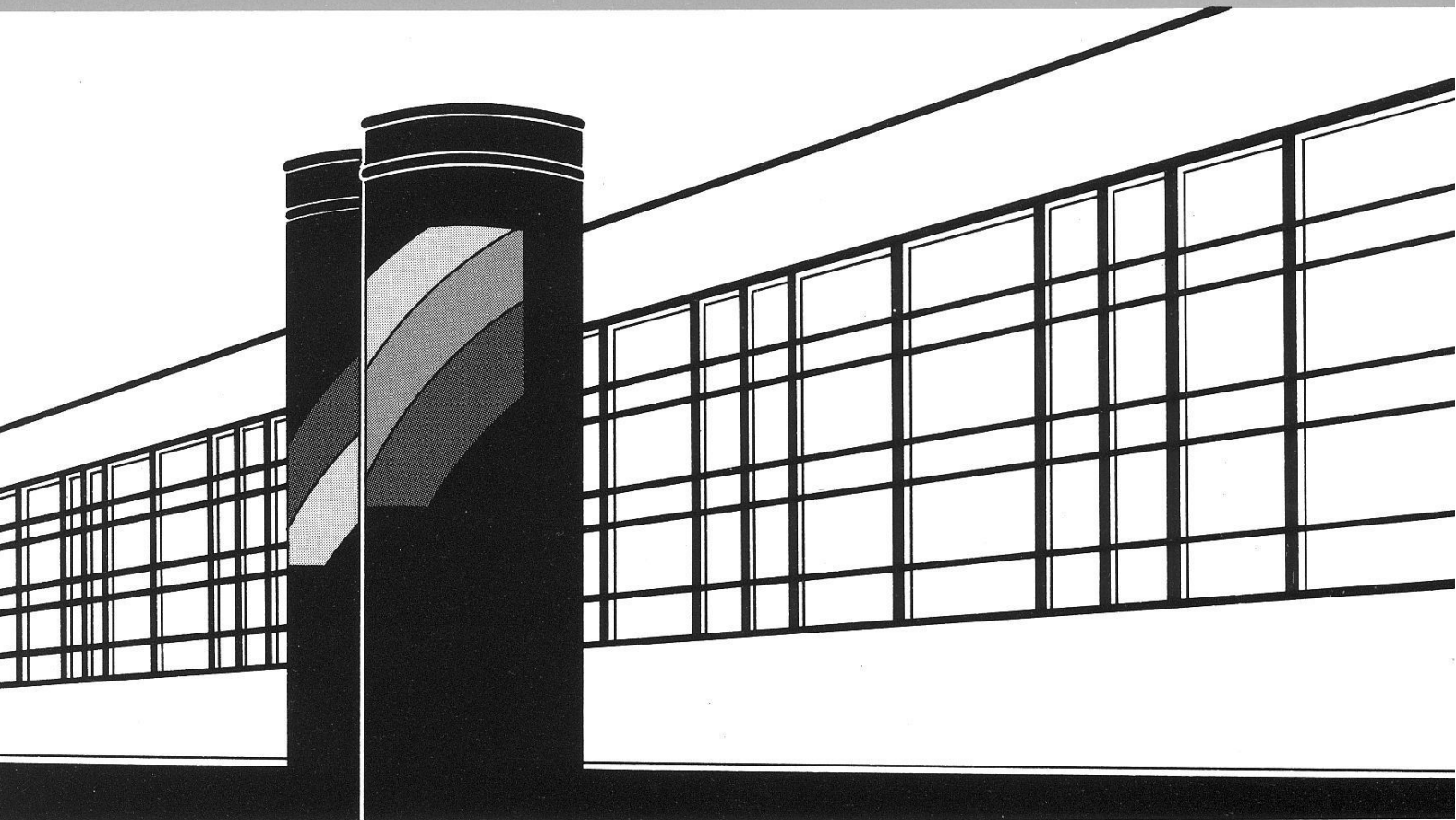


Institut für Wasserbau · Universität Stuttgart

Mitteilungen



Heft 195 Hrsg.: H.-P. Koschitzky & J. Braun

VEGAS-Kolloquium 2010

**In-Situ-Sanierung - Stand und
Entwicklung Nano und ISCO**

Heft 195 **VEGAS-Kolloquium 2010**
In-Situ-Sanierung
Stand und Entwicklung
Nano und ISCO

Herausgeber:
Hans-Peter Koschitzky
Jürgen Braun

Tagungsband zur Veranstaltung
am 07. Oktober 2010 an der
Universität Stuttgart
Campus Stuttgart-Vaihingen

Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Koschitzky, Hans-Peter; Braun, Jürgen; (Hrsg.):

VEGAS-Kolloquium 2010, In-situ-Sanierung - Stand und Entwicklung Nano und ISCO

von Hans-Peter Koschitzky & Jürgen Braun (Hrsg.), Institut für Wasserbau,
Universität Stuttgart.

Stuttgart: Inst. für Wasserbau, 2010

(Mitteilungen / Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart: H. 195

ISBN 978-3-933761-99-6

Gegen Vervielfältigung und Übersetzung bestehen keine Einwände, es wird lediglich um Quellenangabe gebeten.

Herausgegeben: 2010 vom Eigenverlag des Instituts für Wasserbau

Druck: DCC Kästl, Ostfildern

VORWORT

Schwerpunkt des diesjährigen VEGAS-Kolloquiums sind oxidative und reduktive chemische In-situ-Sanierungsverfahren. Insbesondere zur Leistungsfähigkeit reduktiver Sanierungsverfahren, bei denen als Reduktionsmittel vermehrt nano- oder mikroskalige Eisenpartikel eingesetzt werden, besteht ein nicht unerheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Die Untersuchung von nano- und mikroskaligem Eisen stellt einen derzeitigen Forschungsschwerpunkt von VEGAS dar. Daher soll versucht werden, im Rahmen des Kolloquiums den Forschungsstand verschiedener europäischer Standorte in Labor und Feld aufzuzeigen.

Den Projektvorträgen vorangestellt sind wichtige Fragen aus der Praxis, die die Bedeutung der In-situ-Verfahren und rechtliche Fragestellungen bei deren Einsatz beleuchten. Weiterhin wird über die Anwendung oxidativer Verfahren (ISCO) in der Ingenieurspraxis berichtet.

Eine wichtige Funktion des VEGAS-Kolloquiums ist der Knowhow-Transfer von der Wissenschaft zur Praxis durch die Diskussion zwischen Wissenschaftlern, Vertretern von Industriefirmen und Kommunen als Eigentümer von kontaminierten Flächen, Mitarbeitern von Ingenieurbüros und Analytiklaboren sowie Vertretern der Umweltverwaltung. Aus der Diskussion werden auch Anregungen bezüglich den Anforderungen und Erwartungen der Sanierungspraxis an zukünftige Forschungs- und Entwicklungsprojekte erwartet.

Stuttgart, im Oktober 2010

Jürgen Braun und
Hans-Peter Koschitzky



VEGAS

Kolloquium 2010

**In-Situ-Sanierung
Stand und Entwicklung
Nano und ISCO**

07. Oktober 2010

Ort:

Universität Stuttgart

Campus Stuttgart-Vaihingen

Ingenieurwissenschaftliches Zentrum IWZ,

Pfaffenwaldring 9, Hörsaal V 9.01

VEGAS-Kolloquium 2010 - Programm

Donnerstag, 07. Oktober

Campus Stuttgart-Vaihingen, IWZ, Pfaffenwaldring 9, Hörsaal V 9.01

9:00 Begrüßung und Eröffnung

VEGAS-Evaluierung

Prof. Dr.-Ing. Wolfram Ressel, Rektor der Universität Stuttgart

Umwelttechnik in Baden-Württemberg

*MR Stefan Gloger, Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Verkehr, UVM,
Baden-Württemberg*

Ziel des diesjährigen Kolloquiums

Prof. Dr. rer.nat. Dr.-Ing. András Bárdossy, VEGAS-Leitung, Universität Stuttgart

In-situ-Sanierung in der Praxis

Moderation: Prof. Harald Burmeier (Ostfalia, Hochschule für Angewandte Wissenschaften)

9:30 Bedeutung / Anforderungen der In-situ-Verfahren aus Sicht der Altlastenbesitzer

Birgit Schmitt-Biegel, HIM-ASG, Biebesheim

10:00 Einsatz von In-situ-Verfahren aus Sicht der Behörden - Anforderungen und Genehmigungsfähigkeit

LStVD Werner Flad, Amt für Umweltschutz der Landeshauptstadt Stuttgart

10:30 Chemische In-situ-Sanierungsverfahren – ein Überblick

Dr.-Ing. Norbert Klaas, VEGAS, Universität Stuttgart

11:00 Kaffeepause

In-situ-chemische-Oxidation, ISCO

Moderation: Dr. Rolf Hahn (LUBW, Karlsruhe)

11:30 ISCO Verfahren: Einsatzmöglichkeiten und Grenzen

Dr.-Ing. Patrick Jacobs, Tauw GmbH, Berlin

12:00 Praxisbeispiele ISCO

Dr. Hans-Georg Edel, Züblin Umwelttechnik GmbH, Stuttgart

12:30 Mittagspause

Nano-Technologien – F&E

Moderation: Rolf Gerhardt (Deutsche Bahn AG)

- 13:15** **Katalyse mit Nanopartikeln in Wasser - Potenzial und Grenzen**
Prof. Frank-Dieter Kopinke, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ, Leipzig
- 13:45** **Nano-Partikel: Strömung und Transport im Untergrund**
Jürgen Braun, PhD, VEGAS, Universität Stuttgart
- 14:15** **AQUAREHAB: Injection of nanoscale iron suspensions for aquifer remediation: from lab test to field application**
Dr. Rajandrea Sethi, DITAG, Politecnico di Torino, Italia
- 14:45** **Carbo-Iron: eine Alternative zu Nano-Eisen - Schwerpunkt im BMBF-Projekt Fe-Nanosit**
Dr. Katrin Mackenzie, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ, Leipzig
- 15:15** Kaffeepause mit **Gerätevorführung**
(1) Laboratory dispersing unit
(2) nZVI measurement set
Jan Slunský, NANO IRON, s.r.o., Rajhrad, Czech Republic

Nano-Technologien - Anwendungen

Moderation: Dr.-Ing. Hans-Peter Koschitzky (VEGAS, Universität Stuttgart)

- 15:45** **Einsatz von Nanoeisen bei der In-situ-Grundwassersanierung**
Dr. Johannes Bruns, Golder Associates GmbH, Celle
- 16:15** **Recent experiences from full scale nZVI applications in the Czech Republic**
Dr. Miroslav Černík, ARTEC, Research Centre, Liberec, Czech Republic
- 16:45** **Erfordernisse und Möglichkeiten der Sanierungsbegleitung und Überwachung beim Einsatz von Nano-Eisen**
Cjestmir de Boer, MSc, VEGAS, Universität Stuttgart
- 17:15** **Abschlussdiskussion und Schlusswort**
Jürgen Braun, PhD, VEGAS, Universität Stuttgart
- 17:30 Ende VEGAS-Kolloquium

Young Scientists´ Workshop Nano / Micro-Fe

October 07 - 08

Thursday, October 07, 2010, VEGAS-Laboratory, Pfaffenwaldring 61

18:10 Welcome, Opening Remarks

Prof. Dr. rer.nat. Dr.-Ing. András Bárdossy, VEGAS-Management, Universität Stuttgart

18:20 Experimental Possibilities for nano/micro-Fe Research in VEGAS

André Matheis, VEGAS, Universität Stuttgart

18:40 Nano-Iron

Jan Slunský, NANO IRON, s.r.o., Rajhrad, Czech Republic

19:00 Demos and Poster Session

Visit of the nano-Experiments at VEGAS

Norbert Klaas, Cjestmir de Boer, André Matheis, VEGAS, Universität Stuttgart

Demonstration of Measurement Technologies for Fe₀ Concentration and of the Dispergion Set-Up of NANO IRON

Jan Slunský, NANO IRON, s.r.o., Rajhrad, Czech Republic

Poster Exhibition

Invited Graduate Students

20:00 BBQ, Posters, Discussion, Networking

Friday, October 08, 2010, IWS/VEGAS Seminar Room 2

8.30 – 14.00 Young Scientists´ Workshop

Young scientists from various nano-iron projects will present and discuss the results of their current research (presentation 15 min & 15 min discussion).

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Begrüßung und Eröffnung des Kolloquiums	1
1 Bedeutung/Anforderungen der In-situ-Verfahren aus Sicht der Altlastenbesitzer	5
1.1 Einleitung	5
1.2 Anwendungsbeispiele	6
1.2.1 Rödermark, Ober-Roden, Galvanik Hitzel und Beck	6
1.2.2 Hanau, Merten-Gelände, CKW-Hotspot	7
1.2.3 Bürstadt, Chemische Reinigung, Mainstraße	7
1.2.4 Offenbach-Kaiserlei, Teerfabrik Lang:	8
1.3 Zusammenfassung	9
2 Einsatz von In-situ-Verfahren aus Sicht der Behörden - Anforderungen und Genehmigungsfähigkeit	11
3 Chemische In-situ-Sanierungsverfahren – ein Überblick	15
3.1 Kategorien von Sanierungsverfahren	15
3.2 Redox-Reaktionen	16
3.2.1 Oxidationsstufen	16
3.2.2 Redox-Reaktionen unter aeroben Bedingungen	17
3.2.3 Redox-Reaktionen unter anaeroben Bedingungen	18
3.3 Chemische Sanierungsverfahren	19
3.3.1 Grundsätzliche Betrachtungen	19
3.3.2 Oxidative Verfahren	20
3.3.3 Reduktive Verfahren	21
3.4 Fazit	22
3.5 Literaturhinweise	22

4	ISCO Verfahren – Einsatzmöglichkeiten und Grenzen	23
4.1	Einleitung	23
4.2	Einsatzmöglichkeiten	23
4.2.1	Oxidationsmittel	24
4.2.2	Beständigkeit des Oxidationsmittels im Grundwasserleiter	24
4.2.3	Matrixprozesse	25
4.3	Grenzen	26
4.3.1	Hydraulische Effekte	26
4.3.2	Abbauprodukte	28
4.4	Schlussfolgerungen	31
5	Praxisbeispiele ISCO	33
5.1	Zusammenfassung	33
5.2	Grundlagen der In-situ-Chemischen-Oxidation (ISCO)	33
5.3	Erste ISCO-Sanierung und weitere Projekte	35
5.4	Praxisbeispiel – Sachsen, ehem. Chemische Reinigung	37
5.4.1	Ausgangslage	37
5.4.2	Geologische und hydrogeologische Untergrundverhältnisse	37
5.4.3	Schadstoffverteilung im Grundwasser	38
5.4.4	Genehmigungsrechtliche Aspekte	38
5.4.5	Sanierungsdurchführung und Ergebnis	38
5.5	Ausblick	39
5.6	Literatur	40
6	Katalyse mit Nanopartikeln in Wasser - Potenzial und Grenzen	41
6.1	Einleitung	41
6.2	Chemische Aspekte	41
6.3	Einige Spezifika von Nanopartikeln	41
6.4	Pd-Katalysatoren und andere 'Wundermittel'	43
6.5	Das Threshold-Problem	46
6.6	Literatur	48
7	Nano-Partikel: Strömung und Transport im Untergrund	51
7.1	Einleitung	51
7.2	Großskalige Injektionsversuche mit Radialströmung	52
7.2.1	Versuchsaufbau	52
7.2.2	Injektionsbedingungen	55

7.3	Ergebnisse	56
7.3.1	Zeitlicher Verlauf der Eisengehalte	56
7.3.2	Eisenverteilung nach Ende des Versuchs	56
7.3.3	Eisenmasse gemessen und berechnet	57
7.4	Zusammenfassung und Ausblick	59
7.5	Literatur	59
8	AQUAREHAB - Injection of nanoscale iron suspensions for aquifer remediation: from lab test to field application	61
8.1	Abstract	61
8.2	Introduction and Background	62
8.3	Materials and Methods	63
8.3.1	Rheology of the suspensions	63
8.3.2	Column tests	64
8.3.3	Modeling approach	64
8.4	Experimental and Modeling Results	65
8.4.1	Breakthrough curves	65
8.5	Conclusions	66
	Acknowledgement	67
8.6	References	67
9	Carbo-Iron®: eine Alternative zu Nano-Eisen – Schwerpunkt im BMBF-Projekt Fe-Nanosit	69
9.1	Abstract	69
9.2	Das Projekt Fe-Nanosit:	69
9.3	Warum Carbo-Iron?	71
9.4	Methoden	72
9.5	Ergebnisse und Diskussion	72
9.6	References	77
10	Einsatz von Nanoeisen bei der In-situ-Grundwassersanierung	79
10.1	Hintergrund	79
10.2	Feldanwendungen	79
10.3	Begleitende Untersuchungen	83
10.4	Kostenbetrachtungen	83
10.5	Unzulänglichkeiten bei Nanoeisen-Anwendungen	84
10.6	Neuentwicklungen	85

10.7 Literatur	85
11 Recent experiences from full scale nZVI applications in the Czech Republic	87
11.1 Introduction	87
11.2 New type of nZVI nanoparticles	87
11.3 Field application	88
11.4 Conclusions	90
11.5 Acknowledgement	90
11.6 References	90
12 Erfordernisse und Möglichkeiten der Sanierungsbegleitung und Überwachung beim Einsatz von Nano-Eisen <i>Measuring Techniques to Monitor the Application of Nano-Sized Zero-Valent Iron for Subsurface Remediation</i>	91
12.1 Background	91
12.2 Objective	92
12.3 Problem	92
12.4 Measurement Technique	93
12.4.1 Measuring technique at VEGAS for direct measurement	93
12.4.2 Basic idea	93
12.4.3 Data-processing	94
12.4.4 Sensor design	96
12.5 Experimental verification	96
12.5.1 Introduction	96
12.5.2 Method	97
12.5.3 Results	98
12.6 Conclusions	99
12.7 Literature	99
13 Production and application of nanoscale zero-valent iron (nZVI) for groundwater remediation and other utilization	101
13.1 Application of nZVI for groundwater remediation	101
13.2 Products and Equipment	102
13.3 References	104

14 Young Scientists´ Workshop Nano / Micro-Fe	107
Programm October 7, 2010	108
Programm October 08, 2010	109
Verzeichnis der Mitteilungshefte des Instituts	110

Begrüßung und Eröffnung des Kolloquiums

Wolfram Ressel
Rektor der Universität Stuttgart

Meine sehr verehrten Damen und Herren,

Sie wundern sich vielleicht, weshalb ein VEGAS-Kolloquium vom Rektor der Universität eröffnet wird. Ich habe in den Unterlagen nachgesehen: Eine Begrüßung bzw. eine Rede des Rektors fand bisher zweimal statt: Einmal zur Eröffnung 1995 und dann anlässlich der Feier zum 10-jährigen Bestehen der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung, VEGAS, im Jahre 2005.

Ich kann somit heute VEGAS zum 15-jährigen Bestehen gratulieren und darf in diesem Zusammenhang nochmals dem Bund und dem Land für die Investitionsmittel danken, die vor über 15 Jahren den Bau der Anlagen und die Einrichtung der Stellen ermöglicht haben.

Als VEGAS konzipiert und gebaut wurde, war die Altlastenproblematik in aller Munde. Eine zielgerichtete Erforschung und Entwicklung wirkungsvoller und effizienter Sanierungstechnologien war dringend erforderlich. Mit den F&E Arbeiten bei VEGAS hat die Universität über Jahre eindrucksvolle Ergebnisse gezeitigt. In den letzten Jahren wurde jedoch - nicht nur in Deutschland sondern weltweit - die große Zahl und das wirkliche Ausmaß mancher Schadensfälle, sowohl hinsichtlich der Ausdehnung als auch hinsichtlich notwendiger Sanierungsdauer bzw. der Sanierbarkeit erst richtig deutlich. Man hat erkannt, dass viele Schadensfälle mit den bisher zur Verfügung stehenden Methoden (teilweise auch aus Kostengründen) nicht saniert werden können. Mit der Erkenntnis, dass Schadensfälle nicht zwangsläufig saniert werden müssen, wenn von diesen keine unmittelbaren Gefährdungen für die Schutzgüter der Umwelt und insbesondere für den Menschen ausgehen, fand in gewisser Weise ein Paradigmenwechsel statt, der auch für VEGAS neue Herausforderungen bot.

Durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit seinen Partnern, vor allem aber durch den intensiven Gedankenaustausch mit Ingenieurbüros, Sanierungsfirmen, Altlastenbesitzer, Behörden etc. wurde in den letzten Jahren deutlich, dass die Entwicklung von In-situ-Sanierungstechnologien allein nicht ausreicht, die Herausforderungen eines nachhaltigen Boden- und Grundwasserschutzes zu meistern. Daher wurden in den vergangenen Jahren die Bereiche „(In-situ-) Messtechnik-Monitoring“ und „Flächenmanagement“ aufgebaut.

Messtechnik ist einerseits zur Begleitung der Technologieentwicklung zwingend erforderlich und soll mittelfristig weiter ausgebaut und verstärkt werden. Andererseits steigt ihre Bedeutung stetig durch neue Fragen und Probleme im Umweltbereich (Stichwort: Geothermie, schaffen wir uns damit die Probleme von morgen?).

Flächenmanagement (Brachflächenrecycling), stellt durch die Einbindung von Eigentümern, Versicherungen, Banken etc. vielleicht ein für eine Forschungseinrichtung ungewöhnliches und extrem heterogenes Forum dar. Dieses Forschungsfeld ist jedoch notwendig, um auch mittelfristig Tendenzen und Ziele der Sanierung zu diskutieren und ggf. zu hinterfragen und um neue Technologien im Markt zu plazieren.

Die beschriebenen Aktivitäten waren kontinuierlich mit einem regen Technologietransfer verknüpft. Lassen sie mich hier nur die regelmäßig stattfindenden VEGAS-Kolloquien, die Lehrgänge für Probenehmer, Vorlesungen der VEGAS-Akteure aber auch deren nationale und internationale Verbandstätigkeiten nennen.

Mit einem sehr hohen Drittmittelaufkommen ist VEGAS heute, obwohl „nur“ eine Abteilung des Instituts für Wasserbau, größer als so manches Institut unserer Universität. VEGAS kann somit auf 15 erfolgreiche Jahre zurückblicken.

Aber 15 Jahre sind in der heutigen Forschungslandschaft eine lange Zeit und so hat die Universität in enger Absprache mit der Fakultät und dem Institut für Wasserbau die EVALAG dazu beauftragt VEGAS zu evaluieren und somit sicherzustellen, dass bei VEGAS die Weichen richtig gestellt wurden und werden, um auch in den nächsten 15 Jahren die Umwelttechnologieforschung in einer führenden Rolle mit zu gestalten.

Die Ergebnisse sind Ihnen bekannt, sie wurden auf der Homepage der EVALAG veröffentlicht. Lassen Sie mich trotzdem einige der zentralen wichtigsten Punkte kurz hervorheben und kommentieren:

Die Gutachter beschreiben VEGAS als „eine bedeutsame, etablierte und renommierte Institution im Bereich der In-situ-Boden- und Grundwassersanierung“ die „durch ein hoch motiviertes, fachlich anerkanntes und belastbares Team“ betrieben wird. Eine Einschätzung, die ich auch im Namen des Rektorats ohne Vorbehalt teile.

Die Gutachter sehen „die Sachfelder, auf die sich VEGAS im Wesentlichen konzentrieren sollte im Bereich der Sanierungstechnologien und Geothermie sowie der unterirdischen Bewirtschaftung von Energie- und Massenspeichern im Vorfeld der großtechnischen Anwendung“. VEGAS hat in den letzten Jahren vermehrt Forschungsarbeiten zur Beantwortung von dringenden Fragestellungen der Geothermie oder der Erdölindustrie bearbeitet. Insofern hat VEGAS neue Herausforderungen angenommen und sich zusätzliche interessante Forschungsfelder erarbeitet.

Während die Universität der Gutachterforderung nach einer fokussierten Forschung zustimmt, sieht sie jedoch auch die Notwendigkeit, diese Forschung in ein breiteres Umfeld einzupassen. Technologietransfer in verschiedensten Formen muss ein inte-

graler Bestandteil jeder Forschung und insbesondere einer Forschungseinrichtung wie VEGAS sein. Dieser Technologietransfer darf sich dabei nicht nur auf Peer-Review-Veröffentlichungen beschränken, sondern muss zielgruppenorientiert durchgeführt werden. Und dazu gehören Vorlesungen und Schulungen für Fachpersonal, aber auch Nachwuchsförderung, wie sie von VEGAS z.B. mit dem Schülerinnenprogramm „Nassy“ betrieben wird.

Auch die heutige Veranstaltung zeigt eindrucksvoll die breite Aufstellung von VEGAS. Die Veranstaltung fokussiert auf die aktuellen In-situ-Sanierungstechnologien „Nano und ISCO“. Vorträge werden von deutschen und internationalen Experten gehalten und die Veranstaltung dient gleichzeitig als Eröffnung für einen „Young-Scientists-Workshop“ im Rahmen dessen VEGAS die Kommunikation zwischen jungen Mitarbeitern der nachfolgende Forschergeneration bewusst fördert und verschiedene von der EU, vom Bund und Ländern finanzierten Vorhaben vernetzt.

VEGAS ging aus der Evaluierung bestätigt und gestärkt hervor und ich bin sicher, dass sich das motivierte und kompetente VEGAS-Team auch den Herausforderungen der nächsten 15 Jahre erfolgreich stellen wird.

Ich freue mich, das diesjährige VEGAS-Kolloquium mit dem Titel „In-situ-Sanierung: Stand und Entwicklung Nano und ISCO“ zu eröffnen. Ich wünsche Ihnen viele interessante Vorträge und insbesondere den „Young Scientists“ morgen inspirierende Diskussionen.

1 Bedeutung/Anforderungen der In-situ-Verfahren aus Sicht der Altlastenbesitzer

Birgit Schmitt-Biegel

HIM GmbH, Bereich Altlastensanierung - HIM-ASG -

1.1 Einleitung

Mittlerweile blickt die HIM-ASG auf 20 Jahre Altlastensanierung in Hessen zurück, die sie im Auftrag des Landes nach folgenden Grundsätzen durchführt:

- Bewohnte Altlasten haben Priorität bei der Finanzierung und Bearbeitung, da hier die Gesundheit von Menschen unmittelbar betroffen sein kann.
- In vielen Fällen sind unverzügliche Gefahrenabwehrmaßnahmen erforderlich.
- Die Sanierung durch Entfernung der Schadstoffe erfolgt soweit technisch möglich und angemessen.
- Nicht immer müssen Schadstoffe vollständig entfernt werden. Eine nutzungsbezogene Sanierung oder auch die Nutzung von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen optimieren den Umfang von Sanierungsmaßnahmen.
- Für Altlastensanierung und Flächennutzung sind integrierte Strategien zu entwickeln um einen wirksamen Beitrag zum Flächenrecycling zu leisten.

In dieser Zeit wurden mit rund 530 Mio. Euro 80 Projekte bearbeitet und dabei rund 3.550 t Schadstoffe aus Boden/Bodenluft und 560 t Schadstoffe aus dem Grundwasser ausgetragen.

Auch nach erfolgter Bodensanierung sind Grundwassersanierungen oft von langer Dauer. Der Abschluss langlaufender Grundwassersanierungen, bei denen die klassischen pump and treat-Verfahren angewandt werden, gestaltet sich häufig schwierig. Die gesteckten Sanierungs- oder Sicherungsziele werden in vielen Fällen nur nach sehr langer Zeitdauer oder durch den Einsatz erheblicher Finanzmittel erreicht. Mit dem Ziel einer zeitlichen, technischen und wirtschaftlichen Optimierung setzt die HIM-ASG deshalb seit einigen Jahren so genannte innovative In-situ-Grundwassersanierungsverfahren ein.

Altlastensanierung bedient sich zwar in großem Umfang bewährter chemischer, physikalischer oder biologischer Behandlungsverfahren und erprobter Rückhaltetechniken, erfordert aber an zahlreichen Stellen gleichwohl noch Innovation und Erkenntnisge-

winn. Das kann sich sowohl auf wirtschaftliche oder technische Optimierungen vorhandener Technologien als auch auf Entwicklung spezieller, neuartiger Verfahren beziehen.

Aus diesem Grund führt oder betreut die HIM-ASG auch u. a. bundesgeförderte Forschungs- und Entwicklungsvorhaben.

1.2 Anwendungsbeispiele

1.2.1 Rödermark, Ober-Roden, Galvanik Hitzel und Beck

Bei dem Projekt Hitzel und Beck kommt ein physikalisches Verfahren, bei dem das Ziel ist, die Schadstoffe besser austragen zu können, in der ungesättigten Bodenzone zum Einsatz.

Dabei sind die freigesetzten Schadstoffe zu fassen und zu fördern, um eine unkontrollierte Ausbreitung zu verhindern.

Es wird das „Airsparging“-Verfahren als so genanntes hydropneumatisches Verfahren zur Beschleunigung der LHKW-Dekontamination in Verbindung mit einer hydraulischen Grundwasseranrierung eingesetzt. Beim „Airsparging“ handelt es sich um ein In-situ-Verfahren zur Entfernung von LHKW aus dem Grundwasserleiter durch Einblasen von Luft in das Grundwasser und Überführung der gelösten Schadstoffe in die Gasphase. Die Schadstoffe werden mittels Bodenluftabsaugung erfasst und auf Aktivkohle adsorbiert (Abb. 1). Dieses Verfahren wird seit 2005 am Standort erfolgreich eingesetzt. Der Schadstoffaustrag beträgt bisher 410 kg LHKW über die Bodenluft und 490 kg über den Grundwasserpfad.

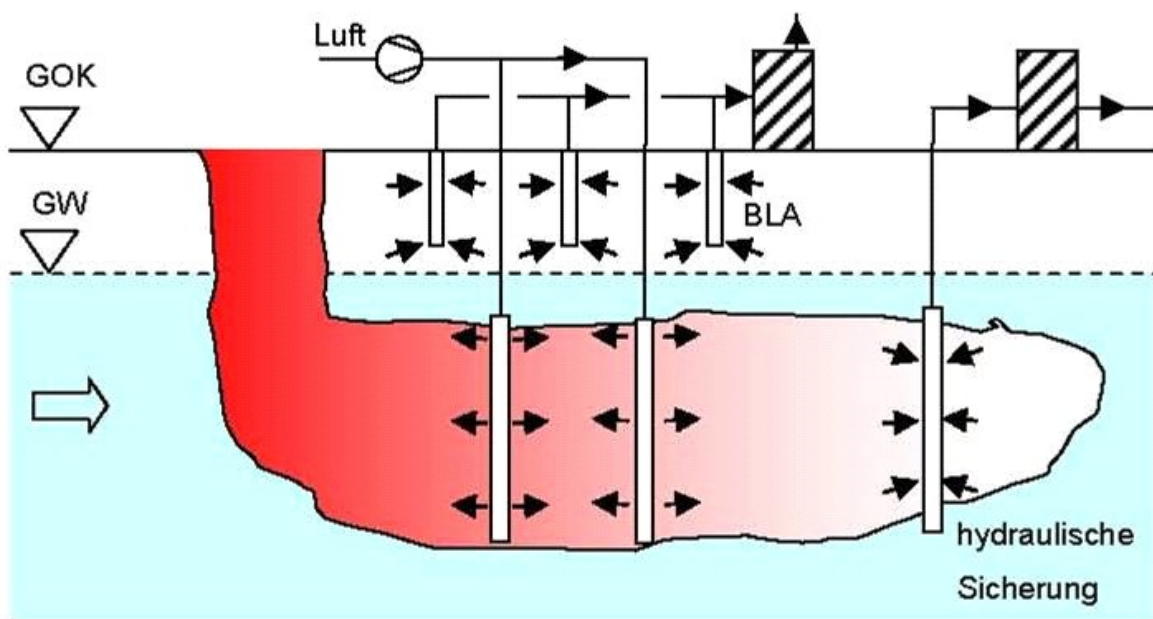


Abbildung 1: Prinzipskizze Airsparging, (Quelle: ITVA-Arbeitshilfe H1-13: „Innovative In-situ-Sanierungsverfahren“)

1.2.2 Hanau, Merten-Gelände, CKW-Hotspot

Bei dem Schaden auf dem Merten-Gelände in Hanau handelt es sich um einen ursächlich auf die Fa. Pintsch-Öl zurückzuführenden Sekundärschaden im Abstrom zum Pintsch-Gelände im Mainvorland. Hier kommt ein Biologisches In-Situ-Verfahren zum Einsatz.

Kennzeichen von biologischen In-situ-Sanierungsverfahren ist, dass die Schadstoffe durch die Mikroorganismen im Grundwasser abgebaut werden und nicht gefördert werden müssen. Mit Hilfe von biologischen In-situ-Sanierungsverfahren können organische Schadstoffe aus der gesättigten Bodenzone (Boden bzw. Grundwasser) entfernt werden. Es wird die Fähigkeit von im Boden vorkommenden Mikroorganismen genutzt, organische Substanzen als Kohlenstoff- und Energiequelle zu verwerten.

Beim Projekt Hanau, Merten-Gelände, CKW-Hotspot liegen im Grundwasser LCKW-Belastungen bis > 2 mg/l vor. Zur Sanierung wurde eine aus 10 Messstellen bestehende ca. 100 m lange Injektionsgalerie angelegt. In angepassten Intervallen (überwacht durch das parallel stattfindende Prozessmonitoring) erfolgt die Injektion von Melasse. Durch Zugabe dieses Auxiliarsubstrates werden die Rahmenbedingungen für den Abbau der vorliegenden LCKW - die vollständige Dechlorierung bis zum ungefährlichen Endprodukt Ethen - geschaffen. Die aktive In-situ-Sanierung läuft seit Anfang Dezember 2007 mit großem Erfolg.

1.2.3 Bürstadt, Chemische Reinigung, Mainstraße

Bei der In-situ-chemischen-Oxidation werden Schadstoffe im Untergrund durch Einleitung eines chemischen Oxidationsmittels abiotisch zerstört, wobei eine vollständige Umsetzung zu umweltneutralen Stoffen wie Kohlendioxid und Wasser sowie - bei chlorierten Verbindungen - Chlorid angestrebt wird.

Dieses Verfahren kann bei der relativ großen Gruppe der organischen Schadstoffe angewandt werden. Zum Einsatz kommen verschiedene Oxidationsmittel, wobei die Effektivität des Verfahrens an der möglichen Kontaktfläche zwischen Schadstoff und Oxidationsmittel begrenzt ist.

Für den Schadensfall „Bürstadt, Chemische Reinigung, Mainstraße“ wurde ein innovatives Sanierungsverfahren (siehe Abbildung 2) ausgewählt, welches mit dem Standardverfahren pump and treat kombiniert wird. Bei diesem Verfahren wird Permanganat in den Untergrund eingebracht, das die Schadstoffe an Ort und Stelle in unschädliche Reaktionsprodukte umsetzt. Dieses Verfahren kann wirtschaftlich bei sehr hohen Schadstoffkonzentrationen eingesetzt werden, wie sie bei diesem Schadensfall der ehemaligen chemischen Reinigung vorliegen. Seit Mai 2009 erfolgt die Eingabe der Oxidationsmittel am Standort.

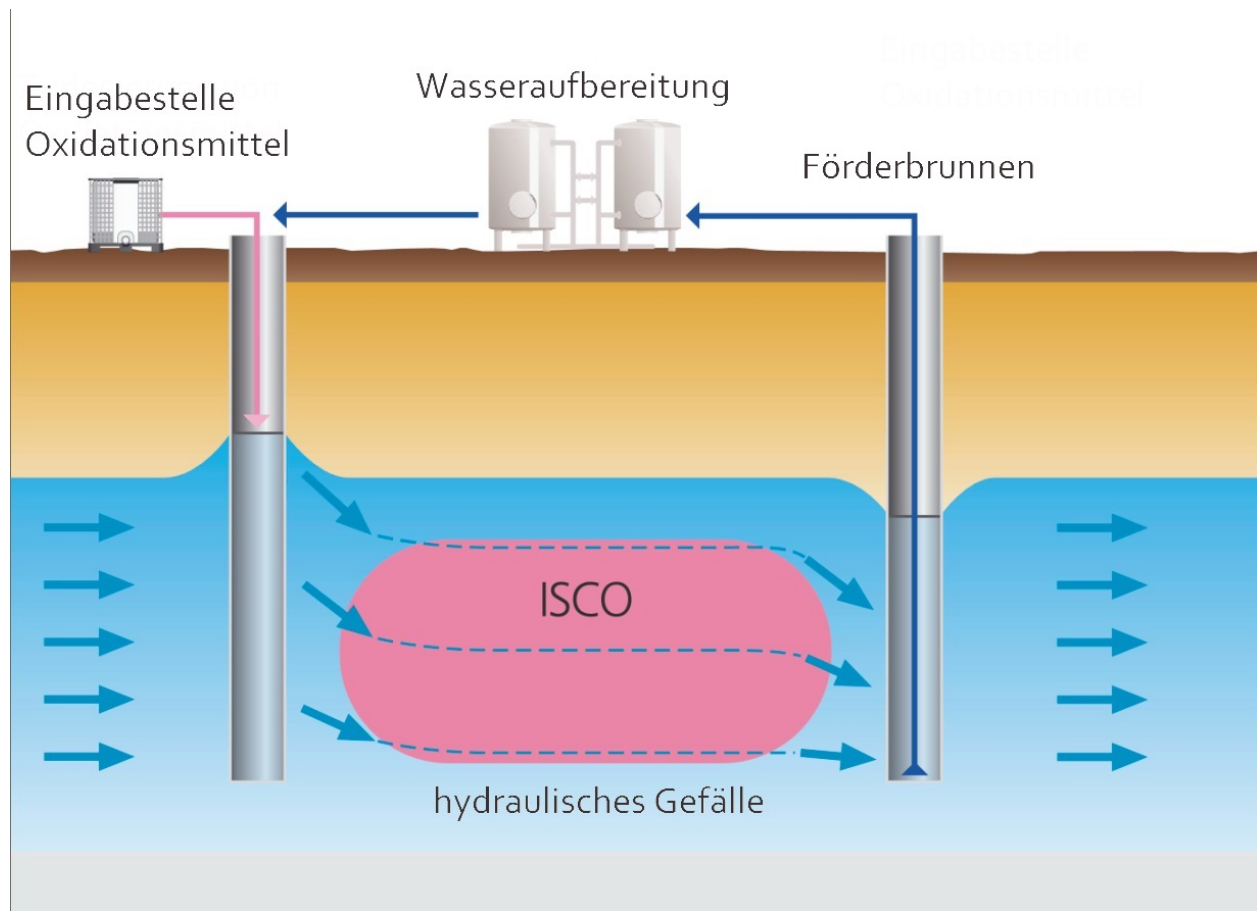


Abbildung 2: Prinzipskizze In-situ-chemische-Oxidation (ISCO)-Verfahren

1.2.4 Offenbach-Kaiserlei, Teerfabrik Lang:

Durchströmte Reinigungswände werden zur Sicherung des Grundwasserabstroms eingesetzt. Sie stellen eine Alternative zu aktiven hydraulischen Sicherungsmaßnahmen (pump and treat) dar.

Als Sicherungsmaßnahme sind durchströmte Reinigungswände insbesondere für Schadstoffquellen geeignet, bei denen eine Dekontamination innerhalb eines überschaubaren Zeitrahmens aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen nicht möglich ist und bei denen aufgrund der Schadstoffeigenschaften und/oder der hydrogeologischen/hydraulischen Verhältnisse eine lang andauernde Grundwasserbeeinträchtigung zu erwarten ist.

Die Entwicklung eines Reaktors zur kombinierten Anwendung einer mikrobiologischen Reinigungsstufe und einer nachgeschalteten Aktivkohlesorption erfolgte beim Projekt Teerfabrik Lang in Offenbach. Im März 2007 wurde das Funnel & Gate-System in Betrieb genommen. Es ist das erste System dieser Art, das in Deutschland realisiert wurde.

Das Forschungsvorhaben wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert und endete im Herbst 2009. Auf Basis der bis dahin vorliegenden und bis dato sehr Erfolg versprechenden Ergebnisse wird ein erweitertes System zur hydraulischen Sicherung des gesamten Altstandorts geprüft werden.

1.3 Zusammenfassung

Die Entscheidung, ob eine Sanierung mit In-situ- oder On-site/Off-site-Verfahren durchgeführt wird, ist von vielen Randbedingungen wie z. B. Schadstoffen, Untergrundverhältnissen, Lage der Kontamination im Untergrund abhängig. Es muss - wie meist bei der Altlastensanierung - eine Einzelfallentscheidung unter Berücksichtigung der Aspekte Sanierungsdauer, Verhältnismäßigkeit und Wirtschaftlichkeit erfolgen.

Sinnvoll wird häufig eine Kombination von In-situ-Verfahren mit herkömmlichen Verfahren oder MNA-Konzepten sein, z. B. Aushub der Schadensquelle und In-situ-Verfahren in der Fahne oder In-situ-Verfahren in der Quelle und pump and treat oder ein MNA-Konzept in der Fahne.

2 Einsatz von In-situ-Verfahren aus Sicht der Behörden - Anforderungen und Genehmigungsfähigkeit

Werner Flad
Amt für Umweltschutz, Landeshauptstadt Stuttgart

Bei der Anwendung von In-situ-Verfahren gelten die boden- und wasserrechtlichen Anforderungen, die auch bei herkömmlichen Methoden/Verfahren zu beachten sind. Dabei kennt das Bodenschutzrecht keinen Zulassungsvorbehalt (Genehmigung, Erlaubnis), sondern statuiert Verhaltensregeln und Mitteilungspflichten gegenüber der Bodenschutzbehörde.

