

Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Hans-Peter Koschitzky
 Oliver Trötschler, Norbert Klaas, Jürgen Braun et al.
 Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung, Universität Stuttgart
koschitzky@iws.uni-stuttgart.de



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
 Landesbibliothek Karlsruhe
 19. November 2013

Was können Sie erwarten

Entstehung von Schadensherden

TisS - Thermische In-Situ-Sanierungsverfahren

- Grundlagen
- Operating Windows
- Stand der Entwicklungen, Projektbeispiele

ISCO - In-Situ-Chemische-Oxidation

- Überblick, Anwendungsmöglichkeiten, Besonderheiten

NanoRem – Nano-Partikeln zur Boden- und Grundwassersanierung

- Weshalb „nano“ --> Erwartungen
- Entwicklungsstand, offene Fragen, --> To-Do

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie

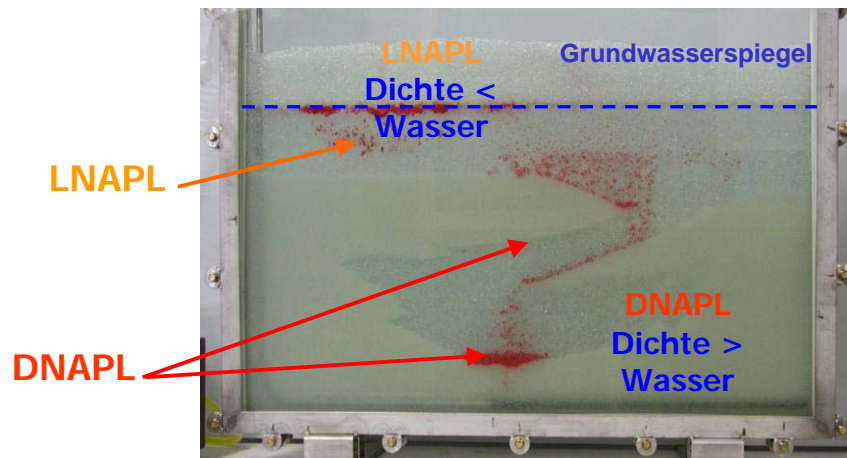


Seminar 10/2013
 LCKW-Herdsanierung
 19. November 2013

Kos
 2

Entstehung von Schadensherden: LNAPL – DNAPL

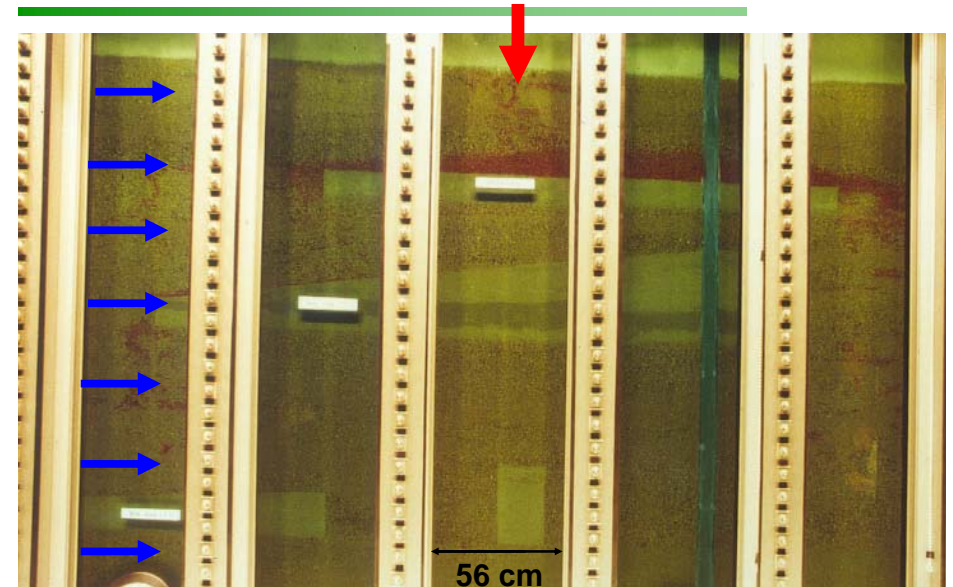
Sanierungstechnologien erforderlich



NAPL = Non-aqueous phase liquid (nicht mit Wasser mischbar)

IS

CKW – Versickerung in einem inhomogenen Aquifer



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
 LCKW-Herdsanierung
 19. November 2013

Kos
 4



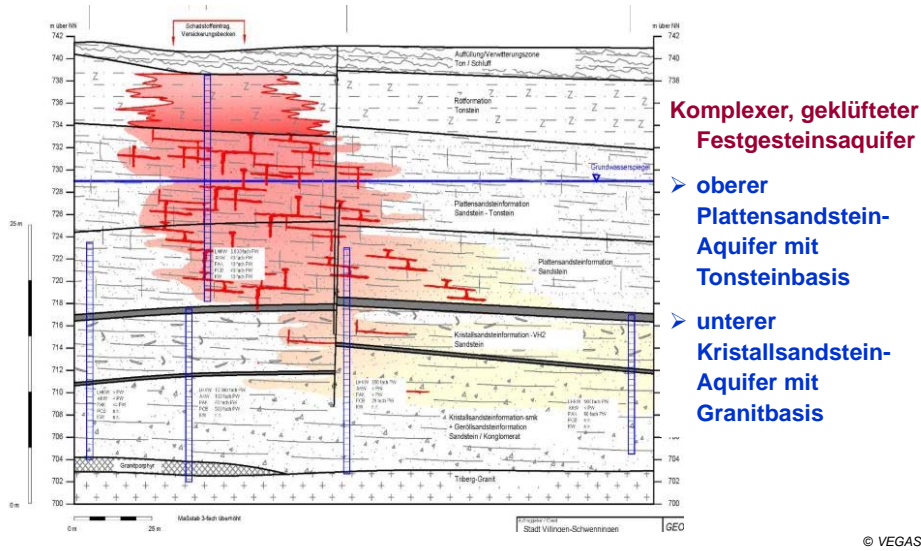
Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



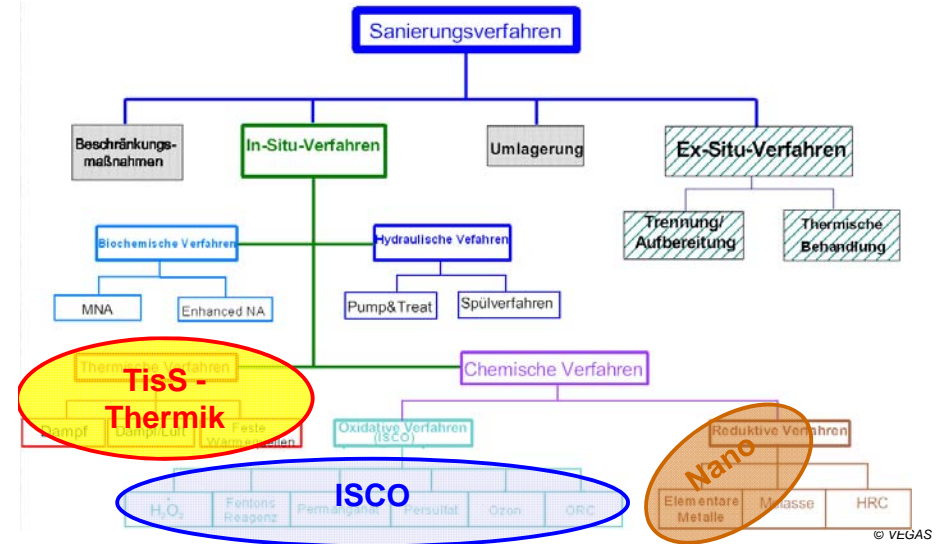
Seminar 10/2013
 LCKW-Herdsanierung
 19. November 2013

