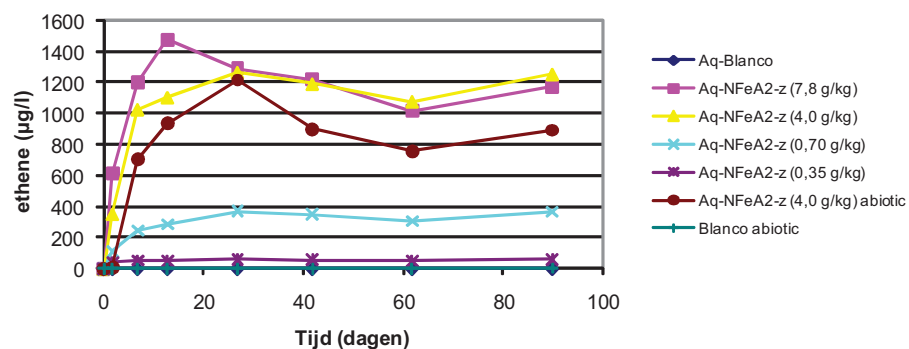
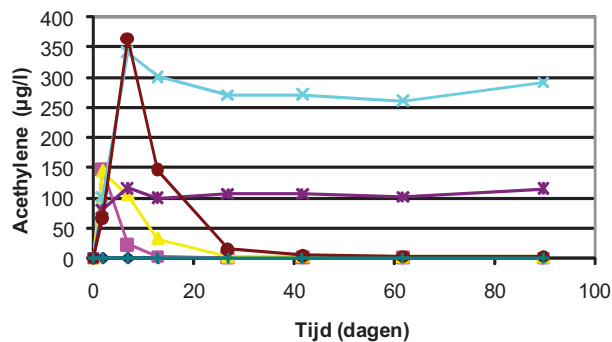
- Wat PCE betreft is een minimale dosis van 4 g/kg NfeA2 nodig om volledige verwijdering van 700 µg/l PCE te realiseren. In aanwezigheid van 0.7 g/kg NfeA2 werd partiële afbraak bekomen, met een reductie van een ruime 50% na 90 dagen.
- Voor TCE is eveneens een minimale dosis van 4 g/kg NfeA2 nodig om volledige verwijdering van 10000 µg/l TCE te bekomen. Met een lagere concentratie van 0.7 g/kg en in mindere mate van 0.35 g/kg, werd partiële afbraak bekomen.
- cDCE werd niet gevormd tijdens afbraak van PCE en TCE, maar initieel aanwezige cDCE werd slechts zeer traag verwijderd. Halveringstijden van meer dan 1000 uren werden berekend.
- De minimale nodig dosis NfeA2 voor bekomen van significante afbraak van cDCE was 4 g/kg.
- Bij verwijdering van PCE en TCE was de bijdrage van biologisch afbraak beperkt. Bij cDCE werd een betere verwijdering gezien in de levende

testreeks in vergelijking met de vergiftigde reeks, wat kan duiden op een bijdrage van biologische cDCE afbraak.