Das Bodenschutzrecht findet im Rahmen der Altlastenbearbeitung Anwendung für die Sanierung im Schadensherd. Für bereits eingetretene „Umweltschäden“ (schädliche Bodenveränderungen) gilt der Grundsatz der Gefahrenabwehr für den Boden selbst, aber auch mit Blickrichtung auf das Grundwasser und andere Schutzgüter (z. B. Mensch, Pflanzen).

In-situ-Verfahren als Sanierungs-/Sicherungsverfahren des nachsorgenden Boden- (und Grundwasser-) schutzes sind geeignet, wenn sie:

- nachhaltig die Bodenfunktionen sichern oder wiederherstellen und
- den Schaden so sanieren (= beseitigen oder sichern), dass dauerhaft keine Gefahren, erhebliche Nachteile und/oder Belästigungen mehr entstehen.

Diese allgemeinen Anforderungen sind (auch) die für In-situ-Verfahren geltenden bodenschutzrechtlichen Anforderungen.

Welche „Leistung“ Erfolg versprechend und Ziel führend ist, muss im Einzelfall geklärt und entschieden werden, unter Berücksichtigung der bestehenden Regelungen (Sanierungsziele).

Dekontamination und Sicherung sind dabei gleichrangig. Ob die Sicherung eine Option darstellen kann bestimmt in erster Linie die Verträglichkeit (= Konfliktfreiheit) mit der planungsrechtlich zulässigen Nutzung. Danach stehen weitere Fragen zur Klärung an:

die Geeignetheit, Verhältnismäßigkeit, Erforderlichkeit, Angemessenheit, die Berücksichtigung der Folgen des Eingriffs sowie die Frage, ob die (bodenschutzrechtlichen) Grundpflichten erfüllt sind.

Zu beachten ist, dass alle bodenbezogenen Maßnahmen, die dauernde oder nicht unerhebliche Veränderungen der Wasserbeschaffenheit zur Folge haben können, wasserrechtlich eine erlaubnispflichtige Benutzung darstellen.

Die Anwendung von In-situ-Verfahren (direkt) im Grundwasser erfüllt regelmäßig den Tatbestand der Benutzung und ist daher erlaubnispflichtig (Einbringen fester Stoffe, Einleiten flüssiger Stoffe). Dies gilt auch für die nicht unerhebliche Herbeiführung nachteiliger Veränderungen der Wasserbeschaffenheit (z.B. Erwärmen von Grundwasser zur Reaktionsbeschleunigung, Entstehen von grundwasserfremden -/schädlichen Zwischen-/Abbauprodukten, Einleiten von Reaktionsstoffen in die ungesättigte Zone mit (beabsichtigter) Bodenpassage).

Die wasserrechtlich normierten Versagensgründe, welche die Erteilung einer wasserrechtlichen Erlaubnis ausschließen, markieren die rechtlichen Anforderungen an die Zulässigkeit und Akzeptanz von In-situ-Verfahren. Diese lauten:

- schädliche nicht vermeidbare oder nicht ausgleichbare Gewässerveränderungen sind zu erwarten,
- eine nachteilige Veränderung der Wasserbeschaffenheit ist zu besorgen (jede nach menschlichem Ermessen vernünftige Wahrscheinlichkeit einer möglichen Verunreinigung muss ausgeschlossen sein).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass alle Verfahren, die in der gesättigten Bodenzone und/oder im Grundwasser vorgesehen sind oder sich bis dorthin auswirken, wasserrechtlich erlaubnispflichtig sind.

Für Behörden und (Altlasten-) Verantwortliche stellen sich die gleichen Fragen:

- ? Ist das beabsichtigte Vorgehen geeignet, um der Gefahr wirksam zu begegnen und ist das Sanierungsziel voraussichtlich erreichbar ?
- ? Wer trägt das Risiko des Misserfolgs?

Die Antworten lauten:

- die Behörde darf eine beabsichtigte Vorgehensweise nur akzeptieren/zulassen, wenn sie von deren Wirksamkeit und der möglichen Zielerreichung überzeugt ist (das schließt nicht akzeptable „Nebenwirkungen“ aus), andernfalls wird es für sie nur noch ausnahmsweise möglich sein, Nachforderungen zu verlangen,
- das „Funktionsrisiko“ trägt regelmäßig der für die Altlast/den kontaminierten Standort Verantwortliche.

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über Verfahren/Methoden und ihre Einschätzung als zulassungspflichtig.

	In-situ-Verfahren		Erlaubnispflicht	
	Ort	Art	Ja	nein
Physikalische Verfahren	Ungesättigte Bodenzone	Thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung (Dampf-Luft-Injektion, TUBA)	X	
		Thermische Sanierung mittels fester Wärmequellen (THERIS)		X (nur flüchtige Schadstoffe)
	Gesättigte Bodenzone	Dampf-Luft-Injektion	X	
		Alkoholspülungen	X	
		Tensidspülungen	X	
Biologische Verfahren	Grundwasser	Einbringen von Elektronenakzeptoren	X	
		Einbringen von Nährstoffen (Säuren, Alkohole, Nitrat...)	X	
		Einbringen von Mikroorganismen (Biosparging)	X	
		Einbringen von Wasserstoffperoxid	X	
		Einbringen von Elektronendonatoren	X	
Chemische Verfahren	Grundwasser	Einbringen/Einleiten von Oxidationsmitteln (ISCO; Kaliumpermanganat, Ozon...)	X	
		Einbringen von metallischen Stoffen (ISCR; Nano-, Mikroeiseneinjektion)	X	

	In-situ-Verfahren		Erlaubnispflicht	
	Ort	Art	Ja	nein
Sonstige Verfahren	Grundwasser	Reaktive Wand, funnel & gate...	X	
		Dichtwand –Heber-Reaktor (DHR) im Abstrom	X	
		Compartment-Transfer (Umlei- tung, Zutageleiten)	X	
		Mixed-in-place (Schadstoffeinschluss mit Zement)	X	

3 Chemische In-situ-Sanierungsverfahren – ein Überblick

Norbert Klaas
 VEGAS, Universität Stuttgart

3.1 Kategorien von Sanierungsverfahren

Um die Stellung der chemischen Sanierungsverfahren in der großen Vielfalt von Sanierungsmöglichkeiten darzustellen, soll zunächst versucht werden, eine Kategorisierung der Verfahren vorzunehmen. Die in Abbildung 1 dargestellte Kategorisierung ist dabei nicht nur eine Möglichkeit, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine detaillierte Unterteilung der nicht-chemischen Verfahren verzichtet wurde.

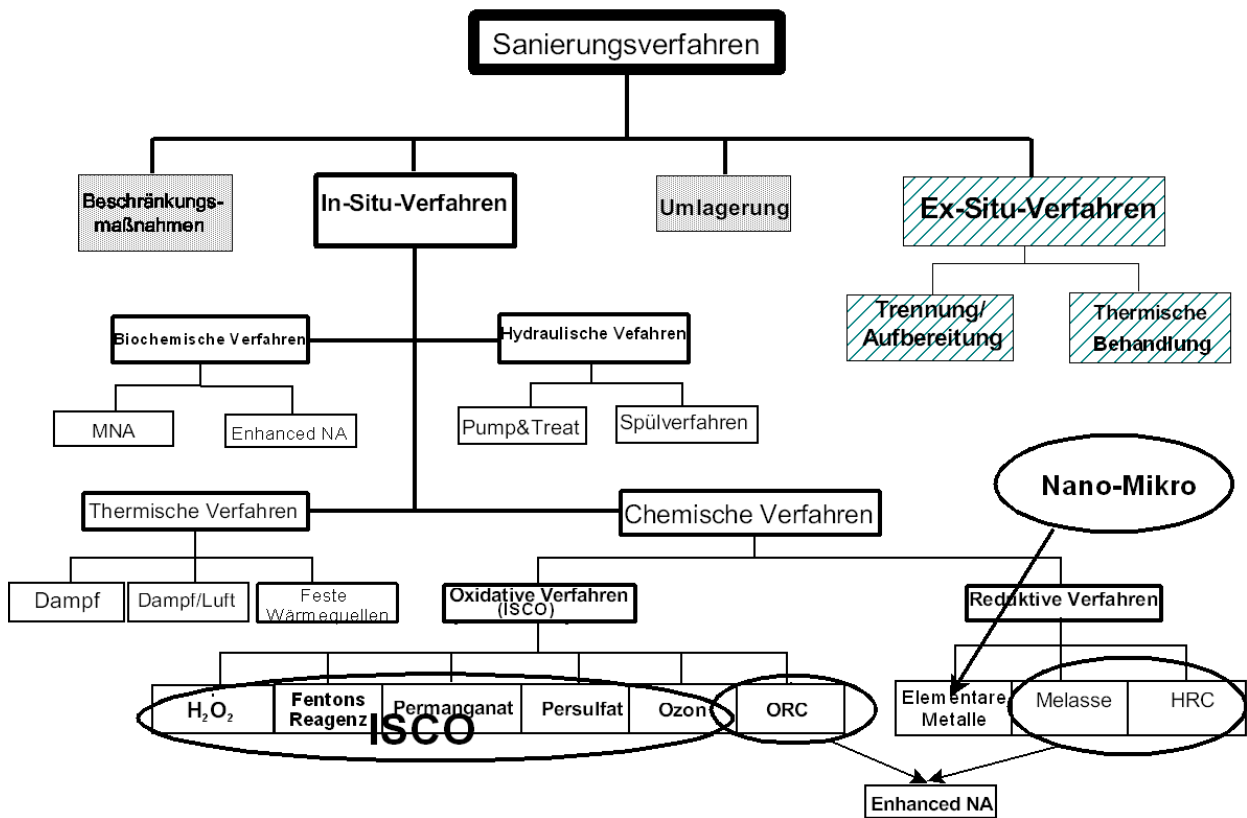


Abbildung 1: Kategorisierung von Sanierungsverfahren

Sieht man von Ex-situ-Verfahren sowie Beschränkungs- oder Umlagerungsmaßnahmen ab, bleiben als In-situ-Verfahren die Kategorien der biochemischen, hydraulischen, thermischen und schließlich chemischen Methoden. Während dabei die hydraulischen

lischen und thermischen Methoden relativ klar abgegrenzt werden können (wobei in der Praxis häufig Methodenkombinationen eingesetzt werden), ist eine strikte Trennung zwischen biochemischen und chemischen Methoden schwierig. In beiden Bereichen kann allerdings klar zwischen reduktiven und oxidativen Verfahren unterschieden werden. Im Folgenden sollen daher einige Grundlagen der relevanten Redox-Reaktionen sowie deren Einordnung in die natürlichen Vorgänge auf der Erde dargestellt werden.

3.2 Redox-Reaktionen

3.2.1 Oxidationsstufen

Zum Verständnis von Redox-Reaktionen ist die Zuordnung von Oxidationsstufen zu einzelnen Atomen oder Mittelwerten zu mehreren gleichen Atomarten in Molekülen hilfreich. An der Veränderung dieses formalen Werts lässt sich erkennen, ob ein Atom in einer Verbindung einer Oxidation oder einer Reduktion unterlegen war, wobei sich in allen Redox-Reaktionen die Äquivalente der Oxidation (Elektronenverlust, Erhöhung der Oxidationszahl) und der Reduktion (Elektronenaufnahme, Verringerung der Oxidationszahl) ausgleichen müssen. Die Zuordnung der Oxidationsstufe in einem Molekül erfolgt rein formal entsprechend der Elektronegativität der Bindungspartner eines Atoms, wobei die Bindungselektronen dem elektronegativeren Element zugeordnet werden. Dies geschieht auch bei sehr geringen Elektronegativitätsunterschieden wie z.B. in einer C-H Bindung, wo dem Wasserstoff die Oxidationszahl +1, dem Kohlenstoff -1 zugeordnet wird. Bei Bindungen der gleichen Atomart werden die Bindungselektronen geteilt; in einer C-C Bindung erhält jeder Kohlenstoff die Oxidationszahl ± 0 . Die resultierende Oxidationszahl wird dann aus der Summe der einzelnen Beiträge für jede Bindung, die ein Atom eingeht, ermittelt.

Am Beispiel des Kohlenstoffs, der die ausgedehnteste Redox-Chemie im Periodensystem besitzt, soll dieser Formalismus verdeutlicht werden. Abbildung 2 zeigt den Bedarf an Oxidationsmittel (Sauerstoff) pro Masse Kohlenstoff, der zur Mineralisierung (Konvertierung in CO_2) der jeweiligen Verbindung erforderlich ist, über der mittleren Oxidationsstufe des Kohlenstoffs. Man erkennt die perfekte Korrelation der beiden Größen, was die Gültigkeit dieses Formalismus unterstreicht.

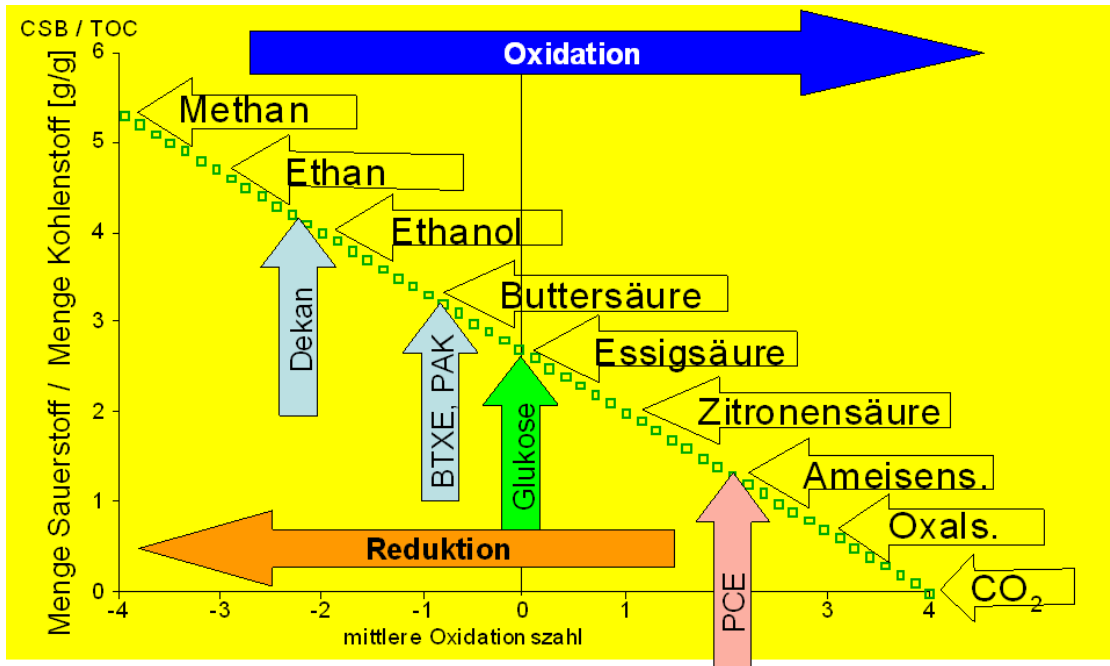


Abbildung 2: Bedarf an Oxidationsmittel über der mittleren Oxidationszahl für verschiedene Kohlenstoffverbindungen

3.2.2 Redox-Reaktionen unter aeroben Bedingungen

Der bedeutendste Redox-Prozess auf der Erde ist die Photosynthese. Dabei wird von Pflanzen und bestimmten Algen und Bakterien (autotrophe Organismen) die Energie des Sonnenlichts genutzt, um aus CO₂ und Wasser organische Substanz primär als Glukose aufzubauen. Bei diesem Prozess wird elementarer Sauerstoff frei. Die so aufgebaute organische Substanz wird von heterotrophen Organismen zur Energiegewinnung genutzt, indem die organische Substanz mit Sauerstoff wieder zu CO₂ und Wasser veratmet wird. Diese beiden Vorgängen befinden sich in einem Gleichgewicht, so dass die Gehalte an Sauerstoff und CO₂ in der Atmosphäre sowie die Gesamtmasse an organischer Substanz grundsätzlich konstant sind (siehe Abbildung 3). Unter diesen Bedingungen ist CO₂ die stabilste Form des Kohlenstoffs, wobei die spontane Umwandlung der gesamten organischen Substanz durch kinetische Effekte gehemmt ist.

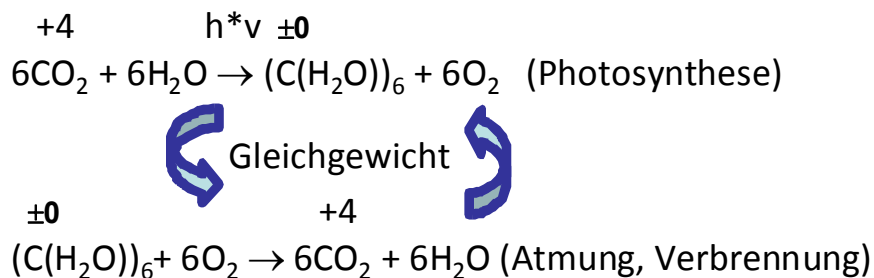


Abbildung 3: Zusammenspiel von Photosynthese und Atmung/Verbrennung

3.2.3 Redox-Reaktionen unter anaeroben Bedingungen

Insbesondere bei Altlasten gibt es im Gegensatz zur überwiegend aeroben Welt ausgedehnte anaerobe Zonen, in denen Sauerstoff als wichtigstes Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor) fehlt. In diesen Kompartimenten laufen ebenso Redox-Reaktionen mit organischen Stoffen ab, bei denen zum Teil andere Oxidationsmittel beteiligt sind oder Umsetzungen in Form von Disproportionierungen ablaufen. Bei Disproportionierungsreaktionen wird eine Ausgangsverbindung gleichzeitig in eine oxidierte und eine reduzierte Verbindung transformiert (siehe Abbildung 4).

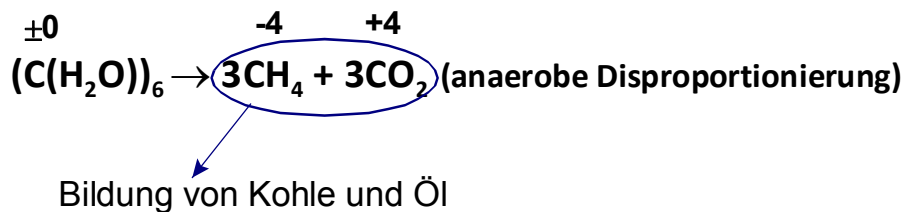


Abbildung 4: Disproportionierungsreaktionen

Anaerobe Vorgänge führen in der Regel zu einer stark verminderten Energieausbeute und laufen daher in der Regel sehr viel langsamer ab als Aerobe Vorgänge. Abbildung 5 gibt einen Überblick über verschiedene Redox-Reaktionen mit den Energieausbeuten pro Oxidationsäquivalent. Im Gegensatz zu manchen aeroben Oxidationen (z.B. Verbrennungen), die sich selbst unterhalten, laufen diese anaeroben Vorgänge nur mit Hilfe von Mikroorganismen ab, die dafür spezielle Enzymsysteme (Katalysatoren) entwickelt haben.

Redox zones	Redoxreaktionen	ΔG° [kcal/eeq]
Aerobic zone	$1/48 \text{C}_{10}\text{H}_8 + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow 10/48 \text{CO}_2 + 1/12 \text{H}_2\text{O}$	-25,43
Nitrate reducing zone	$1/48 \text{C}_{10}\text{H}_8 + 1/5 \text{NO}_3^- + 1/10 \text{N}_2 \rightarrow 10/48 \text{CO}_2 + 11/60 \text{H}_2\text{O}$	-23,88
Mn(IV) reducing zone	$1/48 \text{C}_{10}\text{H}_8 + 1/2 \text{MnO}_2(\text{s}) + 1/2 \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 10/48 \text{CO}_2 + 1/2 \text{MnCO}_3 + 7/12 \text{H}_2\text{O}$	-18,88
Fe(III) reducing zone	$1/48 \text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{FeOOH}(\text{s}) + 1/2 \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 10/48 \text{FeCO}_3 + 76/48 \text{H}_2\text{O}$	-5,66
Sulfate reducing zone	$1/48 \text{C}_{10}\text{H}_8 + 1/8 \text{SO}_4^{2-} + 3/16 \text{H}^+ \rightarrow 10/48 \text{CO}_2 + 1/16 \text{H}_2\text{S} + 1/16 \text{HS}^- + 1/12 \text{H}_2\text{O}$	-1,67
Methanogenic zone	$1/48 \text{C}_{10}\text{H}_8 + 1/4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4/48 \text{CO}_2 + 1/8 \text{CH}_4$	-0,99

↓
Abnehmender Energiegewinn
und Reaktionsgeschwindigkeit

Abbildung 5: Energieausbeute verschiedener Redox-Reaktionen (nach [2])

3.3 Chemische Sanierungsverfahren

3.3.1 Grundsätzliche Betrachtungen

Chemische Verfahren haben generell das Ziel, toxische Stoffe aus natürlichen Kompartimenten über chemische Reaktionen zu entfernen. Dies geschieht in allen Fällen über die Konvertierung der Ausgangsstoffe mittels Redox-Reaktionen. Für welche Stoffe sich oxidative bzw. reduktive Verfahren ausschließlich oder eher eignen, zeigt Abbildung 6.

Die Zuordnung korreliert in gewisser Weise mit der Lage der Verbindungen auf der Skala der Oxidationsstufen (siehe Abbildung 2). Für Verbindungen mit geringer Oxidationsstufe (z.B. Kohlenwasserstoffe) ist die Energieausbeute für die Oxidation (Konvertierung in CO_2) am größten und damit die Reaktionsgeschwindigkeit potentiell am höchsten. Umgekehrt ist die Anwendung von reduktiven Verfahren für Stoffe mit hohen Oxidationsstufen (z.B. PCE) günstig. Dass diese Einteilung nicht ganz streng zutrifft, liegt an kinetischen Effekten, die die thermodynamischen Gegebenheiten überlagern.

Diese Zuordnung gilt allgemein für rein chemische Verfahren wie auch für Verfahren, die auf mikrobiologischen Aktivitäten beruhen. Im Folgenden sollen allerdings nur noch rein chemische Methoden betrachtet werden.

Innerhalb der oxidativen bzw. reduktiven Verfahren besteht die Möglichkeit durch die Wahl der Oxidations- bzw. Reduktionsmittel die Reaktion zu steuern. Die verschiedenen Agentien werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

<ul style="list-style-type: none"> • Oxidierbare Schadstoffe – Kohlenwasserstoffe – PAK – BTXE – CKW – (Ammonium=>Nitrat) ⇒ Endprodukte: CO₂, Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> • Reduzierbare Schadstoffe – CKW – (Nitrat=>N₂) – (Chrom(VI)=>Chrom(III)) ⇒ Endprodukte: Kohlenwasserstoffe, Chlorid
---	---

Abbildung 6: Grundsätzliche Eignung von oxidativen bzw. reduktiven Verfahren bei verschiedenen Schadstoffen

3.3.2 Oxidative Verfahren

Für oxidative Verfahren stehen eine Reihe von chemischen Oxidationsmitteln zur Verfügung, die auch in der chemischen Verfahrenstechnik zum Einsatz kommen. Abbildung 7 gibt einen Überblick über die Agentien und ihre Standardredoxpotentiale, die um so höher sind je stärker die oxidierende Wirkung ist.

Oxidationsmittel	aktives Reagenz	E_0 [V]	Bemerkungen
Permanganat	MnO_4^-	1,7	Bildet MnO_2
Fentons Reagenz	H_2O_2	1,8	komplexer Chemismus, schwer beherrschbare Reaktion (pH)
	OH^\bullet	2,8	
	HO_2^\bullet	1,7	
	$O_2^{\bullet-}$	-2,4	
	HO_2^-	-0,88	
Ozon	O_3	2,1	Ozon schlecht
	OH^\bullet	2,8	wasserlöslich
Persulfat	$S_2O_8^{2-}$	2,1	komplexer Chemismus, Starter erforderlich
	$SO_4^{\bullet-}$	2,6	

Abbildung 7: Gebräuchliche Oxidationsmittel für oxidative Sanierungsverfahren

Die Vorstellung, dass die Nutzung eines möglich aggressiven Oxidationsmittels die effektivste Sanierung bringt, ist dabei nicht richtig. Zum einen reagieren Oxidationsmittel auch mit der organischen Substanz im Boden und zum anderen sind der Oxidationswirkung natürliche Grenzen durch den Stabilitätsbereich des Wassers gesetzt. Abbildung 8 zeigt ein Diagramm, in dem das Redoxpotential über dem pH-Wert aufgetragen ist. In dieses Diagramm (Eh/pH-Diagramm) sind die jeweils stabilen Spezies von Eisen eingetragen.

Je nach pH-Wert erkennt man den Redox-Bereich, in dem Wasser stabil ist, bzw. oberhalb davon den Bereich, in dem Wasser zu Sauerstoff oxidiert wird, und unterhalb davon den Bereich, in dem Wasserstoff freigesetzt wird. Das bedeutet, dass die Oxidationskraft eines Oxidationsmittels, die durch das Standardpotential und die Konzentration bestimmt wird, unterhalb der oberen Begrenzung liegen muss.

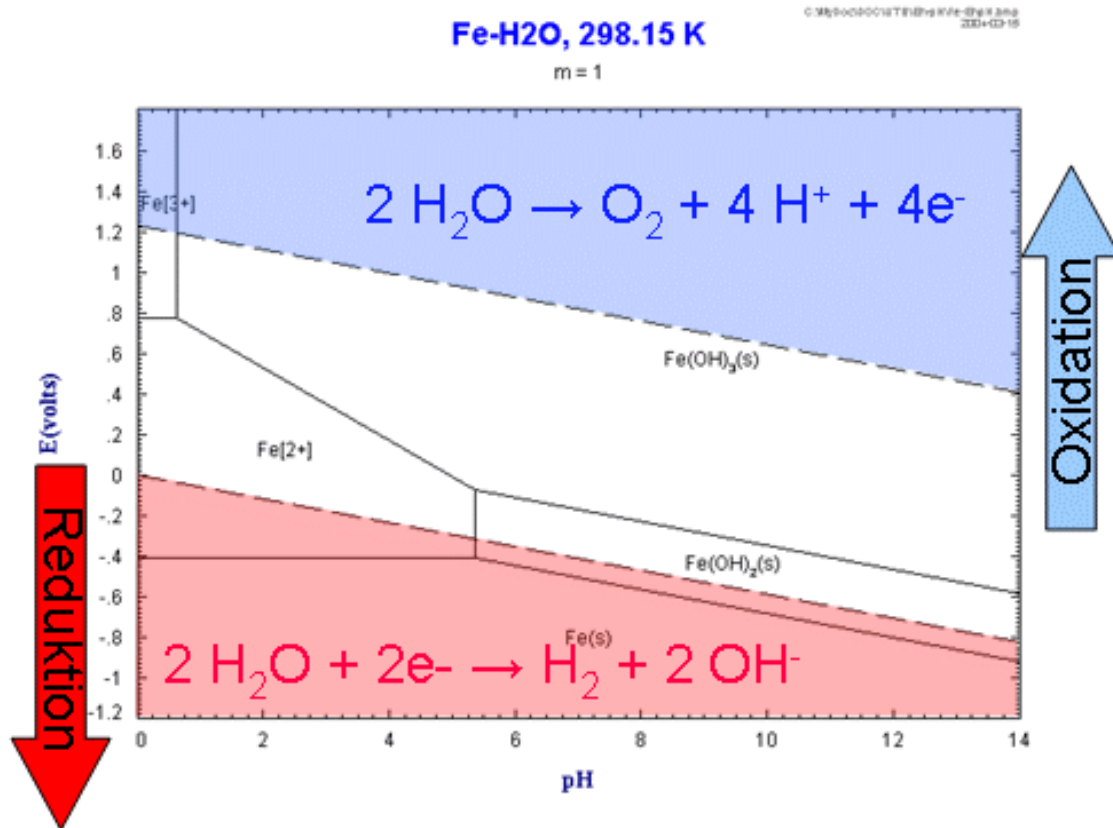


Abbildung 8: Eh/pH-Diagramm von Eisen (nach [1], modifiziert)

Zu den aktiven Spezies, die in Abbildung 7 genannt sind, kann man feststellen, dass Radikalreaktionen, die bei Fentons Reagenz, Ozon und Persulfat dominierend sind, schwer zu beherrschen und die Reaktionsprodukte nicht eindeutig definiert sind. Bei Permanganat ist der Reaktionsmechanismus eindeutiger, allerdings wird aus Permanganat Braunstein als Feststoff gebildet, der zu Verstopfungen im Aquifer führen kann.

3.3.3 Reduktive Verfahren

Rein chemische reduktive Verfahren beschränken sich auf die Anwendung von elementaren Metallen, da alle anderen praktikablen Reduktionsmittel lediglich zur Unterstützung der mikrobiellen Aktivität genutzt werden können. Abbildung 9 zeigt die Metalle, die für Sanierungszwecke in Frage kommen.

Prinzipiell sind unedle Metalle geeignet, Schadstoffe zu reduzieren und damit in unschädliche Produkte zu überführen. Wie aus Abbildung 8 ersichtlich ist, liegen die in Frage kommenden elementaren Metalle allerdings außerhalb des Eh/pH-Bereichs, in dem Wasser stabil ist. Dies führt dazu, dass eine Reaktion mit reduzierbaren Schadstoffen immer in Konkurrenz zur Korrosion des Metalls mit Wasser steht. Diese Reaktion ist stark pH-abhängig, wobei bei Aluminium und Magnesium als amphoteren Metalle

sowohl im sauren als auch im basischen Bereich die Korrosion stark zunimmt, während sie bei Eisen im basischen Bereich abnimmt.

Reduktionsmittel	aktives Reagenz	E_0 [V]	Bemerkungen
Eisen	Fe	-0,4	gut untersucht, hohe Dichte (Transport?)
Nichteisen Metalle	Al	-1,66	wenig untersucht, Korrosionsprobleme?
	Mg	-2,36	

Abbildung 9: Reduktionsmittel für reduktive, chemische Sanierungsverfahren

Ein weiteres Problem beim Einsatz von Metallen ist es, dass es u.U. schwierig sein kann, die Metalle mit den Schadstoffen in Kontakt zu bringen. Während die gängigen Oxidationsmittel in Wasser löslich sind und damit mit Standardtechniken im Untergrund verteilt werden können, müssen die Metalle entweder in Reaktoren oder als Suspensionen eingesetzt werden.

3.4 Fazit

Chemische In-situ-Sanierungsverfahren haben durchaus ein erhebliches Potential. Je nach Schadstoff lassen sich oxidative oder reduktive Reagenzien einsetzen, die die Schadstoffe chemisch in unschädliche Stoffe überführen. Obwohl die Verfahren zum Teil bereits verbreitet eingesetzt werden, scheint allerdings noch Forschungsbedarf vorhanden.

In jedem Fall ist es ratsam, beim Einsatz derartiger Methoden eine gründliche Erkundung voranzustellen und in Voruntersuchungen insbesondere den Chemismus des betreffenden Grundwassers sowie des Aquifers an sich zu berücksichtigen.

3.5 Literaturhinweise

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram (22.7.2010)

[2] McFarland, M.J., Sims, R.C. (1991): Thermodynamic Framework for Evaluating PAH Degradation

4 ISCO Verfahren – Einsatzmöglichkeiten und Grenzen

Patrick Jacobs
Tauw GmbH, Berlin

4.1 Einleitung

Nachdem die ersten Grundwassersanierungsmaßnahmen nahezu völlig auf die Anwendung von Grundwasserhebung und -behandlung (Pump-and-Treat) beschränkt waren, hat sich bald die Erkenntnis durchgesetzt, dass dieser Ansatz in vielen Sanierungsfällen zu einer kaum absehbaren Sanierungsdauer und entsprechend hohen finanziellen Belastungen für den Sanierungspflichtigen führt. Entsprechend wurden seit etwa den 1990er Jahren verschiedene Sanierungsansätze entwickelt, die die Kontamination am Standort behandeln, ohne dass das kontaminierte Medium hierzu entnommen werden muss. Gemeinsames Ziel dieser so genannten In-situ-Verfahren ist es, eine Boden- bzw. Grundwasserkontamination schneller und/oder vollständiger auf ein verträgliches Maß zu reduzieren, als dies mit den konventionellen Ansätzen möglich ist.

Mittlerweile existiert eine große Anzahl verschiedener In-situ-Verfahren, die auch kommerziell eingesetzt werden. Sie sind in der wasserungesättigten und/oder der wasser-gesättigten Bodenzone anwendbar. Sie beruhen auf physikalischen, chemischen oder biologischen Prozessen, welche die Zielsubstanzen im Untergrund demobilisieren oder in weniger schädliche Substanzen umwandeln. Eine Schadstoffdemobilisierung kann beispielsweise über Fällung erfolgen oder über Sorption. Die Umwandlung kann entweder abiotisch, z. B. über redox-chemische Prozesse, oder durch die Stimulation mikrobiologischer Prozesse erfolgen. Nicht selten kommt es auch zu einem Zusammenwirken verschiedener Prozesse. Biologische Prozesse können z. B. nicht nur abbaubare Schadstoffe eliminieren, sondern auch physikalisch-chemische Prozesse initiieren oder unterstützen. Umgekehrt können biologische Abbaureaktionen mittelbar infolge des Einsatzes physikalischer oder chemischer Verfahren auftreten.

Von den In-situ-Verfahren, die Marktreife erlangt haben, ist die In-situ-chemische Oxidation (ISCO) neben einigen mikrobiologischen Verfahren am weitesten und seit Jahren beständig zunehmend in die Sanierungspraxis eingeführt.

4.2 Einsatzmöglichkeiten

ISCO wird in der Sanierungspraxis eingesetzt, um die Schadstoffmasse am Sanierungsstandort im Boden und/oder im Grundwasser zu reduzieren und hierdurch (1) die Sanierungszeit zu verkürzen, (2) kurzfristig den Massenstrom zu unterstromigen Re-

zeptoren zu verringern und/oder (3) die Anwendung anderer Sanierungsoptionen zu ermöglichen.

Grundlegend beruht ISCO auf der Verteilung eines chemischen Oxidationsmittels im kontaminierten Untergrundbereich. Das Oxidationsmittel soll die chemische Umsetzung der im Wasser gelösten, an der Matrix sorbierten oder auch in Form von Produktphase vorliegenden Kontaminanten bewirken. Hierbei sollen als Reaktionsprodukte in relevanten Mengen ausschließlich weniger gefährliche Stoffe entstehen.

4.2.1 Oxidationsmittel

Prinzipiell können alle organischen Schadstoffe durch Oxidationsmittel zerstört werden. Jedoch sind nicht alle technisch geeigneten und handhabbaren Oxidationsmittel gleichermaßen für alle Schadstoffklassen geeignet, so dass der Erfolg einer Maßnahme unter anderem von der Auswahl des am besten geeigneten Oxidationsmittels oder einer Kombination von Oxidationsmitteln abhängt. Praxiserprobte und für die In-situ-Sanierung geeignete Oxidationsmittel, die sich in ihren Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten jedoch teilweise deutlich unterscheiden, sind nachfolgend aufgelistet. In der Sanierungspraxis am häufigsten anzutreffen sind dabei Permanganat und Fentons Reagenz, die daher auch in den folgenden Abschnitten schwerpunktmäßig näher betrachtet werden sollen.

- Permanganat (MnO_4^- , in der Natrium- oder Kaliumform)
- Fentons Reagenz (Wasserstoffperoxid [H_2O_2], üblicherweise mit zweiwertigem Eisen [Fe^{+2}] als Katalysator)
- Ozon (O_3)
- Persulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)

4.2.2 Beständigkeit des Oxidationsmittels im Grundwasserleiter

Entscheidendes Beurteilungskriterium ist oftmals die Persistenz bzw. die Halbwertszeit des Oxidationsmittels im Untergrund nach der Infiltration. Diese bestimmt die Kontaktzeit innerhalb derer es zu einer Reaktion zwischen Oxidationsmittel und Schadstoff kommen kann. Bezogen auf die idealer Weise radialsymmetrische advective Ausbreitung bestimmt die Lebensdauer des infiltrierten Oxidationsmittels somit die erzielbare wirksame Reichweite einer Infiltration. Des Weiteren ist sie auch ausschlaggebend für die Wirksamkeit der Oxidationsprozesse innerhalb der Reichweite der Infiltration, wenn relevante Anteile der Kontamination sich beispielsweise in stagnierenden Zonen befinden, die nur über diffusiven Transport zugänglich sind. Die Oxidations-Reaktion selbst erfolgt in der Regel sehr schnell, sobald ein wirksamer Kontakt zwischen dem Oxidationsmittel und der organischen Verbindung hergestellt ist. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt des Prozesses wird aber in der Regel der Transport des Oxidationsmit-

tels zum Schadstoff und der möglichen Kontaktfläche zwischen Oxidationsmittel und Schadstoff sein. Der ISCO-Prozess kann daher relativ langsam ablaufen, wenn

(1) der Schadstoff in Phase vorliegt und der Kontakt des Oxidationsmittels nur an der Oberfläche des Phasenkörpers stattfinden kann oder wenn

(2) der Schadstoff in geringdurchlässigen Porenräumen vorliegt, in die das Oxidationsmittel nur langsam diffusiv eindringen kann.

Bezüglich der Persistenz im Untergrund unterscheiden sich die verschiedenen Oxidationsmittel maßgeblich. Permanganat-Ionen beispielsweise überdauern im Grundwasserleiter quasi unbegrenzt, so lange sie nicht mit reduzierenden Komponenten der Grundwasserleitermatrix oder des Grundwassers reagieren und dabei zu Mn(IV) reduziert werden, das dann als unlösliches Mangandioxid in der Matrix abgeschieden wird. Diese Langlebigkeit führt dazu, dass Permanganat auch in geringer durchlässigen Matrices eingesetzt werden kann, in denen geringere Infiltrationsraten realisierbar sind und in denen ein maßgeblicher Anteil der Verteilung im Porenraum auf Diffusionsprozessen beruht.

Für Fentons Reagenz ist zwischen der Lebensdauer des Wasserstoffperoxids, des metallischen Katalysators und der entstehenden Radikale zu unterscheiden, wobei letztere für die große Oxidationsstärke von Fentons Reagenz maßgeblich sind. Das Wasserstoffperoxid ist aufgrund seines Selbstzerfalls im Grundwasserleiter in seiner Lebensdauer begrenzt. Diese liegt im Bereich von Minuten und Stunden. Eisen(II)-Salze, die als Katalysator eingesetzt werden, müssen in der Regel stabilisiert werden, z. B. durch eine Absenkung des pH-Wertes im Grundwasserleiter durch Säureinfiltration. Die durch die katalytische Umsetzung entstehenden freien Radikale, vor allem Hydroxyl-Radikale, haben dann letztlich nur eine äußerst kurze Lebensdauer im Bereich von Sekunden oder geringer. Die Gesamtlebensdauer im Grundwasserleiter und damit der Wirkungsradius sind von der Wechselwirkung von Peroxid, Katalysator und Radikalen abhängig.

In der Praxis noch weniger verbreitet ist Persulfat als Oxidationsmittel. Das Persulfat-Anion ist ein starkes Oxidationsmittel und kann sowohl direkt mit einigen Stoffen oder bei entsprechender Aktivierung zum Persulfat-Radikal reagieren, das eine noch größere Oxidationskraft besitzt. Da es derzeit noch, wie Ozon, in der Sanierungspraxis hinter Permanganat und Fentons Reagenz zurücksteht erfolgt hier keine nähere Diskussion.

4.2.3 Matrixprozesse

Für die Beurteilung von ISCO-Anwendungen ist zu beachten, dass neben dem Schadstoff vor allem der oxidierbare Anteil der Grundwasserleitermatrix und die oxidierbaren Grundwasserinhaltsstoffe weitgehend umgesetzt werden. Gerade der oxidierbare Anteil der Grundwasserleitermatrix, basierend z. B. auf reduzierten Mineralphasen und/oder organischem Kohlenstoff, überwiegt in der Regel bei weitem gegenüber der

Schadstoffmasse. Aus diesem Grund muss das Oxidationsmittel stets in sehr erheblichem Überschuss – bezogen auf die stöchiometrische Umsetzung der Schadstofffracht – eingesetzt werden. Folglich ist in der Praxis der so genannte Matrixbedarf (auch: *soil* oder *natural oxygen demand*, SOD oder NOD) experimentell zu ermitteln und als relevante Bemessungsgröße zu verwenden und nicht die Schadstofffracht. Da die Praxis zeigt, dass der Matrixbedarf auch in Böden mit relativ geringen Gehalten an organischem Kohlenstoff sehr erheblich ist, ist der Einsatz von ISCO in der Regel nur für räumlich begrenzte Hochlastbereiche wirtschaftlich durchzuführen.

Die technische Machbarkeit und Realisierbarkeit einer ISCO-Anwendung ist somit sorgfältig und standortbezogen zu bewerten, wobei folgende Kriterien generell in die Verfahrensbewertung eingehen sollten:

- (1) die Lithologie,
- (2) der Chemismus der Matrix,
- (3) das Schadstoffprofil,
- (4) die spezifischen Eigenschaften des einzusetzenden Oxidationsmittels und
- (5) die technische Realisierbarkeit des Infiltrationssystems am Standort.