Kos
 3

Geologie und Schadensbild in einem Kluftaquifer



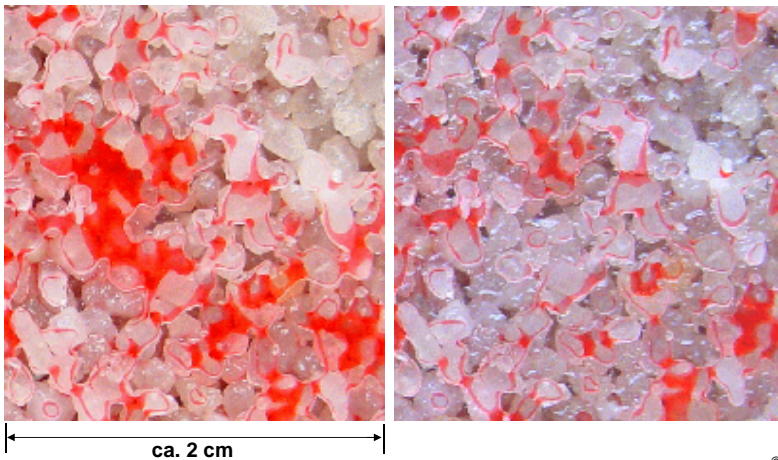
Klassifizierung der Sanierungsverfahren



Fluideigenschaften - Temperaturabhängigkeit

T₁ = 20°C

T₂ = 70°C



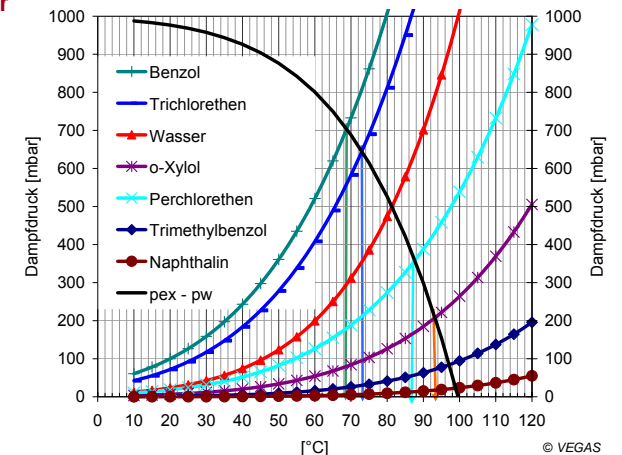
Grundlagen Thermische Sanierungsverfahren

exponentielle Erhöhung des Dampfdrucks organischer Kontaminanten mit der Temperatur

Siedetemperaturerniedrigung (Azetrop) durch Wasserdampfdestillation:

- Benzol 80 → 69°C
- TCE 87 → 74°C
- PCE 121 → 87°C
- m-Xylol 144 → 93°C

Gemischtsiedetemperatur (Siedetemperatur binäres Gemisch) „Wasserdampfdestillation“ (McCabe-Thiele)



TisS - Thermische In-situ-Sanierungsverfahren

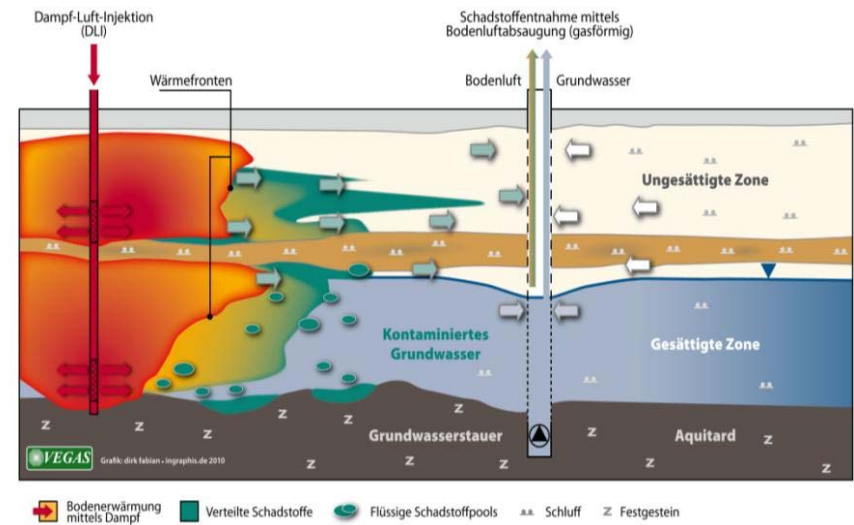
Konvektion → Konduktion Ohm dielektrisch

Sattdampf- / Dampf-Luft-Injektion	Feste Wärmequellen (elektrisch oder Heissluft)	Elektrisches Widerstands-heizen	HF-/Radiofrequenz-Bodenerwärmung
--	---	--	---

- Organische Schadstoffe (LNAPL & DNAPL)
- Erhöhung des Dampfdrucks der Schadstoffe durch Erwärmung des Untergrunds / Wasserdampfdestillation
→ Erhöhung der Austragsraten (gasförmig) um mehrere Faktoren
- Schadstoffaustrag über Bodenluftabsaugung
- Schneller und zuverlässiger (kontrollierbarer) Sanierungsverlauf
→ Auswahl der Technologie hängt von den Standortverhältnissen und vom Schadstoffspektrum ab
→ „Expertenwissen“ erforderlich