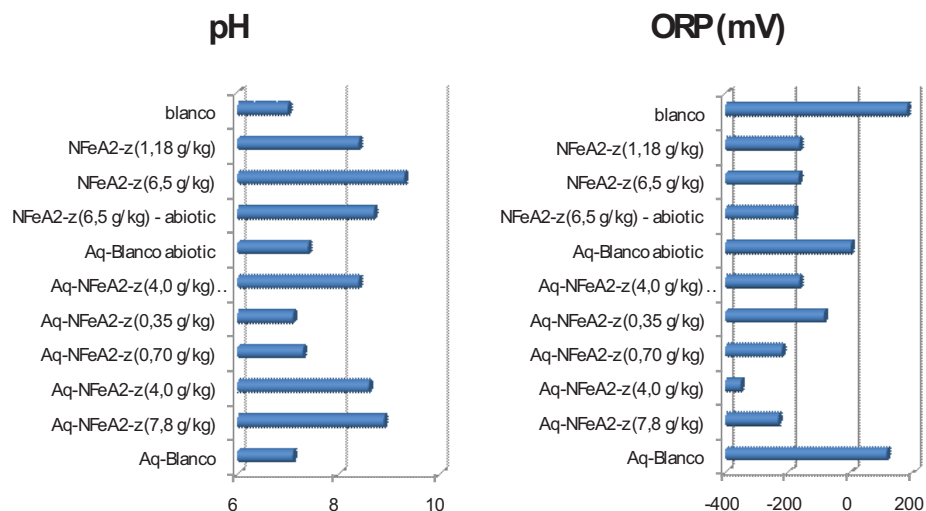
- Concentraties aan VC lagen gedurende de hele test beneden 10 µg/l.
- Acethyleen werd gedetecteerd in alle testreeksen met NfeA2, wat aangeeft dat de β-elimantie afbraakweg actief is. Bij de dosissen waarbij volledige afbraak van PCE en TCE werd vastgesteld (7,8 g/kg en 4,0 g/kg) werd een relatief beperkte (maxima < 150 µg/l) en zeer kortstondige ophoping van acethyleen vastgesteld in de biotische testreeksen. In de abiotische reeks was de piekconcentratie merkbaar hoger, maar volledige omzetting werd bekomen 30 dagen na opstart van de test. Bij de twee laagste dosissen (0,7 g/l en 0,35 g/l) werd gedurende de eerste 10 dagen een hoeveelheid acethyleen geproduceerd, respectievelijk, 300 µg/l en 100 µg/l, die naderhand niet meer werd afgebroken. Dit stemt overeen met de observatie dat na 15 dagen ook de PCE en TCE concentratie in deze testreeksen niet meer wijzigde.
- Etheen en ethaan zijn de finale afbraakproducten. De etheen/ethaan-verhouding lag steeds tussen 2,3 en 3,5, terwijl deze in de test met enkel grondwater (Figuur 9) net iets hoger lag, nl tussen 3-4.
- Waterstof wordt gevormd door reactie van water met het zerovalent ijzer onder anaerobe condities (anaerobe corrosie). In alle reeksen met NfeA2 werd vorming van waterstof vastgesteld. Bij de laagste concentratie was deze beperkt en tijdelijk, maar vanaf een dosis van 4 g/kg NfeA2 werd een in de tijd toenemende concentratie aan waterstof opgemeten.
- pH waarden opgemeten 27 dagen na de start van het experiment zijn weergegeven in Figuur 12. De aanwezigheid van NfeA2 heeft een duidelijk redox verlagend effect, zoals al eerder werd vastgesteld. Aquifer heeft een bufferende werking aangezien de pH-stijging hier iets minder zijn. De toegevoegde vergiftiging in de abiotische controle reeks heeft een duidelijk pH-verlagende werking, wat de hogere anaerobe corrosie kan verklaren en de hiermee gepaard gaande hogere productie van waterstof.
- ORP opgemeten 27 dagen na de start van het experiment zijn eveneens weergegeven in Figuur 12. De typische ORP-verlaging in aanwezigheid van zerovalent ijzer werd opgemeten.



Figuur 10: Resultaten (PCE, TCE, cDCE) batch afbraaktest met grondwater en aquifer materiaal in aanwezigheid van verschillende dosissen van het nanoijzer NfeA2.



Figuur 11: Resultaten (acetyleen, etheen, ethaan, waterstof) batch afbraaktest met grondwater en aquifer materiaal in aanwezigheid van verschillende dosissen van het nanoijzer NfeA2.



Figuur 12: Resultaten (pH & ORP) batch afbraaktest met grondwater (en aquifer materiaal) in aanwezigheid van verschillende dosissen van het nanoijzer NfeA2.