4.3 Grenzen

Trotz des weiten Einsatzbereichs, der fast alle gängigen organischen Schadstoffe und einen weiten Bereich geologischer Randbedingungen umfasst, sind den ISCO-Verfahren technische und wirtschaftliche Grenzen gesetzt.

Kosten-Nutzen-Betrachtungen zeigen, dass aufgrund des hohen Oxidationsmittelerbrauchs, der sich aus dem Matrixbedarf ergibt, ISCO oftmals keine wirtschaftliche Option ist, wenn der kontaminierte Bodenbereich für andere Verfahren, wie z. B. Bodenaushub, gut zugänglich ist. Zumal auch eine 100%ige Massenreduktion wie bei einem Bodenaushub mit ISCO-Verfahren bei normalen Untergrundbedingungen nicht zu erzielen ist.

Über die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen hinaus sind auch konkrete technische Grenzen zu beachten. Hierbei sind – die Eignung des Oxidationsmittels für die jeweiligen Schadstoffe vorausgesetzt – insbesondere die hydraulischen Eigenschaften des ISCO-Einsatzbereichs und die Entstehung von unerwünschten Oxidationsprodukten zu betrachten.

4.3.1 Hydraulische Effekte

Wie bereits ausgeführt weisen die verschiedenen Oxidationsmittel stark voneinander abweichende Wirkungszeiten im Untergrund auf. Ein Oxidationsmittel wie Fentons Reagenz muss aufgrund der begrenzten Lebensdauer der infiltrierten Stoffe relativ schnell

in Kontakt mit der Zielsubstanz, dem zu oxidierenden Schadstoff, gelangen. Entsprechend sind hohe Infiltrationsraten erforderlich, um einen hinreichenden und wirtschaftlich sinnvollen wirksamen Radius für einen Infiltrationspunkt erzielen zu können. Die Gesamtdurchlässigkeit der geologischen Einheit, in die die Infiltration erfolgt, muss entsprechend hoch sein. Für Fentons Reagenz, als kurzlebigstes der gängigen Oxidationsmittel, ist diese in der Regel nur für gut durchlässige, sandige Matrices ausreichend hoch. Bei geringer durchlässigen Böden sind die technisch erzielbaren Infiltrationsraten pro Einheitslänge des Filters zu gering, da die anwendbaren Infiltrationsdrücke begrenzt sind, um ein Austreten an der Geländoberkante bzw. einen hydraulischen Bruchzustand ausschließen zu können. Das bedeutet, dass die Oxidationskraft des Infiltrats bei der erzielbaren Infiltrationsgeschwindigkeit aufgrund der Zerfallsprozesse des Wasserstoffperoxids bereits in geringer Entfernung vom Infiltrationspunkt soweit zurückgeht, dass keine effiziente Oxidation mehr möglich ist.

Bei langlebigeren Oxidationsmitteln wie Permanganat liegt keine Begrenzung in Form eines maximalen wirksamen Radius in Abhängigkeit von der Infiltrationsrate vor. Permanganat kann daher auch in gering durchlässigen geologischen Einheiten eingesetzt werden. In der Praxis führt dies aber zu zwei Problemen. (1) Der technische Aufwand wird stark erhöht, da sehr viel längere Infiltrationszeiträume erforderlich werden. (2) Das verfügbare nutzbare Porenvolumen ist in der Regel auch gering, so dass vielfache aufeinander folgende Infiltrationszyklen nötig sind, in denen der nutzbare Porenraum aufgefüllt wird. Zwischen den Zyklen kommt es dann zu einer diffusiven Ausbreitung des Oxidationsmittels in sekundäre Porenräume, in denen kein oder nur ein sehr geringer advektiver Transport stattgefunden hat. Dieses Vorgehen erfordert gegenüber ISCO-Verfahren in gut durchlässigen Matrices in der Regel sehr viel höhere Infiltratkonzentrationen. Bei Permanganat können beispielsweise Konzentrationen bis zu 25 % erforderlich werden. Entsprechend sind die Sicherheitsanforderungen und auch die Anforderungen an die Materialkompatibilität der Infiltrationstechnik erhöht. Zudem ist eine solch hohe Konzentration nur bei Verwendung von Natriumpermanganat möglich, was gegenüber dem geringer löslichen Kaliumpermanganat signifikant höhere Kosten bedingt.

Als ebenso problematisch wie geringe Gesamtdurchlässigkeitswerte kann sich eine inhomogene Verteilung der Durchlässigkeit erweisen. Dies betrifft auch Formationen mit relativ guter Gesamtdurchlässigkeit. Die Ausbreitung des Infiltrats erfolgt dann vorzugsweise oder sogar ausschließlich entlang von Bereichen höherer Durchlässigkeit, auch wenn die lithologisch-hydraulischen Unterschiede zunächst gar nicht so groß erscheinen. Zeigen Voruntersuchungen eine derartige Problematik an, sind alternative Infiltrationsverfahren wie z. B.:

- (1) Direct-Push-Injection,
- (2) Packer-Systeme,

(3) Zirkulationssysteme oder

(4) mehrfach verfilterte Injektionsbrunnen

in Betracht zu ziehen. Gelingt es nicht, im Rahmen der Infiltration auch die geringer durchlässigen Bereiche zu erfassen, kommt es zu einem stark ausgeprägten *Rebound*-Effekt, der einen Wiederanstieg der Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser einige Zeit nach Beendigung der Maßnahme beschreibt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Schadstoffe aus den geringer durchlässigen Bereichen die gesamte Formation rekontaminieren.

4.3.2 Abbauprodukte

Wie im Abschnitt Grundlagen ausgeführt, ist es das Ziel von ISCO-Maßnahmen im Allgemeinen, die Zielkontaminanten in weniger gefährliche bzw. vorzugsweise in ungefährliche, d. h. umweltneutrale, Stoffe zu transformieren. Im Idealfall treten als Abbauprodukte der Oxidation von Kohlenwasserstoffen nur Kohlenstoffdioxid und Wasser auf. Handelt es sich um Halogenkohlenwasserstoffe, kommen noch die jeweiligen Halogen-Anionen hinzu.

Die Praxis zeigt jedoch, dass die Umsetzungsprozesse in der Matrix aber auch unvollständige Umsetzungen der Zielkontaminanten zur Freisetzung unerwünschter Substanzen führen können.

4.3.2.1. Metalle

Toxische Schwermetalle, seien es geogene Hintergrundbelastungen oder Nebenkontaminationen, werden in vielen ISCO-Anwendungen freigesetzt. An erster Stelle ist zu prüfen, in welchem Umfang das zu infiltrierende Produkt selbst evt. Unerwünschte Inhaltsstoffe aufweist, da hier in der Regel aus Kostengründen keine Produkte hoher Reinheitsstufen eingesetzt werden.

Des Weiteren kann eine Freisetzung aus der Matrix beispielsweise durch die Oxidation organischen oder anorganischen Grundwasserleitermaterials entstehen, an das die Schwermetalle zuvor nahezu immobil gebunden waren. Eine starke Mobilisierung von Metallen geht auch mit dem Einsatz von Säuren einher, z. B. beim Einsatz von Fentons Reagenz oder aktiviertem Persulfat. Hierbei wirkt vor allem die generelle Verschiebung der Löslichkeitsgleichgewichte durch die pH-Absenkung. In aller Regel ist aber die Schwermetallmobilisierung nur kurzfristiger Natur, da die Metalle durch Sorption oder Fällung direkt wieder demobilisiert werden, sobald sie den direkten Wirkungsbereich der ISCO-Infiltration verlassen.

Eine Sonderrolle nimmt hierbei jedoch das Element Chrom ein. Chrom tritt an zahlreichen Standorten geogen oder, typisch z. B. für die metallverarbeitende Industrie, als Kontaminant neben LCKW auf. Liegt Chrom in der Matrix als immobiles und nicht toxisches Chrom (III) z. B. in Form von Chromhydroxid ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) vor, kann es durch ISCO

Maßnahmen mobilisiert und zu Chrom(VI) oxidiert werden. Das Chrom(VI) liegt dann in Form der sehr mobilen und toxischen Chromat- bzw. Dichromatanionen vor, die u. U. auch deutlich über den direkten Wirkungsbereich der ISCO-Infiltration hinaus transportiert werden können. Dieser Effekt ist daher in jedem Fall anhand von geeigneten Vorstudien zu prüfen und hinsichtlich möglicher Auswirkungen auf die Gefährdungssituation am Standort sowie mögliche genehmigungsrechtliche Implikationen zu überprüfen.

4.3.2.2. Organik

Wenig erfasst wurde bisher die Freisetzung organischer Verbindungen, die als Fragmente der organischen Kohlenstoffverbindungen der Aquifermatrix in Lösung gehen, wenn diese unvollständig oxidiert wird. Analytisch wird diese Fraktion in der Regel auch kaum fassbar sein, da es sich um ein sehr heterogenes Gemisch handeln wird. Messungen des DOC-Werts während und nach der Infiltration von Oxidationsmitteln zeigen jedoch oftmals einen sehr signifikanten Anstieg. Auch eine (öko-)toxikologische Wirkung wird in der Regel über gängige Toxizitäts-Tests kaum quantifizierbar sein, da das Testergebnis durch die Wirkung des Oxidationsmittels selbst geprägt sein wird. Neben einer möglichen direkten toxikologischen Wirkung ist auch als sekundärer Effekt denkbar, dass die so freigesetzten organischen Verbindungen als Lösungsvermittler wirken und zu einer Freisetzung weiterer Schadstoffe führen könnten. Hierzu liegen jedoch keine Untersuchungsergebnisse vor.

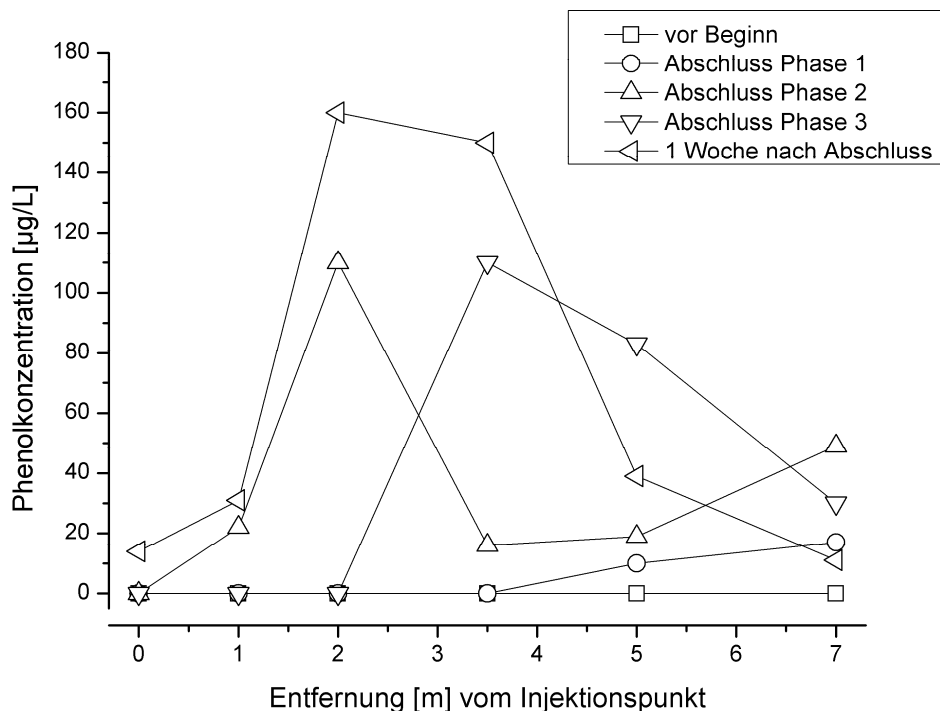


Abbildung 1: Anstieg der Phenolkonzentration durch unvollständige Umsetzung von Benzen während einer ISCO-Feldanwendung mit Fentons Reagenz.

Neben unspezifischen Reaktionen zwischen Matrix und Oxidationsmittel kann auch eine unvollständige Oxidation der Zielsubstanz zur Bildung unerwünschter Neben- bzw. Zwischenprodukte führen. Beispielhaft sei auf die Oxidation von Benzen mit Fentons Reagenz, d. h. Hydroxylradikalen, verwiesen, die bei vollständigem Verlauf nur Kohlenstoffdioxid und Wasser als Produkte hat. Ein intermediärer Hydroxilierungsschritt führt jedoch zur Bildung von Phenol als Zwischenprodukt, welches bei vollständigem Verlauf des Prozesses unter Aufbrechen der aromatischen Struktur allerdings weiter zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert wird. Erfolgt der zweite Schritt nicht oder nur in begrenztem Umfang – beispielsweise, wenn nicht ausreichend hohe Oxidationsmittelkonzentrationen zur Verfügung stehen – kann es zu einer Anreicherung des Zwischenprodukts kommen.

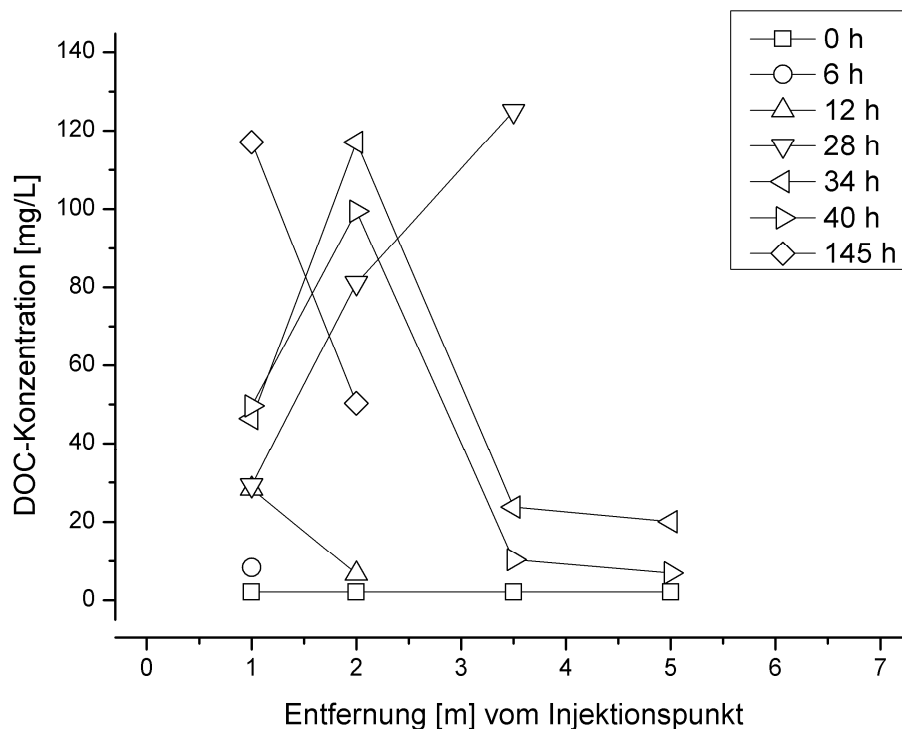


Abbildung 2: Anstieg der DOC-Konzentration durch Umsetzungsprozesse der organischen Matrix während einer ISCO-Feldanwendung mit Fentons Reagenz.

Aufgrund der im Vergleich zum Edukt Benzen höheren Mobilität von Phenol und seiner toxikologischen Relevanz kann eine Aufkonzentration von Phenol für die Gesamtgefährdungssituation unter Umständen nachteilig sein, wenn beispielsweise unterstromig gelegene Rezeptoren betroffen sein könnten.

4.4 Schlussfolgerungen

Die In-situ-chemische-Oxidation ist mittlerweile in der Sanierungspraxis als vollwertige Variante zur Sanierung einer Vielzahl verschiedener Schadenssituationen etabliert. Das Verfahren lässt sich dabei für eine Vielzahl von Standortanforderungen hinsichtlich Infiltrationstechnik und Oxidationsmittelbeschaffenheit anpassen. Dies erfordert aber, wie die dargestellten Überlegungen zeigen, in aller Regel ein hohes Maß an planerischem Aufwand sowie Voruntersuchungen, um den Sanierungserfolg zu gewährleisten und gleichzeitig nachteilige Effekte zu minimieren.

5 Praxisbeispiele ISCO

Hans-Georg Edel, Guido Kleffel und Carola Sieg
Züblin Umwelttechnik GmbH, Stuttgart

5.1 Zusammenfassung

Die In-situ-chemische-Oxidation (ISCO) ist eine neue, viel versprechende Sanierungstechnologie. In Deutschland wurde sie erstmals großtechnisch auf einem Produktionsstandort der Automobilindustrie in Baden-Württemberg zur Quellensanierung eines LCKW-Grundwasserschadens eingesetzt [1-3] und nach 30 Monaten erfolgreich abgeschlossen. Bei dieser ISCO-Sanierung konnten umfassende Erkenntnisse und Erfahrungen gesammelt werden, die sich auf weitere Projekte übertragen lassen.

Neben zwei weiteren abgeschlossenen Sanierungen sowie einem Dutzend Pilotversuchen setzt die ZÜBLIN Umwelttechnik das ISCO-Verfahren derzeit an vier weiteren Standorten in Deutschland und in der Schweiz ein.

Damit ist das ISCO-Verfahren gegenwärtig das am meisten angewandte innovative Sanierungsverfahren und hat sich inzwischen am Markt fest etabliert [4, 5].

Im Rahmen des Vortrags werden die wesentlichen Aspekte der ISCO-Technologie erläutert, diverse ISCO-Projekte kurz und ein Sanierungsprojekt in Bearbeitung näher vorgestellt.

5.2 Grundlagen der In-situ-Chemischen-Oxidation (ISCO)

Das Funktionsprinzip der In-situ-Chemischen-Oxidation (ISCO) beruht darauf, geeignete Oxidationsmittel in den Untergrund einzubringen und zu verteilen, um die vorhandenen Schadstoffe in situ zu eliminieren (Abb.1).

Das ISCO-Verfahren eignet sich vor allem zur Quellensanierung mit Schadstoffen im mittleren bis höheren Konzentrationsbereich. Ein besonderer Vorteil von ISCO gegenüber herkömmlichen Verfahren besteht darin, dass sich die Sanierungsdauer durch die rasche Zerstörung der Schadstoffe beträchtlich verkürzen lässt.

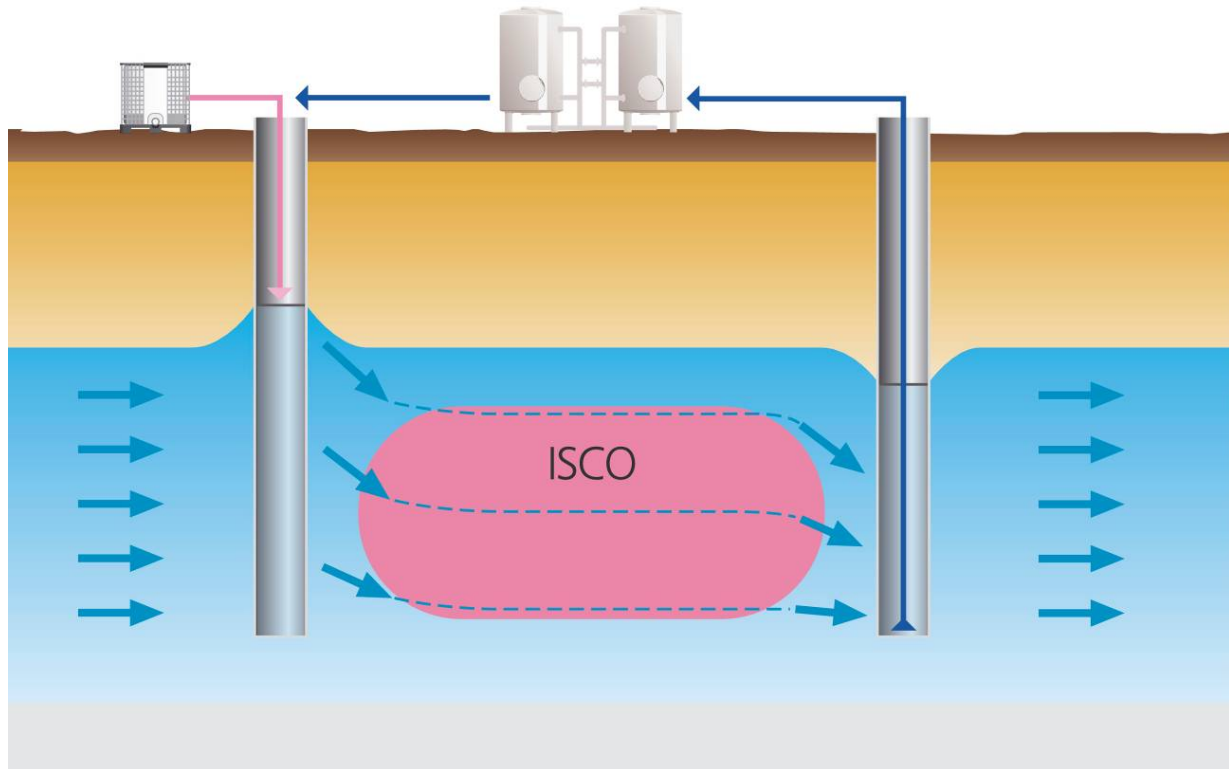


Abbildung 1: ISCO - In-situ-chemische-Oxidation, Verfahrensprinzip

In der Sanierungspraxis wird vor allem Permanganat als Oxidationsmittel eingesetzt, neuerdings auch Persulfat sowie in bestimmten Fällen Fenton's Reagens (Tabelle 1).

Tab. 1: Praxisrelevante Oxidationsmittel für ISCO

Oxidationsmittel	Redoxgleichung	E_h [V]
Permanganat	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow MnO_2 + 2 H_2O$	1,7
Peroxodisulfat	$S_2O_8^{2-} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 HSO_4^-$	2,1
Peroxodisulfat, akt.	$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{KAT} \bullet SO_4^- + SO_4^{2-}$	2,7
Fenton's Reagens	$H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{2+}} \bullet OH + OH^-$	2,8

In der Tabelle 2 ist dargestellt, welche Schadstoffe sich mit diesen Oxidationsmitteln zerstören lassen.

Tabelle 2: Oxidierbarkeit von verschiedenen Schadstoffen verändert nach [6]:
 ++ sehr gut, + gut, - kaum

Schadstoff	Oxidationsmittel			
	Permanganat	Peroxodisulfat	Peroxodisulfat, aktiviert	Fenton's Reagens
Chlorierte Ethene	++	+	++	++
Chlorierte Ethane	-	-	+ / ++	+ / -
Chlorierte Methane	-	-	- / + / ++	+ / -
KW	+	+	++	++
BTEX	+	+	++	++
Benzol	-	+	+ / ++	++
PAK	+ / ++	+	+ / ++	+ / ++
MTBE	+	- / +	++	+ / ++

Diese reagieren allerdings nicht nur spezifisch mit diesen Schadstoffen, sondern ganz allgemein mit oxidierbaren Verbindungen, wie sie auch natürlich in der Bodenmatrix vorkommen. Dabei wird Fe^{2+} zu Fe^{3+} , Mn^{2+} zu Mn^{4+} und S^{2-} zu $\text{S}(0)$ oder SO_4^{2-} oxidiert, Huminstoffe werden entfärbt. Der Bedarf an Oxidationsmittel hängt daher nicht nur von den Schadstoffen, sondern auch von der Art des Bodens ab. Der englische Fachbegriff für Bodenoxidationsmittelbedarf lautet SOD (soil oxidant demand). Größere Massen an Böden mit einem sehr hohen SOD können durch ISCO nicht wirtschaftlich saniert werden.

5.3 Erste ISCO-Sanierung und weitere Projekte

Im Jahre 2003 hat die ZÜBLIN Umwelttechnik mit Labor- und Felduntersuchungen begonnen, um die erste ISCO-Sanierung in Deutschland an einem Standort der Automobilindustrie in Baden-Württemberg vorzubereiten (Abb. 2).

Diese Quellensanierung eines LCKW-Grundwasserschadens wurde im September 2005 begonnen und nach 30 Monaten erfolgreich abgeschlossen. Dabei konnten umfassende Erkenntnisse und Erfahrungen gesammelt werden, die sich auf weitere Projekte übertragen ließen.



Abbildung 2: Erste großtechnisch durchgeführte ISCO-Sanierung in Deutschland an einem Standort der Automobilindustrie in Baden-Württemberg

Bisher wurden ein Dutzend Pilotversuche durchgeführt, um die Machbarkeit und Effizienz der in-situ chemischen Oxidation zu überprüfen. Drei ISCO-Maßnahmen sind inzwischen abgeschlossen vier weitere sind in Bearbeitung (Tab. 3).

Tabelle 3: ISCO-Referenzprojekte der Züblin Umwelttechnik seit 2003

Jahr	Projekt	Oxidationsmittel
durchgeführte Pilotversuche		
seit 2003	12 Pilotversuche an unterschiedlichen Standorten zur Sanierungsüberprüfung	NaMnO ₄ , KMnO ₄ NaS ₂ O ₈ , u.a.
abgeschlossene Sanierungen		
2005 - 2008	Baden-Württemberg, Automobilindustrie	NaMnO ₄

Jahr	Projekt	Oxidationsmittel
2008 - 2009	Nordrhein-Westfalen, Metallindustrie	KMnO ₄
2009 - 2010	Sachsen, ehem. Chemische Reinigung	NaMnO ₄
laufende Sanierungen		
seit 2007	Schweiz, Tierkörperverwertung	NaMnO ₄
seit 2009	Berlin, Metallverarbeitung	NaMnO ₄
seit 2009	Hessen, ehem. Chemische Reinigung	NaMnO ₄
seit 2010	Rheinland-Pfalz, Militärstandort	KMnO ₄

5.4 Praxisbeispiel – Sachsen, ehem. Chemische Reinigung

5.4.1 Ausgangslage

Bei dem Standort handelt es sich um das Gelände einer ehemaligen chemischen Reinigung, durch die es zu einer LCKW-Verunreinigung des Untergrundes kam. Das Gelände befindet sich in einer Gemeinde im Großraum Dresden und liegt im kleinräumig bebauten Ortskern.

Auf einem Teil des Geländes wurde in den 90-er Jahren ein mehrgeschossiges Bürogebäude errichtet, der andere Teil wurde zu einem Parkplatz ausgebaut. Im Zuge der damit verbundenen Tiefbauarbeiten wurde ein Teil des kontaminierten Bodens entnommen und entsorgt. Ein Großteil, insbesondere die Verunreinigung im Grundwasser, blieb davon unberührt.

Aufgrund der vorhandenen Bebauung, der schwierigen Untergrundverhältnisse und des engen Zeitfensters, das für eine Sanierung, zur Verfügung stand (ca. 6 Monate), musste ein Verfahren gefunden werden, das bei diesen Randbedingungen eine möglichst hohe Effektivität erwarten ließ. Die Projektbeteiligten entschieden sich nach Durchführung eines Tracer- und eines ISCO-Vorversuch für das ISCO-Verfahren und legten als Sanierungsziel eine zu erreichende Schadstoffreduzierung im Quellbereich von 50 – 70% fest.

5.4.2 Geologische und hydrogeologische Untergrundverhältnisse

Auf dem Standort wurden in den vergangenen Jahren umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, wie Pumpversuche, Bodenluftabsaugversuche und Bodenuntersuchungen.

Die durchgeführten Untersuchungen dokumentieren die für den Standort typischen auf kurzer Distanz wechselnden Untergrundverhältnisse und erklären die kleinräumig ändernden Grundwasserströmungsverhältnisse.

Nachfolgend sind die wesentlichen Standortdaten aufgeführt:

- k_f -Wert: ca. 2×10^{-4} bis $8,2 \times 10^{-5}$ m/s
- Grundwasserflurabstand: ca. 2 m bis 5 m u GOK
- Grundwassermächtigkeit: ca. 1,5 m
- Grundwasserfließrichtung: Osten (wechselnde lokale Verhältnisse)

5.4.3 Schadstoffverteilung im Grundwasser

Der Schadensherd hat ein Ausmaß von ca. 500 m². Ausgehend vom Schadensherd erstreckt sich eine Schadstofffahne von mehreren hundert Metern in östliche Richtung.

Hauptkomponente der LCKW-Belastung ist Tetrachlorethen mit über 90 %. Untergeordnet treten Trichlorethen, Tri- und Tetrachlorethan sowie cis-1,2-Dichlorethen auf. Die Maximalgehalte der Grundwasserbelastung auf dem Sanierungsfeld lagen vor der Sanierung bei ca. 2.200 µg/L. Im unmittelbaren Abstrom wurden Schadstoffgehalte von ca. 700 µg/L gemessen.

5.4.4 Genehmigungsrechtliche Aspekte

Das zuständige Landratsamt erteilte die wasserrechtliche Genehmigung unter Berücksichtigung der verfahrensspezifischen Randbedingungen nachdem die Ergebnisse der Vorversuche vorlagen. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Durchführung, Überwachung und Dokumentation der Injektion der Oxidationsmittellösung gelegt. Außerdem wurde der Umfang der begleitende Fremdüberwachung genau definiert.

5.4.5 Sanierungsdurchführung und Ergebnis

Bevor das ISCO-Verfahren von den Projektbeteiligten als Sanierungsverfahren ausgewählt wurde, wurden Vorversuche am Standort durchgeführt. Es sollte nachgewiesen werden, ob das innovative Verfahren für die Standortsanierung technisch und wirtschaftlich geeignet ist.

Um die bis dahin vorliegenden Untergrunderkenntnisse zu präzisieren, wurde ein Tracerversuch mit Uranin durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die ermittelte Grundwasserfließrichtung nur großräumig zutrifft. Lokal erfolgt das Grundwasserfließen kleinräumig entlang von Strömungsbahnen mit besserer Durchlässigkeit.

Die Wirksamkeit des ISCO-Verfahrens wurde mit Hilfe eines Vorversuches an einer Injektions- und mehreren Monitoringpegeln unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus dem Tracerversuch nachgewiesen.

Die ISCO-Sanierung musste in einem engen – vom Bauherrn festgelegten – Zeitfenster erfolgen. Zwischen Mitte Oktober 2009 und Ende März 2010 wurden 3 Injektionskampagnen durchgeführt. Jede der Injektionskampagnen dauerte wenige Tage. Es wurden dabei insgesamt fünf Grundwassermessstellen nacheinander mit Oxidationsmittellösung (Natriumpermanganat) beaufschlagt. Während der gesamten Sanierungsdauer wurde in regelmäßigen Abständen das Grundwasser auf dem Standort, im unmittelbaren Abstrom und im weiter entfernten Abstrom untersucht. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass im Laufe der Sanierung die LCKW-Gehalte stetig abnahmen. Gegenüber der Nullbeprobung kurz vor Beginn der 1. Injektion kann eine Schadstoffreduzierung von 60 bis 90 % festgestellt werden. Das Monitoring wird zunächst bis Ende 2010 weitergeführt.

5.5 Ausblick

Die In-situ-chemische-Oxidation ist eine neue, viel versprechende Technologie zur Sanierung einer großen Bandbreite von organischen Schadstoffen im Grundwasser. Unter den innovativen Verfahren nimmt ISCO eine herausragende Marktposition in Deutschland ein und findet auch in Europa verstärkte Anwendung. Bei den bisher durchgeführten Maßnahmen an unterschiedlichen Standorten hat sich gezeigt, dass das ISCO-Verfahren eine rasche Reduzierung hoher Schadstoffgehalte im Grundwasser ermöglicht. Darüber hinaus ist das Verfahren auch besonders gut dafür geeignet, vorhandene Schadstoffpotenziale unter Gebäuden zu minimieren.

Das ISCO-Verfahren ist allerdings nicht für alle Schäden mit LCKW oder organischen Schadstoffen anwendbar. Zur Sanierung weit ausgedehnter Schadstofffahnen oder Böden mit sehr hohen Gehalten an organischer Substanz ist es aus wirtschaftlichen Gründen weniger geeignet.



Abbildung 3: Mobile In-situ-Versuchsanlage zur raschen und sicheren Durchführung von ISCO-Pilotversuchen.

Die erfolgreiche Anwendung des ISCO-Verfahrens bedarf neben umfassender praktischer Erfahrung auch einer möglichst detaillierten Kenntnis der Untergrundverhältnisse und der räumlichen Verteilung der Schadstoffe. Feldversuche zur Überprüfung der Sanierungseffizienz im Grundwasserleiter sind empfehlenswert. Diese lassen sich mit Hilfe der mobilen In-situ-Versuchsanlage der ZÜBLIN Umwelttechnik (Abb. 3) rasch und sicher durchführen.

5.6 Literatur

- [1] Edel, H.-G., Schwarz, M., Seidel, U., Friedrich, M., Gerweck, H., Stäblein, H. und Maier-Oßwald, W. (2004) In-situ-chemische Oxidation (ISCO) Einsatz eines neuartigen Verfahrens zur Sanierung eines LCKW-Grundwasserschadens, Teil 1, altlasten spektrum 5/2004, 251-258, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- [2] Edel, H.-G., Schwarz, M., Seidel, U., Friedrich, M., Gerweck, H., Stäblein, H. und Maier-Oßwald, W. (2005) In-situ-chemische Oxidation (ISCO) Einsatz eines neuartigen Verfahrens zur Sanierung eines LCKW-Grundwasserschadens, Teil 2, altlasten spektrum 5/2005, 281-285, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- [3] Edel, H.-G., Schwarz, M., Friedrich, M., Gerweck, H., Stäblein, H. und Maier-Oßwald, W. (2006) In-situ chemische Oxidation (ISCO) Aktuelle Erfahrungen beim Einsatz eines neuartigen Verfahrens zur Sanierung eines LCKW-Grundwasserschadens, in Egloffstein, Burkhardt, Czurda (Hrsg.): Altlasten 2006 - Grundwasserschäden - Ursachen, Auswirkungen, aktive und passive Sanierungs- und Sicherungsverfahren, Natural Attenuation. Band 11, 135-146, ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe
- [4] Edel, H.-G., Sieg, C., (2010) ISCO In-situ chemische Oxidation - Ein innovativen Verfahrens etabliert sich am Markt, in: Egloffstein, Burkhardt, Czurda (Hrsg.): Altlasten 2010 – Aktive und passive Grundwassersanierung – innovative Verfahren / MNA, Grundwasser-/ Ersatzbaustoffverordnung (aktuelle Entwürfe), Vorsorgender Grundwasserschutz versus Recycling & Verwertung ? Band 18, 173-181, ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe
- [5] Edel, H.-G., Friedrich, M., Gerweck, H., Stäblein, H. und Maier-Oßwald, W. (2010) In-situ chemische Oxidation (ISCO). Erfahrungen aus einer erfolgreichen Quellsanierung, Handbuch der Altlastensanierung (im Druck)
- [6] Huling, S.G., Pievetzt, B.E. (2006) In-Situ Chemical Oxidation, 1-58, Engineering Issue, EPA United States Environmental Protection Agency

6 Katalyse mit Nanopartikeln in Wasser - Potenzial und Grenzen

Frank-Dieter Kopinke, Katrin Mackenzie, Anett Georgi
UFZ – Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Dep. Technische Umweltchemie, Leipzig

6.1 Einleitung

Nanotechnologien haben in den letzten Jahren ein stetig wachsendes Interesse in vielen Bereichen der Forschung und praktischen Anwendung gefunden [1, 2]. Dabei ist man gut beraten, zwischen Medienhype und realem Fortschritt zu unterscheiden. Ziel des vorliegenden Beitrags ist es, Potenzial und Grenzen von Nanopartikeln (NPs) als Reagenzien und Katalysatoren für die Behandlung von kontaminierten Wässern zu beleuchten. Dabei liegt - gemäß dem Thema der Tagung - ein besonderes Augenmerk auf Reaktionen unter den spezifischen Randbedingungen, die sich für eine In-situ-Anwendung in Grundwasserleitern ergeben.

6.2 Chemische Aspekte

Aus Sicht des Chemikers sind es die Elemente Eisen und Palladium, die für eine Anwendung in Form von NPs interessant sind, ersteres als Reduktionsmittel, letzteres als Katalysator für die Hydrodechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen (CKW). Allgemein gilt, dass das Spektrum an Chemikalien für eine Anwendung in Aquiferen möglichst auf jene Elemente beschränkt bleiben sollte, die bereits in der Umwelt ubiquitär vorhanden sind (z.B. Si, Al, C, Fe, Mn, S u.a.) oder keine toxischen Effekte erwarten lassen (z.B. Edelmetalle). Diese Bedingung schränkt die Möglichkeiten des Chemikers bereits stark ein. So schätzen wir z.B. die Verwendung von Ni- oder Cu-haltigen Katalysatoren, so wünschenswert sie aus chemischer Sicht und unter Kostenaspekten sein mögen, als problematisch ein, weil sie leicht ein Sekundärproblem erzeugen können.

6.3 Einige Spezifika von Nanopartikeln

NPs ($d_p < 100$ nm) sind in der Regel schwieriger zu erzeugen und wesentlich teurer als vergleichbare Materialien in Form von größeren Partikeln. Für Eisenpartikel (ZVI) kann der Unterschied im Preis zwei Größenordnungen betragen. Deshalb ist zunächst die Frage zu beantworten, welche Vorteile von NPs den höheren Kosten gegenüberstehen?

- a) NPs besitzen eine größere äußere spezifische Oberfläche als größere Partikel des gleichen Materials ($S/V \sim 1/d_p$). Dies bewirkt i.d.R. eine höhere spezifische Aktivität von Reagenzien oder Katalysatoren. Allerdings ist der Gewinn an Oberfläche durch Partikelverkleinerung meist viel geringer als jener, der sich durch Porosität eines Materials in Form von innerer Oberfläche erzeugen lässt (z.B. BET-Oberfläche von Aktivkohle 1000 bis 2000 m^2/g ggb. 30 m^2/g für Nanoeisen (NZVI) mit $d_p = 50$ nm).
- b) Man spricht von 'echten' Nanoeffekten, wenn die chemische Aktivität von NPs signifikant höher ist als jene des Bulkmaterials (beide bezogen auf ihre spezifischen Oberflächen). Echte Nanoeffekte sind relativ selten (z.B. für Au-Cluster mit $d_p = 2-5$ nm). Für NZVI wurden bisher keine solchen Effekte beschrieben.
- c) Aus reaktionstechnischer Sicht besitzen NPs ggb. porösen Materialien den Vorteil von vernachlässigbar geringen Stofftransport-Widerständen. Dieser Vorteil kommt jedoch praktisch nur für sehr schnelle Reaktionen zum Tragen (z.B. für einige Pd-katalysierte Reaktionen, nicht jedoch für Reaktionen an NZVI).
- d) NPs können als Suspensionen dosiert werden. Dies ermöglicht eine Direktinjektion der Reagenzien in Aquifere. Dort besitzen sie eine gewisse Mobilität. Sie können in die Nähe der Schadstoffquelle transportiert werden und verfügen über eine bestimmte Lebensdauer.

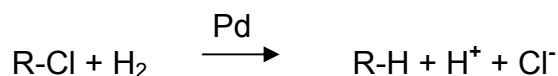
Für die **Mobilität von kleinen Partikeln** in wassergesättigten, porösen Matrices wie Aquiferen sind neben der Teilchengröße auch deren Oberflächenbeschaffenheit (ζ -Potenzial) und die Zusammensetzung der wässrigen Phase (pH-Wert, Ionenstärke, Konzentration an mehrwertigen Kationen) bestimmend. Wesentlich erscheint uns die Erkenntnis, dass in Abhängigkeit von der Dichte der betrachteten Partikel nicht notwendigerweise 'echte' NPs ($d_p < 100$ nm), sondern auch **Mikropartikel** mit Abmessungen im unteren μm -Bereich optimale Beweglichkeiten aufweisen können. Tufenkji und Elimelech [3] konnten zeigen, dass die sogen. Single-Collector Contact Efficiency - ein Maß für die Neigung suspendierter Partikel zur Anlagerung an die Matrix - für Partikel mit geringem Dichtunterschied ggb. Wasser ($\rho_p = 1,0-1,8$ g/cm^3) bei einem Partikeldurchmesser von 1 bis 2 μm ein Minimum besitzt. Größere Partikel neigen verstärkt zur Sedimentation, kleinere Teilchen diffundieren schneller an die Matrixoberfläche heran. Für poröse Kohlepartikel mit einer effektiven Dichte von ca. 1,3 g/cm^3 ergibt sich ein optimaler Teilchendurchmesser um 1 μm , während für ZVI ($\rho_{ZVI} = 7,9$ g/cm^3) ohne Berücksichtigung elektrostatischer Wechselwirkungen ca. 300 nm optimal wären.

Signifikante Vorteile von NPs gegenüber Katalysatoren mit innerer Oberfläche sehen wir für die **Fotokatalyse**, weil in diesem speziellen Fall die äußere Oberfläche für Photonen als 'Reaktanden' viel besser zugänglich ist als innere Oberflächen. Leider ist die fotochemische Oxidation, z.B. an nano-TiO₂, aus nahe liegenden Gründen nicht für den *In-situ*-Einsatz in Aquiferen geeignet.

