

**Detektion von Verockerungsprozessen und Korrosion/Belagbildung
in Brunnen und Leitungssystemen mithilfe des Redoxpotentials**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)



An der Leuphana Universität Lüneburg
Fakultät Nachhaltigkeit
Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie

Vorgelegt von
Oliver Opel
geb. am 16.10.1978

30. November 2012



Die praktischen Arbeiten im Zusammenhang mit dieser Dissertation wurden an der Leuphana Universität Lüneburg im Zeitraum November 2005 bis August 2011 am Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Wolfgang K. L. Ruck durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 09.04.2013

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang K. L. Ruck

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Calmano

Abstract

Besides dissociation reactions, mainly redox processes control corrosion and scaling as well as nutrient and pollutant bioavailability in artificial and natural systems. For these processes, the redox potential Eh (sometimes expressed as pe, too) is of similar importance as the pH is for dissociation reactions.

But whilst the pH is a well understood parameter, the redox potential, as simple as its initial electrochemical definition by the Nernst equation is, remains unclear in practice. A lot of what we know about redox potential measurements in the environment is purely empirical and its use in environmental research often reflects this. Instead of being regarded as a resulting measure, which it is by definition, it is often perceived as a cause, or just noted for reference in field studies. Yet, obviously, it tells the researcher a lot about the investigated or monitored environment, may it be though, as stated until very recently, only by the means of a qualitative or semi-quantitative measure.

Attempts to achieve a better understanding of redox measurements in natural systems like in soils and groundwater at least date back to 1920, when Gillespie introduced the redox electrode to environmental science. Up until now, research on this matter brought up only more uncertainties and difficulties: Non-equilibrium systems, mixed potentials, reactions of the platinum electrode material itself, bad comparability, interferences with dissolved oxygen and last but not least bacteria taking part in redox processes blurred the picture until researchers concluded that the use of redox measurements even as an operational parameter is highly questionable. Only in a small number of publications, vague hints on possible quantitative relationships are given, even though modeled vs. measured potentials may disagree by a full 1000 mV in other cases.

This study shows, that quantitative studies using the redox potential electrode are actually possible in natural waters even at non-equilibrium. They depend on proper calculation of ferric iron and water dissociation besides a correction for the influence of dissolved oxygen on the platinum electrode. Given a proper assessment, measured potentials either indicate an oxidized state, give quantitative ferrous iron activity data or show the presence of sulfides. The influence of ferrous iron speciation and naturally occurring ligands is discussed. It is shown, that redox potentials can be used for iron clogging, corrosion and scaling diagnostics and monitoring.

Zusammenfassung

Ausgehend von der Zielsetzung, eine Methode bzw. ein Verfahren zur Überwachung der Verockerungstendenz eines Aquiferwärme- und Kältespeichersystems zu entwickeln, wurden die beteiligten Prozesse untersucht. Insbesondere wurde die Kinetik autokatalytischer und biologischer Vorgänge bei der Oxidation des im Wasser gelösten Eisen(II) erarbeitet und der Gesamtprozess aus biotischen und abiotischen Vorgängen in Abhängigkeit vom Eisengehalt des Wassers, pH-Wert, Sauerstoffkonzentration, Temperatur und Ionenstärke modelliert. Hierfür wurde insbesondere die katalytische Aktivität biotisch gebildeten Eisenschlammes im Vergleich zu abiotisch gebildetem Eisenoxid untersucht.

Zur Berechnung der Verockerungsneigung auf der Basis der abgebildeten Vorgänge wurde der einfach zu erfassende und weit verbreitete Parameter des Redoxpotentials, gemessen mit einer Platinelektrode, genutzt. Im Ergebnis hierzu durchgeführter Laborversuche zeigte sich, dass das Redoxpotential in natürlichen Wässern hauptsächlich vom Redoxpaar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ abhängig ist, während andere Wasserinhaltsstoffe wie Sulfat, Mangan und Ammonium eine gehemmte Elektrodenkinetik aufweisen.