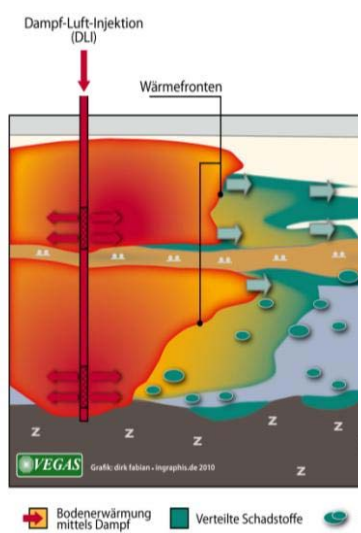
© VEGAS

TisS - Dampf-Luft-Injektion



© VEGAS

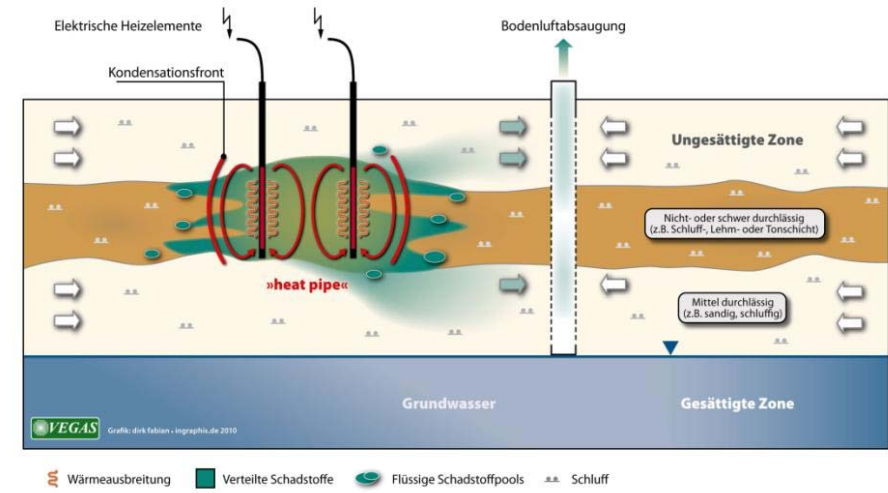
Einsatzbereiche Dampf-Luft-Injektion



- Einsatzbereiche**
- DNAPL und LNAPL, leicht- und mittelflüchtig, Siedetemperaturen < 180°C
 - UZ:** Lockergestein mit mittlerer bis guter Durchlässigkeit (Schluff → Kies)
 - GZ:** Porengrundwasserleiter (Sand bis Schluff) mit k_f : 5×10^{-5} bis 1×10^{-3} m/s
- Thermische Reichweite GZ**
- Durchlässigkeiten: $0,5 - 5 \times 10^{-4}$ m/s
 - Dampfausbreitung: 3 - 5 m Radius mit 150 kg/h Sattdampf
 - anisotrope Schichtung vorteilhaft
- Besonderheiten**
- Simultane Sanierung Grundwasserleiter und ungesättigte Bodenzone
 - Mögliche Gefügeveränderungen bei stark organhaltige Böden (Torflagen) → Setzungen ?

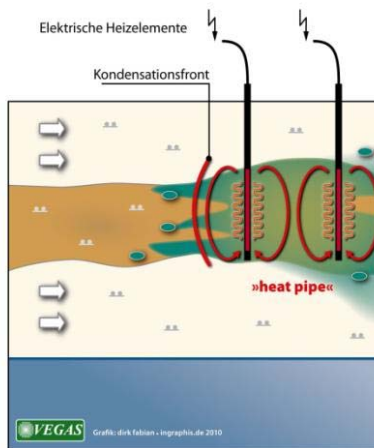
© VEGAS

TisS - THERIS: Feste Wärmequellen Verfahrensprinzip



© VEGAS

Einsatzbereiche TisS - THERIS



Einsatzbereiche

DNAPL und LNAPL, leicht- und schwerflüchtig, Siedetemperaturen < 250°C (?)

UZ: gering durchlässige Bodenschichten (Feinsedimente, Schluffe, Tone, Lehm, Durchlässigkeiten: bis 10^{-9} m/s)

GZ: unter best. Bedingungen möglich, durch Großversuche Eignung nachgewiesen

Thermische Reichweite UZ

Abstand der Heizelemente im m-Bereich (Standort- und Projektabhängig)

Besonderheiten

- Nach Austrocknung des Bodens kann sich die Durchlässigkeit für BLA deutlich erhöhen
- Mögliche Setzungen (Tonlagen) beachten
- Geringer Betriebs- und Wartungsaufwand

Wärmeausbreitung Verteilte Schadstoffe

© VEGAS



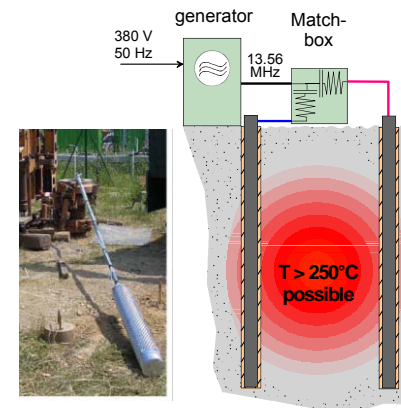
Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013

Kos 13

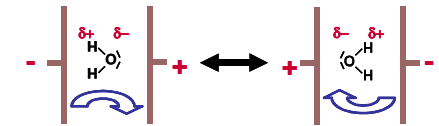
HF- / Radiowellen-Verfahren



Arbeitsprinzip der Erwärmung



- Vergleichbar zum Mikrowellenofen
- Erwärmung durch innere Reibung Dipole (z.B. Wasser) oder andere polare Strukturen werden durch ein externes el. Feld zu Schwingungen angeregt



- Direct heat generation in the soil volume
- High flexibility (temperature programmes)
- Can be applied for dry and humid, sandy and tenaceous materials, e.g. soils

Dr. Ulf Roland HELMHOLTZ ZENTRUM FÜR UMWELTFORSCHUNG UFZ



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013

Kos 14

Dampf-Luft-Injektion: von der Forschung zur Anwendung

Technologie-Transfer durch Pilot Anwendungen Seit 1998

- 1998 **Plauen ehemalige Benzol-Verladestation (UZ, vadose)**
BTEX, sandiger Schluff (UZ, -2,5 bis -4,5 m) über kiesig/sandigem GWL
- 1998 **Mühlacker Sondermülldeponie (UZ)**
- 2000 CKW, verwitterte Ton-/Mergelsteine (Gipskeuper) getrennt durch Schichtwasserhorizont (-15m u. GOK, DRM-Aquifer bei -30 m)
- 2004 **Albstadt ehemalige metallverarbeitender Betrieb (UZ / GZ)**
CKW, schluffig/tonig (-3,8 m), durchlässiger Kalkstein (-5,6 m) über Mergelgestein
- 2005 **Durlach ehemalige chemische Reinigung (GZ, vadose, UZ)**
CKW (PER) in schluffig, sandigem Kies mit Schlufflagen (bis -9 m)
➔ 2010/2011 Gesamtsanierung erfolgreich abgeschlossen
- 2008 **Zeitz, ehemaliges Hydrierwerk & Verladestation (GZ, vadose, UZ)**
Benzol, kiesig/sandig, Schlufflage, sandig/kiesig (-12 m) über Kohlekomplex
- 2009 / 2011 **Biswurm ehemalige Verbrennungsanlage (GZ, vadose, UZ)**
CKW, geklüfteter Sandsteinaquifer, (Tonsteinbasis -21 m)
➔ Sanierungsbetrieb seit 06.08.2012 mit DLI (geplant DLI bis Ende 2014)

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013

Kos 15

TisS aktuelle Anwendungen

Laufender Technologie-Transfer

- 2010 **Oberursel, Altstadt unter einem Gebäude,**
CKW, schlecht durchlässiger Untergrund, Tonsschichten (UZ, vadose)
➔ Feasibility, Pilotierung (bis Sept. 2013, Sanierung bis Ende 2014)
- 2011 / **Sindelfingen Feasibility / Pilotierung unter einem Parkhaus**
2013 ➔ Abgeschlossen 30.09.2013, Gesamtsanierung geplant (2014?)
- 2012 / **EU-Projekt CityChlor: „Stuttgarter Str. 10“, LHS, Pilotversuch**
2013 **Feste Wärmequellen, CKW, (UZ, GZ), Wissenschaftliche Begleitung**
➔ Erfolgreich abgeschlossen 31.07.2013, Sanierung ab Dez. 2013
- 2012 / **Schwarzwald Nagoldtal: Feasibility / Sanierungsvorschlag, alternative**
2013 zur Großbohrlochverfahren, CKW, GZ, (DLI Tool)
➔ Entscheidung 2014
- 2013 **Frankfurt Höchst, Industriegelände: Pilotierung, CKW**
➔ Diplomarbeit Auslegung mit DLI Tool, August 2013 - Feb. 2014
- 2013 / **Planungen: Rhein-Main Gebiet, CKW unter Fabrikhalle, Ostwürttemberg**
- 2014 CKW, ehemalige Kaserne, ...einige Anfragen NRW, Schweiz, Hamburg