Ein allgemeines Problem beim Arbeiten mit NP-Suspensionen besteht in ihrer **analytischen Charakterisierung**, insbes. von Teilchengrößenverteilungen. In [4] sind insgesamt sechs verschiedene 'State of the Art' Analysenmethoden (TEM, AFM, DLS, FCS, NTA, FFF) auf drei Sorten von NPs (TiO₂, CdS/CdTe, Suwannee River fulvic acid) angewandt worden. Als Ergebnis dieser vergleichenden Studie kommen die Autoren zu dem Schluss, dass gegenwärtig keine 'ideale' oder 'universelle' Methode für die Charakterisierung von NPs "in an environmental context" verfügbar ist. Je nach Teilchenart und -größe werden methodenspezifische Datensätze erhalten, die jeweils nur einen Ausschnitt der Realität abbilden. Berücksichtigt man weiterhin, dass Partikelsuspensionen i.d.R. hochdynamische Systeme sind, deren Zusammensetzung sich konditionell und zeitlich verändern kann - typischerweise durch Sedimentation, Agglomeration oder Aggregation - werden die großen Probleme für Forscher und Anwender offenbar, die NP-Suspensionen, mit denen sie umgehen, korrekt zu beschreiben.

6.4 Pd-Katalysatoren und andere 'Wundermittel'

Pd-Katalysatoren zählen mit großem Abstand zu den aktivsten Katalysatoren für eine selektive, reduktive Zerstörung von halogenierten organischen Verbindungen, insbes. CKW unter milden Reaktionsbedingungen [5-12], gemäß



mit einer Geschwindigkeitskonstanten $A_{\text{Pd}} = \ln(c_0/c_t) / (\ln 2 \times c_{\text{Pd}} \times t)$ [l/(g min)].

Dennoch findet man nur wenige Beispiele aus der Praxis der Grundwasser- oder Abwasserbehandlung, in denen Pd-Katalysatoren erfolgreich zum Einsatz kamen. Der Grund dafür ist die hohe Empfindlichkeit von ungeschütztem Pd gegenüber zahlreichen Katalysatorgiften, die unter realen Einsatzbedingungen zu einer schnellen Katalysator-desaktivierung führen. Aus diesem Grund besteht nach unserer Einschätzung die Herausforderung weniger in einer weiteren Steigerung der spezifischen Katalysatoraktivität, als vielmehr in einem zuverlässigen und langzeitstabilen Schutz von Pd-Katalysatoren [10-12]. Dieses Ziel ist mit Pd-Nanokatalysatoren nicht leichter zu erreichen als mit konventionellen Trägerkatalysatoren, z.B. Pd auf γ -Al₂O₃.

Aus wissenschaftlicher Sicht ist es dennoch spannend, das Potenzial von NPs für sehr schnelle Reaktionen in wässriger Suspension auszureizen: Wong et al. [13] haben Pd auf Au-NPs ($d_p = 4$ nm) aufgebracht und mit diesem bimetallicen Katalysator (Pd : Au = 13 : 87 g/g) extrem hohe Reaktionsraten von bis zu $A_{\text{Pd}} = 3000$ l/(g min) für die Hydrodechlorierung von Trichlorethen (TCE) erreicht. Die Autoren vermuten eine elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Edelmetallen, die die ohnehin hohe Aktivität des Pd weiter steigert. Da das Trägermaterial (Au) etwa 2½ mal teurer als die

aktive Komponente (Pd) ist und zudem die Probleme der Katalysatordeaktivierung nicht löst, scheint uns dieser Ansatz wenig zielführend.

Offenbar haben dies auch Wong et al. [13] erkannt und schlagen deshalb die Immobilisierung der bimetallischen NPs auf porösen Polymerträgern ($d_{\text{Trägerpellett}} = 650 \mu\text{m}$, $d_{\text{Pore}} = 1\text{-}30 \text{ nm}$) vor. Die Immobilisierung führt jedoch zu einer Absenkung der spezifischen Katalysatoraktivität um den Faktor 50 und löst keineswegs die Desaktivierungsprobleme. Dies ist ein lehrreiches Beispiel für das Spannungsfeld, in dem sich Katalysatorforscher zwischen Laborexperiment und Feldanwendung meist befinden. Als Alternative zu dem etwas exotischen Trägermaterial Gold haben wir nano-Magnetit ($d_{\text{P}} = 20\text{-}30 \text{ nm}$) erprobt [6-8]. Mit 0,15 Ma-% Pd auf nano- Fe_3O_4 haben wir die bisher höchste beschriebene Katalysatoraktivität von $A_{\text{Pd}} = 22\ 000 \text{ l}/(\text{g min})$ für die Hydrodechlorierung von TCE gemessen. Nano-Magnetit ist nicht nur um Größenordnungen kostengünstiger als Gold, sondern besitzt auch ferrimagnetische Eigenschaften, was eine Abtrennung aus dem behandelten Wasserstrom erleichtert. Allerdings sind auch mit diesem Hochleistungsnanokatalysator die dem Pd eigenen Probleme der geringen Vergiftungsresistenz noch nicht gelöst [8].

Zhan et al. [14] haben kürzlich ein neues, kolloidales Dekontaminierungssagens zur In-situ-Behandlung von CKW in Aquiferen vorgestellt (Abb. 1). Weil dieses Beispiel in einigen Punkten unserem eigenen Produkt Carbo-Iron[®] ähnlich ist (siehe nachfolgenden Beitrag in diesem Heft von Mackenzie et al.) und typische Defizite in der praktischen Bewertung aufweist, soll es an dieser Stelle etwas ausführlicher behandelt werden. Es besteht aus porösen Kohlenstoff-Mikropartikeln, die durch hydrothermale Carbonisierung (190°C) von Saccharose und nachfolgende Pyrolyse (1000°C) hergestellt wurden. Seine hohe spezifische Oberfläche von $320 \text{ m}^2/\text{g}$ lässt auf eine ausgeprägte Mikroporosität, vergleichbar der von Aktivkohle, schließen. Diese Mikropartikel wurden mit einer Suspension aus NZVI (20 Ma% bezogen auf Kohlenstoff) beladen, stabilisiert mit Carboxymethylcellulose (CMC) und aktiviert mit Pd (0,05 Ma-% bezogen auf Eisen). Sie wirken als Sorbens und Reduktionsmittel für CKW und sind bisher in Laborexperimenten mit TCE erprobt worden.

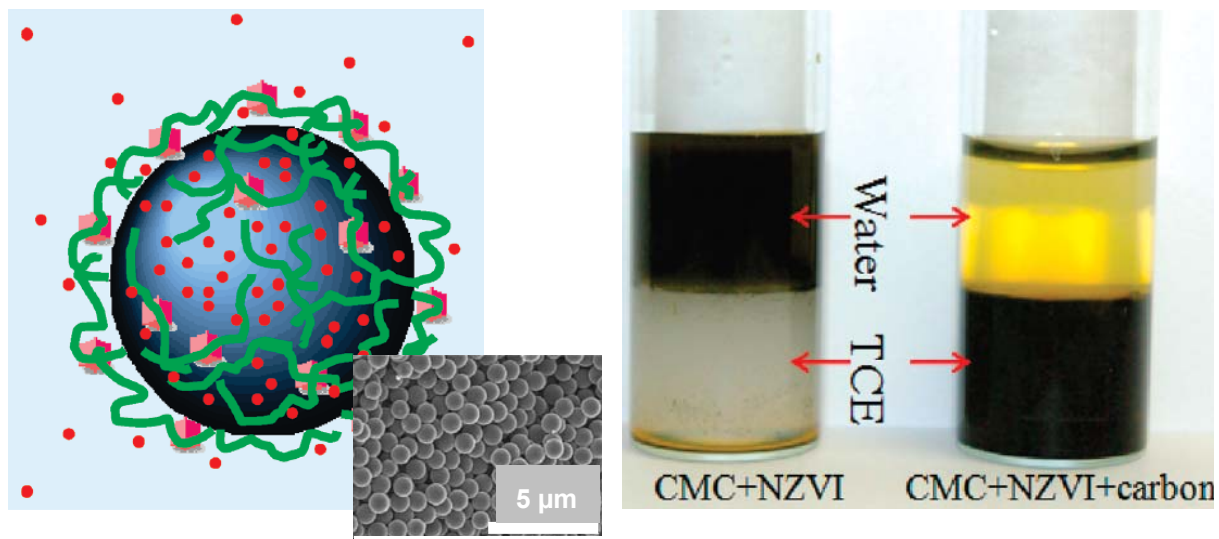
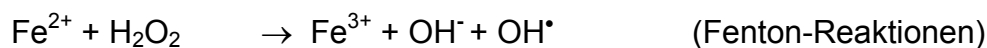
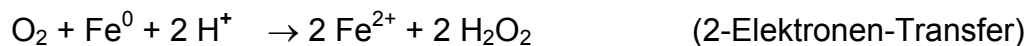
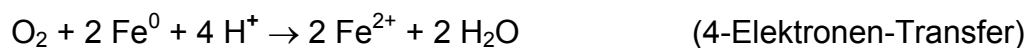


Abb. 1: 500 nm Kohlenstoff-Partikel, beladen mit NZVI und Carboxymethylcellulose (CMC). Die roten Punkte symbolisieren TCE-Moleküle im sorbierten und frei gelösten Zustand (links). Verteilungsverhalten von CMC+NZVI und CMC+NZVI+Carbon im Zweiphasensystem Wasser-TCE (rechts). Abbildung aus [14] zusammengestellt und modifiziert.

Der Sprung vom Labortest zur Felderprobung ist bekanntlich ein großer. Die folgenden Aspekte des vorgeschlagenen neuen Produktes erscheinen uns einer kritischen Hinterfragung wert: a) Besitzt NZVI, das durch Reduktion mit NaBH_4 hergestellt wird, tatsächlich Applikationspotenzial? - NaBH_4 ist bereits eine relativ teure Feinchemikalie. b) Wie lange wird Pd in einem kontaminierten Aquifer seine katalytische Aktivität für die Hydrodechlorierung aufrechterhalten? - vermutlich wenige Stunden, im günstigsten Fall wenige Tage. c) Das in Abb. 1 gezeigte Verteilungsverhalten des neuen Reagenz wurde nach intensivem, durch Ultraschall unterstütztem Vermischen aller beteiligten Phasen (Mikropartikel, Wasser, TCE) dokumentiert. Aus eigenen, umfangreichen Experimenten zum Phasenverhalten von Carbo-Iron (vgl. nachfolgenden Beitrag von Mackenzie et al.) wissen wir, dass Kohlenstoffpartikel trotz ihrer hydrophoben Eigenschaften nicht spontan aus der wässrigen in eine organische Phase (DNAPL) übertreten. Vielmehr reichern sie sich an der Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeitsphasen an. Erst durch Einbringen von genügend mechanischer Energie (Schütteln, Ultraschall) gelingt der Phasendurchtritt mit dem in Abb. 1 dargestellten Ergebnis. Wie allerdings soll dieser Energieeintrag in einem ruhenden Aquifer erfolgen? Im Übrigen empfehlen wir, mit so ambitionierten Begriffen wie "novel decontamination system" [14] zurückhaltend umzugehen, weil derartige Termini sehr gründliche Literaturrecherchen voraussetzen, was nicht leicht zu erreichen ist (vgl. Publikationen über Carbo-Iron, z.B. [15, 16]).

Metallisches Eisen und Palladium in nanopartikulärer Form sind Reagenzien für reduktive Prozesse. Es ist bemerkenswert, dass vergleichbare Nanoreagenzien für oxidative Prozesse bisher kaum zur Verfügung stehen. Dies liegt offenbar darin begründet, dass für die gängigen Oxidationsmittel (H_2O_2 , Permanganat, Persulfat, Ozon) keine geeigneten, wenig wasserlöslichen Verbindungen oder Precursor verfügbar sind. Die bekannten Erdalkaliperoxide (CaO_2 , MgO_2) zerfallen im Wasser unter Freisetzung von molekularem Sauerstoff, ohne die erforderliche Oxidationskraft von Peroxiden zu entfalten. In unserer Gruppe haben wir die Idee untersucht, Kaliumpermanganatpartikel durch partielle Reduktion mit einer Hülle aus Braunstein (MnO_2) zu ummanteln [17]. Braunstein hat eine sehr geringe Wasserlöslichkeit und könnte so die schnelle Auflösung des Permanganats verzögern. Trotz Teilerfolgen haben diese Untersuchungen bisher nicht zu einem für praktische Zwecke befriedigenden Ergebnis geführt. Aussichtsreicher erscheint uns das Konzept, katalytisch aktive NPs mit Perovskitstruktur und magnetischen Eigenschaften zu präparieren und auf diese Weise einen heterogenen Fenton-Prozess mit H_2O_2 als Oxidationsmittel zu etablieren [18, 19].

Ein interessantes Konzept zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel auf Basis von NZVI haben Waite et al. vorgeschlagen [20, 21]. Die Reduktionskraft von ZVI wird dabei zur partiellen Reduktion von O_2 zu H_2O_2 genutzt, das dann seinerseits nach einem Fenton-ähnlichen Mechanismus über OH-Radikale zerfällt und organische Verbindungen oxidieren kann. Es ergibt sich das folgende vereinfachte Reaktionsschema:



Der Vorteil dieses Konzeptes, billigen Sauerstoff als Oxidationsmittel zu nutzen, wird u.E. durch seine Nachteile mehr als aufgewogen: NZVI ist ein kostenintensives Reagenz und O_2 ist in Wasser nur wenig löslich.

6.5 Das Threshold-Problem

Die hohe spezifische Aktivität von Pd-Katalysatoren in kolloidaler Form gestattet prinzipiell die Anwendung von sehr niedrigen Pd-Konzentrationen. So errechnet sich für eine spezifische Aktivität von $A_{\text{Pd}} = 5000 \text{ l}/(\text{g min})$ bei einer Pd-Konzentration von $c_{\text{Pd}} = 1 \text{ mg/l}$ eine Halbwertszeit des CKW von $\tau_{1/2} = 1/(A_{\text{Pd}} \times c_{\text{Pd}}) = 12 \text{ s}$. Nach sieben Halbwertszeiten (1,4 min) ist der CKW-Umsatz nahezu vollständig (>99%). Dies sind aus verfahrenstechnischer Sicht sehr attraktive Reaktionsgeschwindigkeiten. Tatsächlich aber tritt ein sogen. Schwellenwertproblem auf (Abb. 2).

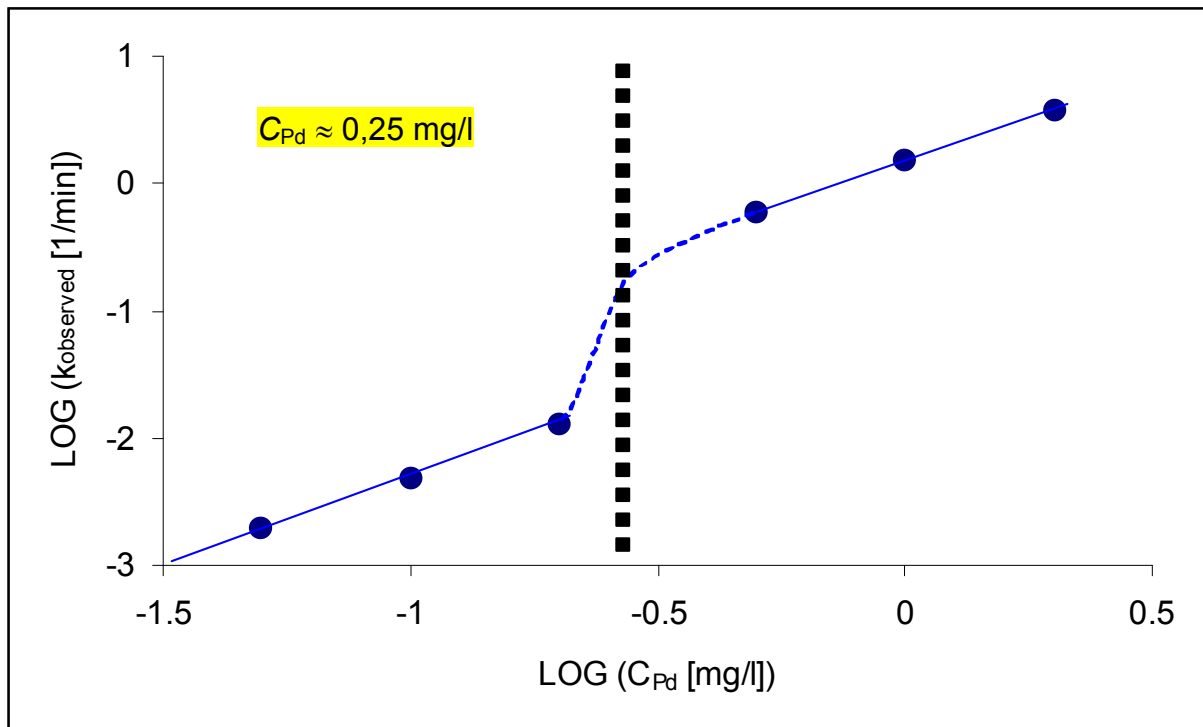


Abb. 2: Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstante $k_{observed}$ [1/min] für die Hydrodechlorierung von Chlorbenzol von der eingesetzten Pd-Konzentration ($d_P \sim 100$ nm). Reaktionsbedingungen: $c_{0,Chlorbenzol} = 10$ mg/l, pH $\sim 8,3$, Puffer: 1 mM NaHCO₃, $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 0,1$ MPa, 200 ml Millipore-Wasser (0,5 $\mu\text{S/cm}$) in 250 ml-Reaktionsflaschen mit Mininert-Ventilen, geschüttelt (200 rpm), GC-Analyse von Chlorbenzol und Benzol mittels Headspace-Probenahme.

Unterhalb einer bestimmten Pd-Konzentration sinkt dessen spezifische Aktivität drastisch ab. In dem in Abb. 2 dargestellten Beispiel beträgt diese Threshold-Konzentration ca. 0,25 mg/l, unterhalb derer A_{Pd} um rund eine Größenordnung fällt. Eine chemisch-mechanistisch begründete Interpretation dieses vielfach beobachteten Phänomens steht bisher aus. Plausibel wäre z.B. die Annahme einer bestimmten Konzentration an Katalysatorgiften in den verwendeten Reaktionsmedien (z.B. im Wasser), wodurch eine bestimmte Anzahl an Pd-Zentren blockiert würde. Erst bei Überschreiten dieser Anzahl kann Pd dann seine volle Aktivität entfalten. Dem steht jedoch entgegen, dass alle Versuch zur weiteren Reinigung des verwendeten Wassers (z.B. zweifache Destillation) keine Verbesserung erbrachten. Eine andere Hypothese basiert auf der Adsorption eines Teils der Pd-Kolloide an den Glaswänden der Reaktionsgefäße, wo sie vermutlich

weniger aktiv sind als im frei suspendierten Zustand. Diese Hypothese wird jedoch nicht gestützt durch die Charakterisierung der Kolloidsuspensionen mit Hilfe der Nanotracking-Analyse (NTA), die keine Hinweise auf eine selektive Adsorption von Pd-NPs ergab.

Zusammenfassend schätzen wir ein, dass das Potenzial von NPs als Reagenzien oder Katalysatoren für eine In-situ-Sanierung in kontaminierten Aquiferen bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist. Mit Kohlenstoff und Eisen stehen zwei umweltkonforme Basismaterialien zur Verfügung, die in intelligenter Weise als Sorbens und Reduktionsmittel kombiniert werden können. Das Potenzial von NZVI ist begrenzt [22]. So werden einige aliphatische CKW (z.B. Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan) und die meisten aromatischen CKW praktisch nicht dechloriert. Es fehlen neue Ansätze für oxidative Prozesse, mit denen auch halogenfreie Kontaminanten zerstört werden können.

6.6 Literatur

- [1] Heiz, U., Landman, U. (Eds.): Nanocatalysis. Springer-Verlag, Berlin & Heidelberg, 2008 (ISBN: 978-3-540-32645-8).
- [2] Astuc, D.: Nanoparticles and Catalysis. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008 (ISBN: 978-3-527-31572-7).
- [3] Tufenkji, N., Elimelech, M.: Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2004, 529-536.
- [4] Domingos, R.F., Baalousha, M.A., Ju-Nam, Y., Reid, M.M., Tufenkji, N., Lead, J.R., Leppard, G.G., Wilkinson, K.J.: Characterizing Manufactured nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2009, 7277-7284.
- [5] Kopinke, F.-D.: Nanoteilchen für sauberes Grundwasser. *Umweltmagazin* 2007 (10/11), 77.
- [6] Hildebrand, H., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D.: Einsatz von Nano-Katalysatoren zur Abwasserreinigung. *Chem. Ing. Techn.* 79, 2007, 1461-1462.
- [7] Hildebrand, H., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D.: Highly Active Pd-on-Magnetite Nano-Catalysts for Aqueous Phase Hydrodechlorination Reactions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2009, 3254-3259.
- [8] Hildebrand, H., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D.: Pd/Fe₃O₄ Nano-Catalysts as Tool for Selective Dehalogenation in Wastewater Treatment Processes – Influence of Water Constituents. *Appl. Cat. B Environmental* 91, 2009, 389-396.

- [9] Kopinke, F.-D., Mackenzie, K., Koehler, R., Georgi, A.: Alternative Sources of Hydrogen for Hydrodechlorination of Chlorinated Organic Compounds in Water on Pd Catalysts. *Appl. Cat. A General* 271, 2004, 119-128.
- [10] Kopinke, F.-D., Angeles-Wedler, D., Fritsch, D., Mackenzie, K.: Pd-Catalyzed Hydrodechlorination of Chlorinated Aromatics in Contaminated Waters - Effects of Surfactants, Organic Matter and Catalyst Protection by Silicone Coating. *Appl. Cat. B Environmental* 96, 2010, 323-328.
- [11] Angeles-Wedler, D., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D.: Sulphide-induced Deactivation of Pd/Al₂O₃ as Hydrodechlorination Catalyst and its Oxidative Regeneration with Permanganate. *Appl. Cat. B Environmental* 90, 2009, 613-617.
- [12] Angeles-Wedler, D., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D.: Permanganate Oxidation of Sulfur Compounds to Prevent Poisoning of Pd-Catalysts in Water Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2008, 5734-5739.
- [13] Wong, M.S., Alvarez, P.J.J., Fang, Y.-I., Akcin, N., Nutt, M.O., Miller, J.T., Heck, K.N.: Cleaner water using bimetallic nanoparticle catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 2009, 158-166.
- [14] Zhan, J., Sunkara, B., Le, L., John, V.T., He, J., McPherson, G.L., Piringner, G., Lu, Y.: Multifunctional Colloidal Particles for in Situ Remediation of Chlorinated Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2009, 8616-8621.
- [15] Mackenzie, K., Schierz, A., Georgi, A., Kopinke, F.-D.: *Global NEST Journal* 10, 2008, 54-61.
- [16] Köber, R., Kopinke, F.-D.: Sanieren mit Nanoeseisen – Nullwertiges Eisen in Form kolloidaler Partikel zur Quellen- und Fahnenanierung im Grundwasser. *Terra-Tech Supplement für Altlasten und Bodenschutz der wlb Wasser, Luft und Boden Zeitschrift für Umwelttechnik* 2007 (6), TT17-20.
- [17] Rusevova, K., Georgi, A., Kopinke, F.-D.: Coating of Potassium Permanganate Particles by Manganese Dioxide. *Chemosphere*, subm. 2010.
- [18] Faye, J., Guelou, E., Barrault, J., Tatibouet, J.M., Valange, S.: LaFeO₃ Perovskite as New and Performant Catalyst for the Wet Peroxide Oxidation of Organic Pollutants in Ambient Conditions. *Top. Catal.* 52, 2009, 1211-1219.
- [19] Luo, W., Zhu, L., Wang, N., Tang, H., Cao, M., She, Y.: Efficient Removal of Organic Pollutants with Magnetic Nanoscaled BiFeO₃ as a Reusable Heterogeneous Fenton-Like Catalyst. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2010, 1786-1791.
- [20] Joo, S.H., Feitz, A.J., Sedlak, D.L., Waite, T.D.: Quantification of the Oxidizing Capacity of Nanoparticulate Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2005, 1263-1268.

- [21] Joo, S.H., Feitz, A.J., Waite, T.D.: Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2004, 2242–2247.
- [22] Kopinke, F.-D., Georgi, A., Weiß, H.: Letter to the Editor - Nanoscale Iron for Environmental Remediation: An Overview. *J. Nanoparticle Res.* 6, 2004, 123.

7 Nano-Partikel: Strömung und Transport im Untergrund

Jürgen Braun, Cjstmir de Boer, Norbert Klaas
VEGAS, Universität Stuttgart

7.1 Einleitung

Seit einigen Jahren werden zur Sanierung bzw. Sicherung von CKW-Altlasten so genannte reaktive Wände eingesetzt, bei denen nullwertiges Eisen mittels größerer Baumaßnahmen in den Abstrom von Kontaminationen eingebracht wird. Die Schadstofffahne strömt dabei durch das poröse System, wobei die Schadstoffe mit dem Eisen reagieren und zu unschädlichen Endprodukten umgesetzt werden.

Eine noch relativ junge Variante einer reaktiven Zone ist die Injektion einer Suspension mit elementarem Eisen als Nanopartikel. Auf dem Markt gibt es inzwischen Nano-Eisen in Größen von 30 bis 100 nm. Ein großer Vorteil ist, dass diese Partikel eine sehr große spezifische Oberfläche haben ($\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$), wodurch diese Partikel sehr reaktiv sind (im Vergleich: granulares Eisen hat eine spezifische Oberfläche von $\sim 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$) [Müller et. al., 2006a]. Ein weiterer Vorteil ist, dass diese Form des Eisens als wässrige Suspension in den Untergrund gepumpt werden kann. Dies kann über vorhandene oder relativ kostengünstig anzulegende Brunnen oder Grundwassermessstellen erfolgen, wodurch die Kosten im Vergleich zum Einbau reaktiver Wände erheblich gesenkt werden können. Darüber hinaus können mit Nano-Eisen auch Schadstoffquellen (und nicht nur Fahnen) saniert werden.

Bisher ist wenig über die genaue Transportfähigkeit von Nano-Eisen in porösen Medien bekannt. Insbesondere beim Injizieren der Nano-Eisen Suspension gibt es unterschiedliche Angaben zur Ausbreitung. Einige Autoren berichten, dass das Nano-Eisen mehrere Meter transportiert werden kann [Gavaskar, 2005] oder sogar mit der Grundwasserströmung mitströmt [Elliott & Zhang, 2001], während in anderen Literaturstellen die Reichweite mit nur einem halben Meter angegeben wird [Müller et. al. 2006b]. Von de Boer (2007) und Koch (2007) wurde gezeigt, dass die auf dem Markt verfügbaren Partikel zu Agglomeration neigen und dass dadurch ihre Transportfähigkeit beeinträchtigt wird. Die Konzentration der Nano-Eisen Suspension sowie deren Vorbehandlung wurden als weitere, den Transport bestimmende Faktoren identifiziert. Es wurde außerdem gezeigt, dass das Nano-Eisen sich im porösen Medium wesentlich langsamer bewegt als das injizierte Wasser (Trägerflüssigkeit), d.h. dass die Nanopartikel eine deutliche Retardierung zeigen [de Boer et al, 2008].

Zur systematischen Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens wurde in VEGAS eine Messtechnik entwickelt, mit der es möglich ist, die Ausbreitung von Nano-Eisen in ein-dimensionalen Säulen zerstörungsfrei zu messen. [de Boer et al, 2009].

Der vorliegende Beitrag konzentriert sich auf vorwiegend auf Fortschritte im Bereich des Kolloidtransports. Fragen der Reaktivität und Messtechnik werden in separaten Veröffentlichungen diskutiert [z.B. de Boer et al, 2008].

7.2 Großskalige Injektionsversuche mit Radialströmung

Bei einer geplanten Feldanwendung wird die Nanoeisensuspension in einen Brunnen injiziert, der in einem natürlichen Aquifer eingebaut wurde. Dies bedeutet, dass sich die Strömung nicht eindimensional mit konstanter Fließgeschwindigkeit, sondern radialsymmetrisch mit Abstand von der Injektionsstelle hyperbolisch abnehmend ausbilden wird (Abb. 1). Der Einfluss abnehmender Strömungsgeschwindigkeit auf das Transportverhalten musste daher quantitativ untersucht werden.

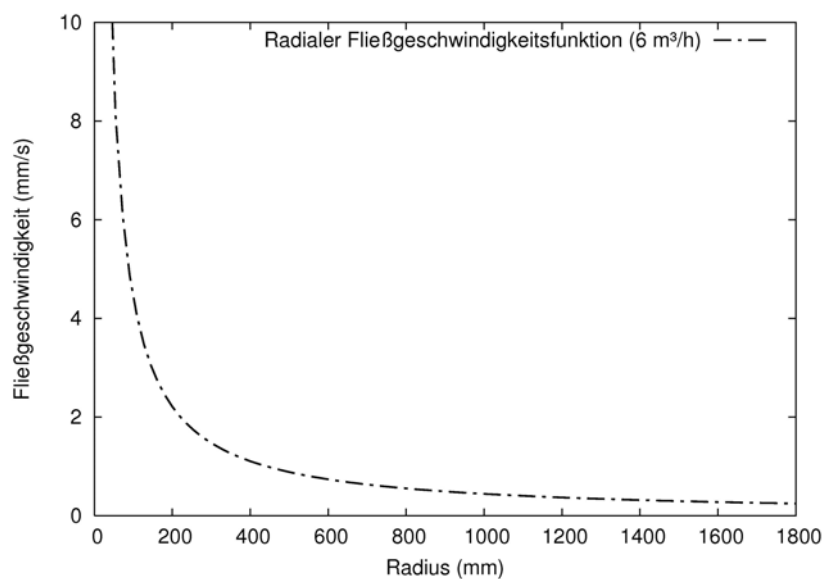


Abbildung 1: Fließgeschwindigkeit im radialsymmetrischen Fließfeld

7.2.1 Versuchsaufbau

Aus diesem Grund wurde ein Versuchsbehälter konzipiert, in dem das Ausbreitungsverhalten von Suspensionen mit Nano-Eisen unter realistischen Fließbedingungen untersucht werden kann. Der Behälter sollte flexibel mit verschiedenen Aquifermaterialien befüllt werden können und außerdem sollte der Einbau der entwickelten Messtechnik eine objektive und quantitative Beschreibung der Ausbreitung erlauben. Wegen der Messtechnik musste der Behälter komplett in Kunststoff ausgeführt werden. Abbildung 2 und Abbildung 3 zeigen Skizzen des neuen Versuchscontainers in Form eines Zylinders.

dersegments ($r = 200 \text{ cm}$, $m = 60 \text{ cm}$, $\alpha = 60^\circ$). Der Behälter repräsentiert einen 60 Grad Ausschnitt aus einem radialsymmetrischen Bereich um einen Injektionsbrunnen. Dieser wurde mit Sand homogen befüllt und mit einem festen Deckel verschlossen (gespannter Aquifer). In der Spitze wurde ein Injektionsbrunnen und entlang des gegenüberliegenden Dreieckschenkels wurden Drainagerohre (Festpotential) installiert. Die Druckfestigkeit ist auf eine Wassersäule von 10 m ausgelegt (1 bar Überdruck). Abbildung 4 zeigt eine Prinzipskizze des Großversuchs der in Abbildung 5 als Foto dargestellt ist.

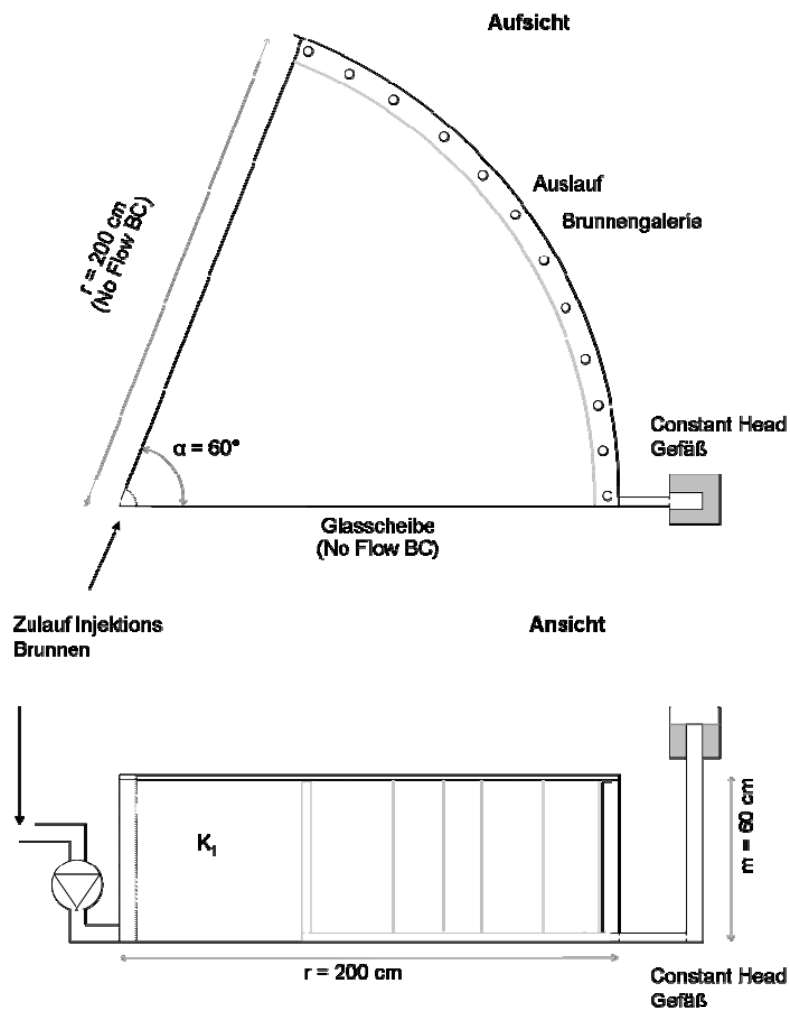


Abbildung 2: Skizze Großversuchsbehälter

Ein Dreiecksschenkel wurde verglast, so dass die Ausbreitung der Nanoteilchen visuell beobachtet werden konnte. Zur messtechnischen Quantifizierung der Eisenkonzentrationen wurden an verschiedenen Stellen des Behälters die speziell entwickelten Messsonden installiert. Außerdem wurden Probenahmestellen zur Entnahme von Wasserproben im Behälter vorgesehen. Der gesamte Behälteraufbau ist dabei vollständig metallfrei, damit die späteren Messungen nicht gestört wurden.

Mit diesem Versuchsaufbau können die Beziehungen zwischen Ausbreitungsdistanz und verschiedenen Einflussgrößen wie Injektionsdruck/Injektionsrate, Eigenschaften des Aquifermaterials (Korngrößenverteilung) sowie Kolloidkonzentration untersucht werden. Der Behälter ist so konzipiert, dass eine Neubefüllung mit relativ geringem Aufwand durchgeführt werden kann und somit auch für zukünftige Untersuchungen ausgelegt, die das Verständnis des Verhaltens von Nanomaterialien im Untergrund noch weiter verbessern. Solche Untersuchungen können dazu beitragen, die Planbarkeit und damit die Erfolgsaussichten der Anwendung von Nanomaterialien bei Sanierungen zu verbessern. Darüber hinaus können so weitergehende wissenschaftliche Erkenntnisse gewonnen werden.

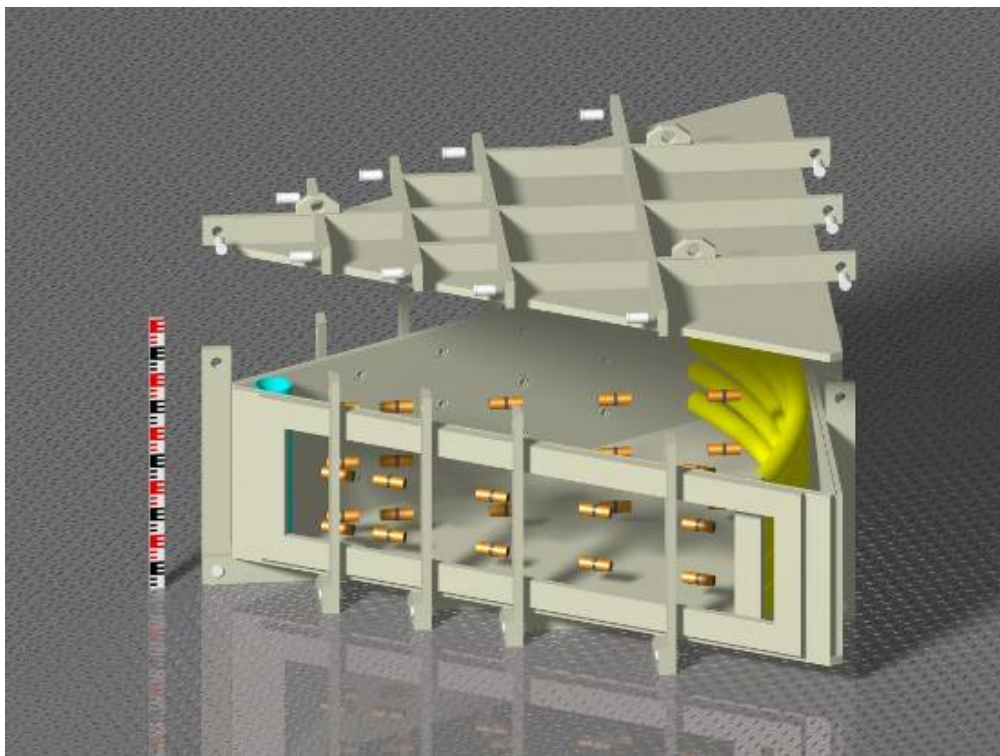


Abbildung 3: Großversuchsstand mit Zulaufbrunnen (links), Festpotentia- rand (rechts) und perspektivischer Darstellung der Messspulen

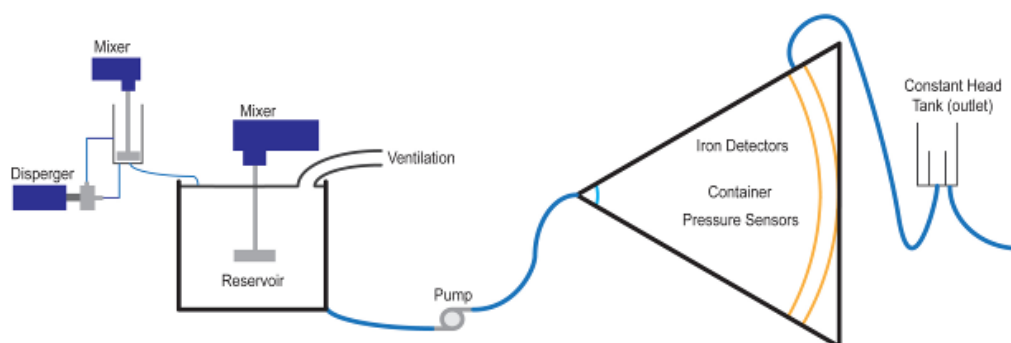


Abbildung 4: Prinzipskizze Großversuch

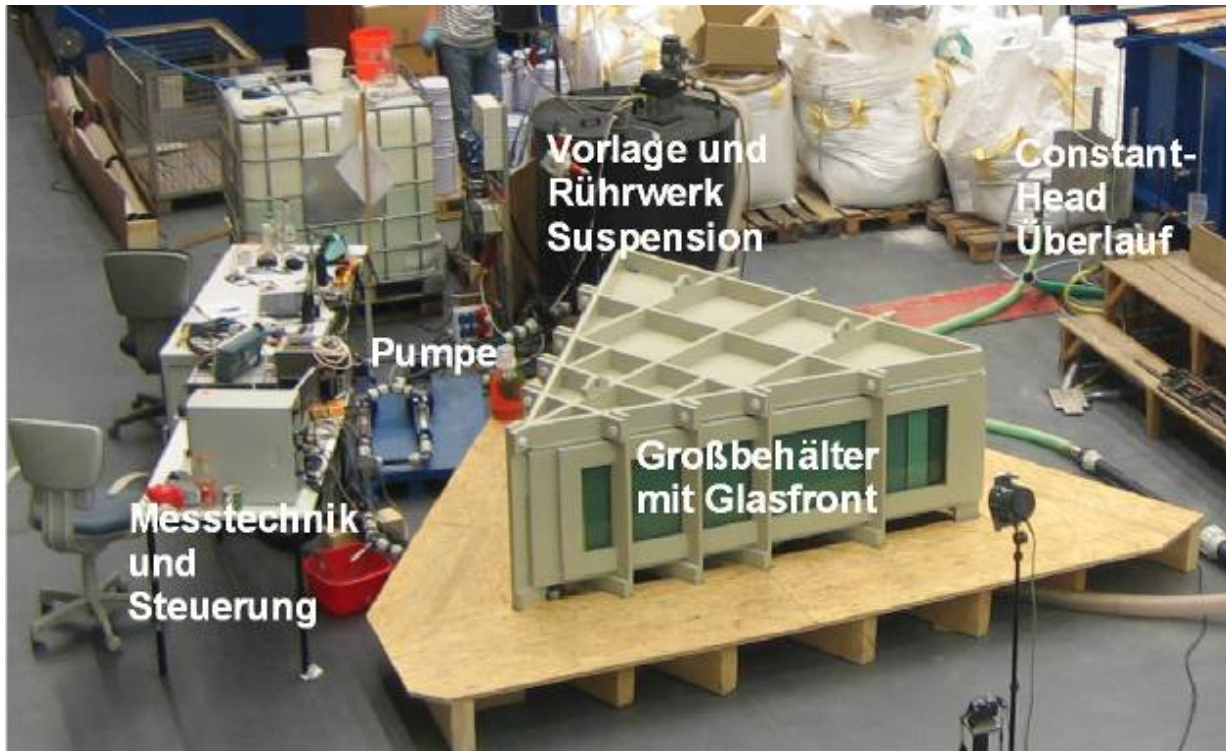


Abbildung 5: Großversuch mit Injektions- und Messtechnik

7.2.2 Injektionsbedingungen

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Bedingungen bei der Injektion. Die Injektion verlief in zwei Stufen, wobei zunächst 900 l Eisensuspension mit einer konstanten Pump-rate in den Behälter gepumpt wurden. Im zweiten Schritt wurde mit 830 l Wasser nachgespült. Zu Beginn der Dosierung von Eisensuspension wurde ein Tracerpuls mit Uranin zugegeben, um die Retardation der Kolloidfront visuell verfolgen zu können.