Dabei kann die Fe^{3+} -Aktivität nach Grenthe und Stumm auf der Basis des Löslichkeitsprodukts berechnet werden [Grenthe & Stumm 1992]. Mit Daten von Millero und verschiedenen Coautoren bezüglich des Autoprotolyseprodukts des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur und Ionenstärke sowie zum Eisen(III)hydroxid-Löslichkeitsprodukt in Meerwasser, das mithilfe des von der Ionenstärke abhängigen Autoprotolyseprodukts auf eine Ionenstärke von 0 M umgerechnet wurde, gelang eine nahezu exakte, bis dahin nicht mögliche Repräsentation des Temperaturverlaufs des Redoxpotentials einer Eisen(II)-Lösung. Es zeigte sich zudem eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, die bei Anwesenheit von Eisen in der Lösung einer logarithmischen Abhängigkeit entsprach und einen zu korrigierenden Messfehler aufgrund einer Veränderung der Platinelektrodenoberfläche darstellt [Whitfield 1974].

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden die in den untersuchten Aquiferspeicheranlagen gemessenen Redoxpotentiale mithilfe wasseranalytischer Daten auf Abhängigkeiten untersucht. Es konnte der Einfluss von Sauerstoff, Carbonat, Sulfat, Chlorid und Hydroxidionen sowie gelöster organischer Substanz

untersucht und diskutiert werden. Mithilfe eines einfachen linearen Modells konnte das Redoxpotential bis auf eine Genauigkeit von 8 mV erhalten werden, was der Ungenauigkeit von 0,02 pH-Stufen entspricht. Insbesondere wurden Carbonat-Hydroxocarbonat- und Hydroxokomplexe diskutiert, die einen Einfluss auf die Eisenoxidation besitzen. Bestehende Modelle zur Berechnung von Molekülorbitalen zeigen tendenziell zu den veröffentlichten Reaktivitäten verschiedener Spezies passende Ergebnisse und bieten einen Erklärungsansatz für diesbezügliche Prozesse und einen Ansatzpunkt für weitere Forschung.

Es kann als Vorteil einer Messung der Eisen(II)-Ionenaktivität mithilfe des Redoxpotentials gesehen werden, dass die Ionenstärke sowie komplexierende Wasserinhaltsstoffe mit ihrer Wirkung auf die Eisen(II)-Ionen und die Eisen(III)-Hydroxidbildung direkt mit erfasst werden. Dieses Verfahren eignet sich daher gut für die kinetische Berechnung der Eisen(III)-Hydroxid-Bildungsrate, der Bildungsgeschwindigkeit des primären stabilen Oxidationsprodukts der Eisen(II)-Oxidation in wässriger Phase. Jedoch muss für die Berechnung des Autoprotolyseprodukts die Ionenstärke bekannt sein, die sich überschlägig aus der Leitfähigkeit berechnen lässt.

Aus den im Rahmen regelmäßiger Beprobungen in der untersuchten Anlage erhaltenen pH-Werte, Redoxpotentiale, Leitfähigkeiten und Temperaturen wurden die Eisen(III)-Hydroxid-Bildungsraten berechnet und mit Beobachtungen in der Anlage verglichen. Es zeigte sich eine zeitliche Übereinstimmung hoher berechneter Werte mit Zeiten besonders starker Verockerung und dem Auftreten schwefeloxidierender Bakterien.

Für eine quantitative Überprüfung wurde die Eisen(III)-Hydroxidbildung während der Aufenthaltszeit des Wassers in der Kältespeicheranlage zwischen Förderbrunnen und Filter berechnet und mit dem Austrag von Eisen durch die Filter verglichen. Es zeigte sich eine weitgehende Übereinstimmung. Die abgeschiedenen Partikelmengen ließen sich ab einer Partikelfracht von ca. $0,05\text{-}0,1 \text{ mgL}^{-1}$ berechnen, wobei dies durch Ungenauigkeiten der verwendeten Analytik und der getroffenen Annahmen begrenzt wird.

Anhand dieser Berechnungen ließen sich auch die Einflüsse katalytischer und mikrobieller Prozesse diskutieren, die insbesondere in der intensiv untersuchten Kältespeicheranlage auftraten. In dieser Anlage wurde für den Eintrag von Eisen in

die Filter der Anlage kein starker Einfluss dieser Prozesse festgestellt. In der Brunnenverfilterung selbst kann jedoch örtlich ein starker Einfluss bestehen, der technisch durch die verstärkte Brunnenverockerung relevant ist.

Die Berechnungsmethode wurde in weiteren Fällen überprüft und bestätigt. Sie ist geeignet, um Verockerungsprozesse zu überwachen. Dabei können auch mikrobielle Abläufe und katalytische Prozesse in eine automatisierte Auswertung einbezogen werden. Abschließend wurde die Anwendung bezüglich Korrosion in Heiz- und Kühlsystemen und anderen Anlagen diskutiert.