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013

Kos 16

Informationen zu den Verfahren

Arbeitshilfe - H 1 - 13
Stand: Juni 2010

ITVA

Innovative
In-situ-Sanierungsverfahren

Weitere Informationen und Bezug

ITVA e.V.
Invalidenstr. 34
10115 Berlin
E-Mail: info@itv-altlasten.de
www.itv-altlasten.de

ÖVA
österreichischer Verein
für Altlastenmanagement

Technologiequickscan

In-situ-Sanierungstechnologien

Autoren:
Timo Dörrie (Umweltbundesamt)
Helmut Längert-Muhleggger (Umweltbundesamt)

Unter Beratung und mit Beiträgen von:
Thilo Hoffmann, Hans-Peter Kuschitzky, Thomas Reichenauer,
Johann Purnesch, Werner Repechitschnig,
Alois Pumkrantz, Manfred Nahold, Roman Prantl, Josef Ringhofer, Jörg Weindl

Mai 2010

umweltbundesamt

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 17

TisS – Leitfaden und Dimensionierungstool

Erstellt im Auftrag des Terra-, Aqua- und Sanierungskompetenzzentrums - TASK

task

Leitfaden
Thermische In-situ-Sanierungsverfahren (TisS)
zur Entfernung von Schadensherden
aus Boden und Grundwasser

In deutsch und englisch
Download: www.task-leipzig.info

Gefördert von:
Bundesministerium für Bildung und Forschung
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ

Grundlagen der
Dampf-Luft-Injektion
© 2010 VEGAS, Universität Stuttgart

DLI-Tool zur Dimensionierung einer thermischen In-situ-Sanierung mittels Dampf-Luft-Injektion

In deutsch
Download: www.task-leipzig.info

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 18

Pilot-Standort Karlsruhe Durlach



Heutige Nutzung
Galerie und
Rahmenladen



© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie

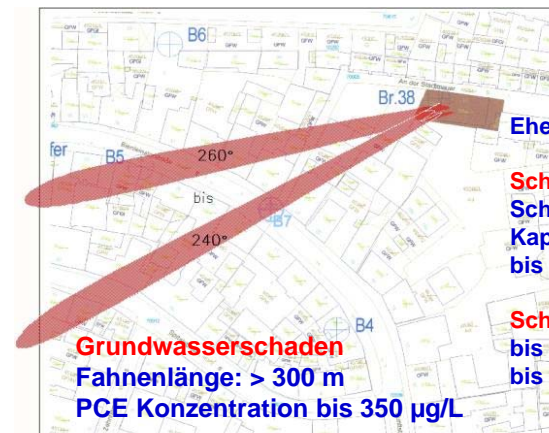


Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 19

Standortsituation

Altstadt Karlsruhe-Durlach

historisches Gebäude, eng bebautes Wohngebiet



Ehemalige chem. Reinigung

Schadstoffquelle PCE
Schluffschicht in ungesättigter Zone,
Kapillarsaum und gesättigte Zone
bis ca. 5 m u. GOK

Schadstoffgehalte
bis 3800 mg/kg (in Schluff),
bis 60 mg/l im GW

© VEGAS

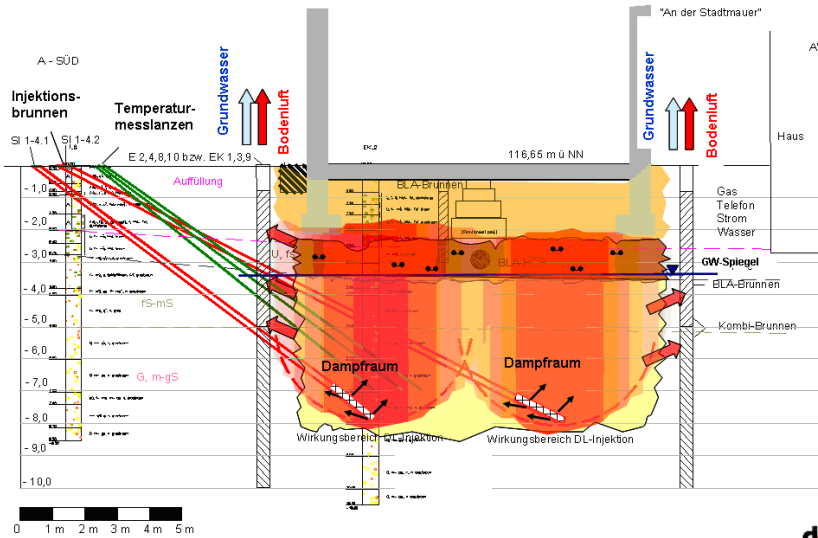


Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 20

Realisierung DLI unter dem Gebäude



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013

Kos 21

Sanierungsbetrieb



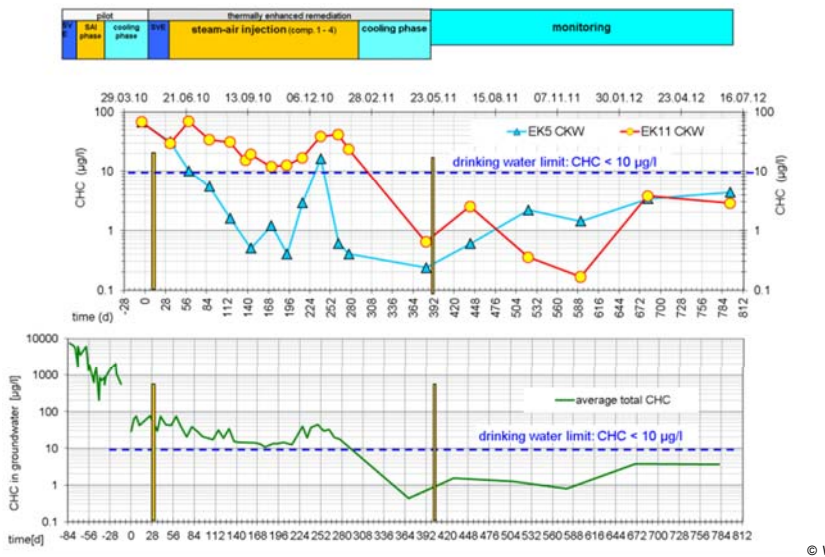
Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013

Kos 22

Entwicklung der CKW - Konzentrationen im Grundwasser



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013

Kos 23

Beispiel: zusammenfassende Projektdarstellung



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013

Kos 24

Zusammenfassung & Ausblick

- Dimensionierung Dampf-Luft-Injektion entsprechend Stand der Technik - Sanierungsplanung möglich (Sicherheitsfaktoren)
 - ➔ standortspezifische Pilotierung (Machbarkeitsstudie)
- Dimensionierungstool zur Auslegung einer Sanierung wurde erarbeitet und steht „public“ zur Verfügung
- Vollständige und nachhaltige Sanierung von Schadensherden innerhalb definierten und bestimmbarer Zeiträume möglich
- „intensive“ Sanierungsbegleitung und -steuerung (Online-Datenerfassung, Anlagensteuerung) erforderlich
- Kosten stark abhängig von Standortbedingungen, Feldgröße und Schadstoffverteilung

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 25

Zusammenfassung & Ausblick

- Einsatzbereiche und Anwendungsgrenzen werden stetig erweitert (z.B. Durchlässigkeitsbereich der Aquifere, Schadstoffspektren)
- Bestimmung der Einsatzgrenzen über Pilotanwendungen Klufthaquifere, dampfunterstützte konduktive Sanierung gering durchlässiger Sedimente (Schluffe, Tone), Tiefen über 20 m, große Aquifermächtigkeiten
- Zahlreiche Referenzprojekte liegen vor