Tabelle 1: Injektionsbedingungen im Großversuch

(Gesamt)Fluss	1000 l/h	Porenvolumen	374 l
Gesamtvolumen Suspension	900 l	Porosität	0,39
Gesamtvolumen Wasser (Nachspülen)	830 l	Aufenthaltsdauer (rechnerisch)	22 min
Dauer der Zugabe Suspension	54 min	Konzentration der Suspension	10 g/l
Dauer der Zugabe Wasser (Nachspülen)	50 min	Eisenmasse Injiziert (Gesamteisen nullwertig, berechnet aus Gehalt der Suspension)	5 kg

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Zeitlicher Verlauf der Eisengehalte

Abbildung 6 zeigt exemplarisch den Verlauf der Eisenkonzentration in der Behältermitte anhand der in Eisengehalte umgerechneten Signale der Sensoren. Man erkennt den zeitlichen Versatz des Ansprechens der Sensoren mit der Entfernung vom Injektionsbrunnen.

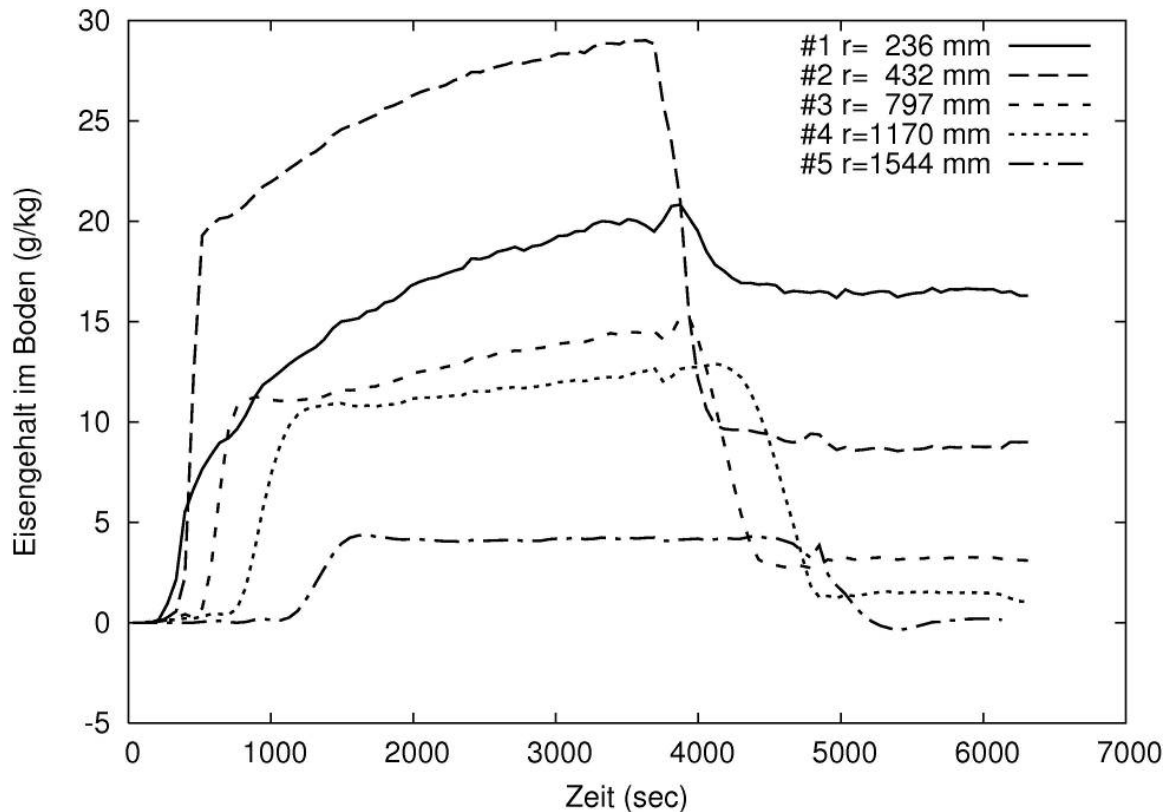


Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf der Eisenkonzentration in verschiedenen Abständen vom Injektionsbrunnen

7.3.2 Eisenverteilung nach Ende des Versuchs

Abbildung 7 zeigt die Eisengehalte innerhalb aller im Behälter eingebauten Sensoren in Abhängigkeit von der Entfernung vom Injektionsbrunnen. Diese Gehalte wurden laboranalytisch beim Ausbau der Sensoren nach Versuchsende über Wasserstoffbestimmung ermittelt und für die Kalibrierung der Sensorsignale verwendet. Man erkennt einen deutlichen Abfall der Eisenkonzentration im Boden mit der Entfernung zum Injektionsbrunnen. Der Verlauf lässt sich mit einer logarithmischen Ausgleichsfunktion (grüne Kurve) beschreiben. Die dem Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit entsprechende hyperbolische Funktion (schwarze Kurve) beschreibt die Eisenkonzentration hingegen wesentlich schlechter.

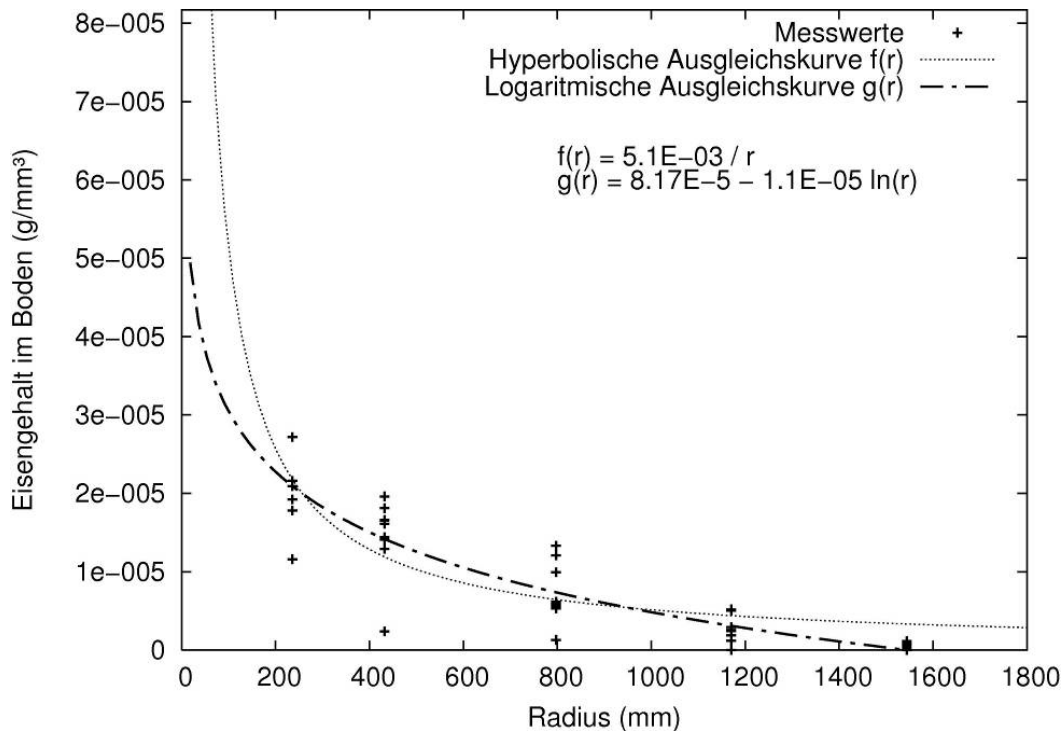
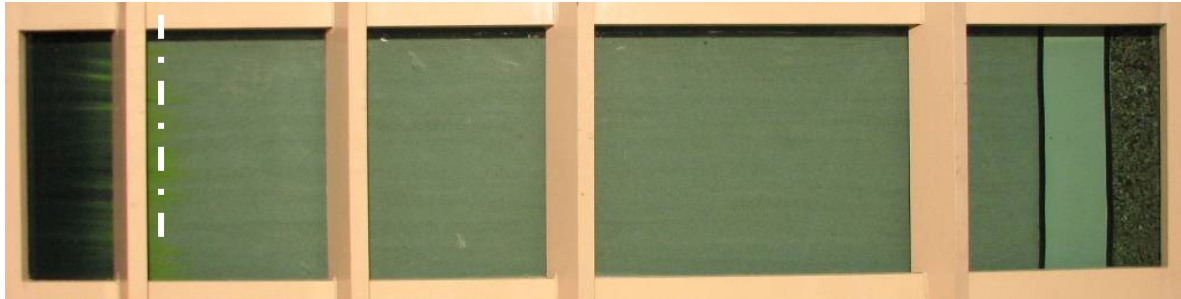


Abbildung 7: Eisengehalte aller Sensoren in Abhängigkeit von der Lage im Behälter

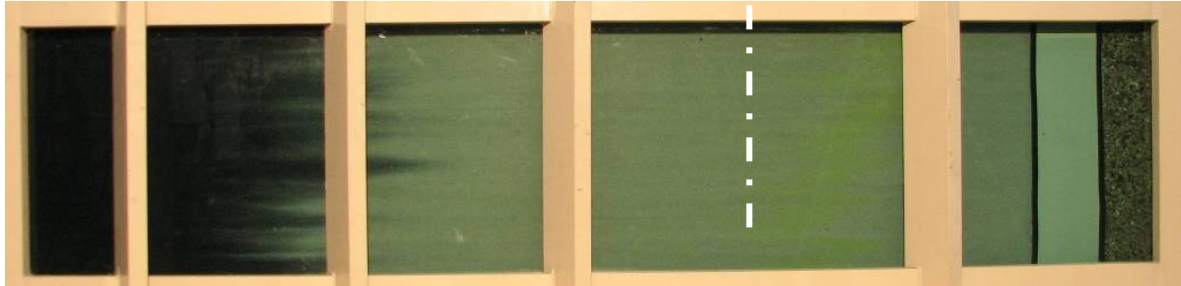
Abbildung 8 zeigt ein Foto der Glasfront des Behälters nach verschiedenen Zeiten. Man kann visuell nur in der Nähe des Auslaufs eine Farbabstufung erkennen, über die Intensität der Schwarzfärbung lässt sich der Eisengehalt also nicht abschätzen.

7.3.3 Eisenmasse gemessen und berechnet

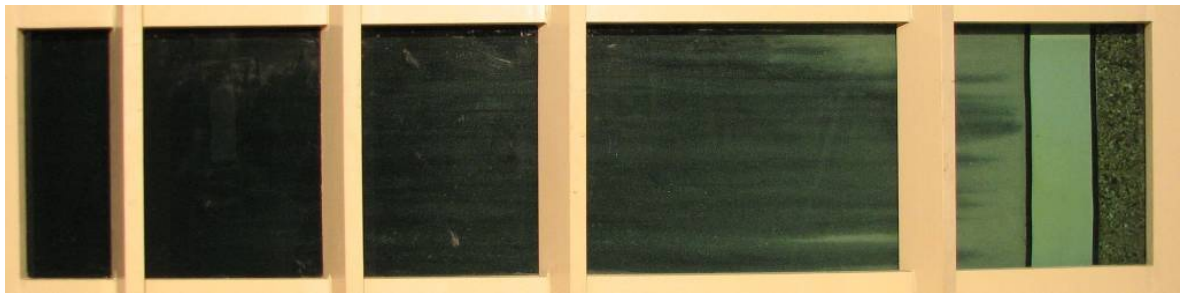
Bildet man das Integral der Eisenkonzentrationen entsprechend der Ausgleichskurve aus Abbildung 7 über den Gesamtbehälter, ergibt sich eine Eisengesamtmasse von 4 kg. Dies ist eine gute Näherung für die 5 kg, die tatsächlich – unter Berücksichtigung des Gehalts an elementarem Eisen, der für die Kolloide ermittelt wurde – eingesetzt wurden (Tabelle 1). Bei der Differenz muss berücksichtigt werden, dass der Ausbau der Behälters erst zwei Tage nach dem Versuchsende durchgeführt werden konnte und in dieser Zeit (geringe) Verluste durch Korrosion aufgetreten sein können.



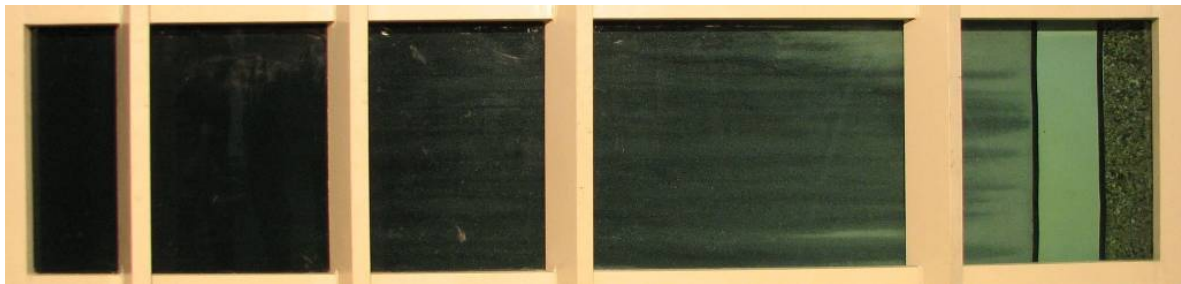
a) $t = 200$ s, Uraninfront (grün, — · Linie) knapp vor Eisenfront (schwarz)



b) $t = 700$ s, Uraninfront (grün, — · Linie) nahe Auslauf Eisenfront (schwarz) retardiert



c) $t = 3600$ s, Eisenfront (schwarz) nahe Auslauf



d) $t = 6300$ s, Eisenfront (schwarz) relativ statisch

Abbildung 8: Uranin- und Eisenfront zu verschiedenen Injektionszeitpunkten

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die vorgestellten Großversuche konnte die Sanierung von CKW-Kontaminationen im Grundwasser mit Nano-Eisen einen großen Schritt voran- und einem routinemäßigen Einsatz im Feld deutlich nähergebracht werden.

Es wurde eine Messtechnik entwickelt, die es erlaubt, eine Injektion von Eisensuspensionen kontinuierlich zu überwachen und so die Eisenausbreitung zeitlich zu verfolgen. Diese Technik wurde in einem dreidimensionalen Großversuch erstmals erfolgreich eingesetzt.

In diesem Großversuch konnte in erstmals in einem dreidimensionalen Aufbau mit radialsymmetrischem Strömungsfeld gezeigt werden, dass es möglich ist, eine Ausbreitungsdistanz des Nano-Eisens von 2 m zu erreichen. Diese Ausbreitung konnte dank der speziellen Konzeption des Aufbaus sowohl visuell, mittels der entwickelten Messtechnik als auch über spätere Laboranalysen verfolgt und dokumentiert werden.

Auch bezüglich der Reaktivität der Kolloide mit den Schadstoffen konnten wesentliche, neue Erkenntnisse gewonnen werden. Insbesondere war die starke Abhängigkeit der (gewünschten) Reaktion der Schadstoffe mit dem Eisen vom pH-Wert bislang nur unzureichend untersucht. Es wurde eine Methode entwickelt, die (unerwünschte) anaerobe Korrosion als Konkurrenzreaktion zu vermindern, zugunsten des Abbaus der Schadstoffe. Für diese Reaktionsführung wie auch für die Messtechnik laufen momentan Patentierungsverfahren.

Die Untersuchungen zur Injektion von Nano- aber auch Mikro-eisen werden derzeit im Rahmen verschiedener Forschungsvorhaben weitergeführt. Dabei sind Feldstandorte geplant die in Deutschland (nano) und Belgien (mikro) eingerichtet werden sollen.

Bei VEGAS besteht mit dem vorgestellten Versuchsaufbau die Möglichkeit, verschiedenste Nano- und/oder Mikro-Fe(0) Suspensionen experimentell zu testen und deren Transporteigenschaften nachzuweisen und zu vergleichen.

7.5 Literatur

- de Boer, C., Steiert, S., Klaas, N. und J. Braun, 2008: Reaktivität und Langzeitstabilität von nullwertigem Nano-Eisen bei der Sanierung von Grundwasserschadensfällen. VEGAS-Kolloquium 2008, Ressource Fläche III (1. Oktober 2008, Stuttgart). Eigenverlag, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2008, 113-122.
- de Boer, C.V., 2007: „Characteristics and Mobility of Zero-Valent Nano-Iron in Porous Media ; A Laboratory Assessment Study“, Master Thesis an der Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, VEGAS, und der University of Utrecht, Department of Earth Sciences, Environmental Hydrogeology Group.

- de Boer, C., Klaas, N. und J. Braun, 2009: Anwendung nanoskaliger Eisenkolloide zur In-Situ-Sanierung anthropogener CKW-Kontaminationen im Untergrund .Wissenschaftlicher Bericht Nr. VEG 36, 2009/05. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1/2009.
- Elliott, D.W., W-X. Zhang, 2001: "Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment", Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 4922-4926.
- Gavaskar A., L. Tatar, W. Condit, 2005: „Cost And Performance Report, Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies For Source Remediation“, Naval Facilities Engineering Service Center.
- Koch, D., 2007: „Untersuchungen zu den Transporteigenschaften von nullwertigen Fe-Nanopartikeln in Säulenversuchen“, Master Thesis an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, und der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften.
- Müller, C., Eckhard, P. Rissing, 2006a: „Sanierung mit Nano-Eisen - Stand der Technik“, Altlasten Spektrum 2/2006.
- Müller, C., P. Rissing, F. Widmayer, M. Wischott, 2006b: „Nano-Eisen Feldversuch: Strategie, Durchführung, Ergebnisse und Auswertung“, Altlasten Spektrum 3/2006.

8 **AQUAREHAB - Injection of nanoscale iron suspensions for aquifer remediation: from lab test to field application**

Rajandrea Sethi, Tiziana Tosco, Silvia Comba
Politecnico di Torino, DITAG - Dipartimento di Ingegneria del Territorio, dell'Ambiente e delle Geotecnologie, Torino, Italy

8.1 **Abstract**

Colloidal suspensions of engineered nanoparticles have been studied in recent years for waste water and in-situ groundwater remediation. Injectable Fe-based materials (nano- and micro-sized zero-valent iron particles, NZVI and MZVI) are an improvement on commonly used granular iron: they can be suspended in a slurry and directly injected into the source of contamination, overcoming most of the limitations of zero-valent iron permeable reactive barriers (PRBs). Moreover, colloidal particles show increased reactivity, thanks to their high specific surface area.

To improve colloidal stability and transportability of MZVI and NZVI, the use of highly viscous shear-thinning carrier fluids have been suggested, and proved to be effective. This study, co-funded by European Union project AQUAREHAB (FP7 - Grant Agreement Nr. 226565), presents experimental and modeling results for the transport of highly concentrated (up to 20 g/l) non-Newtonian (namely, shear-thinning) slurries of MZVI and NZVI in sand packed columns.

Assessing the mobility of iron-based colloids is a key issue for field applications of these materials. A transport model can provide an estimation of the radius of influence for the injection points, for a correct dimensioning of full scale remediations and to predict short- and long-term mobility of the iron particles injected in the subsurface. If compared to transport models developed for natural colloids and synthetic model particles (namely latex spheres), the model here presented incorporates more complex phenomena. Rheological properties of the shear-thinning carrier fluid, hydrodynamic parameters of the porous medium (porosity, permeability), and colloid concentrations (both suspended and deposited) are strongly inter-dependent, thus resulting in a complex set of coupled partial differential equations and constitutive relationships.

The model results highlight that deposition of relevant amounts of iron particles onto the soil grains significantly reduce porosity and permeability, thus resulting in clogging phenomena, especially for nanoscale particles. Moreover, mechanical filtration is shown to play a role under certain hydrochemical conditions, thus influencing the particle transport.

8.2 Introduction and Background

Colloidal suspensions of engineered nanoparticles have been studied in recent years for waste water and in-situ groundwater remediation (Tirafferri, Sethi 2009, Zhang 2003). Injectable Fe-based materials (nano- and micro-sized zero-valent iron particles, named NZVI and MZVI) are an improvement on commonly used granular iron: they can be suspended in a slurry and injected directly into the source of contamination, overcoming most of the limitations of zerovalent iron permeable reactive barriers (PRBs) (Di Molfetta, Sethi 2006). Moreover, they are characterized by specific surface areas up to a hundred times bigger, that dramatically increase reactivity if compared to millimetric iron. Although iron colloids are very promising, a number of aspects are still burning topics of research, and the technique is not fully developed. Nevertheless, a quite broad range of field applications have been performed to date, exploring different delivery technologies, particle size, stabilizing agents, etc. (Comba et al. 2010b).

Because iron colloids are used suspended in slurries, one key issue for their field application is assessing the particle pathways of migration in the subsurface. Particle mobility is highly desired during injection and in the early stages of migration, to guarantee an acceptable spacing between injection points, and to ensure a uniform distribution of the iron slurry in the contaminated area. In the literature a number of studies concerning the scarce stability of NZVI aqueous suspensions is available (Saleh et al. 2008, Tirafferri, Sethi 2009, Comba, Sethi 2009). NZVI transport is mainly influenced (and limited) by particle-particle magnetic (attractive) interactions (Dalla Vecchia et al. 2009a), that lead to the formation of large aggregates, which are then filtered in the porous media. Moreover, magnetic attraction also influence the deposition onto the solid matrix, as deposited particles attract the suspended ones leading to ripening phenomena . Conversely, MZVI transport, although hardly affected by magnetic interactions, is mainly influenced by gravitational settling and straining of primary particles, due to their larger size. As a result, in transport tests unmodified NZVI and MZVI are almost completely retained within short distances from the inlet, leading to a progressive clogging of the porous medium (Schrack et al. 2004). To act against the strong particle-particle attraction of NZVI, stabilizing additives, that form a soft “shell” around the particles, have been studied, that are usually dosed in low concentrations during the synthesis process, or after breakage of the aggregates before injection in the porous medium (Phenrat et al. 2008, Tirafferri, Sethi 2009). They mainly act via modification of particle surface properties, to increase repulsion forces between particles. However, if this approach can be successful when applied to nanosized particles, it fails when dealing with micro-sized iron, that exhibit a strongly limited mobility due to gravitational sedimentation. As an alternative, the viscosity of the dispersant fluid can be modified. (Comba, Sethi 2009, Dalla Vecchia et al. 2009b).

A xanthan gum solution is used in this study as a dispersant for NZVI and MZVI, for increasing stability of the dispersion. The influence of the ionic strength is also explored, by comparing column tests performed using deionized water, and water with ionic strength adjusted to 12.5 mM. Ionic strength was found to have an impact on particle adhesion to and release from the porous medium, that can be explained with a modified DLVO theory. A novel modelling approach for the simulation of the transport of NZVI and MZVI shear-thinning (non-Newtonian) suspensions is finally proposed, and applied for the interpretation of the experimental results. The model further extend to non-Newtonian, highly concentrated colloidal suspensions the MNM1D model, previously developed for colloid transport simulation under transients in ionic strength (Tosco, Sethi 2009).

8.3 Materials and Methods

8.3.1 Rheology of the suspensions

Bulk rheological characterization of the xanthan and NZVI suspensions was performed by means of a Dynamic Shear Rheometer (Anton Paar Physica MCR 301) equipped with co-axial cylinders).

Figure 1 shows the viscosity of the xanthan solutions as a function of the shear rate. Viscosity is almost constant at low shear rates, while shear thinning behavior can be observed at higher shears. A second Newtonian plateau, can be argued at very high shear rates, of between 10^3 and 10^4 s⁻¹. This behaviour can be fitted using Cross model and is responsible for particles stability at low shear rates (high viscosity) and fluid mobility at high shear rates during in situ injection due to the reduction of the fluid viscosity (Comba et al. 2010a).

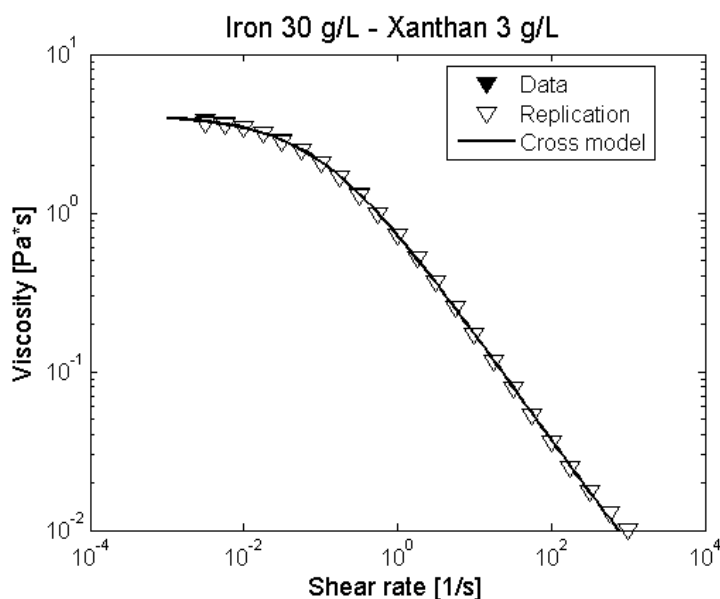


Figure 1:
Rheological characterization of xanthan gum suspensions.

8.3.2 Column tests

Detailed description of materials for the column tests here discussed was provided in a previous work (Dalla Vecchia et al. 2009b). Thus, only the most relevant data and experimental findings are summarized here. Commercial powders of MZVI (BASF-HQ, Germany) and aqueous suspensions of NZVI (RNIP-10DS from Toda Kogyo Corp., Japan) were used for column transport experiments. Iron particles at a concentration of 20 g/l were dispersed in xanthan solution (3g/l, Jungbunzlauer, Switzerland) in DI water, or in xanthan solution in water with adjusted ionic strength (12.5 mM), and injected in columns previously wet-packed with thoroughly cleaned silica sand (Sibelco, Italy) to a length of 0.46 m. Inlet and outlet concentrations were monitored measuring the magnetic susceptibility of the suspensions, which is directly proportional to iron concentration (Dalla Vecchia et al. 2009b). The pressure drop at the column ends was continuously monitored. Injection of iron + xanthan slurries (7 pore volumes) was followed by a flushing with pure water at the same ionic strength of the viscous slurry (DI or 12.5 mM). In the labelling of the tests (Figure 2) M indicates microiron, N nanoiron. 26 and 7 refer to the duration of the injection (7 or 26 pore volumes). X indicates that xanthan gum is used as a dispersant. IS indicates that the ionic strength of the solution was modified.

8.3.3 Modeling approach

Colloid transport is here modelled with a modified advection-dispersion equation. The influence of colloid transport on porosity, permeability, and fluid viscosity is explicitly embedded into the model through correlations from the literature, or here derived on purpose. Coupling of flow and transport is solved under the hypothesis that clogging of the porous medium is not a repeat process, thus handling the problem as a quasi-stationary phenomenon. In particular, the following aspects are included into the model (Tosco, Sethi 2010):

- Colloid transport equation. It was modelled with a dual-site (physico-chemical interactions plus straining) advection-dispersion-deposition equation.
- Darcy's law for Newtonian and non-Newtonian fluids. The "usual" form of Darcy's law is applied also for the case of non-Newtonian fluid, provided that the true pore fluid viscosity is replaced by the so-called "porous medium viscosity", that includes all non-Newtonian effects, and depends on both porous medium and fluid properties.
- State equations and hydrodynamic parameters. The following parameters were considered functions of the concentration of deposited or suspended particles, and/or of xanthan concentration:
 - Density of the pore fluid. It depends on the density of the carrier fluid (water or polymer solution), and on the density and concentration of suspended iron

particles. Increasing particle concentration, the density of the mobile phase increases.

- Porosity available for fluid flow. It depends on the concentration of deposited particles: increasing concentration of deposited particles, the medium porosity decreases.
- Viscosity of the pore fluid. Dynamic viscosity of polymeric solutions is known to be a function of shear rate, polymer concentration and particles concentration via a modified Cross model.
- Permeability coefficient. Following Kozeny, the permeability of a porous medium depends on the third power of porosity, and on the square of the specific surface area of the matrix, through a constant. When colloids deposit on the soil grains, the pore space available for the fluid flow decreases, and the specific surface area increases, thanks to a further contribution of deposited particles. Therefore, both contributions are considered and the permeability coefficient is obtained by their combined effects.

The set of model equations is implemented in a finite-differences code, that represents the extension of the MNM1D model, previously developed for the simulation of colloidal transport under unfavourable deposition conditions in the presence of transients in ionic strength (Tosco et al. 2009). The newly developed model was applied for fitting of the experimental data.

8.4 Experimental and Modeling Results

8.4.1 Breakthrough curves

Measured breakthrough curves of both microiron and nanoiron show a greatly increased transportability of the particles thanks to the use of xanthan gum, under both ionic strength conditions (data not shown here). Scarce mobility of unmodified iron particles has been reported by previous studies and was expected (Kanel et al. 2008). It is mainly attributable to the instability of unsupported iron dispersions, which leads to particle aggregation, in the case of MZVI, and to gravitational settling. Additionally, attractive interaction forces between the grains of the solid matrix and the suspended particles, both nano- and micro-scale, may contribute to filtration phenomena, as described by the DLVO profiles. The modelled curves reproduce accurately both breakthrough and pressure drop curves for all tests. Breakthrough curves for microiron tend to reach the influent concentration at the column outlet during injection, thus suggesting that a blocking phenomenon may take place, as confirmed by profiles of pressure drop at the column ends: after the initial step increase, due to the higher viscosity of xanthan with respect to pore water, no further increment is registered. Conversely, in NZVI tests the inlet concentration is never reached at the outlet ($C/C_0 < 1$). This behaviour can be at-

tributed to ripening phenomena. The effect of ripening is a progressive clogging of the porous medium, which is confirmed by profiles of pressure drop at the column ends: after the initial step increment, during the slurry injection a slow but constant increase is found, suggesting a progressive reduction of permeability due to the clogging of the porous medium.

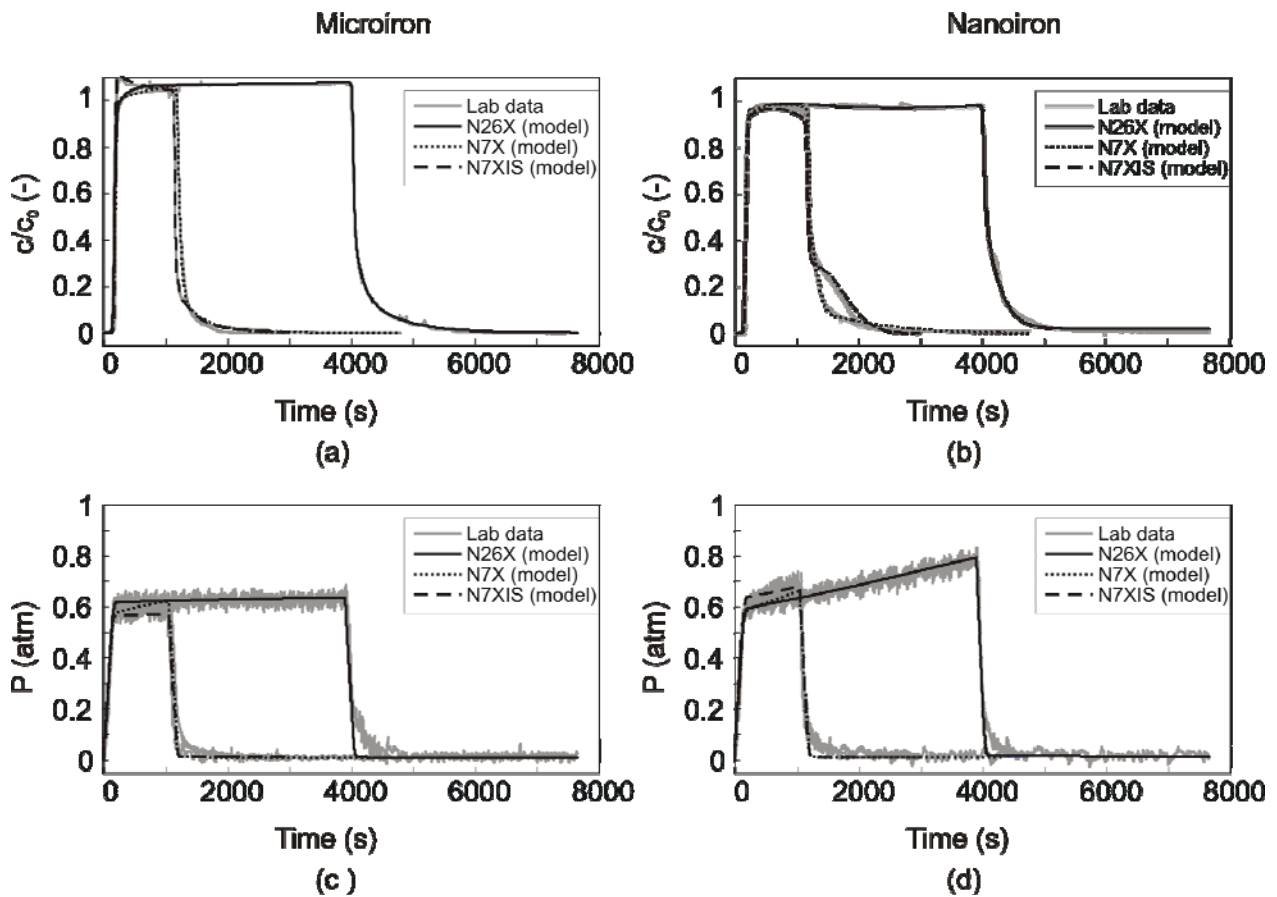


Figure 2: Experimental (grey) and model fitted (black) breakthrough curves (a, b) and pressure drop at column ends (c, d) for six transport tests with microiron (a, c) and nanoiron (b, d) dispersed in xanthan solution.

8.5 Conclusions

The experiments proved that xanthan gum can greatly enhance the mobility of both micro- and nanoscale iron, and is thus an excellent stabilizing agent and delivery vehicle of ZVI particles and has a high potential for use in real scale remediation interventions. Before this study, no model was available in the literature for the simulation of iron transport under the conditions described in the experimental section: although solutions exist for the simulation of clogging in deep bed filtration, or changes in pore space geometry due to mineral precipitation, none of these models can simulate the

non-Newtonian nature of the carrier fluid, nor the influence of the concentration of suspended colloids on the fluid properties.

The developed numerical model, although implemented for the simulation of 1D laboratory column tests, can be extended to more complex geometries, thus becoming a useful tool for the design of the injection and early stages of migration of iron slurries in field applications.

The injection strategy is strongly dependent on aquifer permeability. In coarse media the delivery can be undertaken adopting permeation grouting techniques (i.e. gravity injection and pressurized injection), in lower permeability media, the soil have to be fractured in order to achieve a sufficient radius of influence.

Acknowledgement

The work is co-funded by European Union project AQUAREHAB (FP7 - Grant Agreement Nr. 226565).

8.6 References

- Comba S.; Sethi, R. 2009. Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum. *Water Research*, 43, 3717-3726.
- Comba S.; Dalmazzo D.; Santagata E.; Sethi R. 2010a. Rheological characterization of NZVI suspensions for injection in porous media. *Journal of Hazardous Materials* (accepted with minor revisions).
- Comba S.; Di Molfetta A.; Sethi R. (2010b) A comparison between field applications of nano, micro and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers. *Water, Air, & Soil Pollution*, DOI: 10.1007/s11270-010-0502-1.
- Dalla Vecchia E.; Coisson M.; Appino C.; Vinai F.; Sethi R. 2009a. Magnetic Characterization and Interaction Modeling of Zerovalent Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Aquifers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(5), 3210-3218.
- Dalla Vecchia E.; Luna M.; Sethi R. 2009b. Transport in Porous Media of Highly Concentrated Iron Micro- and Nanoparticles in the Presence of Xanthan Gum. *Environmental Science & Technology*, 43(23), 8942-8947.
- Di Molfetta A.; Sethi R. 2006. Clamshell excavation of a permeable reactive barrier. *Environmental Geology*.
- Kanel S. R.; Goswami R. R.; Clement T. P.; Barnett M. O.; Zhao D. 2008. Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Environmental Science & Technology*, 42(3), 896-900.

- Phenrat T.; Saleh N.; Sirk K.; Kim H. J.; Tilton R. D.; Lowry G. V. 2008. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J Nanopart Res*, 10(5), 795-814.
- Saleh N.; Kim H. J.; Phenrat T.; Matyjaszewski K.; Tilton R. D.; Lowry G. V. 2008. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe-0 nanoparticles in water-saturated sand columns. *Environmental Science & Technology*, 42(9), 3349-3355.
- Schrick B.; Hydutsky B. W.; Blough J. L.; Mallouk T. E. 2004. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*, 16(11), 2187-2193.
- Tiraferri A.; Sethi R. 2008. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. *Journal of Nanoparticle Research*, Submitted.
- Tiraferri A.; Sethi R. 2009. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. *J Nanopart Res*, 11(3), 635-645.
- Tosco T.; Sethi R. 2009. MNM1D: a numerical code for colloid transport in porous media: implementation and validation. *American Journal of Environmental Sciences*, 5(4), 517-525.
- Tosco T.; Tiraferri A.; Sethi R. 2009. Ionic Strength Dependent Transport of Microparticles in Saturated Porous Media: Modeling Mobilization and Immobilization Phenomena under Transient Chemical Conditions. *Environmental Science & Technology*, 43(12), 4425-4431.
- Tosco T.; Sethi R. 2010. Transport of non-Newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous media: a modeling approach. *Environmental Science & Technology*, (under review).
- Zhang W. X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5(3-4), 323-332.

9 Carbo-Iron®: eine Alternative zu Nano-Eisen – Schwerpunkt im BMBF-Projekt Fe-Nanosit

Katrin Mackenzie, Steffen Bleyl und Frank-Dieter Kopinke

UFZ – Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Dep. Technische Umweltchemie, Leipzig

9.1 Abstract

Das vom BMBF geförderte Projekt „Eisenbasierte Nanopartikel und Nanokompositstrukturen zur Schadstoffentfernung aus Grund- und Abwässern (Fe-NANOSIT)“ vereint die Entwicklung von neuen Technologien zur Grund- und Abwasserreinigung mit reaktiven Nanomaterialien und deren umfassende Risikobewertung. Die starke Berücksichtigung möglicher Umweltgefährdungen durch diese Partikel soll eine nachhaltige Technologieentwicklung begleiten, die Risiken für die Umwelt weitgehend ausschließt oder kontrolliert.

Das Fe-NANOSIT-Konsortium wird sich zum einen mit Carbo-Iron (Eisen⁰/Kohlenstoff-Komposit) als In-situ-Agens zur Grundwasserreinigung beschäftigen. Zum anderen werden magnetische Nanokatalysatoren zur selektiven reduktiven AOX-Entfernung und zur Schadstoffoxidation in Abwässern entwickelt und bewertet.

Im vorliegenden Beitrag soll der erste Teil des Projektes - Carbo-Iron als mögliche Alternative zu Nano-Eisen - näher beleuchtet werden.

9.2 Das Projekt Fe-Nanosit:

Nanomaterialien besitzen ein enormes Anwendungspotenzial für den Umweltschutz. Dieses reicht von Nanopartikel-behandelten, abriebfesten Oberflächen, über Filtermaterialien aus nanostrukturierten Werkstoffen bis hin zu reaktiven Nanopartikeln (NPs) oder Nanokatalysatoren. Die hohen Reaktivitäten von NPs, die minimierten Transportwiderstände für den An- und Abtransport von Reaktanden an NPs und günstigere Eigenschaften im Vergleich zu Materialien mit größerem Partikeldurchmesser machen insbesondere den Einsatz von NPs für die Reinigung und Regenerierung von kontaminierten Medien wie Grund- und Abwasser attraktiv.

Das Projekt Fe-NANOSIT hat sich die Entwicklung von Reinigungstechnologien für zwei wichtige Wasserströme auf die Fahnen geschrieben: CKW-verunreinigte Grundwässer und (Industrie-)Abwässer, die mit AOX-Bildnern oder anderen biologisch schwer abbaubaren organischen Schadstoffen belastet sind. Das Vorhaben favorisiert dabei Eisen- und Eisenoxid-basierte Partikel, da es sich hier um naturnahe Grundbau-

steine handelt, die zusätzlich für die Abwasserreinigung für Magnetit oder andere magnetische Eisenoxidträger die Möglichkeit der Rückhaltung und Rückgewinnung der trägerfixierten Katalysatoren durch Magnetoseparation bieten.

Für die Abwasserreinigung lautet das Projektziel, magnetische Nanokatalysatoren zu entwickeln, die effektiv die Zielreaktionen katalysieren und im Magnetfeld aus dem gereinigten Wasser entfernbar sind. Hier stehen eine hohe Reaktivität, Robustheit und die sichere Abtrennbarkeit der Partikel aus dem Wasser im Vordergrund, so dass auch die Regenerierung und das Katalysatorrecycling möglich werden. Zielreaktionen zur Abwasserbehandlung sind die selektive AOX-Entfernung in Pd-katalysierten Hydrodehalogenierungsreaktionen und die Oxidation biologisch schwer abbaubarer organischer Schadstoffe in Fenton-artigen Reaktionen. Das Trägermaterial für diese recht unterschiedlichen Katalysatoren soll in allen Fällen nano-Magnetit sein, der durch seine guten magnetischen Eigenschaften und chemische Beständigkeit bestens geeignet als Trägermaterial erscheint.