5.4 Besluiten

Met betrekking tot minimaal nodige dosissen kan het volgende besloten worden:

- In artificeel grondwater en afwezigheid van aquifer materiaal kan op basis van de resultaten beschreven in 4.3.1 een minimaal nodig dosis voor het realiseren afbraak afgeleid worden. Deze bedraagt 1-2 g/l NfeA.
- In reëel grondwater en afwezigheid van aquifer materiaal werd met een dosis van 1,18 g/l NfeA2 volledige afbraak van PCE en TCE bekomen. Dit ligt binnen de range van minimaal nodige dosis afgeleid voor artificeel grondwater. Componenten aanwezig in het geteste grondwater hadden dus een beperkte matrix behoefde.
- In de getest grondwater/aquifer slurry, lag de nodige minimale concentratie aan NfeA2 voor bekomen van volledige afbraak van de aanwezige polluenten ergens tussen 0,7 en 4,0 g/l. Het hierboven gedefinieerde interval afgeleid voor testcondities zonder aquifer materiaal ligt binnen deze range. Om de exacte impact van het aquifer op de nodige dosis te kennen dienen verschillende dosissen getest te worden binnen de range 0,7 en 4,0 g/L. Op basis van de beschikbare resultaten kan besloten worden dat de matrix behoefte van het aquifer niet immens groot is, maar mogelijk wel bestaat.

6 Referenties

Bastiaens L., M. Maesen, J. Vos, L. Kinnaer, D. Nuyens, K. Weytingh, A. van de Velde, A. Peene, S. O'Hannesin, L. Diels. 2002b. Permeable reactive iron barrier for treatment of groundwater highly polluted with TCE. In: A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (eds), Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Paper 2A-08. ISBN 1-57477-132-9. Battelle Press.

Bastiaens, L., J. Vos, M. Maesen, L. Kinnaer, E. Berdsen, A. Peene, K. Weytingh, A. van de Velde, S. O'Hannesin, L. Diels. 2002a. Feasibility study, design and implementation of a european permeable reactive iron barrier. In: A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (eds), Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Paper 2A-23. ISBN 1-57477-132-9. Battelle Press.

Cantrell, K.J., D.I. Kaplan, T.J. Gilmore. 1997. Injection of colloidal Fe⁰ particles in sand with shear-thinning fluids. J. Environ. Engineering, August: 786-790.

Choe, S., Y.-Y. Chang, K.-Y. Hwang, J. Khim. 2000. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. Chemosphere 41:1307-1311.

Dries J. 2004. Development and comparison of different multifunctional permeable reactive barriers (MPRB) concepts for the treatment of groundwater contaminated by mixed pollutant mixtures. PhD thesis Université catholique de Louvain 50/2004.

Gavaskar, A. 1997. Permeable barriers for groundwater remediation. Battelle Press, Columbus, Richland.

Gillham, R.W. 1996. In-situ Treatment of groundwater: Metal-enhanced degradation of chlorinated Organic Contaminants, In: M.M. Aral (ed.), Advances in groundwater Pollution Control and Remediation, Kluwer Academic Publishers, pp 249-274.

Li, F., C. Vipulanandan, K.K.Mohanty. 2003. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. Colloids and Surfaces A, 223: 103-112.

Lien, H.-L., W.-X Zhang. 1999. Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles. J. of Environmental Engineering, Vol 125: 1042-1047.

Lien, H.-L., W.-X Zhang. 2001. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. Colloids and surfaces A, 191: 97-105.

Matheson, L.J., P.G. Tratnyek. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. Environ. Sci. Technol. 28:2045-2053.

O'Hannesin, S.F and R.W Gillham. 1998. Long-term performance of an In-situ "Iron Wall" for remediation of VOCs. Ground Water, 36:164-170.

Ponder, S.M., J.G. Darab, T.E.Mallouk. 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron. Environ. Sci. Technol., 34: 2564-2569.

Wang, C.-B., W.-X. Zhang. 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. Environ. Sci & Technol., 31: 2154-2156.

Zhang, W. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. J. Nanoparticle Res. 5, 323 – 332.