➔ Entwicklung war / ist nur möglich durch viele Beteiligte und Geldgeber



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 26

Was können Sie erwarten

Entstehung von Schadensherden

TisS - Thermische In-Situ-Sanierungsverfahren

- Grundlagen
- Operating Windows
- Stand der Entwicklungen, Projektbeispiele

ISCO - In-Situ-Chemische-Oxidation

- Überblick, Anwendungsmöglichkeiten, Besonderheiten

NanoRem – Nano-Partikeln zur Boden- und Grundwassersanierung

- Weshalb „nano“ --> Erwartungen
- Entwicklungsstand, offene Fragen --> To-Do

© VEGAS

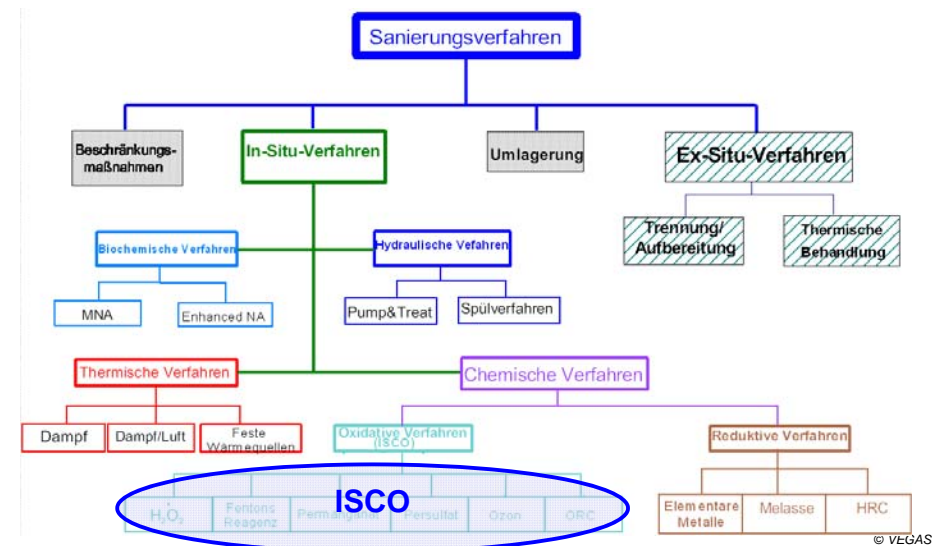


Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 27

Klassifizierung der Sanierungsverfahren



© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 28

- Schadstoffe werden durch Zugabe eines chemischen Oxidationsmittels durch „kalten Verbrennung“ abiotisch zerstört
- Ziel ist die vollständige Umsetzung zu umweltneutralen Stoffen
- Oxidations-Reaktion erfolgt im Grundwasserleiter sehr schnell, sobald/sofern wirksamer Kontakt Oxidationsmittel und organischer Schadstoff hergestellt
- **In-situ-chemische-Oxidation – ISCO**
technische Machbarkeit und Realisierbarkeit unterscheidet sich je nach Oxidationsmittel: Kalium-/Natriumpermanganat, Fentons Reagenz, Persulfat und Ozon
- **In-situ-chemische-Reduktion - ISCR**
Metallisches Eisen als wirksames Reduktionsmittel, In-situ-Einsatz über Nano- und Mikroisen-Injektion, ISCR von Chrom VI

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 29

Oxidierbare Kontaminanten

- Kohlenwasserstoffe
- PAK
- BTXE
- CKW
- (Ammonium → Nitrat)

➔ Endprodukte
CO₂, Wasser

Reduzierbare Kontaminanten

- CKW
- (Nitrat → N₂)
- (Chrom (VI) → Chrom (III))

➔ Endprodukte
Kohlenwasserstoffe,
Chloride

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 30

ISCO - Anwendungsmöglichkeiten

ITVA Innovative In-situ-Sanierungsverfahren

Tabelle 9.1: Schadstofftypen und Boden-/Prozessparameter für die Anwendung verschiedener ISCO-Verfahren, geändert nach Keijzer et al. (2004)

ISCO-Verfahren	Schadstoff		Boden-/Prozessparameter	
	geeignet	ungeeignet	Günstig	ungünstig
Fentons Reagenz	CKW BTEX niedermolekulare PAK Kurzkettsige Aliphaten Freie Cyanide	höher molekulare PAK Langkettige Aliphaten Cyanid-Komplexe PCB	2 < pH < 6 Org. Subst. gering Permeabilität hoch Heterogenität gering	pH > 6 Org. Subst. hoch Permeabilität gering Heterogenität hoch
	Ozon	CKW (Halogen-Alkene) BTEX niedermolekulare PAK MKW PCB	Halogen-Alkane höher molekulare PAK MKW PCB	pH niedrig Bodenfeuchtigkeit gering Permeabilität hoch Heterogenität gering
Kalium-/ Natrium-permanganat	CKW (Halogen-Alkene) Toluol, Xylol Ethylbenzol	Halogen-Alkane Benzol MKW PAK PCB	Permeabilität hoch Heterogenität gering	Permeabilität gering Heterogenität hoch
	Persulfat (nicht aktiviert)	CKW (Halogenalkene) Toluol, Xylol Ethylbenzol, kurzkettsige MKW PCB	Halogen-Alkane Benzol langkettige MKW PCB	Permeabilität Hoch Heterogenität gering
Persulfat (aktiviert)	CKW (Halogenalkane u. -alkene) BTEX kurzkettsige MKW niedermolekulare PAK PCB	langkettige MKW höher molekulare PAK PCB	Permeabilität Hoch Heterogenität gering	Permeabilität gering Heterogenität hoch



© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 31

ISCO - Eingesetzte Reagenzien

- **Kalium/Natrium-Permanganat (Na/KMnO₄)**
infiltrierbar, oxidiert CKW, PAK, Braunsteinausfällung, „kostengünstig“
- **Persulfat (Na₂S₂O₈)**
Versauerung Aquifer, pH < 4, oxidiert BTEX, CKW, PAK, langsame Reaktion, Aktivator (Fe(II)) erforderlich, Fe(III)-Bildung, hohe Einsatzmenge (insbesondere bei kalkreichen Böden), „kostspielig“
- **Fentons Reagenz – OH-Radikale (H₂O₂ & FeSO₄ & H₂SO₄)**
Druckinjektion, pH < 4, oxidiert BTEX, CKW, PAK, Fe(III)-Bildung, hohe Einsatzmenge (insbesondere bei kalkreichen Böden), mittleres Preisniveau
- **Ozon**
gasförmige Injektion, bevorzugt UZ, reaktivstes Oxidationsmittel, Explosionsgefahr, brandfördernd, Atemwegsgift, krebserregend, Erzeugung kostspielig

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 32

„State-of-the-art“ – Technologie in USA

ITRC-Handbuch (www.itrcweb.org/isco-2.pdf) als Anwendungshilfe:

- Laboruntersuchungen zur Dimensionierung über Schütteltests
- Praktische Hinweise zur Planung, Kostenermittlung und Durchführung
- Dokumentation von Problemen und Erfolgen bei Feldanwendung:

Probleme / Fragen bei der Anwendung

- Effektive Erschließung des Sanierungsfelds durch Reagenz
- Ermittlung Bedarf an Reagenz
- Vermischungsprobleme zwischen Reagenz und Schadstoff
- Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit durch Clogging