Für die Grundwasserreinigung lautet das Projektziel, eine verbesserte Alternative zum Nano-Eisen zu entwickeln. Dazu werden die Weiterentwicklung eines Kompositmaterials aus Nano-Eisen auf Mikro-Aktivkohle (Carbo-Iron) zur In-situ-Errichtung von permeablen reaktiven Barrieren im Grundwasserleiter sowie die Herstellung der Partikel im Pilotmaßstab im Mittelpunkt stehen. Vorteile des Carbo-Irons gegenüber Nano-Eisen werden in der verbesserten Mobilität im Aquifer und in der besseren Benetzbarkeit durch organische Phasen gesehen. Damit soll es sich sowohl für die Kontrolle von Schadstofffahnen als auch für die Quellensanierung in Aquiferen eignen, die mit halogenorganischen Stoffen kontaminiert sind. Auf Ergebnisse zu diesem Thema wird im vorliegenden Beitrag näher eingegangen.

Risikobewertung: Bei der Entwicklung von Nanopartikeln (NPs) und Nanokatalysatoren für die Grund- und Abwasserreinigung kann eine Freisetzung in die Umwelt durch geeignete Maßnahmen wie z.B. die Magnetoseparation reduziert, jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. Daher spielen Untersuchungen zu einer möglichen Umweltgefährdung durch diese Partikel eine besondere Rolle, da eine nachhaltige Technologieentwicklung nur dann gewährleistet ist, wenn Risiken für die Umwelt ausgeschlossen bzw. kontrolliert werden können. Das Konsortium fokussiert dabei aufgrund des geplanten Einsatzes in der Wasserreinigung auf die ökotoxikologische Bewertung von Effekten auf aquatische Organismen. Umfangreiche Materialcharakterisierungen werden die Risikoanalysen begleiten, das Vorliegen der Partikel oder Agglomerate im umgebenden Medium aufzeigen sowie eine Kontrolle der Expositionsversuche ermöglichen.

9.3 Warum Carbo-Iron?

Als umweltverträgliches, kostengünstiges Agens in reaktiven Barrieren (PRBs) hat sich metallisches Eisen als Reduktionsmittel für eine Vielzahl von halogenierten organischen Schadstoffen etabliert, aber auch zur Entfernung anorganischer Substanzen, wie Arsenspezies oder Chromat. Für tiefer liegende oder überbaute Grundwasserleiter ist die Errichtung von PRBs durch Injektion von Nano-Eisen-Partikeln (Nano-Eisen) in den kontaminierten Aquifer eine aussichtsreiche und kostengünstige Alternative [1]. Nano-Eisen erfuhr in den letzten Jahren ein weltweit wachsendes Interesse in der Umweltforschung und wurde in mehreren Feldversuchen zur In-situ-Grundwasserreinigung getestet [2].

Grundvoraussetzung für den In-situ-Aufbau einer reaktiven Eisenbarriere zur Kontrolle von Schadstofffahnen sind Transportwege der Partikel von einigen Metern. Trotz des unbestreitbar hohen Potenzials des reinen Nano-Eisens zeigten sich bei der Anwendung deutliche Limitationen: Nano-Eisen weist eine zu geringe Mobilität im Aquifer auf [3, 4]. Zhang formulierte treffend: Wenn man mit Nano-Eisen arbeitet, betrachtet man die Mobilität der Partikel nicht als Risiko, sondern als Herausforderung [1]. Es gibt viele Bemühungen, die Oberflächeneigenschaften des Eisens dahingehend zu verändern, dass eine höhere Mobilität in wassergesättigten, porösen Sedimenten zur Kontrolle von Schadstofffahnen und zum Aufbau reaktiver Zonen erreicht wird. Sedimentation und Anlagerung der Partikel an Sedimentmaterialien können vor allem durch kolloidstabilisierende Zusätze wie anionische Polyelektrolyte zurück gedrängt werden [5,6].

Die Hydrophilie der Eisenoberfläche lässt reines Nano-Eisen auch für eine Quellensanierung nur bedingt geeignet erscheinen. Praktische Ansätze zur Hydrophobierung der Eisenoberfläche sind z.B. Zusatz von Emulsionsbildnern aus Tensiden und Ölen [7]. Eine derart hydrophobierte Eisenoberfläche ermöglicht eine bessere Verteilung und Vermischung mit organischen Phasen, was für eine Quellensanierung von Vorteil ist.

Alternativ zum reinen Nano-Eisen wurde von uns ein Verbundmaterial, bestehend aus Aktivkohle (AK) und Eisen, entwickelt und im erweiterten Labormaßstab hergestellt [8]. Dieses Verbundmaterial bezeichnen wir als Carbo-Iron®. Es besitzt hervorragende Voraussetzungen, um als einspülbares Reagenz zum In-situ-Aufbau von PRBs zu dienen, sowohl zur Quellen- als auch zur Fahnenanierung. Der innovative Grundgedanke besteht darin, Eisen-Nanocluster auf feinstkörniger Aktivkohle ($d_p \approx 0,5$ bis $2 \mu\text{m}$) zu tragen und in kolloidaler Form als Suspension einzusetzen. Dem Eisen werden so durch das Trägermaterial AK neue Eigenschaften, wie verbesserte Anreicherung an CKW-Phasen oder erhöhte Mobilität in natürlichen Sedimenten, verliehen.

9.4 Methoden

Materialien: Die Eisensalze (p.a.) wurden von der Fa. Merck, Carboxymethylcellulose von der Fa. Fluka, CKW von der Fa. Sigma-Aldrich und die AK (SA Super) von der Fa. Norit bezogen. Als Referenzmaterial wurde reaktives Nano-Eisen (RNIP) der Fa. Toda/Kogyo (45 Ma-% Fe⁰ bestimmt) mit einer spezifischen Oberfläche von 38 m²/g (BET; laut Toda/Kogyo) eingesetzt. Die AK wurde bis zu Partikelgrößen $d_{50} = 0,8 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 1,6 \mu\text{m}$ mit Hilfe einer Horizontalmühle 200 AHM (Alpine Hosokawa) nass gemahlen.

Carbo-Iron: Die beschriebene Herstellungsmethode [8] wurde dahingehend modifiziert, dass die Partikel direkt aus der Imprägnierlösung abgetrennt und mit 1mM NaOH gespült wurden. Das entstehende Material Eisenoxid/-hydroxid auf AK wurde bei ca. 500°C in H₂/N₂ reduziert. In der Abkühlphase wurde das Carbo-Iron chemisch stabilisiert, so dass die Handhabung an Luft ohne Eisenverlust möglich ist.

Die Reaktivitätstests und die TEM-Analysen wurden ausgeführt wie bereits beschrieben [9].

Mobilitätsuntersuchungen: Die Säulenexperimente zum Transportverhalten der Partikel wurden ausgeführt mit vertikal angeordneten, segmentierbaren Polymersäulen (l = 23 cm, ID = 1,2 cm), die mit Sedimentmaterial (0,25-0,5 mm) gefüllt waren. Die Porosität der Packung betrug 44 %. Die jeweiligen Partikel-Suspensionen wurden mit einer Kolbenpumpe (Ismatec) kontinuierlich vertikal von unten nach oben durch die Säule gepumpt. An den Probenahmestellen an Säulenein- und -ausgang wurden die Konzentrationsverläufe der Elemente Kohlenstoff und Eisen verfolgt. Nach dem Durchsatz mehrerer Porenvolumina wurden die Pumpe gestoppt und die Säule in einer Glovebox in 1-cm-Segmente geteilt. Der Inhalt der einzelnen Segmente wurde in Wasser suspendiert. Diese Suspensionen wurden im US-Bad redispergiert und auf ihre Gehalte an Kohlenstoff und Eisen untersucht (TOC-Analyse, Fe(0)-Bestimmung und photometrische Analyse des Gesamteisengehaltes).

9.5 Ergebnisse und Diskussion

Wie oben dargestellt, werden derzeit viele Anstrengungen unternommen, um Nano-Eisen für den Einsatz zum In-situ-Aufbau permeabler reaktiver Barrieren in kontaminierten Aquiferen mobiler zu machen aber auch, um die Affinität des Reagens zu organischen Phasen zu verbessern, was eine Grundvoraussetzung für die In-situ-Quellensanierung ist.

Wie kann man im Vergleich zu Nano-Eisen die Eignung von Partikeln für die Fahnen-sanierung optimieren?

- (i) Durch Modifizierung der Materialeigenschaften mit dem Ziel, die Oberflächenladung der Partikel anzupassen

- (ii) Durch geeignete Auswahl und Konzentration von Kolloidstabilisatoren
- (iii) Durch Optimierung der Partikelgröße
- (iv) Durch geringere Dichte des Materials.

Was sollte im Hinblick auf die Quellensanierung angepasst werden?

- (v) Die Hydrophobie der Partikel zur besseren Benetzbarkeit durch organische Phasen.

zu (i) Die elektrostatische Abstoßung zwischen Kolloidpartikeln und der Sedimentmatrix ist einer der Schlüsselparameter für eine hohe Partikelmobilität. Fe(0)-Partikel weisen eine positive Oberflächenladung auf und zeigen dadurch in den meist negativ geladenen Aquiferpassagen nur eine geringe Mobilität [10]. In eigenen Messungen wurde für RNIP (reactive nano-iron particles der Fa. Toda/Kogyo) bei $\text{pH} = 7$ und $c_{\text{Elektrolyt}} = 10 \text{ mM KNO}_3$ ein Zetapotenzial von $\zeta_{\text{RNIP}} \approx + 20 \text{ mV}$ gefunden. Für AKs verschiedener Herkunft wurden Werte für die Zetapotenziale zwischen $\zeta_{\text{AK}} = -35$ und -20 mV bei $\text{pH} = 7$ und moderater Ionenstärke gefunden [11]. Die kolloidale AK SA Super (Ausgangsmaterial für Carbo-Iron), hat bei $\text{pH} = 7$ ein Zetapotenzial von $\zeta_{\text{AK}} = -27 \text{ mV}$ [12].

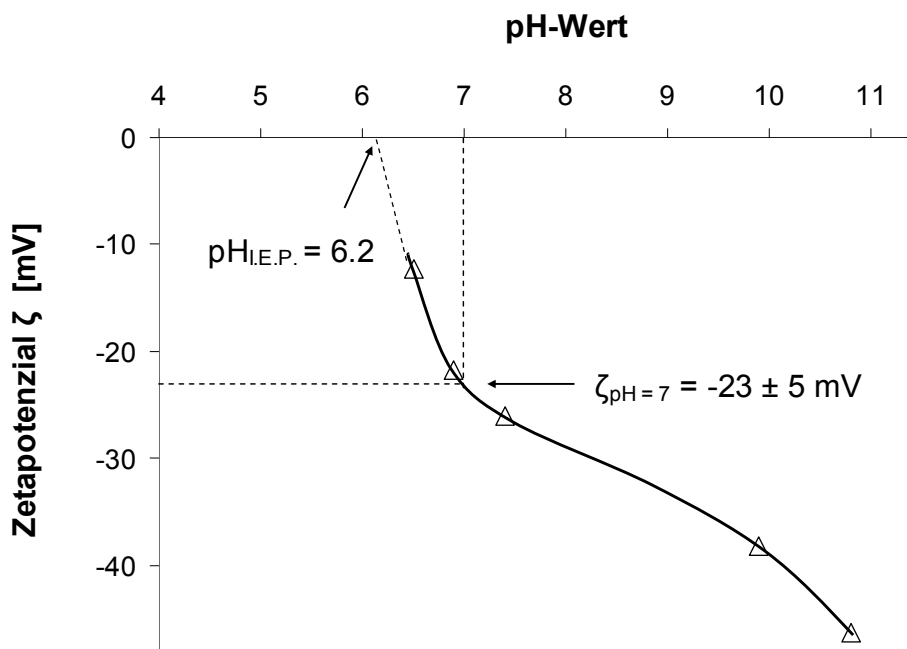


Abbildung 1: Zetapotenzial für Carbo-Iron als Funktion des Suspensions-pH-Werts ($c_{\text{Kolloid}} = 18 \text{ mg l}^{-1}$, $x_{\text{Fe in Carbo-Iron}} = 12,5 \text{ Ma } \%$, Elektrolyt: 1 mM KNO_3)

Carbo-Iron-Proben weisen unter gleichen Bedingungen je nach Eisengehalt und Herstellungsmethode Zetapotenziale zwischen $\zeta_{\text{CI}} = - 7 \text{ mV}$ und $- 23 \text{ mV}$ auf. Abb. 1 zeigt den Verlauf des Zetapotenzials über den pH-Wert. Im Vergleich zu $\zeta_{\text{RNIP}} = + 20 \text{ mV}$ für

reines Eisen sollte dieser Unterschied von bis zu 43 mV eine wesentliche Verbesserung der Mobilität mit sich bringen. Trotz dieser deutlichen Absenkung des Zetapotenzials werden noch keine Bedingungen für stabile kolloidale Suspensionen erzielt ($\zeta \geq |30|$ mV), so dass die Zugabe von Kolloidstabilisatoren immer noch nötig sein kann.

zu (ii) Die elektrostatische und sterische Stabilisierung von Kolloiden kann durch Zusatz von Polyelektrolyten erreicht werden, die bei neutralem pH-Wert negativ geladen sind, so dass sorbierte Polyelektrolyte dem Partikel eine negative Oberflächenladung verleihen. Jede zusätzliche Zugabe von Chemikalien sollte aber so gering wie möglich gehalten werden! Deshalb sind Maßnahmen zur Erzeugung einer negativeren Oberflächenladung nach (i) zu bevorzugen. Für geringe Konzentrationen an Carbo-Iron ($c \leq 100 \text{ mg l}^{-1}$) ist der positive Einfluss des AK-Trägers ausreichend, um die Sedimentation der Partikel für Stunden stark zu verlangsamen. RNIP-Suspensionen sedimentieren dagegen vergleichsweise schnell. Polyanionische Verbindungen, wie Huminsäuren oder Carboxymethylcellulose (CMC) können Carbo-Iron-Partikel auch in hohen Konzentrationen für Tage stabil in Suspension halten. RNIP (50 mg l^{-1}) sedimentiert auch in Gegenwart von 20 Ma-% CMC (bez. auf RNIP) innerhalb von wenigen Minuten vollständig. Die optimale CMC-Konzentration, die im Feldeinsatz für eine Carbo-Iron-Suspension gewählt werden müsste, wird im Rahmen des Projektes ermittelt.

In Sorptionsuntersuchungen wurde gefunden, dass die maximale Beladung der Carbo-Iron-Oberfläche mit CMC nur ca. 7 % beträgt. Das deckt sich mit den Sorptionsdaten für die reine AK [12]. Makromoleküle wie CMC können nur die äußere Oberfläche der AK bedecken, wogegen mit Sorbaten wie TCE Porenfüllung erreicht werden kann (entsprechend Beladungen von 25 bis 35 Ma-%).

zu (iii) und (iv) Nach der Filtertheorie sind für große Transportweiten geringe Partikeldichten und Partikelgrößen im unteren μm -Bereich (0,5 bis 1 μm) anzustreben. Dem steht gegenüber, dass Carbo-Iron einen hohen Eisengehalt haben sollte, um eine hohe Reaktivität und eine hohe Lebensdauer zu gewährleisten. Mit steigendem Eisengehalt steigt aber auch der Dichteunterschied des Materials gegenüber Wasser. Für das optimale Partikeldesign muss also ein Kompromiss gefunden werden. Nicht zuletzt der Mahlprozess setzt ökonomische Grenzen. Je kleiner die Partikel gemahlen werden sollen, umso zeit- und energieintensiver wird dieser Produktionsschritt.

Die Dichte der AK (Dichte der wassergefüllten Partikel von $\rho_{\text{AK}} \approx 1,3 \text{ g cm}^{-3}$) erhöht sich nach Legierung des Materials mit 15-20 Ma-% Eisen. Die Dichte des Kompositmaterials Carbo-Iron erhöht sich zu $\rho_{\text{Carbo-Iron}} \geq 2,8 \text{ g cm}^{-3}$, bleibt aber deutlich unter der des reinen Eisens ($\rho_{\text{Fe}} = 7,9 \text{ g cm}^{-3}$). Damit ist eine weitere Voraussetzung für ein verbessertes Transportverhalten erfüllt.

Die *Carbo-Iron-Mobilität* wurde in sedimentgefüllten Säulen verschiedener Länge ($l = 20$ to 100 cm) untersucht. Durch diese Säulenexperimente lässt sich der Effekt auf die Mobilität verdeutlichen, den die Kombination der beiden Materialien AK und Fe(0) im Vergleich zur Mobilität der Einzelkomponenten hat (s. Abb. 2). Um die Mobilität als Zahlenwert auszudrücken, kann man folgenden operativen Parameter definieren:

$$m_{mobil} = \frac{m_{Carbo-Iron,aus}}{m_{Carbo-Iron,in}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Der Mobilitätsparameter in Gl. 1 beschreibt für die jeweils genutzte Säule den Partikelanteil einer Suspension, der *durch* eine Säule transportiert wird im Verhältnis zur injizierten Menge. Abb. 2A zeigt das Transportverhalten einer gemischten Suspension aus Nano-Eisen-Partikeln und AK-Partikeln, die mit 20 Ma-% CMC (bez. auf Feststoffgehalt) stabilisiert wurde. Die AK passiert fast vollständig die 22-cm-Säule, wogegen Nano-Eisen zu großen Teilen auf dieser kurzen Wegstrecke immobilisiert wird. Wenn man eine Suspension des Kompositmaterials durch die Säule pumpt, eluieren beide Elemente simultan (Abb. 2B). Man sieht, dass Carbo-Iron im Vergleich zur AK später eluiert – also an Mobilität verliert. Aber verglichen mit Nano-Eisen zeigt Carbo-Iron ein deutlich verbessertes Transportverhalten, was durch die Verbindung der beiden Materialien angestrebt wurde. Dazu kommt, dass der immobilisierte Anteil an Carbo-Iron-Partikeln eine homogene Schicht auf dem Sedimentmaterial bildet. Die beschriebenen Maßnahmen zur Mobilitätserhöhung haben also Früchte getragen. Carbo-Iron sollte mit seinen angepassten Eigenschaften gut für die Fahnsanierung geeignet sein.

zu (v) Für die Quellensanierung ist die Affinität zwischen dem Reagens und der organischen Phase eine Grundvoraussetzung. Die Partikel müssen nicht nur zur residualen Phase gelangen, sondern auch von ihr benetzt werden. Die Oberfläche von Nano-Eisen besitzt hydrophile Eigenschaften und wird von organischen Lösungsmitteln wenig benetzt. Die hydrophobe Natur des AK-Trägers im Carbo-Iron vermittelt dagegen den Kontakt mit der organischen Phase [8].

In Experimenten, in denen ungestörter Grundwasserfluss simuliert wurde, wurden verdünnte Carbo-Iron-Suspensionen langsam vertikal über Tröpfchen organischer Lösungsmittel geleitet. Es wurde gefunden, dass diese Tröpfchen die Carbo-Iron-Partikel regelrecht aufsammeln und sich an der Phasengrenzfläche anlagern. Wie effizient die Reaktion an dieser Phasengrenze ist, und ob und unter welchen Umständen die Partikel auch in die Phase eindringen, wird im Projekt Fe-NANOSIT untersucht.

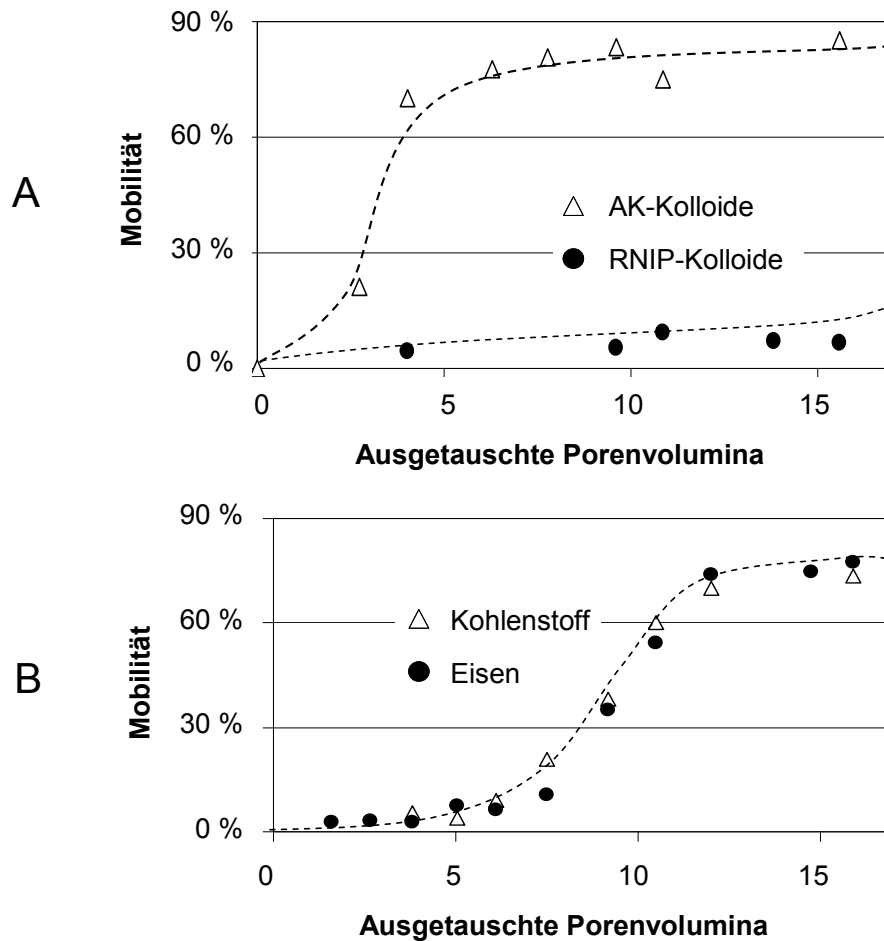


Abbildung 2: (A) Mobilität einer gemischten Suspension aus nano-Eisen (RNIP) und kolloidalen Aktivkohle ($c_{AK} = 145 \text{ mg l}^{-1}$; $c_{Fe(0)} = 57 \text{ mg l}^{-1}$; $l_{S\ddot{a}ule} = 22 \text{ cm}$; $\dot{V}_{susp} = 1 \text{ ml min}^{-1}$; $pH = 8,1$; $c_{CMC} = 20 \text{ Ma-}\%$ bez. auf $c_{Partikel,ges.}$) im Vergleich zu (B) Mobilität von Carbo-Iron; Analyse der beiden Elemente C und Fe ($c_{Carbo-Iron} = 219 \text{ mg l}^{-1}$; $x_{Fe(0)} = 14,6 \text{ Ma-}\%$; $l_{S\ddot{a}ule} = 22 \text{ cm}$; $\dot{V}_{susp} = 1 \text{ ml min}^{-1}$; $pH = 7$; $c_{CMC} = 20 \text{ Ma-}\%$ bez. auf $c_{Carbo-Iron}$).

Carbo-Iron-Partikel sind in der Lage, innerhalb einer TCE-Phase das Lösungsmittel effektiv zu dechlorieren, solange Spuren von Wasser anwesend sind. In einer getrockneten TCE-Phase läuft die Reaktion nicht ab.

Carbo-Iron verfügt damit auch über die grundlegenden Eigenschaften für die Eignung als Sanierungsmittel für residuale CKW-Phasen.

9.6 References

- [1] Zhang, W.-X., Elliot, D.W., *Remediation* 16, 2006, 7-21.
- [2] Liu, Y.; Majetich, S.A.; Tilton, R.D.; Sholl, D.S; Lowry, G.V., *Environ. Sci. Technol.* 39, 2005, 1338-1345.
- [3] Gordon, C.C., Yang, T., Hung, C.-H., *Separ. Purific. Technol.* 58, 2007, 166-172.
- [4] Johnson, R. L., Tratnyek, P.G., Nurmi, J.T., *Eos Trans. AGU* 88 Suppl., 2007, H54C-03.
- [5] Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., Lowry, G.V., *J. Nanopart. Res.* 10, 2008, 795-814.
- [6] Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., Mallouk, T.E., *Chem. Mater.* 16, 2004, 2187-2193.
- [7] Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., O'Hara, S., Krug, T., Major, D., Yoon, W.-S., Gavaskar, A., Holdsworth, T., *Environ. Sci. Technol.* 39, 2005, 1309-1318.
- [8] Mackenzie, K., Schierz, A., Georgi, A., Kopinke, F.-D., *Global NEST Journal*, 10, 2008, 54-61.
- [9] Mackenzie, K., Kopinke, F.-D.: Carbo-Iron – ein neues In-situ-Reduktionsmittel, In: *Mitteilungen Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart*, Heft 165, 2008, 75-84.
- [10] Wang, F., Chen, J., Chen, J. Forsling, W., *Wat. Res.* 31, 1997, 1796-1800.
- [11] Julien, F., Baudu, M., Mazet, M., *Wat. Res.* 32, 1998, 3414-3424.
- [12] Georgi, A., Schierz, A., Kopinke, F.-D.: Colloidal activated carbon for in-situ groundwater remediation - Suspension stability and transport characteristics in water-saturated sediment columns. *subm. to Wat. Res.* 2010 (manuscript no. wr15151).

10 Einsatz von Nanoeisen bei der In-situ-Grundwassersanierung

Johannes Bruns
Golder Associates GmbH, Celle

10.1 Hintergrund

Im Rahmen der Entwicklung innovativer Technologien und Verfahren setzt Golder Associates seit Ende der 1980er Jahre Fe₀-Produkte zur Sanierung von Grundwasser-Verunreinigungen ein. Basierend auf einer langjährigen Erfahrung aus diversen Feldanwendungen mit Eisenspänen, z.B. in Funnel-and-Gate-Systemen, erfolgte eine Weiterentwicklung dieser Sanierungstechnologie. Seit 2002 werden von Golder Associates Eisen-Nanopartikel eigener Herstellung im Rahmen von Laborstudien, Pilottests und Feldanwendungen an etwa 50 Standorten in Europa und Nordamerika angewandt.

Der Einsatz von Eisen-Nanopartikeln stellt eine flexible Sanierungsmethodik dar und bietet sich als Unterstützung bzw. Ersatz von herkömmlichen Verfahren insbesondere vor dem Hintergrund hoher Kosten und langer Dauer herkömmlicher Sanierungsverfahren für LCKW-Grundwasserschäden an. Das bisher in Feldanwendungen behandelte Schadstoffspektrum umfaßt leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) und Schwermetalle im Grundwasser. Die Einbringung der Nanopartikel erfolgt in Form einer Partikel-Wasseremulsion und wird in der Regel im Rahmen einer gestuften Vorgehensweise mit den Arbeitsmodulen Laborvoruntersuchungen, Pilottest und Feldanwendung / Sanierung durchgeführt.

Im Rahmen dieses Beitrages wird ein Überblick zu ausgewählten Feldanwendungen und begleitenden Untersuchungen sowie Neuentwicklungen gegeben.

10.2 Feldanwendungen

Für die In-situ-Anwendung stehen reine Fe₀-Nanopartikel oder Eisennanopartikel mit einer dotierten Oberfläche zur Verfügung. Die Dotierung kann mit verschiedenen Metallen wie Gold, Silber, Palladium, Platin, Tantal, Rhenium, Nickel oder Kupfer erfolgen, um die Reaktionsfähigkeit der Partikel an die zu beseitigenden Schadstoffe und/oder das hydrochemische Umfeld am Einsatzort anzupassen. Die Anwendung der dotierten Partikel erfolgte bislang nur in Nordamerika, in Europa wurden ausschließlich Fe₀-Partikel eingesetzt.

Im Rahmen der Feldanwendung von Eisen-Nanopartikeln erfolgt in der Regel zunächst die Prüfung der generellen Standorteignung hinsichtlich der geogenen Bedingungen des Untergrundes. Grundsätzlich sind Anwendungen in Kluft- und Porengrundwasserleitern möglich, entscheidend für die sinnvolle Anwendbarkeit der Methode ist eine ausreichende Durchlässigkeit des Untergrundes: Sowohl zu niedrige als auch zu hohe Werte verhindern, dass die Partikelsuspension die Kontaminationsbereiche ausreichend erfasst. Da es sich bei Einbringung der Partikel um einen nach Wasserhaushaltsgesetz relevanten Eingriff und zugleich um die Anwendung einer neuen Technologie handelt, ist die Klärung der besonderen Rahmenbedingungen zur Erteilung einer behördlichen Infiltrationsgenehmigung erforderlich.

Im zweiten Schritt erfolgen die hydrogeologische, hydraulische, hydrochemische und mikrobielle Charakterisierung des Grundwasserleiters, die labortechnische Bestimmung der Schadstoff-Abbaucharakteristik als Grundlage zur Einstellung der Nanopartikel-Wasser-Suspension, die Infiltrationsplanung, die technische Planung und Auslegung der Injektionsanlage und der Brunnen sowie die Injektion der Suspension. Ein begleitendes Wirkungsmonitoring wird konzipiert und in zeitlichem Vorlauf zur Injektion initiiert.

Zu den bislang bezüglich ihres Abbauverhaltens im Feldversuch hinreichend untersuchten Stoffen gehören u.a. eine große Zahl leichtflüchtiger chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) und anorganische Stoffe wie Dichromat (CrVI), Nickelionen und Salzionen wie Nitrat und Sulfat. LCKW einschließlich Vinylchlorid und Salzionen werden abgebaut. Metallionen werden in eine schwerlösliche Modifikation überführt, so dass eine Fixierung im Untergrund erfolgt, eine Mobilisierung von Redox-sensitiven Metallen findet nicht statt.

Der Standard-Versuchsablauf gliedert sich wie im Folgenden beschrieben. Die Ergebnisse der Stufen 1 und 2 führen jeweils zu einer ja/nein-Entscheidung über die Fortsetzung der Maßnahme.

- (1) Vollanalyse des kontaminierten Grundwassers des Standortes zur Charakterisierung von Grundwassertypus und Gesamtstoffbestand. Laborversuche zur Feststellung der grundsätzlichen Eignung der Methode zur Beseitigung der Zielschadstoffe.
- (2) Laborversuche zum Abbau von LCKW, zum Fixierungspotential für Metallverbindungen sowie zum Abbaupotenzial für weitere von der Methode erfasste Stoffe über die Zeit. Bei verschiedenen Eisenpartikel-Konzentrationen erfolgt die Bestimmung der Abbaucharakteristik für die Einzelstoffe, um im Ergebnis eine Abschätzung der benötigten Partikelmenge und des Suspensionsvolumens vornehmen zu können: Ansätze der Grundwasserprobe werden mit verschiedenen Mengen an Eisen-Nanopartikeln versetzt und bei einer Temperatur von 12 °C (angenommene In-situ-Grundwassertemperatur) unter zeitweiser Schüttelung zur nähe-

rungsweisen Simulation einer Grundwasserbewegung bis zu mehreren Wochen dunkel gelagert. Die Ansätze sind in vorgegebenen Zeitschritten zu beproben und auf ihren LCKW- und Metallgehalt sowie ggf. weitere vom Abbau erfasste (und damit eisenzehrende) Stoffe zu analysieren.

- (3) Optional: Laborversuche zur Partikelverlagerung in der gesättigten Bodenzone zur Abschätzung des Partikeltransports im Untergrund (Säulenversuche).
- (4) Option: Laborversuche zum Eisenpartikelabbau in Abhängigkeit von der lokalen GW-Beschaffenheit zur Abschätzung der Lebensdauer/Verweilzeit der Partikel im Untergrund und der möglichen Beeinflussung des Porenvolumens im Infiltrationsbereich.
- (5) Erstellung eines Infiltrationsplans auf Basis der Untersuchungsergebnisse zu Aquiferbeschaffenheit, Hydraulik und räumlicher Schadstoffverteilung. Je nach Bedarf ist eine Behandlung der Schadstofffahne, des Kontaminationszentrums oder beider Bereiche durch die Infiltration der Partikelsuspension abzudecken. Die Infiltrationspunkte sind in Abhängigkeit der lokalen Grundwasserhydraulik und der Schadstoffverteilung festzulegen.
- (6) Bedarfsweise Ergänzung des Infiltrationspegel- und Grundwassermessstellennetzes auf Basis der Vorgaben des Infiltrationsplans.
- (7) Start des Grundwassermonitorings als Basis für die Feststellung von Änderungen durch die Einbringung der Suspension: Kontinuierliche, zeitgleiche Erfassung der physiko-chemischen Parameter Druckspiegel, pH, Temperatur, gelöster Sauerstoff, Leitfähigkeit und Redox-Potential mittels Sonden und Datenlogger an geeigneten Messstellen. Ziel: Feststellung der Beeinflussung dieser Parameter durch die Infiltration und Bestimmung von Reichweite und Wirkungsgeschwindigkeit der Maßnahme. Anhand der Messergebnisse kann eine Steuerung der Infiltration erfolgen.
- (8) Einbringung der Partikelsuspension: Installation der Infiltrationstechnik und der On-line-Messeinrichtungen; Herstellung der Suspension vor Ort: Hierzu werden die Partikel sowie die entsprechende Menge Trinkwasser gemischt und ggf. stabilisiert; Infiltration oder Injektion der Suspension in die gesättigte Bodenzone, dies kann je nach Verlauf der Wirkung in einer oder mehreren Kampagnen über einen Zeitraum von einigen Wochen erfolgen.
- (9) Überwachung der Abbauentwicklung der Zielschadstoffe und Feststellung der Langzeitwirksamkeit der Maßnahme im Rahmen Grundwassermonitorings. Je nach Standortbedingungen ist das Monitoring über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis Jahren durchzuführen. Der Analysenumfang sollte in regelmäßigen Zeitabständen eine Vollanalyse des Grundwassers beinhalten, um die Gesamtwirkung der Maßnahme im Aquifer zu erfassen. Grundwasser-Ionenbilanzen ver-

vollständigen die Informationen. Die Beprobungsintervalle sind an der Abbaucharakteristik zu orientieren, sie können mit zunehmender Wirkungsdauer reduziert werden.

- (10) Vollständige Dokumentation der Maßnahme und des Monitorings: Sämtliche erhobenen Daten, Befunde und Informationen werden dokumentiert und im Rahmen der Maßnahmen-Gesamtbetrachtung bewertet und interpretiert.

Die Technische Auslegung der Infiltrationsanlage umfasst diverse Komponenten. Hierzu zählen neben geeigneten belüfteten Containern z.B. ausreichend dimensionierte Vorlagebehälter und Dosiereinrichtungen zur Herstellung der Partikelsuspension, Disperser zur Beseitigung von Konglomeraten in der Eisen-Nanopartikelgrundmasse und zur Homogenisierung der Emulsion, kombinierte Rühr- und Umwälzeinrichtungen zur Verhinderung von Partikelsedimentation in den Vorlagebehältern während der Infiltration sowie eine Pumpen-, Ventil- und Schlauchauslegung mit Druckmess-, Steuer- und Verteilereinheiten, die je nach Vorgabe des Infiltrationsplans eine flächenhaft gleichzeitige oder örtlich-zeitlich getrennte Einbringung der Suspension in die verschiedenen Infiltrationspegel gewährleistet. Je nach Größe und Nutzung des für die Infiltration vorgesehenen Geländes kann eine Unterflurinstallation der Pegel, Injektionsschläuche und Kabel der Meßsonden und Datenlogger erforderlich sein.

In Abhängigkeit von Kontaminationsumfang, hydrogeologischer Beschaffenheit und Größe des von der Infiltration zu erfassenden Grundwasserbereichs sind Suspensionsmengen von bis zu einigen hundert Kubikmetern mit Eisen-Nanopartikelkonzentrationen von bis zu 20 g/l in relativ kurzer Zeit in den Aquifer einzubringen. Die logistische Planung zur Bereitstellung der benötigten Partikel- und Wassermengen, der technischen Ausrüstung etc. spielt in diesen Fällen eine wesentliche Rolle, da aufgrund der Partikelreaktivität die Suspension vor Ort frisch hergestellt werden muss, um eine gleichförmige Wirkung zu gewährleisten. Die bislang von Golder Associates im Rahmen von Pilot- und Sanierungsanwendungen eingebrachten Eisen-Nanopartikelmengen lagen zwischen 10 und 4.500 kg. Da der Abbau der LCKW bislang je nach Betrachtungszeitraum und Einzelstoff zwischen 51% und >98% der Ausgangskonzentration betrug und je nach Schadstoff, Kontaminationsquelle und Aquiferbeschaffenheit Rückkontaminationen auftreten können, ist gegebenenfalls eine Nachinfiltration erforderlich. Auch dies ist im Rahmen der technischen Maßnahmenplanung zu berücksichtigen.

Die technische Einbringung der Partikelsuspension in den Aquifer erfolgt hydrostatisch als Infiltration oder mit relativ geringem Druck von bis zu 2 bar als Injektion entweder mit konstanten Druckraten oder im Pulsverfahren. In Festgesteinen und in zur Injektion vorgesehenen geringer durchlässigen Lockergesteinen besteht die Möglichkeit, mittels hydraulischer Frackverfahren (hydraulic fracturing) künstliche Wegsamkeiten für die zu

injizierende Suspension zu schaffen. Die Partikelverlagerung im Aquifer ist stark von der Permeabilität des Substrats abhängig: Vorliegende Befunde belegen Verlagerungen von einigen Zentimetern bis > 20 Meter.

10.3 Begleitende Untersuchungen

Golder Associates führt begleitende Untersuchungen zu den Feldanwendungen in Kooperation mit verschiedenen Universitäten und Forschungsinstituten durch, um die Methodik zu verbessern. Die Untersuchungen umfassen z.B.

- Säulenversuche zur Partikelverteilung und -verlagerung in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone
- Untersuchungen zur Optimierung der Partikelgröße bezogen auf die Aquiferbedingungen
- Untersuchungen zur Optimierung der Partikelverbreitung im Aquifer
- Differenzierung der chemischen Bindungsarten und des Fixierungsgrades von Metallen an verschiedenen Substraten
- TEM-/REM-Untersuchungen und EDX-Mikroanalysen an Partikeln zur Abschätzung der Lebensdauer des Materials
- Röntgendiffraktometrische Messungen an Partikeln und Partikel-Substrat-Gemischen
- Partikeluntersuchungen zu Korngrößenverteilung, Aggregat- und Konglomeratbildung an Originalpartikeln und in Suspension vorliegenden Partikeln
- Untersuchungen zur Auswirkung des Einsatzes von Nanoeisen auf den mikrobiologischen Abbau von Stoffen

10.4 Kostenbetrachtungen

Die Entwicklung neuer Technologien und Verfahren erfolgt u.a. vor dem Hintergrund ökonomischer Aspekte. Der Einsatz von Eisen-Nanopartikeln geht vor allem auf die hohen Kosten für herkömmliche LCKW-Grundwassersanierungen zurück, die eine Hebung und Reinigung der kontaminierten Wässer sowie die Ableitung bzw. Reinfiltration beinhalten.

Hauptkostenfaktoren für das „pump & treat“-Verfahren sind neben den Investitionen für die Sanierungsanlage (Pumpen, Aufreinigungsanlage, Ver- und Entsorgungseinrichtungen) vor allem der Aufwand für den z.T. mehr als 15 Jahre andauernden Anlagenbetrieb, Betriebsmittel (Aktivkohle etc.), Anlagenwartung/-überwachung, Energiekosten und Aufwendungen für die Einleitung des gereinigten Wassers. Hauptkostenträger des

Einsatzes von Nanoeisen sind die erhöhten Aufwendungen für die Standortvorerkundung und die Kosten für das Eisen-Nanomaterial.

Die Verteilung der Investitionskosten über die Zeit ist unterschiedlich: Während die Hauptinvestition beim Einsatz von Nanoeisen innerhalb des ersten Jahres der Sanierung für eine erweiterte Standorterkundung und Eisenbeschaffung anfällt und dann bis zum Abschluss der Maßnahme auf niedrigem Niveau verbleibt, sind bei „pump & treat“-Maßnahmen geringere Investitionen zu Beginn mit gleichbleibend hohen, bis zum Abschluss der Maßnahmen anfallenden Betriebs-, Wartungs- und Entsorgungskosten verbunden. Für den kostentragenden Sanierungspflichtigen kommt darüber hinaus noch in Betracht, dass für laufende „pump & treat“-Maßnahmen bereits über Jahre hinweg gebildete Rückstellungen betriebswirtschaftlich oft nicht problemlos umgewidmet werden können und fehlende Langzeiterfahrungen zur nachhaltigen Wirkung von Nanoeisen als Risikofaktor betrachtet werden.

Um einen näherungsweisen Kostenvergleich durchführen zu können, sind aufgrund der vielfältigen und komplexen Einzelsanierungen sowie der sich im Laufe der letzten Jahre ändernden Grundkosten für Energie, Einleitgebühren etc. lediglich die Aufwendungen pro kg aus dem Grundwasser entfernten Schadstoffs heranzuziehen. Auf dieser Basis ergibt sich für von Golder Associates durchgeführte Sanierungen sowie anhand von Literaturangaben in /1/, /2/ und /3/ eine Bandbreite von 800 bis 2500 Euro pro kg LCKW für „pump & treat“-Verfahren und 200 bis 600 Euro pro kg LCKW bei der Anwendung von Nanoeisen.