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 33

- **Perchlorethen (OZ_C= + 2)** Säurenäquivalent (H⁺/C): **+ 1,33**
 $3 \text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 + 4 \text{KMnO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{MnO}_2 + 12 \text{Cl}^- + 4 \text{K}^+ + 8 \text{H}^+ + 6 \text{CO}_2$
Massenverhältnis KMnO₄ / PCE = 1,27
- **Trichlorethen (OZ_C= + 1)** Säurenäquivalent: **+ 0,5**
 $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl} + 2 \text{KMnO}_4 \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{Cl}^- + 2 \text{K}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{CO}_2$
Massenverhältnis KMnO₄ / TCE = 2,4
- **Dichlorethen (OZ_C= +/- 0)** Säurenäquivalent: **-0,33**
 $3 \text{HCIC}=\text{CHCl} + 8 \text{KMnO}_4 \rightarrow 8 \text{MnO}_2 + 6 \text{Cl}^- + 8 \text{K}^+ + 2 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{CO}_2$
Massenverhältnis KMnO₄ / DCE = 4,3

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 34

KMnO₄ Bedarf

- **und die organische Masse C_{org}:**
Glukose (OZ_C= +/- 0) Säurenäquivalent: **-1,33**
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 8 \text{KMnO}_4 \rightarrow 8 \text{MnO}_2 + 8 \text{K}^+ + 8 \text{OH}^- + 6 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Massenverhältnis KMnO₄ / C = 17,6

- ➔ **1 g TOC verbraucht soviel Permanganat wie 14 g PCE**
 Wird gesamtes C_{org} von Permanganat oxidiert?
 Oxidationsmittelbedarf für CKW vs. C_{org}?
- ➔ **Alle Reaktion führen zur Braunsteinbildung**
 Tendenzielle Abnahme der hydraulischen Leitfähigkeit:
 Ausmaß unklar

© VEGAS



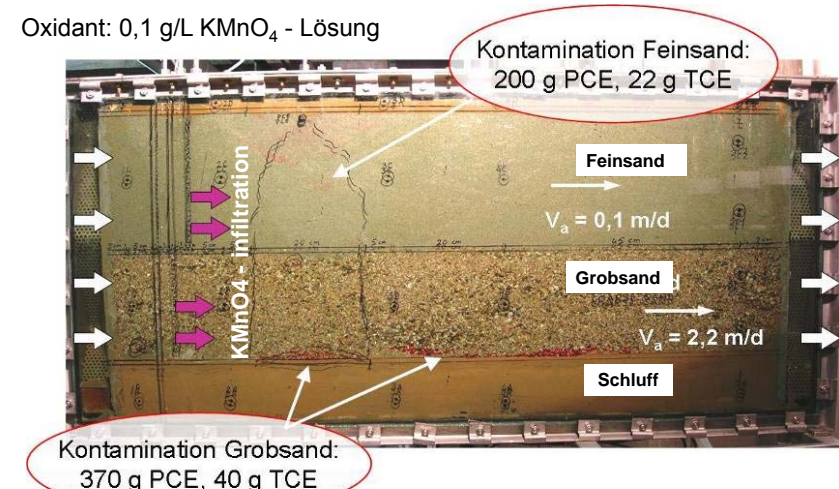
Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 35

ISCO - 2D Experiment

Schichtaquifer: 130 x 65 x 8 cm
 Oxidant: 0,1 g/L KMnO₄ - Lösung



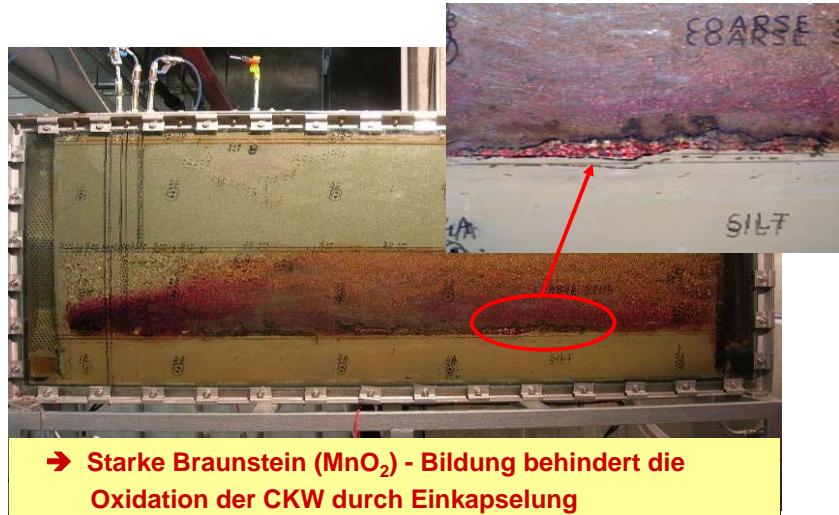
© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



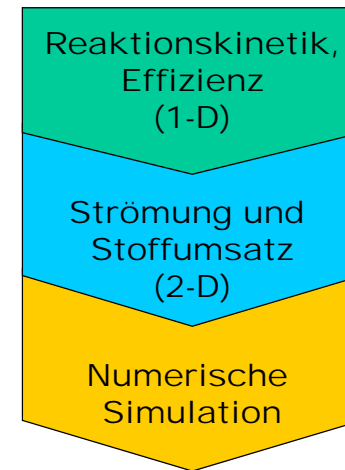
Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 36



→ **Starke Braunstein (MnO_2) - Bildung behindert die Oxidation der CKW durch Einkapselung**

© VEGAS

→ Schütteltests: keine Aussage zu hydraulischen Aspekten



- Einfluss auf Stoffumsatz und Effizienz: C_{org} , Schadstoffverteilung, Bodenart
- Rücklösung von Braunstein

- heterogene Schichtenstruktur mit Mischkontamination
- Einfluss von Braunsteinbildung auf Stoffumsatz und Strömungsverhalten

- MODFLOW-Strömungs- & Transportmodell
- UTCHEM-Mehrkomponentenmodell: hydraulische Aspekte der Verockerung
- PHREEQ-C: Simulation geochemischer Gleichgewichtsprozesse

© VEGAS

ISCO Kurzcharakterisierung

- Reagenz und Schadstoffe müssen in Kontakt gebracht werden
→ Lage und Verteilung der Schadstoffe muss bekannt sein
- Wirksamkeit der Oxidation von CKW in Batchtests nachgewiesen (> 99,7%)
- Der mit Permanganat oxidierbare Kohlenstoff muss standortspezifisch in Säulversuchen bestimmt werden
- TOC-Gehalt des Bodens zur Bestimmung des Bedarfs an Oxidationsmittel ungeeignet
- Batch-Tests zur Bestimmung des Bedarfs an Oxidationsmittel als Screening-Methode geeignet
- Bedarf an $KMnO_4$ zur Oxidation von C_{org} ist sehr hoch, ISCO für Fahnenanierung unwirtschaftlich
- Reaktionsprodukte (z.B. Braunstein) blockieren den Kontakt
- Nebenreaktionen bzw. zu heftige Reaktionen führen zu unerwünschten Produkten oder zu starker Wärmeentwicklung
- pH-Verschiebungen ist im Feld häufig kritisch