10.5 Unzulänglichkeiten bei Nanoeisen-Anwendungen

In der praktischen Anwendung bestehen einige technische Hürden, und bei Behörden bzw. Sanierungspflichtigen gibt es gewisse Vorbehalte zur Anwendung der Methode. Dies ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen.

Zunächst besteht teilweise ein eingeschränkter Nachweis der Wirksamkeit: Im Labor- oder Technikumsmaßstab sind die natürlichen Verhältnisse im Aquifer nicht vollständig zu simulieren, und die Reproduzierbarkeit von Feldbefunden ist aufgrund der komplexen Untergrundverhältnisse oft schwierig. Technische Probleme können im Falle der Einbringung von Suspensionen in einen ungeeigneten Aquifer auftreten (zu geringe bzw. sehr hohe Permeabilitäten), zudem ist hier auch der Schadstoffabbau unzureichend, da kein Kontakt zwischen Nanoeisen und Zielschadstoff entsteht. An Standorten mit bestimmten Begleit(schad)stoffen im Grundwasser wird die Wirksamkeit des Nanoeisens stark gemindert oder verhindert, so dass hier ein Einsatz nicht sinnvoll ist.

Behördliche Vorbehalte zum Einsatz bestehen meist hinsichtlich offener Fragen zu Toxizität, Verlagerungsverhalten und Lebensdauer/Verbleib der Partikel. Letztlich führen

auch fehlende Langzeiterfahrungen mit der Methode und angenommene Risiken zu Anwendungsvorbehalten bei potenziellen Auftraggebern.

10.6 Neuentwicklungen

Unter Federführung des Helmholtzzentrums für Umweltforschung in Leipzig (UFZ) findet ein BMBF-gefördertes Verbundforschungsvorhaben zum Thema „Eisenbasierte Nanopartikel und Nanokompositstrukturen zur Schadstoffentfernung aus Grund- und Abwässern (Fe-NANOSIT)“ statt. Die Golder Associates GmbH bearbeitet als Konsortialpartner das Teilprojekt „Technologische Lösungen zur Grundwassersanierung“. Ziel des Vorhabens ist es, eine verbesserte Alternative zum Nanoeisen zu entwickeln. Das im Mai 2010 gestartete Projekt hat eine Laufzeit von drei Jahren.

Im Rahmen des Vorhabens ist erstmals die In-situ-Anwendung von Carbo-Iron (eine reaktive Nanokompositstruktur aus Mikro-Aktivkohle und Nanoeisen) zum Abbau von Schadstoffen im Grundwasser geplant. Hierzu ist vorgesehen, eine stabilisierte Carbo-Iron/Wasser-Suspension in einen mit LCKW-belasteten Aquifer zu injizieren und im Rahmen eines begleitenden Monitorings die Wirkung zu überprüfen und zu bewerten.

10.7 Literatur

- /1/ Müller, N. C. & Nowack, B. (2010): Nano zero valent iron – THE solution for water and soil remediation? Report of the ObservatoryNANO; EMPA. Available at www.observatorynano.eu.
- /2/ Kohnle, R. & Philipps, R. (2008): Sanierungs- und Kosteneffizienz am Beispiel einer CKW-Pump&Treat-Maßnahme im Festgestein.- Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“; DECHEMA-Tagungshandbuch, S. 52-56.
- /3/ Kowalski, O. (2007): pump-and-treat: ein effizientes und wirtschaftliches Verfahren zur Grundwassersanierung oder: Betrachtung zum erfolgreichen Abschluss der hydraulischen Grundwassersanierung in Schwerin-Görries. - Altlastenspektrum 1/2007, S. 25-29.

11 Recent experiences from full scale nZVI applications in the Czech Republic

V Miroslav Cernik

ARTEC – Research Centre, Technical University of Liberec, Czech Republic

11.1 Introduction

Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) are widely used in laboratory and field experiments for remediation of groundwater polluted by chlorinated hydrocarbons, heavy metals (e.g. chromium, uranium, arsenic) and anions (nitrates, sulfates) [1]. Besides particle reactivity, which can be easily determined in laboratory at batch experiments with selected contaminants, particle mobility is the key factor affecting the success of a field application. Pure nZVI particles are too reactive and tend to fast oxidation and agglomeration [2], which heavily affects particle mobility in soils and aquifer. Particle surface modification is an effective method of surface protection and in that manner to prolong particle durability and mobility in aquifer. Polyelectrolytes [3], triblock copolymers [4], plant oils [5] are successful examples of organic chemicals used.

11.2 New type of nZVI nanoparticles

A new type of nZVI nanoparticles was prepared using a dry reduction of nanoscale precursor. The particles have an average diameter of 50 nm; narrow distribution 30-70 nm; a surface area of approx. 30 m²/g, and elementary iron content over 80% [6]. To prevent particle coagulation, the particle surface was subsequently stabilized with polyethylene glycol sorbitan monostearate (Tween80).

In laboratory, not-stabilized and stabilized particles were compared to nZVI particles prepared after original Zhang's recipe. The particle stability in suspension was proven by DLS and sedimentation measurements after particle aging in distilled water and artificial groundwater. Batch experiments with both polluted groundwater samples and spiked distilled water prove high nZVI reactivity with chlorinated hydrocarbons and selected heavy metals (As, Cr). Column experiments indicate sufficient increase of particle mobility in sandy soils due to Tween60 surface treatment. The samples after the experiments were studied by Mossbauer spectroscopy, XRD, TEM to get alteration of particle surface.

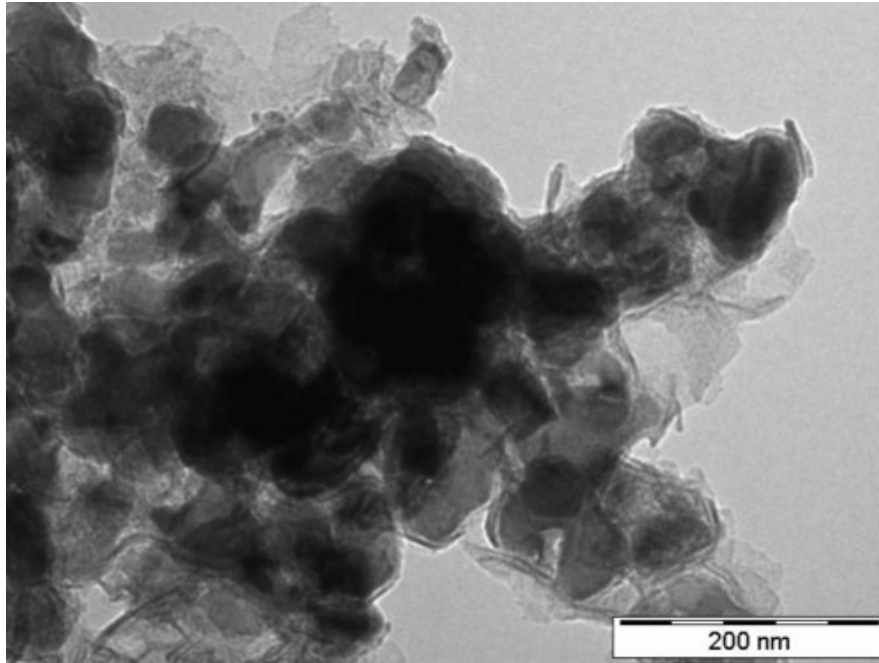


Figure 1: TEM picture of TWEEN80 surface stabilized nZVI

11.3 Field application

After intensive laboratory tests, nZVI was applied in a pilot and latterly a full-scale remediation at the Horice site (Czech Republic, Fig. 3). The site has been contaminated by PCE and its daughter products TCE, DCE with total CHC concentrations of up to 60 mg/l. In total, nZVI was applied into 82 injection wells by a direct push method to a depth of up to 10 meters. About one cubic meter of nanoiron suspension (2.5 g nZVI/l) was injected into 4 screens of each application well at a working pressure of 0.8 MPa.

Till now, the site has been monitored for one and half year since the application. ORP significantly decreased in the application wells and after a month or more in the observation wells (Fig 2). The levels remained low for the whole observation period. A considerable decrease in the concentrations of chlorinated ethenes was observed in a majority of the observation and application wells with a low rebound effect (as an example in Fig.3. for quaternary sediments).

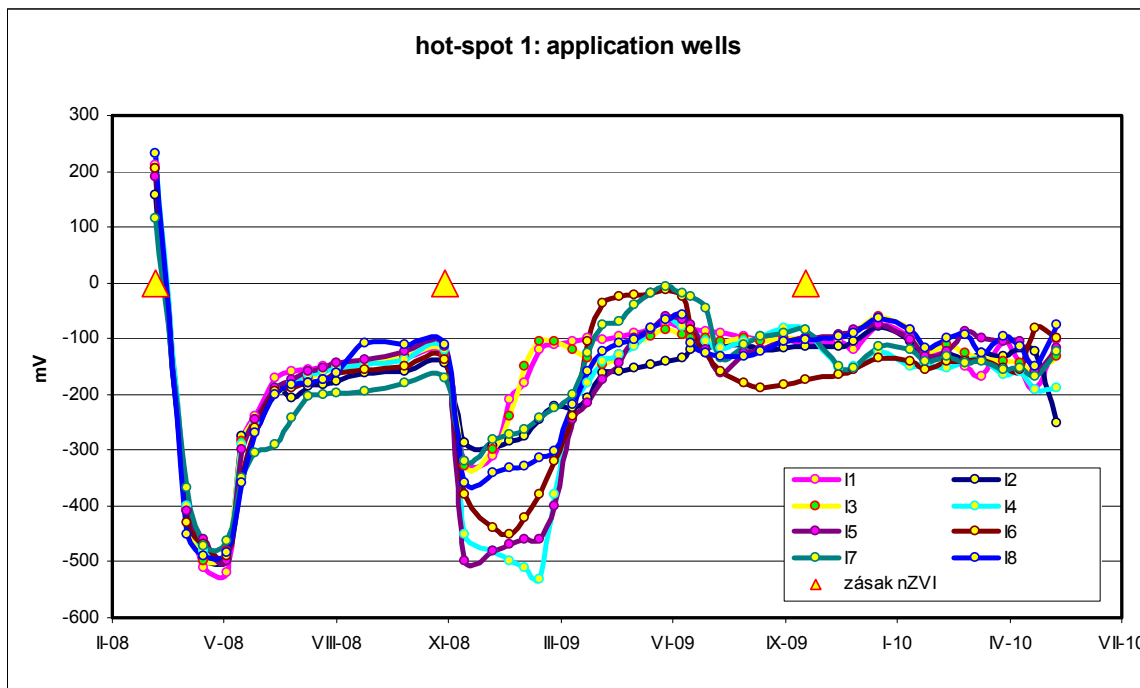


Figure 2: Changes in ORP on the application wells

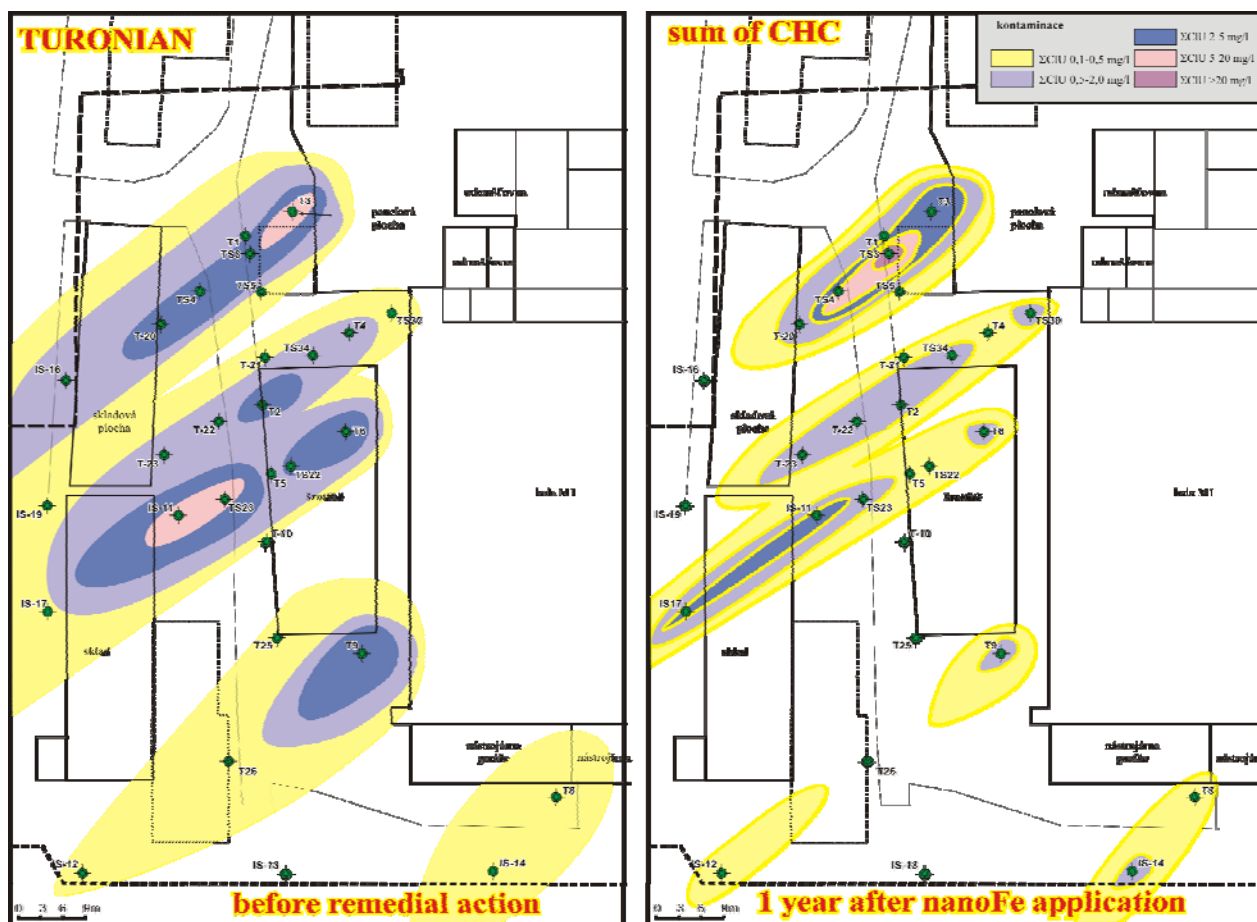


Figure 3: Changes in CHC concentrations at Horice site

11.4 Conclusions

Surface modification of nZVI is the key factor for particle applicability for site remediation. Surface modification by Tween80 was studied in laboratory (batch and column experiments, surface characteristics). The results showed sufficient nZVI reactivity and improved mobility in groundwater. The first application of nZVI at the site shows very promising results in contaminant concentration decrease. Based on the results of the first stage of remediation a second set of injections is planned in selected wells.

11.5 Acknowledgement

This project was realized under the state subsidy of the Czech Republic within the research and development project „Advanced Remediation Technologies and Processes Center“ 1M0554 – Programme of Research Centers supported by Ministry of Education.

11.6 References

- [1] W.-X. Zhang, “Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview”, *J. Nanoparticle Res.* vol. 5, pp. 323-332, 2003.
- [2] W.-X. Zhang, C.-B. Wang, H.-L. Lien, “Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles”, *Catalysis Today*, vol. 40, pp. 387-395, 1998.
- [3] T. Phenrat, H.-J. Kim, F. Fagerlund, T. Illangasekare, R.D. Tilton, G.V. Lowry, “Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in sand columns”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 5079-5085, 2009.
- [4] N. Saleh, T. Phenrat, K. Sirk, B. Dufour, J. Ok, T. Sarbu, K. Matyjaszewski, R.D. Tilton, G.V. Lowry, “Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface”, *Nano Lett.*, vol.5 (12), pp. 2489-2484, 2005.
- [5] S.R. Kanel, R.R. Goswami, T.P. Clement, M.O. Barnett, D. Zhao, “Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, pp. 896-900, 2008.
- [6] J. Filip, R. Zboril, O. Schneeweiss, J. Zeman, M. Cernik, P. Kvapil, M. Otyepka, “Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, pp.4367-4374, 2007.

12 Erfordernisse und Möglichkeiten der Sanierungsbegleitung und Überwachung beim Einsatz von Nano-Eisen

Measuring Techniques to Monitor the Application of Nano-Sized Zero-Valent Iron for Subsurface Remediation

Cjestmir de Boer, Norbert Klaas, Jürgen Braun
VEGAS, Universität Stuttgart

12.1 Background

Reactive zero-valent iron in permeable reactive barriers is currently a state-of-the-art method for the remediation of contaminated groundwater. Instead of an excavated trench filled with granular zero-valent iron, a relatively new and promising method is the injection of a nano- to micro-scale zero-valent iron colloid suspension (in the following referred to as nZVI) into the subsurface using injection wells. The goal is to deposit the iron in the aquifer and hence form a reactive permeable zone which is no longer bound to limited depths and plume treatment, but can also be used directly at the source. A good understanding of the transport behaviour of nZVI is necessary to design a field application. Once in the field, a reliable method should be available to measure and verify the spreading and distribution of the iron in the subsurface during and after injection. So far, there are no measuring techniques commercially available to directly, continuously and non-destructively determine the nZVI concentration in the soil.

In the presented work a measuring method to prove whether a minimum concentration of nZVI is present after the injection at a desired distance is presented. While measurement system has been developed for lab-scale experiments the next generation of the measuring system is currently in development. It will allow a space and time dependent measurement of the concentration of nZVI in an aquifer.

The approach used here to measure the concentration of nZVI is to use its magnetic properties. The inductive measurement method presented here consists of two cylindrical coils. One coil is used to generate a magnetic field locally in the aquifer which induces a voltage in the second coil. This voltage is evaluated to determine the concentration of nZVI in the vicinity of the coils. The design of the coils has been optimized with the help of numerical simulations of magnetic fields. After the coil system of the measurement system has been designed and optimized with purely virtual prototypes it has been built and validated with experimental data.

12.2 Objective

The removal of contaminants either from a source zone or a contaminant plume gives rise to different objectives and demands for the remediation technique.

The application of zero-valent iron for the removal of contaminants from a plume in the groundwater can be achieved by creating a reactive barrier, this barrier can be installed either by excavation (e.g. O'Hannesin and Gillham, 1998, Liang, et al 2005, Molfetta and Sethi, 2006) or, as proposed here, using injection wells through which nZVI is injected (e.g. Cantrell and Kaplan, 1997, Zhang, 2003

Injecting nZVI is not restricted to a passive method (reactive wall) but rather can be injected directly into the source area to create an active reactive zone and remove the contaminant directly from the source zone. For this application it is essential that the exact location of the source is known. Moreover, it must be guaranteed that the nZVI is emplaced directly at that location. Since the reaction in this active zone is usually pretty fast, nZVI will be consumed rapidly as the reaction proceeds. Hence, an accurate monitoring technique is then necessary to determine when all the ZVI has been consumed and a renewal of the nZVI is needed.

So far several measuring techniques have been applied during pilot tests to proof the aforementioned characteristics. Müller and Rissing (2006) use geophysical measurements, like ground penetrating radar, geomagnetic and geoelectric mapping. Glazier, et al (2003) used in their field test as also described by Zhang (2003) measurements of flow rate, water level, oxidation reduction potential (ORP), dissolved oxygen (DO), pH, specific conductance, temperature and the contaminant concentration reduction to show the radius of influence of the injection and the location of nZVI during and after the injection. Elliott and Zhang (2001), monitored the total iron and dissolved iron concentrations in combination with the pH and ORP values at monitoring wells throughout the injection to determine the migration of nZVI. Quinn, et al (2005) used soil samples from cores taken at different times after the injection of emulsified zero valent iron and compared the TCE content in the samples to samples from cores taken prior to the injection. They also measured the TCE concentrations in ground water samples at different times after the injection and compared them with TCE concentrations in ground water samples taken prior to the injection.

12.3 Problem

The currently used measuring methods all share common problems. The methods using water samples are not conclusive since during the injection a large amount of clean water (as a carrier fluid for the nZVI colloids) was injected, pushing away the dissolved contaminants. It takes time before the contaminants again dissolve into the fresh water up to the old concentration and also the groundwater flow velocity through the contami-

nated zone might be reduced due to the presence of the nZVI and possibly hydrogen gas. Using cores from different locations to compare samples after the injection with samples taken prior to the injection will likely be inconclusive even if the cores are taken close to each other since the subsurface is heterogeneous and the geogenic iron background values are likely to differ more than the additional iron added due to injection of nZVI from one location to another.

12.4 Measurement Technique

12.4.1 Measuring technique at VEGAS for direct measurement

To facilitate a quantitative measurement the zero valent iron concentration during and after the injection into an aquifer, a measuring technique has been developed at VEGAS in collaboration with the Institute for Theory of Electrical Engineering of the University of Stuttgart (Buchau et al, accepted). The method is being produced in different stages. The first stage was the development of a sensor and the accompanying electronics to measure break through curves within a large container experiment. The next stage is the development of sensors and electronics that can measure the zero-valent iron concentrations in an aquifer during a field application. The lab version is ready and has already been proven in large scale experiments. The field version is still under development, a first prototype is expected to be available in 2010, the final version in 2011. In the presented work, the measuring concept of the lab edition will be explained in detail and the results of the first experiments with this measuring technique will be provided.

12.4.2 Basic idea

It is well known that iron has a significant susceptibility. Also nZVI shows this material property. Hence, a measurement system that detects changes in susceptibility of the monitored subsurface to detect the presence and measure the concentration of nZVI is possible. This can be done by looking at the magnetic flux density B and the magnetic field strength H , which are correlated by

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi_{nZVI}) \mathbf{H} \quad (1)$$

where χ_{nZVI} is the susceptibility of nZVI and μ_0 is the permeability of vacuum.

The fraction of volume of nZVI which is injected into an aquifer is very small. The measured susceptibility depends both on the concentration of nZVI and on its susceptibility. Assuming that the susceptibility of nZVI is constant, the resulting susceptibility depends only on the concentration of nZVI. The concentration of nZVI in the porous medium c_{nZVI} can be related to the total susceptibility using

$$c_{nZVI} = S(\chi) \quad (2)$$

The function S can be obtained from a posteriori chemical analysis (e. g. using the method described in Elion and Elion (1933)), or a priori calibration of the coils.

Since the total susceptibility χ is very small, a measurement system with a high sensitivity is required. Further prerequisites to the measurement system are that it is easy to handle, robust, and does not disturb the distribution of nZVI in the aquifer.

In the presented measuring technique the magnetic field strength (H) generation and the measurement of the magnetic flux density (B) were separated over two coils. Numerical simulations of the magnetic fields of the dual coil sensor have been applied to find a suitable design of the coils. The first coil is excited by a time-harmonic electric current. Frequency and amplitude of this current are given. Here, a frequency $f = 10$ kHz turned out to be suitable. The voltage, which is measured at the second coil, is proportional to the magnetic flux density and the unknown susceptibility, respectively.

12.4.3 Data-processing

Sensitivity of the measurement method depends mainly on the accuracy of the measured input current and the output voltage of the measuring coil sensor. The data acquisition method and data post-processing algorithms presented in the following were used to determine the magnetic susceptibility.

The magnetic field strength H is proportional to the electric current I in the first coil

$$H = C I \quad (3)$$

C is a constant that depends on the coordinates of the point in which the magnetic field is calculated, but is independent of susceptibility and electric current. I is determined and logged measuring the voltage U_I at the resistor R_I , which is connected in series to the first coil (Figure 1)

$$I = \frac{U_I}{R_I} \quad (4)$$

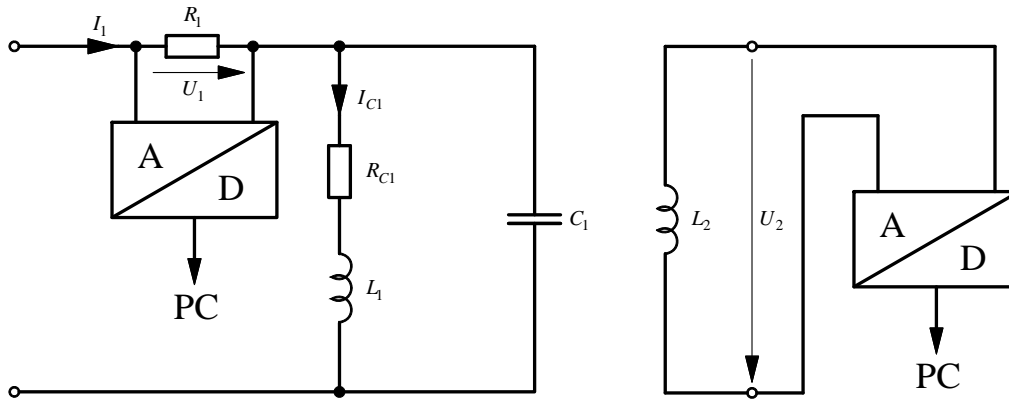


Figure 1: Network used to determine the electric current I_{C1} in the coil L_1 from the measured voltage U_1 over R_1 and the induced voltage U_2 at L_2

The electric current in the first coil is time-harmonic, e.g. with frequency $f = 10$ kHz. Hence, a voltage U_2 is induced in the second coil. The induced voltage depends on the magnetic flux density B and finally on frequency, susceptibility, and current in the first coil

$$U_2 = C_2 f (\chi + 1) U_1 \quad (5)$$

The constant C_2 is the result of the flux computation through the second coil.

The voltages U_1 and U_2 can be measured with a circuit, which converts the voltage into a digital signal for post-processing on a computer (Figure 2, right). The constant C_2 is determined by a reference measurement with vanishing susceptibility, thus without iron present in the vicinity of the sensor. Then $\chi = 0$ and equation 5 becomes:

$$U_{20} = C_2 f_0 U_{10} \quad (6)$$

where the 0 indices indicate that these are the reference values. The susceptibility during the injection can then finally be calculated using

$$\chi = \frac{U_2 f_0 U_{10}}{U_{20} f U_1} - 1 \quad (7)$$

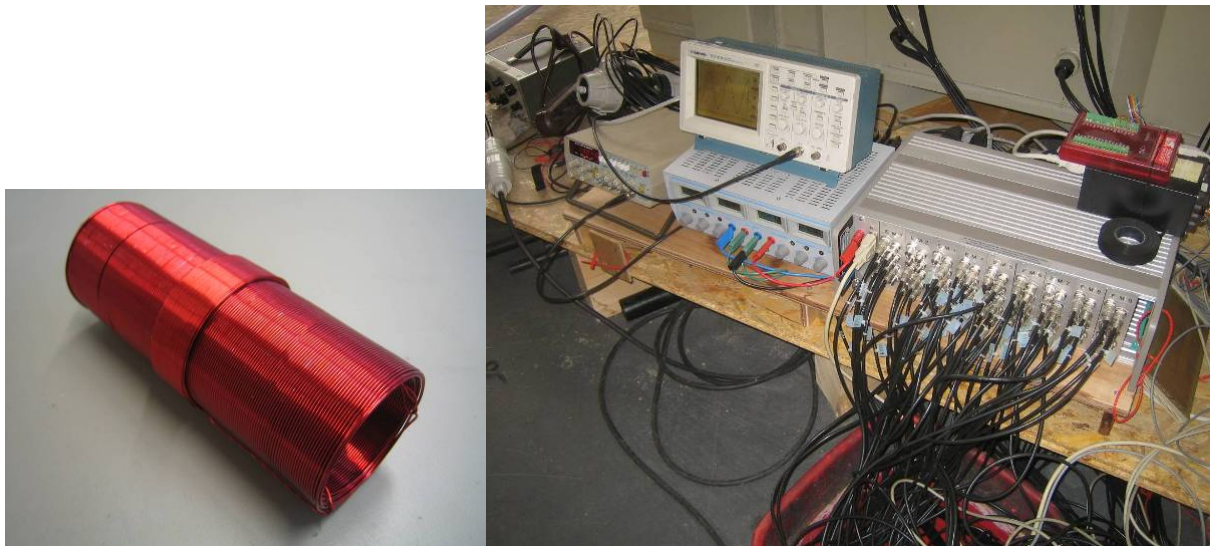


Figure 2: Left: Dual coil sensor.

Right: Sine generator, power supply and 36 channel measuring device.

12.4.4 Sensor design

The sensor designed and built to measure the magnetic susceptibility consists of two coils. A cylindrical coil with a length of 108 mm and an inner diameter of 35 mm was found most suitable for generating a nearly homogeneous magnetic field within the first coil. A copper wire with a diameter of 0.6 mm (0.674 mm with varnish) was wound in four layers of 160 windings each. The thickness of these four layers was 2.4 mm in total. The second coil surrounds this first coil in the centre where the magnetic field is most homogeneous. The length of the second coil was 14 mm. It consisted of four layers of each 40 windings. The diameter of the copper wire was 0.3 mm (0.354 mm including varnish) and the thickness of these four layers was 1.4 mm. Self-supporting coils were obtained using a varnish, which melts due to heating during winding and which consolidates afterwards (Figure 2, left).

The measuring device that can measure the two voltages U_1 and U_2 according to the schematic shown in Figure 1 was developed such that it can be used for up to 36 sensors at a time (Figure 2, right). The device contains a 16 bit analog-digital converter and an integrated microcontroller to collect the voltages of all individual channels and sends the data to a computer for post processing.

12.5 Experimental verification

12.5.1 Introduction

An experiment to inject nZVI in a confined aquifer model was carried out during which the presented measurement approach was validated. The dimensions of the experi-

ment as well as the chosen injection rates and hydraulic conductivities were comparable with a real field situation but homogeneous. By injecting in a confined aquifer, the resulting flow field becomes radial with a hyperbolically reducing flow velocity with respect to the distance from the injection point. The experiment was built in the shape of a triangle to support this radial flow field and to facilitate to get a cross-sectional view of the experiment through a glass plate as well as to reduce the total size without loss of generalization. The total distance between the injection filter (blue in front) and outlet filter screen (yellow pipes in back) was 1.8 m, the inner height of the container was 0.6 m and the angle between left and right wall was 60° . The glass plate was located on the right side (Figure 3).



Figure 3: The triangular container during filling with the sensors of the first layer in place.

12.5.2 Method

The whole container was built from Polypropylene (PP) material and no iron was used within at least 50 cm from the container wall to reduce the background magnetic susceptibility and to avoid interference of the container material with the measurement. The container was filled with a narrowly graded quartz sand (Dorsilit, No. 8, 0.3-0.8 mm), the injection well (d: 5 cm) was surrounded by four centimetre filter sand (Dorsilit, No. 3, 2-3.5 mm). The pore volume between the inlet and outlet filter screen was approximately 375 litres.

The sensors were buried in the sand during the container filling and placed in line with the flow field. In total 30 sensors were installed and each coil (two per sensor, Figure 2, left) was connected through a coaxial cable (RG 58) with the electronic measurement

system (Figure 2, right), the cables were placed to minimize the obstruction to flow (Figure 3). The measured voltages were digitalized and logged by a computer. The measured data was evaluated using the formulas described above. Before the injection, the reference values U_{10} , U_{20} and f_0 were recorded.

The experiment consisted of three injection phases at 1000 l/h continuously following after each other. In the first phase, five litres of tracer solution (Uranine, 0.5 g/l) were injected, the second phase, 900 litres nano-iron suspension (RNIP 10 E, Toda Kogyo), dispersed with a T25 Ultra Turrax by IKA without further treatment were injected. The zero valent iron concentration was 5.5 g/l (diluted with degassed tap water, total organic carbon (TOC): 0.4 g/l, pH: 8.0, DO: \sim 1 mg/l, electrical conductivity (EC): \sim 8.9 S/m). The third phase consisted of an injection of 830 litres of degassed tap water (DO \sim 1 mg/l, pH 7.0).

12.5.3 Results

Visual observation through the glass plate showed that the nZVI particles moved at a lower velocity through the sand than the carrier fluid (more figures, photographs and detailed information presented within this conference by Braun et al. (2010)). The nZVI front visibly arrived at the outlet side after three pore volumes of suspension were injected. In Figure 4 (left), the magnetic susceptibility is shown as a function of the injection time for five successive locations in the container.

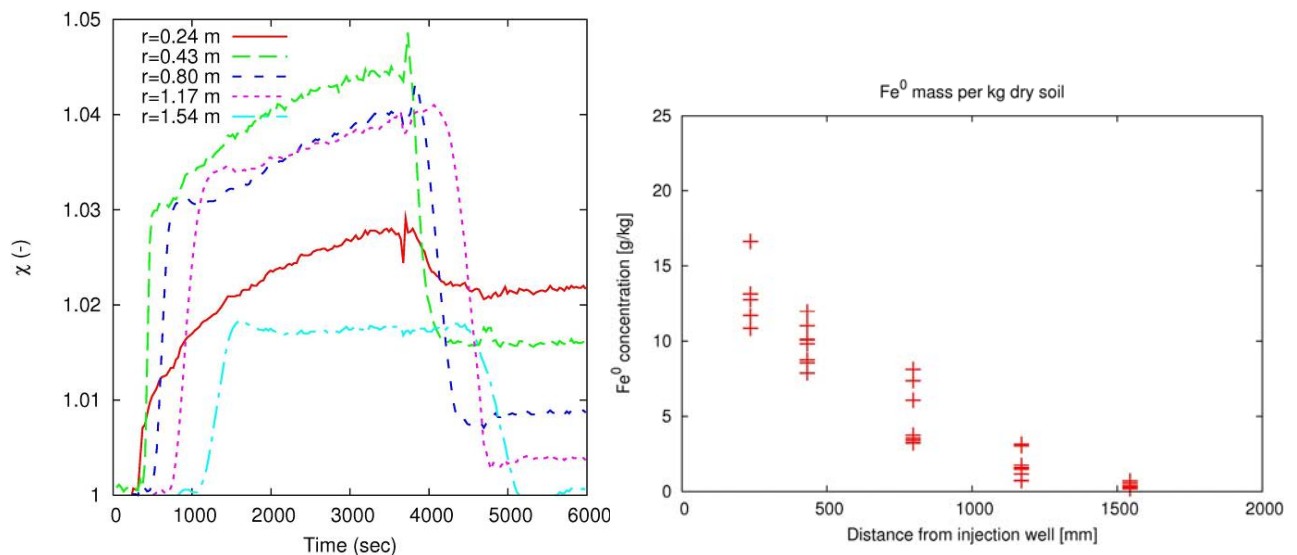


Figure 4: Left: Magnetic susceptibility during the experiment. Right: Chemically analysed Fe^0 concentrations after completion of the experiment

The magnetic susceptibility changes during the injection of the nZVI suspension (100 – 3700 sec) and becomes stable during water flushing (3700 – 6000 sec). The last values represent the change due to the addition of nZVI and shows that the concentration

of nZVI reduces with distance from the injection well. As can be seen, the magnetic susceptibility increases with time. Also the magnetic susceptibility at a further distance from the injection point starts to increase at a later point in time, indicating the breakthrough of the nZVI suspension at that position. After the injection with nZVI, the suspension fluid was replaced by degassed tap water, resulting in a reduction of the magnetic susceptibility. The elevated apparent susceptibility originates from the presence of surfactants in the carrier fluid. This effect will be avoided in following experiments by covering the coils with a thin resin layer, which could be shown to be effective (Buchau et al, accepted). The susceptibility during the water flushing stage stayed stable, indicating that the nZVI particles remained in place and that the concentration did not change any further. The susceptibility decreases further away from the injection well, indicating a decrease of nZVI concentrations, with the highest values closest to the injection well.

12.6 Conclusions

A major challenge in proofing that injecting nano-sized zero-valent iron colloids will really form an clearly defined reactive zone is on the one hand to prove that the injected colloids indeed got transported to the desired location and that the desired concentration of nZVI in the target area was reached and on the other hand that the reduced contaminant concentrations thus were indeed due to chemical reduction by nZVI.

The presented work showed that the new measuring technique can directly proof the quantitative spreading as well as quantitatively measure the concentration of nZVI in the subsurface during and after an injection. Therefore it facilitates to ensure reliable and detailed information about the effectiveness of nZVI as a remediation method.

The work is currently continued to make the measuring technique available for field tests. The field system will make it possible to monitor the injection of zero-valent iron colloids and will provide the possibility to monitor the longevity of the iron.

12.7 Literature

- Braun, J.; de Boer, C.V. & Klaas, N. (2010): Nano-Partikel: Strömung und Transport im Untergrund, in: Koschitzky, H.-P. Braun, J.: VEGAS-Kolloquium 2010, In-situ-Sanierung - Stand und Entwicklung Nano und ISCO, Heft 195, Mitteilungen Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, ISBN 978-3-933761-99-6
- Buchau, A.; Rucker, W.; de Boer, C.V. & Klaas, N. (accepted): Inductive detection and concentration measurement of nano sized zero valent iron in the subsurface, IET Science, Measurement & Technology

- Cantrell, K. & Kaplan, D. (1997): Zero-valent iron colloid emplacement in sand columns, *Journal of Environmental Engineering-ASCE* 123(5), 499-505.
- Elion, E. & Elion, L. (1933): Eine einfache gasvolumetrische Methode, *Laboratorium für Gärungstechnik und Angewandte Chemie*
- Elliott, D. & Zhang, W. (2001): Field assessment of nanoscale biometallic particles for groundwater treatment, *Environmental Science & Technology* 35(24), 4922-4926.
- Glazier, R.; Venkatakrishnan, R.; Gheorghiu, F.; Walata, L.; Nash, R. & Zhang, W. (2003): Nanotechnology takes root, *Civil Engineering* 73(5), 64-69.
- O'Hannesin, S. & Gillham, R. (1998): Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs, *Ground Water* 36(1), 164-170.
- Liang, L. Y.; Moline, G. R.; Kamolpornwijit, W. & West, O. R. (2005): Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: A field investigation, *Journal of Contaminant Hydrology* 78(4), 291--312.
- Molfetta, A. & Sethi, R. (2006): Clamshell excavation of a permeable reactive barrier, *Environmental Geology* 50(3), 361--369.
- Müller, C. & Rissing, P. (2006): Nano-Eisen Feldversuch: Strategie, Durchführung, Ergebnisse und Auswertung, *Altlasten Spektrum* 3, 137-147.
- Quinn, J.; Geiger, C.; Clausen, C.; Brooks, K.; Coon, C.; O'Hara, S.; Krug, T.; Major, D.; Yoon, W.; Gavaskar, A. & Holdsworth, T. (2005): Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron, *Environmental Science & Technology* 39(5), 1309-1318.
- Zhang, W. (2003): Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research* 5(3-4), 323-332.

13 Production and application of nanoscale zero-valent iron (nZVI) for groundwater remediation and other utilization

Jan Slunský

NANO IRON, s.r.o., Rajhrad, Czech Republic

13.1 Application of nZVI for groundwater remediation

In-situ application of zero-valent iron nanoparticles (nZVI, elemental iron nanoparticles) is a perspective technology for decontamination of the rock environment polluted by chlorinated hydrocarbons [1,2,3] with a very promising results of pilot experiments [4,5] and field applications. Comparing to a traditional pump-and-treat technology, which is not very effective for treating of organic compounds because of their low solubility, there is no need of groundwater and soil extraction for ex-situ treatment. The principle of reductive dechlorination by nZVI is a substitution of chlorine by hydrogen with consequent contaminant transformation into less toxic non-chlorinated compounds. Elemental iron nanoparticles have also proved to be very effective for inorganic matter (particularly heavy metals) treatment.



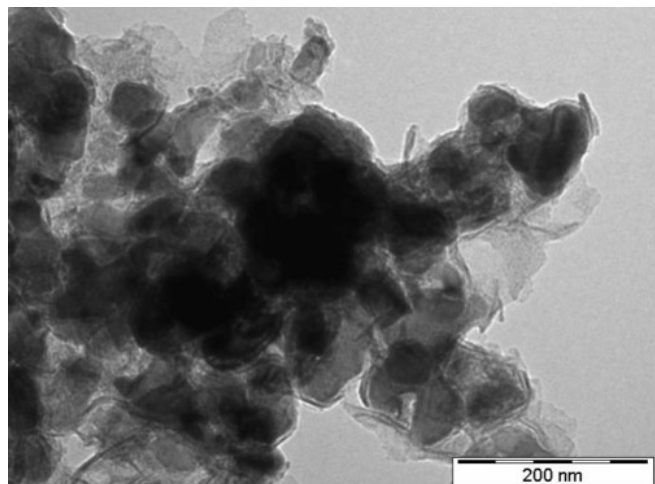


Iron, which is in principle non-toxic and already present in the underground, has been used in form of fillings for construction of permeable reactive barriers (PRB) [6,7] used for groundwater remediation. The advantage of iron nanoparticles in comparison to macroscopic iron fillings lies in the higher specific surface area of the particles corresponding to higher reactivity and the particle size assuring mobility in saturated zone and enabling direct in-situ application. The efficiency of the decontamination process is therefore higher and the application of nZVI into the subsurface environment is easier and cost effective.

NANO IRON, s.r.o. is the biggest European supplier of nZVI material. Complementary services related to nZVI (nanoscale zero-valent iron) applications are proposed by AQUATEST a.s., Technical University of Liberec and University of Palacky, Olomouc. The research and industrial partnership provides a complete service as the material production, characterisation, feasibility tests and field applications including the engineering support and know-how transfer.

13.2 Products and Equipment

NANO IRON, s.r.o. was established in 2008 with the main aim to produce nanoparticles of elementary iron and utilize them in the framework of the domestic and world market, including technical support in the applications. The company disposes of a unique, environmentally friendly and wasteless technology enabling production of Fe(0) nanoparticles at the industrial scale with almost unlimited production capacity.