© VEGAS

Was können Sie erwarten

Entstehung von Schadensherden

TisS - Thermische In-Situ-Sanierungsverfahren

- Grundlagen
- Operating Windows
- Stand der Entwicklungen, Projektbeispiele

ISCO - In-Situ-Chemische-Oxidation

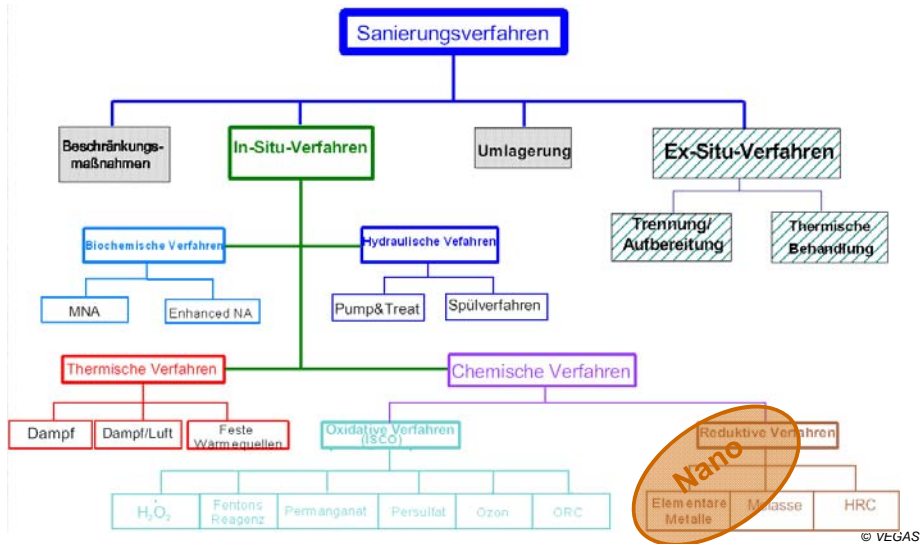
- Überblick, Anwendungsmöglichkeiten, Besonderheiten

NanoRem – Nano-Partikeln zur Boden- und Grundwassersanierung

- Weshalb „nano“ --> Erwartungen
- Entwicklungsstand, offene Fragen --> To-Do

© VEGAS

Klassifizierung der Sanierungsverfahren

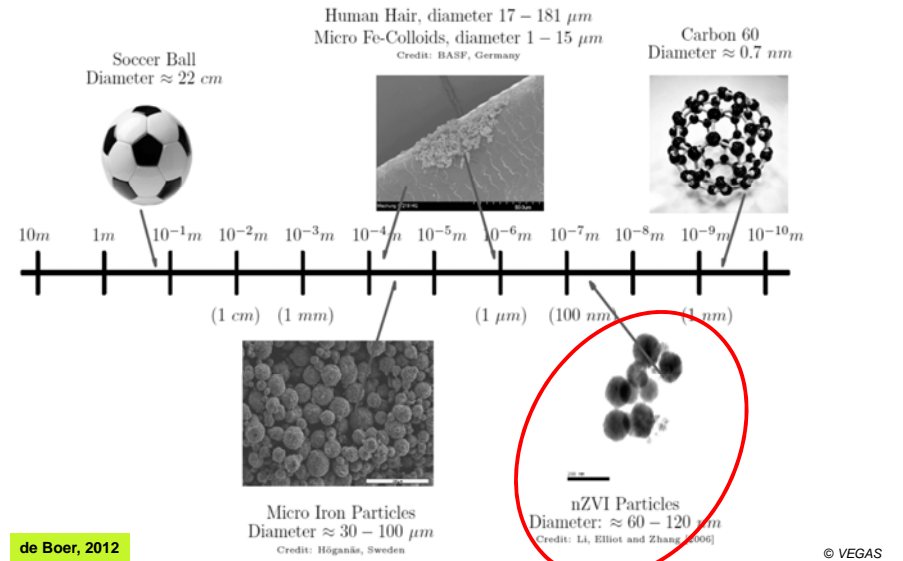


Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 41

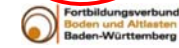
Wie klein ist nano ?



de Boer, 2012

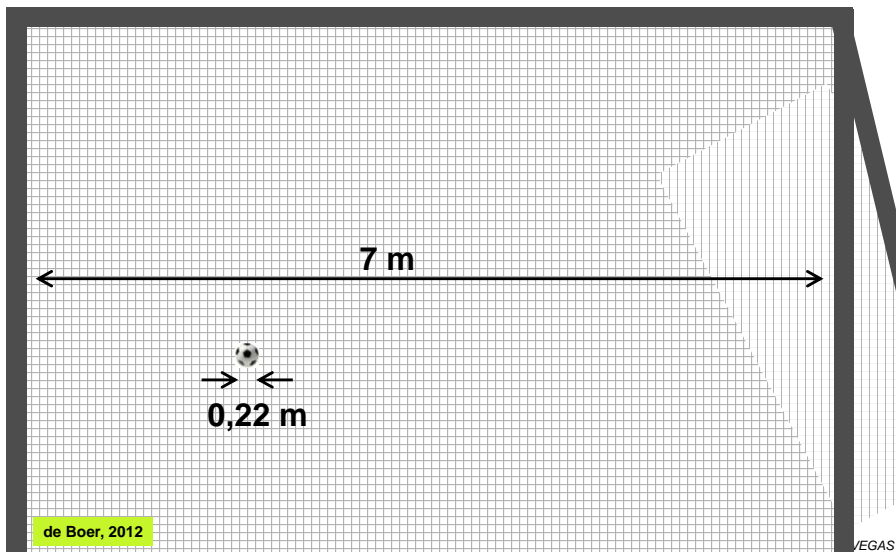


Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 42

Größenvergleich



de Boer, 2012

VEGAS

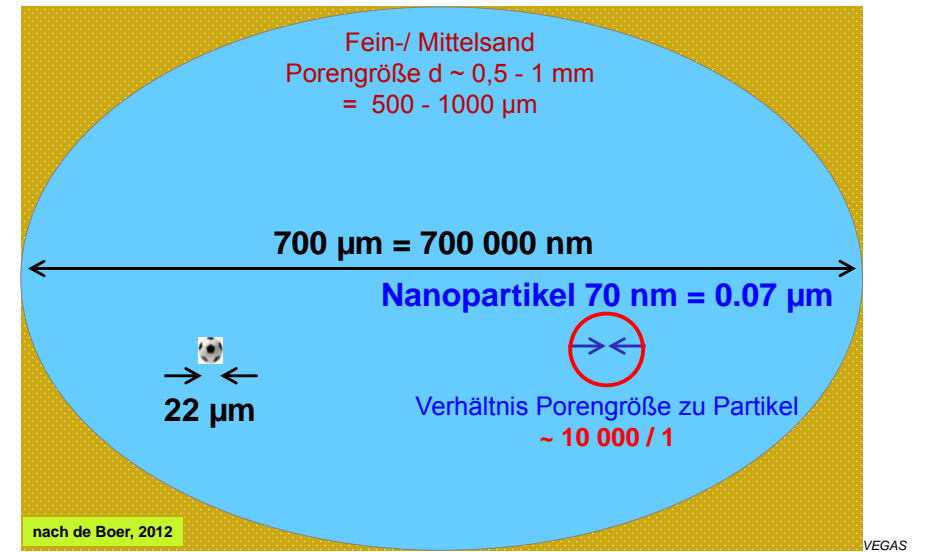


Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 43

nano im „Boden“



nach de Boer, 2012

VEGAS

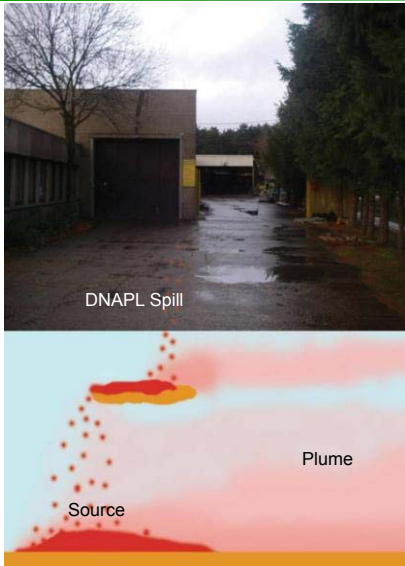


Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 44

Nanopartikel für die In-situ-Sanierung



- „Fokus Reinigung von Schadensquellen
- Unter Bauwerken möglich
- Prinzipiell in „beliebige“ Tiefen möglich
- „Semi-Passives“ Verfahren
- Z.B. Nano-Eisen (Fe(0))
- Innovatives Verfahren

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie

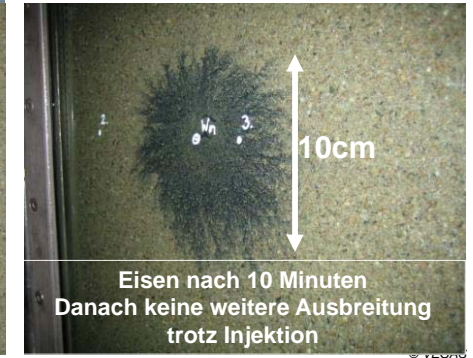


Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 45

Rückblick – wie es begann



- Große Unterschiede zwischen Nano-Eisen-Suspension und Tracer
- Eisen zeigt deutliche Retardierung
- **Maximale Ausbreitung ist begrenzt**



© VEGAS



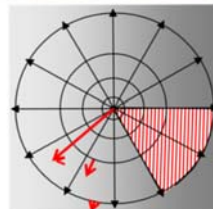
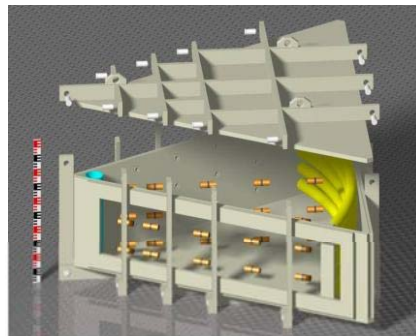
Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 46

Großskaliger Versuch

Kunststoffbehälter für zerstörungsfreie Messung mittels neuer Messtechnik



© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 47

Ergebnisse



→ **Ausbreitung bis 2 m nachgewiesen**



© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herdsanierung 19. November 2013 Kos 48

Offene Fragen / Klärungsbedarf → Nano-Forschung

• Transport

Erzielbare Transportweiten in der Natur

→ Abstand der Injektionsbrunnen

Einflussfaktoren / Kontrollmechanismen / erzielbare Partikelkonzentrationen ?

→ Vorkonditionierung, Injektionsraten, Injektionsdauer, Injektionszyklen

• Reaktivität

Langzeitstabilität / Langzeitreaktivität (Wirkungsdauer)

→ Wieviele Partikel sind erforderlich, wie oft ?

• Monitoring / Überwachung

Kurzzeitig: Nachweis der Partikel / Injektionsdauer-/menge, Konzentrationen

Langzeit: Verbleib in der Umwelt (geringe Konzentrationen, Spuren?)

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 49

Status quo – Kenntnisstand

- Nanotechnologien zur **In-situ-Sanierung von Grundwasserleiter geeignet**
- Für die **ungesättigten Zone (Böden) nicht geeignet**, die meisten NP werden in Gegenwart von Luft (-sauerstoff) rasch inaktiviert
- **Zwei Entwicklungsschienen**
 - (1) Nullwertige Eisen Nanopartikel – „Nano Zero Valent Iron, nZVI“
 - (2) Nicht-Eisen- und Composite-Nanopartikel „Non-ZVI-and Composite-nP“ (z.B. Carbo-Iron)

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 50

Bisherige Anwendungen „Nanosanierung“ in Europa

- Bisher wenige großtechnische Anwendungen von NP bei In-situ-Sanierungen
- 58 Anwendungen weltweit von nullwertigem Nano-Eisen (nZVI) auf der Feldskala (Bardos et al. 2011, 2013)
- **17 Anwendungen in Europa** (Tschechien und Deutschland)
- Bisherigen In-situ-Anwendungen weitestgehend auf chlorierte Lösungsmittel beschränkt

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 51

Quo vadis – das EU-Projekt NanoRem



*Taking **Nanotechnological Remediation** Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment*

- ganzheitlichen Ansatz für die Entwicklung und die **Anwendung von Nano-Partikel bei der In-situ-Sanierung**
- Entwicklung und Optimierung **verschiedener Nano-Partikel für verschiedene Schadstoffe**
- 27 Partner aus 12 Ländern, Consultants, Industry, Regulators
- Laufzeit 4 Jahre, Start 01. Februar 2013

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 52

NanoRem Struktur - Arbeitspakete



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herd-sanierung 19. November 2013 Kos 53

NanoRem Ansatz



Der Ansatz von NanoRem erstreckt sich über drei Ebenen

- I Partikel-Produktion: WP2 und WP3
- II Umsetzung, Nachweis und Unterstützung der Feldanwendungen: WP4 bis WP7
- III Großversuche, Anwendung auf Pilotstandorten WP8 und WP10
Verbreitung, Kommunikation und Verwertung WP9



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herd-sanierung 19. November 2013 Kos 54

Up-Scaling → Feldanwendungen



- Untersuchung neuer, erfolgversprechender NP in kontrollierten Großversuchen
- Rückmeldung an Hersteller von NP und von Überwachungs- und Nachweismethoden → Verbesserung von NP und Methoden
- Untersuchung der Bildung von Abbauprodukten unter realitätsnahen Bedingungen
- Entwicklung und Test geeigneter Injektionstechniken



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herd-sanierung 19. November 2013 Kos 55

Feldanwendungen / Demoprojekte



- Einsatz und Test erfolgversprechender NP auf Pilotstandorten
- Test von Injektionstechniken, Überwachungs- und Nachweismethoden
- Untersuchung der Wirksamkeit / Effektivität der Sanierungsmethode (Bereitstellung relevanter Informationen zum Transport, Reichweite, Reaktivität der Partikel)
- Bereitstellung von Leistungsdaten der Sanierungstechnologie für potentielle Anwendern und Behörden
- Nachweis der Einsatzfähigkeit



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013 LCKW-Herd-sanierung 19. November 2013 Kos 56



- EU hat hohe Erwartungen an NanoRem
- Mittel- und langfristig wird der Erfolg des Vorhabens daran gemessen werden, ob die Ergebnisse erfolgreich vermarktet werden.
- Durch Projektkonstellation wird erwartet, dass auf dem Gebiet der In-situ-Sanierung unter Einsatz von Nanopartikeln ein erheblicher Fortschritt erzielt und der „Altlastensanierungsbranche“ ein zusätzliches In-situ-Sanierungsverfahren zur Verfügung gestellt wird zur Lösung zahlreicher Problemfälle.

© VEGAS



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 57



Übersicht und Einsatzmöglichkeiten innovativer
In-Situ-Verfahren: Thermik, ISCO, Nano-Technologie



Seminar 10/2013
LCKW-Herdsanierung
19. November 2013
Kos 58