The produced iron nanoparticles are of ultrasmall dimension with a narrow size distribution (20-100 nm), large surface area, extremely high reactivity and excellent migration properties.

Due to the sophisticated stabilization process, it is possible to deliver the nanoparticles in the form of long-term stable aqueous dispersions (NANOFER 25S, NANOFER 25) providing a wide application potential, especially in the reduction technologies of groundwater remediation and waste water treatment. In addition NANO IRON, s.r.o. also offers dry nanopowder of zero-valent iron preserved in the inert atmosphere (NANOFER 25N) as a unique product, together with laboratory and industrial equipment for its further processing.

Laboratory dispersing unit

Slurry based products are available in small amounts for laboratory testing free of charge. Larger volume of material is delivered in form of slurry or it can be manufactured on customer's site. Dispersing on-site is a new service available by NANO IRON, s.r.o. in EU countries.

nZVI slurry degradation (oxidation of zero-valent iron) is known imperfection of such products, therefore the earliest application since manufacturing is essential to achieve the highest efficiency of nZVI product. This leads to long-term storage impossibility in practice. nZVI slurries are also not very advisable for a new product development and further modification in regards of partial nanoparticle surface passivation; dry powder nanoparticles modification and application into the off-shelf liquid appears to be far preferable by contrast.



Industrial dispersing unit

Based on this issues NANO IRON company has developed a dispersing unit, which is able to manufacture a slurry from dry nZVI powder directly just before an application. Industrial dispersing unit DI 50 is available for on-site manufacturing of large quantities of slurry; it could be also used for EZVI (NASA license required) preparation. Laboratory dispersing unit DL 05 for manufacturing of small volumes designated for researches dealing with nZVI (and other nano-powder materials) development and testing is also available together with source of dry iron nano-powder NANOFER 25N. NANO IRON, s.r.o. believes that dispersing units increase the mobility, reactivity and efficiency of nZVI slurry (just by manufacturing a fresh material just prior to its application) and boost nZVI application and research activities.



There is also a new measurement set nZVI TESTER available for nanoscale zero-valent iron slurry products evaluation. The method is destined for the measurement of zero-valent iron nanoparticles content in slurry; it is very simple, fast and cheap comparing to the usage of expensive scientific equipment and should be sufficient for the general estimation of nZVI concentration. The method is based on the measurement of hydrogen volume, which is evolving during chemical reaction of zero-valent

iron and an acid. This test is very simple and particularly fair minded: the volume of hydrogen is directly proportional to the amount of zero-valent iron.

13.3 References

- [1] ZHANG, W.-x. (2003): Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.* 5: 323-332
- [2] LI, L., FAN, M., BROWN, R. C., VAN LEEUWEN, J., WANG, J., WANG, W., SONG, Y., ZHANG, P. (2006): Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 36: 405-431

- [3] LIU, Y., MAJETICH, S., TILTON, R., SHOLL, D., LOWRY, G. (2005): TCE dechlorination rates, pathways and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ. Sci. Technol.* 39: 1338-1345
- [4] HENN, K. W.; WADDILL, D. W. (2006): Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation – A case study. *Rem. J.*, 16, 57-77.
- [5] QUINN, J., GEIGER, C., CLAUSEN, C., BROOKS, K., COON, C., O-HARA, S., KRUG, T., MAJOR, D., YOON, W. S., GAVASKAR, A., HOLDSWORTH, T. (2005): Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.* 39: 1309-1318
- [6] TRATNYEK, P.G., SCHERER, M.M., JOHNSON, T.L., AND MATHESON, L.J.(2002): Permeable Reactive Barriers of Iron and Other Zero-Valent Metals, IN: *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications* (Ed, M.A. Tarr), Marcel Dekker, Inc, New York, pp. 371-421.
- [7] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*; EPA/600/R-98/125; Washington, DC, 1998

14 Young Scientists' Workshop Nano / Micro-Fe

Injection of reactive particles into a contaminated aquifer in a suspension might overcome some limitations of the permeable reactive barrier technology. Major improvements are expected with respect to the reach of the application (no depth limitations or limitations due to existing buildings) but also with respect to the treated zone (source instead of plume) and, hence, the expected duration of remediation.

The potential impact of this improved technology is reflected in the many groups currently involved in this research as well as their international setting. The aspects addressed include nano and micro sized zero-valent iron, composite particles of various sizes, iron oxides etc.

The presentations in the 2010 VEGAS colloquium give a brief glimpse in the research of various groups throughout Europe. Most of this research is being conducted by young scientists at various stages of their doctoral theses. In order to increase the communication between those and thus facilitate goal oriented research the "Young scientists' Workshop Nano / Micro Fe" has been initiated following the VEGAS colloquium. We are extremely pleased by the many young people interested in attending this workshop and especially that the workshop is organized by the participants themselves, this facilitating a real bottom-up approach. Presentations and posters will be offered from students affiliated with the following research groups: SQUAREHAB (EU, FP7), Fe-NANOSIT (BMBF, Germany), NanoFlow (BMBF), NAPASAN (BMBF) as well as from industrial partners.

Such a broad range of young scientists will yield an equally wide range of ideas, ideas that might be improved by the envisioned discussions. We wish the participants fruitful discussions, illuminating ideas and hope that this workshop will be the first in a series resulting in a network of young scientists.

Programm October 7, 2010

VEGAS Laboratory

18:10 Welcome, Opening Remarks

*Prof. Dr. rer.nat. Dr.-Ing. András Bárdossy, VEGAS-Management,
University of Stuttgart*

18:20 **Experimental Possibilities for nano/micro-Fe Research in VEGAS**

André Matheis, VEGAS, University of Stuttgart

18:40 **Nano-Iron**

Jan Slunský, NANO IRON, s.r.o., Rajhrad, Czech Republic

19:00 **Demos and Poster Session**

Visit of the nano-Experiments at VEGAS

*Norbert Klaas, Cjestmir de Boer, André Matheis, VEGAS,
University of Stuttgart*

Demonstration of Measurement Technologies for Fe⁰ Concentration and of the
Dispergion Set-Up of NANO IRON

Jan Slunský, NANO IRON, s.r.o., Rajhrad, Czech Republic

Poster Exhibition

Invited Graduate Students

20:00 BBQ, Posters, Discussion, Networking

Programm October 08, 2010

IWS/VEGAS Seminar Room 2

8.30 – 14.00 **Presentations and discussions by young scientists**
presentation 15 min & 15 min discussion

(1) **Laboratory research and modeling of nano-iron transport properties**

Jaroslav Nosek, ARTEC, Research Centre, Liberec, Czech Republic

(2) **Carbo-Iron – Tailored synthesis of a new composite material and impacts of the characteristic properties for in situ groundwater treatment**

Steffen Bleyl, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung -UFZ, Leipzig

(3) **CAHs dechlorination – efficiency of MZVI particles stabilized by different stabilizers**

Milica Velimirovic, VITO - Flemish Institute for Technological Research, Mol, Belgium

(4) **nanoFLOW: mobility of synthetic nano particles in saturated porous media - introduction to the project and first results**

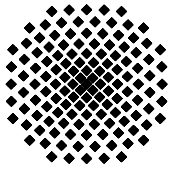
Anika Braun, Department of Engineering Geology and Hydrogeology, RWTH Aachen

(5) **A comparison between field scale applications of Nano, Micro and Millimetric Zero-Valent Iron**

Silvia Comba, Politecnico di Torino, Italy

(6) Final Discussion

Verzeichnis der Mitteilungshefte des Instituts



Institut für Wasserbau Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 61
70569 Stuttgart (Vaihingen)
Telefon (0711) 685 - 64717/64749/64752/64679
Telefax (0711) 685 - 67020 o. 64746 o. 64681
E-Mail: iws@iws.uni-stuttgart.de
<http://www.iws.uni-stuttgart.de>

Direktoren

Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. András Bárdossy
Prof. Dr.-Ing. Rainer Helmig
Prof. Dr.-Ing. Silke Wieprecht

Vorstand (Stand 01.04.2009)

Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. A. Bárdossy
Prof. Dr.-Ing. R. Helmig
Prof. Dr.-Ing. S. Wieprecht
Jürgen Braun, PhD
Dr.-Ing. H. Class
Dr.-Ing. S. Hartmann
Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky
PD Dr.-Ing. W. Marx
Dr. rer. nat. J. Seidel

Emeriti

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.-Ing. E.h. Jürgen Giesecke
Prof. Dr.h.c. Dr.-Ing. E.h. Helmut Kobus, PhD

Lehrstuhl für Wasserbau und Wassermengenwirtschaft

Leiter: Prof. Dr.-Ing. Silke Wieprecht
Stellv.: PD Dr.-Ing. Walter Marx, AOR

Versuchsanstalt für Wasserbau

Leiter: Dr.-Ing. Sven Hartmann, AOR

Lehrstuhl für Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung

Leiter: Prof. Dr.-Ing. Rainer Helmig
Stellv.: Dr.-Ing. Holger Class, AOR

Lehrstuhl für Hydrologie und Geohydrologie

Leiter: Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. András Bárdossy
Stellv.: Dr. rer. nat. Jochen Seidel

VEGAS, Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung

Leitung: Jürgen Braun, PhD
Dr.-Ing. Hans-Peter Koschitzky, AD

Verzeichnis der Mitteilungshefte

- 1 Röhnisch, Arthur: *Die Bemühungen um eine Wasserbauliche Versuchsanstalt an der Technischen Hochschule Stuttgart*, und Fattah Abouleid, Abdel: *Beitrag zur Berechnung einer in lockeren Sand gerammten, zweifach verankerten Spundwand*, 1963
- 2 Marotz, Günter: *Beitrag zur Frage der Standfestigkeit von dichten Asphaltbelägen im Großwasserbau*, 1964
- 3 Gurr, Siegfried: *Beitrag zur Berechnung zusammengesetzter ebener Flächen-tragwerke unter besonderer Berücksichtigung ebener Stauwände, mit Hilfe von Randwert- und Lastwertmatrizen*, 1965
- 4 Plica, Peter: *Ein Beitrag zur Anwendung von Schalenkonstruktionen im Stahlwasserbau*, und Petrikat, Kurt: *Möglichkeiten und Grenzen des wasserbaulichen Versuchswesens*, 1966

- 5 Plate, Erich: *Beitrag zur Bestimmung der Windgeschwindigkeitsverteilung in der durch eine Wand gestörten bodennahen Luftschicht, und*
Röhnisch, Arthur; Marotz, Günter: *Neue Baustoffe und Bauausführungen für den Schutz der Böschungen und der Sohle von Kanälen, Flüssen und Häfen; Gesteungskosten und jeweilige Vorteile, sowie Unny, T.E.: Schwingungsuntersuchungen am Kegelstrahlschieber, 1967*
- 6 Seiler, Erich: *Die Ermittlung des Anlagenwertes der bundeseigenen Binnenschiffahrtsstraßen und Talsperren und des Anteils der Binnenschifffahrt an diesem Wert, 1967*
- 7 *Sonderheft anlässlich des 65. Geburtstages von Prof. Arthur Röhnisch mit Beiträgen von* Benk, Dieter; Breitling, J.; Gurr, Siegfried; Haberhauer, Robert; Honekamp, Hermann; Kuz, Klaus Dieter; Marotz, Günter; Mayer-Vorfelder, Hans-Jörg; Miller, Rudolf; Plate, Erich J.; Radomski, Helge; Schwarz, Helmut; Vollmer, Ernst; Wildenhahn, Eberhard; 1967
- 8 Jumikis, Alfred: *Beitrag zur experimentellen Untersuchung des Wassernachschubs in einem gefrierenden Boden und die Beurteilung der Ergebnisse, 1968*
- 9 Marotz, Günter: *Technische Grundlagen einer Wasserspeicherung im natürlichen Untergrund, 1968*
- 10 Radomski, Helge: *Untersuchungen über den Einfluß der Querschnittsform wellenförmiger Spundwände auf die statischen und rammtechnischen Eigenschaften, 1968*
- 11 Schwarz, Helmut: *Die Grenztragfähigkeit des Baugrundes bei Einwirkung vertikal gezogener Ankerplatten als zweidimensionales Bruchproblem, 1969*
- 12 Erbel, Klaus: *Ein Beitrag zur Untersuchung der Metamorphose von Mittelgebirgsschneedecken unter besonderer Berücksichtigung eines Verfahrens zur Bestimmung der thermischen Schneequalität, 1969*
- 13 Westhaus, Karl-Heinz: *Der Strukturwandel in der Binnenschifffahrt und sein Einfluß auf den Ausbau der Binnenschiffskanäle, 1969*
- 14 Mayer-Vorfelder, Hans-Jörg: *Ein Beitrag zur Berechnung des Erdwiderstandes unter Ansatz der logarithmischen Spirale als Gleitflächenfunktion, 1970*
- 15 Schulz, Manfred: *Berechnung des räumlichen Erddruckes auf die Wandung kreiszylindrischer Körper, 1970*
- 16 Mobasseri, Manoutschehr: *Die Rippenstützmauer. Konstruktion und Grenzen ihrer Standsicherheit, 1970*
- 17 Benk, Dieter: *Ein Beitrag zum Betrieb und zur Bemessung von Hochwasserrückhaltebecken, 1970*

- 18 Gál, Attila: *Bestimmung der mitschwingenden Wassermasse bei überströmten Fischbauchklappen mit kreiszylindrischem Staublech*, 1971, vergriffen
- 19 Kuz, Klaus Dieter: *Ein Beitrag zur Frage des Einsetzens von Kavitationserscheinungen in einer Düsenströmung bei Berücksichtigung der im Wasser gelösten Gase*, 1971, vergriffen
- 20 Schaak, Hartmut: *Verteilleitungen von Wasserkraftanlagen*, 1971
- 21 *Sonderheft zur Eröffnung der neuen Versuchsanstalt des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart mit Beiträgen von* Brombach, Hansjörg; Dirksen, Wolfram; Gál, Attila; Gerlach, Reinhard; Giesecke, Jürgen; Holthoff, Franz-Josef; Kuz, Klaus Dieter; Marotz, Günter; Minor, Hans-Erwin; Petrikat, Kurt; Röhnisch, Arthur; Rueff, Helge; Schwarz, Helmut; Vollmer, Ernst; Wildenhahn, Eberhard; 1972
- 22 Wang, Chung-su: *Ein Beitrag zur Berechnung der Schwingungen an Kegelstrahlschiebern*, 1972
- 23 Mayer-Vorfelder, Hans-Jörg: *Erdwiderstandsbeiwerte nach dem Ohde-Variationsverfahren*, 1972
- 24 Minor, Hans-Erwin: *Beitrag zur Bestimmung der Schwingungsanfachungsfunktionen überströmter Stauklappen*, 1972, vergriffen
- 25 Brombach, Hansjörg: *Untersuchung strömungsmechanischer Elemente (Fluidik) und die Möglichkeit der Anwendung von Wirbelkammerelementen im Wasserbau*, 1972, vergriffen
- 26 Wildenhahn, Eberhard: *Beitrag zur Berechnung von Horizontalfilterbrunnen*, 1972
- 27 Steinlein, Helmut: *Die Eliminierung der Schwebstoffe aus Flußwasser zum Zweck der unterirdischen Wasserspeicherung, gezeigt am Beispiel der Iller*, 1972
- 28 Holthoff, Franz Josef: *Die Überwindung großer Hubhöhen in der Binnenschifffahrt durch Schwimmerhebwerke*, 1973
- 29 Röder, Karl: *Einwirkungen aus Baugrundbewegungen auf trog- und kastenförmige Konstruktionen des Wasser- und Tunnelbaues*, 1973
- 30 Kretschmer, Heinz: *Die Bemessung von Bogenstaumauern in Abhängigkeit von der Talform*, 1973
- 31 Honekamp, Hermann: *Beitrag zur Berechnung der Montage von Unterwasserpipelines*, 1973
- 32 Giesecke, Jürgen: *Die Wirbelkammertriode als neuartiges Steuerorgan im Wasserbau*, und Brombach, Hansjörg: *Entwicklung, Bauformen, Wirkungsweise und Steuereigenschaften von Wirbelkammerverstärkern*, 1974

- 33 Rueff, Helge: *Untersuchung der schwingungserregenden Kräfte an zwei hintereinander angeordneten Tiefschützen unter besonderer Berücksichtigung von Kavitation*, 1974
- 34 Röhnisch, Arthur: *Einpreßversuche mit Zementmörtel für Spannbeton - Vergleich der Ergebnisse von Modellversuchen mit Ausführungen in Hüllwellrohren*, 1975
- 35 *Sonderheft anlässlich des 65. Geburtstages von Prof. Dr.-Ing. Kurt Petrikat mit Beiträgen von:* Brombach, Hansjörg; Erbel, Klaus; Flinspach, Dieter; Fischer jr., Richard; Gál, Attila; Gerlach, Reinhard; Giesecke, Jürgen; Haberhauer, Robert; Hafner Edzard; Hausenblas, Bernhard; Horlacher, Hans-Burkhard; Hutarew, Andreas; Knoll, Manfred; Krummet, Ralph; Marotz, Günter; Merkle, Theodor; Miller, Christoph; Minor, Hans-Erwin; Neumayer, Hans; Rao, Syamala; Rath, Paul; Rueff, Helge; Ruppert, Jürgen; Schwarz, Wolfgang; Topal-Gökceli, Mehmet; Vollmer, Ernst; Wang, Chung-su; Weber, Hans-Georg; 1975
- 36 Berger, Jochum: *Beitrag zur Berechnung des Spannungszustandes in rotations-symmetrisch belasteten Kugelschalen veränderlicher Wandstärke unter Gas- und Flüssigkeitsdruck durch Integration schwach singulärer Differentialgleichungen*, 1975
- 37 Dirksen, Wolfram: *Berechnung instationärer Abflußvorgänge in gestauten Gerinnen mittels Differenzenverfahren und die Anwendung auf Hochwasserrückhaltebecken*, 1976
- 38 Horlacher, Hans-Burkhard: *Berechnung instationärer Temperatur- und Wärmespannungsfelder in langen mehrschichtigen Hohlzylindern*, 1976
- 39 Hafner, Edzard: *Untersuchung der hydrodynamischen Kräfte auf Baukörper im Tiefwasserbereich des Meeres*, 1977, ISBN 3-921694-39-6
- 40 Ruppert, Jürgen: *Über den Axialwirbelkammerverstärker für den Einsatz im Wasserbau*, 1977, ISBN 3-921694-40-X
- 41 Hutarew, Andreas: *Beitrag zur Beeinflußbarkeit des Sauerstoffgehalts in Fließgewässern an Abstürzen und Wehren*, 1977, ISBN 3-921694-41-8, vergriffen
- 42 Miller, Christoph: *Ein Beitrag zur Bestimmung der schwingungserregenden Kräfte an unterströmten Wehren*, 1977, ISBN 3-921694-42-6
- 43 Schwarz, Wolfgang: *Druckstoßberechnung unter Berücksichtigung der Radial- und Längsverschiebungen der Rohrwandung*, 1978, ISBN 3-921694-43-4
- 44 Kinzelbach, Wolfgang: *Numerische Untersuchungen über den optimalen Einsatz variabler Kühlsysteme einer Kraftwerkskette am Beispiel Oberrhein*, 1978, ISBN 3-921694-44-2
- 45 Barczewski, Baldur: *Neue Meßmethoden für Wasser-Luftgemische und deren Anwendung auf zweiphasige Auftriebsstrahlen*, 1979, ISBN 3-921694-45-0

- 46 Neumayer, Hans: *Untersuchung der Strömungsvorgänge in radialen Wirbelkammerverstärkern*, 1979, ISBN 3-921694-46-9
- 47 Elalfy, Youssef-Elhassan: *Untersuchung der Strömungsvorgänge in Wirbelkammerdioden und -drosseln*, 1979, ISBN 3-921694-47-7
- 48 Brombach, Hansjörg: *Automatisierung der Bewirtschaftung von Wasserspeichern*, 1981, ISBN 3-921694-48-5
- 49 Geldner, Peter: *Deterministische und stochastische Methoden zur Bestimmung der Selbstdichtung von Gewässern*, 1981, ISBN 3-921694-49-3, vergriffen
- 50 Mehlhorn, Hans: *Temperaturveränderungen im Grundwasser durch Brauchwassereinleitungen*, 1982, ISBN 3-921694-50-7, vergriffen
- 51 Hafner, Edzard: *Rohrleitungen und Behälter im Meer*, 1983, ISBN 3-921694-51-5
- 52 Rinnert, Bernd: *Hydrodynamische Dispersion in porösen Medien: Einfluß von Dichteunterschieden auf die Vertikalvermischung in horizontaler Strömung*, 1983, ISBN 3-921694-52-3, vergriffen
- 53 Lindner, Wulf: *Steuerung von Grundwasserentnahmen unter Einhaltung ökologischer Kriterien*, 1983, ISBN 3-921694-53-1, vergriffen
- 54 Herr, Michael; Herzer, Jörg; Kinzelbach, Wolfgang; Kobus, Helmut; Rinnert, Bernd: *Methoden zur rechnerischen Erfassung und hydraulischen Sanierung von Grundwasserkontaminationen*, 1983, ISBN 3-921694-54-X
- 55 Schmitt, Paul: *Wege zur Automatisierung der Niederschlagsermittlung*, 1984, ISBN 3-921694-55-8, vergriffen
- 56 Müller, Peter: *Transport und selektive Sedimentation von Schwebstoffen bei gestautem Abfluß*, 1985, ISBN 3-921694-56-6
- 57 El-Qawasmeh, Fuad: *Möglichkeiten und Grenzen der Tropfbewässerung unter besonderer Berücksichtigung der Verstopfungsanfälligkeit der Tropfelemente*, 1985, ISBN 3-921694-57-4, vergriffen
- 58 Kirchenbaur, Klaus: *Mikroprozessorgesteuerte Erfassung instationärer Druckfelder am Beispiel seegangbelasteter Baukörper*, 1985, ISBN 3-921694-58-2
- 59 Kobus, Helmut (Hrsg.): *Modellierung des großräumigen Wärme- und Schadstofftransports im Grundwasser*, Tätigkeitsbericht 1984/85 (DFG-Forschergruppe an den Universitäten Hohenheim, Karlsruhe und Stuttgart), 1985, ISBN 3-921694-59-0, vergriffen
- 60 Spitz, Karlheinz: *Dispersion in porösen Medien: Einfluß von Inhomogenitäten und Dichteunterschieden*, 1985, ISBN 3-921694-60-4, vergriffen
- 61 Kobus, Helmut: *An Introduction to Air-Water Flows in Hydraulics*, 1985, ISBN 3-921694-61-2

- 62 Kaleris, Vassilios: *Erfassung des Austausches von Oberflächen- und Grundwasser in horizontalebene Grundwassermodellen*, 1986, ISBN 3-921694-62-0
- 63 Herr, Michael: *Grundlagen der hydraulischen Sanierung verunreinigter Porengrundwasserleiter*, 1987, ISBN 3-921694-63-9
- 64 Marx, Walter: *Berechnung von Temperatur und Spannung in Massenbeton infolge Hydratation*, 1987, ISBN 3-921694-64-7
- 65 Koschitzky, Hans-Peter: *Dimensionierungskonzept für Sohlbelüfter in Schußbrinnen zur Vermeidung von Kavitationsschäden*, 1987, ISBN 3-921694-65-5
- 66 Kobus, Helmut (Hrsg.): *Modellierung des großräumigen Wärme- und Schadstofftransports im Grundwasser*, Tätigkeitsbericht 1986/87 (DFG-Forschergruppe an den Universitäten Hohenheim, Karlsruhe und Stuttgart) 1987, ISBN 3-921694-66-3
- 67 Söll, Thomas: *Berechnungsverfahren zur Abschätzung anthropogener Temperaturanomalien im Grundwasser*, 1988, ISBN 3-921694-67-1
- 68 Dittrich, Andreas; Westrich, Bernd: *Bodenseeufererosion, Bestandsaufnahme und Bewertung*, 1988, ISBN 3-921694-68-X, vergriffen
- 69 Huwe, Bernd; van der Ploeg, Rienk R.: *Modelle zur Simulation des Stickstoffhaushaltes von Standorten mit unterschiedlicher landwirtschaftlicher Nutzung*, 1988, ISBN 3-921694-69-8, vergriffen
- 70 Stephan, Karl: *Integration elliptischer Funktionen*, 1988, ISBN 3-921694-70-1
- 71 Kobus, Helmut; Zilliox, Lothaire (Hrsg.): *Nitratbelastung des Grundwassers, Auswirkungen der Landwirtschaft auf die Grundwasser- und Rohwasserbeschaffenheit und Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers*. Vorträge des deutsch-französischen Kolloquiums am 6. Oktober 1988, Universitäten Stuttgart und Louis Pasteur Strasbourg (Vorträge in deutsch oder französisch, Kurzfassungen zweisprachig), 1988, ISBN 3-921694-71-X
- 72 Soyeaux, Renald: *Unterströmung von Stauanlagen auf klüftigem Untergrund unter Berücksichtigung laminarer und turbulenter Fließzustände*, 1991, ISBN 3-921694-72-8
- 73 Kohane, Roberto: *Berechnungsmethoden für Hochwasserabfluß in Fließgewässern mit überströmten Vorländern*, 1991, ISBN 3-921694-73-6
- 74 Hassinger, Reinhard: *Beitrag zur Hydraulik und Bemessung von Blocksteinrampen in flexibler Bauweise*, 1991, ISBN 3-921694-74-4, vergriffen
- 75 Schäfer, Gerhard: *Einfluß von Schichtenstrukturen und lokalen Einlagerungen auf die Längsdispersion in Porengrundwasserleitern*, 1991, ISBN 3-921694-75-2
- 76 Giesecke, Jürgen: *Vorträge, Wasserwirtschaft in stark besiedelten Regionen; Umweltforschung mit Schwerpunkt Wasserwirtschaft*, 1991, ISBN 3-921694-76-0

- 77 Huwe, Bernd: *Deterministische und stochastische Ansätze zur Modellierung des Stickstoffhaushalts landwirtschaftlich genutzter Flächen auf unterschiedlichem Skalenniveau*, 1992, ISBN 3-921694-77-9, vergriffen
- 78 Rommel, Michael: *Verwendung von Klufdaten zur realitätsnahen Generierung von Klufnetzen mit anschließender laminar-turbulenter Strömungsberechnung*, 1993, ISBN 3-92 1694-78-7
- 79 Marschall, Paul: *Die Ermittlung lokaler Stofffrachten im Grundwasser mit Hilfe von Einbohrloch-Meßverfahren*, 1993, ISBN 3-921694-79-5, vergriffen
- 80 Ptak, Thomas: *Stofftransport in heterogenen Porenaquiferen: Felduntersuchungen und stochastische Modellierung*, 1993, ISBN 3-921694-80-9, vergriffen
- 81 Haakh, Frieder: *Transientes Strömungsverhalten in Wirbelkammern*, 1993, ISBN 3-921694-81-7
- 82 Kobus, Helmut; Cirpka, Olaf; Barczewski, Baldur; Koschitzky, Hans-Peter: *Versucheinrichtung zur Grundwasser und Altlastensanierung VEGAS, Konzeption und Programmrahmen*, 1993, ISBN 3-921694-82-5
- 83 Zang, Weidong: *Optimaler Echtzeit-Betrieb eines Speichers mit aktueller Abflußregenerierung*, 1994, ISBN 3-921694-83-3, vergriffen
- 84 Franke, Hans-Jörg: *Stochastische Modellierung eines flächenhaften Stoffeintrages und Transports in Grundwasser am Beispiel der Pflanzenschutzmittelproblematik*, 1995, ISBN 3-921694-84-1
- 85 Lang, Ulrich: *Simulation regionaler Strömungs- und Transportvorgänge in Karst-aquiferen mit Hilfe des Doppelkontinuum-Ansatzes: Methodenentwicklung und Parameteridentifikation*, 1995, ISBN 3-921694-85-X, vergriffen
- 86 Helmig, Rainer: *Einführung in die Numerischen Methoden der Hydromechanik*, 1996, ISBN 3-921694-86-8, vergriffen
- 87 Cirpka, Olaf: *CONTRACT: A Numerical Tool for Contaminant Transport and Chemical Transformations - Theory and Program Documentation -*, 1996, ISBN 3-921694-87-6
- 88 Haberlandt, Uwe: *Stochastische Synthese und Regionalisierung des Niederschlages für Schmutzfrachtberechnungen*, 1996, ISBN 3-921694-88-4
- 89 Croisé, Jean: *Extraktion von flüchtigen Chemikalien aus natürlichen Lockergesteinen mittels erzwungener Luftströmung*, 1996, ISBN 3-921694-89-2, vergriffen
- 90 Jorde, Klaus: *Ökologisch begründete, dynamische Mindestwasserregelungen bei Ausleitungskraftwerken*, 1997, ISBN 3-921694-90-6, vergriffen
- 91 Helmig, Rainer: *Gekoppelte Strömungs- und Transportprozesse im Untergrund - Ein Beitrag zur Hydrosystemmodellierung-*, 1998, ISBN 3-921694-91-4, vergriffen

-
- 92 Emmert, Martin: *Numerische Modellierung nichtisothermer Gas-Wasser Systeme in porösen Medien*, 1997, ISBN 3-921694-92-2
- 93 Kern, Ulrich: *Transport von Schweb- und Schadstoffen in staugeregelten Fließgewässern am Beispiel des Neckars*, 1997, ISBN 3-921694-93-0, vergriffen
- 94 Förster, Georg: *Druckstoßdämpfung durch große Luftblasen in Hochpunkten von Rohrleitungen* 1997, ISBN 3-921694-94-9
- 95 Cirpka, Olaf: *Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports im Grundwasser*, 1997, ISBN 3-921694-95-7, vergriffen
- 96 Färber, Arne: *Wärmetransport in der ungesättigten Bodenzone: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie*, 1997, ISBN 3-921694-96-5
- 97 Betz, Christoph: *Wasserdampfdestillation von Schadstoffen im porösen Medium: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie*, 1998, ISBN 3-921694-97-3
- 98 Xu, Yichun: *Numerical Modeling of Suspended Sediment Transport in Rivers*, 1998, ISBN 3-921694-98-1, vergriffen
- 99 Wüst, Wolfgang: *Geochemische Untersuchungen zur Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere mit Fe(0)-Reaktionswänden*, 2000, ISBN 3-933761-02-2
- 100 Sheta, Hussam: *Simulation von Mehrphasenvorgängen in porösen Medien unter Einbeziehung von Hysterese-Effekten*, 2000, ISBN 3-933761-03-4
- 101 Ayros, Edwin: *Regionalisierung extremer Abflüsse auf der Grundlage statistischer Verfahren*, 2000, ISBN 3-933761-04-2, vergriffen
- 102 Huber, Ralf: *Compositional Multiphase Flow and Transport in Heterogeneous Porous Media*, 2000, ISBN 3-933761-05-0
- 103 Braun, Christopherus: *Ein Upscaling-Verfahren für Mehrphasenströmungen in porösen Medien*, 2000, ISBN 3-933761-06-9
- 104 Hofmann, Bernd: *Entwicklung eines rechnergestützten Managementsystems zur Beurteilung von Grundwasserschadensfällen*, 2000, ISBN 3-933761-07-7
- 105 Class, Holger: *Theorie und numerische Modellierung nichtisothermer Mehrphasenprozesse in NAPL-kontaminierten porösen Medien*, 2001, ISBN 3-933761-08-5
- 106 Schmidt, Reinhard: *Wasserdampf- und Heißluftinjektion zur thermischen Sanierung kontaminierter Standorte*, 2001, ISBN 3-933761-09-3
- 107 Josef, Reinhold.: *Schadstoffextraktion mit hydraulischen Sanierungsverfahren unter Anwendung von grenzflächenaktiven Stoffen*, 2001, ISBN 3-933761-10-7

- 108 Schneider, Matthias: *Habitat- und Abflussmodellierung für Fließgewässer mit unscharfen Berechnungsansätzen*, 2001, ISBN 3-933761-11-5
- 109 Rathgeb, Andreas: *Hydrodynamische Bemessungsgrundlagen für Lockerdeckwerke an überströmbaren Erddämmen*, 2001, ISBN 3-933761-12-3
- 110 Lang, Stefan: *Parallele numerische Simulation instationärer Probleme mit adaptiven Methoden auf unstrukturierten Gittern*, 2001, ISBN 3-933761-13-1
- 111 Appt, Jochen; Stumpp Simone: *Die Bodensee-Messkampagne 2001, IWS/CWR Lake Constance Measurement Program 2001*, 2002, ISBN 3-933761-14-X
- 112 Heimerl, Stephan: *Systematische Beurteilung von Wasserkraftprojekten*, 2002, ISBN 3-933761-15-8
- 113 Iqbal, Amin: *On the Management and Salinity Control of Drip Irrigation*, 2002, ISBN 3-933761-16-6
- 114 Silberhorn-Hemminger, Annette: *Modellierung von Kluftaquifersystemen: Geostatistische Analyse und deterministisch-stochastische Kluftgenerierung*, 2002, ISBN 3-933761-17-4
- 115 Winkler, Angela: *Prozesse des Wärme- und Stofftransports bei der In-situ-Sanierung mit festen Wärmequellen*, 2003, ISBN 3-933761-18-2
- 116 Marx, Walter: *Wasserkraft, Bewässerung, Umwelt - Planungs- und Bewertungsschwerpunkte der Wasserbewirtschaftung*, 2003, ISBN 3-933761-19-0
- 117 Hinkelmann, Reinhard: *Efficient Numerical Methods and Information-Processing Techniques in Environment Water*, 2003, ISBN 3-933761-20-4
- 118 Samaniego-Eguiguren, Luis Eduardo: *Hydrological Consequences of Land Use / Land Cover and Climatic Changes in Mesoscale Catchments*, 2003, ISBN 3-933761-21-2
- 119 Neunhäuserer, Lina: *Diskretisierungsansätze zur Modellierung von Strömungs- und Transportprozessen in geklüftet-porösen Medien*, 2003, ISBN 3-933761-22-0
- 120 Paul, Maren: *Simulation of Two-Phase Flow in Heterogeneous Porous Media with Adaptive Methods*, 2003, ISBN 3-933761-23-9
- 121 Ehret, Uwe: *Rainfall and Flood Nowcasting in Small Catchments using Weather Radar*, 2003, ISBN 3-933761-24-7
- 122 Haag, Ingo: *Der Sauerstoffhaushalt staugeregelter Flüsse am Beispiel des Neckars - Analysen, Experimente, Simulationen -*, 2003, ISBN 3-933761-25-5
- 123 Appt, Jochen: *Analysis of Basin-Scale Internal Waves in Upper Lake Constance*, 2003, ISBN 3-933761-26-3

- 124 Hrsg.: Schrenk, Volker; Batereau, Katrin; Barczewski, Baldur; Weber, Karolin und Koschitzky, Hans-Peter: *Symposium Ressource Fläche und VEGAS - Statuskolloquium 2003, 30. September und 1. Oktober 2003*, 2003, ISBN 3-933761-27-1
- 125 Omar Khalil Ouda: *Optimisation of Agricultural Water Use: A Decision Support System for the Gaza Strip*, 2003, ISBN 3-933761-28-0
- 126 Batereau, Katrin: *Sensorbasierte Bodenluftmessung zur Vor-Ort-Erkundung von Schadensherden im Untergrund*, 2004, ISBN 3-933761-29-8
- 127 Witt, Oliver: *Erosionsstabilität von Gewässersedimenten mit Auswirkung auf den Stofftransport bei Hochwasser am Beispiel ausgewählter Stauhaltungen des Oberrheins*, 2004, ISBN 3-933761-30-1
- 128 Jakobs, Hartmut: *Simulation nicht-isothermer Gas-Wasser-Prozesse in komplexen Kluft-Matrix-Systemen*, 2004, ISBN 3-933761-31-X
- 129 Li, Chen-Chien: *Deterministisch-stochastisches Berechnungskonzept zur Beurteilung der Auswirkungen erosiver Hochwasserereignisse in Flusstauhaltungen*, 2004, ISBN 3-933761-32-8
- 130 Reichenberger, Volker; Helmig, Rainer; Jakobs, Hartmut; Bastian, Peter; Niessner, Jennifer: *Complex Gas-Water Processes in Discrete Fracture-Matrix Systems: Upscaling, Mass-Conservative Discretization and Efficient Multilevel Solution*, 2004, ISBN 3-933761-33-6
- 131 Hrsg.: Barczewski, Baldur; Koschitzky, Hans-Peter; Weber, Karolin; Wege, Ralf: *VEGAS - Statuskolloquium 2004*, Tagungsband zur Veranstaltung am 05. Oktober 2004 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2004, ISBN 3-933761-34-4
- 132 Asie, Kemal Jabir: *Finite Volume Models for Multiphase Multicomponent Flow through Porous Media*. 2005, ISBN 3-933761-35-2
- 133 Jacoub, George: *Development of a 2-D Numerical Module for Particulate Contaminant Transport in Flood Retention Reservoirs and Impounded Rivers*, 2004, ISBN 3-933761-36-0
- 134 Nowak, Wolfgang: *Geostatistical Methods for the Identification of Flow and Transport Parameters in the Subsurface*, 2005, ISBN 3-933761-37-9
- 135 Süß, Mia: *Analysis of the influence of structures and boundaries on flow and transport processes in fractured porous media*, 2005, ISBN 3-933761-38-7
- 136 Jose, Surabhin Chackiath: *Experimental Investigations on Longitudinal Dispersive Mixing in Heterogeneous Aquifers*, 2005, ISBN: 3-933761-39-5
- 137 Filiz, Fulya: *Linking Large-Scale Meteorological Conditions to Floods in Mesoscale Catchments*, 2005, ISBN 3-933761-40-9

- 138 Qin, Minghao: *Wirklichkeitsnahe und recheneffiziente Ermittlung von Temperatur und Spannungen bei großen RCC-Staumauern*, 2005, ISBN 3-933761-41-7
- 139 Kobayashi, Kenichiro: *Optimization Methods for Multiphase Systems in the Sub-surface - Application to Methane Migration in Coal Mining Areas*, 2005, ISBN 3-933761-42-5
- 140 Rahman, Md. Arifur: *Experimental Investigations on Transverse Dispersive Mixing in Heterogeneous Porous Media*, 2005, ISBN 3-933761-43-3
- 141 Schrenk, Volker: *Ökobilanzen zur Bewertung von Altlastensanierungsmaßnahmen*, 2005, ISBN 3-933761-44-1
- 142 Hundecha, Hirpa Yeshewatesfa: *Regionalization of Parameters of a Conceptual Rainfall-Runoff Model*, 2005, ISBN: 3-933761-45-X
- 143 Wege, Ralf: *Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für die Beurteilung natürlicher Selbstreinigungsprozesse im Grundwasser*, 2005, ISBN 3-933761-46-8
- 144 Breiting, Thomas: *Techniken und Methoden der Hydroinformatik - Modellierung von komplexen Hydrosystemen im Untergrund*, 2006, 3-933761-47-6
- 145 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Müller, Martin: *Ressource Untergrund: 10 Jahre VEGAS: Forschung und Technologieentwicklung zum Schutz von Grundwasser und Boden*, Tagungsband zur Veranstaltung am 28. und 29. September 2005 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2005, ISBN 3-933761-48-4
- 146 Rojanschi, Vlad: *Abflusskonzentration in mesoskaligen Einzugsgebieten unter Berücksichtigung des Sickerraumes*, 2006, ISBN 3-933761-49-2
- 147 Winkler, Nina Simone: *Optimierung der Steuerung von Hochwasserrückhaltebecken-systemen*, 2006, ISBN 3-933761-50-6
- 148 Wolf, Jens: *Räumlich differenzierte Modellierung der Grundwasserströmung alluvialer Aquifere für mesoskalige Einzugsgebiete*, 2006, ISBN: 3-933761-51-4
- 149 Kohler, Beate: *Externe Effekte der Laufwasserkraftnutzung*, 2006, ISBN 3-933761-52-2
- 150 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhmann, Matthias: *VEGAS-Statuskolloquium 2006*, Tagungsband zur Veranstaltung am 28. September 2006 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2006, ISBN 3-933761-53-0
- 151 Niessner, Jennifer: *Multi-Scale Modeling of Multi-Phase - Multi-Component Processes in Heterogeneous Porous Media*, 2006, ISBN 3-933761-54-9
- 152 Fischer, Markus: *Beanspruchung eingeeerdeter Rohrleitungen infolge Austrocknung bindiger Böden*, 2006, ISBN 3-933761-55-7

- 153 Schneck, Alexander: *Optimierung der Grundwasserbewirtschaftung unter Berücksichtigung der Belange der Wasserversorgung, der Landwirtschaft und des Naturschutzes*, 2006, ISBN 3-933761-56-5
- 154 Das, Tapash: *The Impact of Spatial Variability of Precipitation on the Predictive Uncertainty of Hydrological Models*, 2006, ISBN 3-933761-57-3
- 155 Bielinski, Andreas: *Numerical Simulation of CO₂ sequestration in geological formations*, 2007, ISBN 3-933761-58-1
- 156 Mödinger, Jens: *Entwicklung eines Bewertungs- und Entscheidungsunterstützungssystems für eine nachhaltige regionale Grundwasserbewirtschaftung*, 2006, ISBN 3-933761-60-3
- 157 Manthey, Sabine: *Two-phase flow processes with dynamic effects in porous media - parameter estimation and simulation*, 2007, ISBN 3-933761-61-1
- 158 Pozos Estrada, Oscar: *Investigation on the Effects of Entrained Air in Pipelines*, 2007, ISBN 3-933761-62-X
- 159 Ochs, Steffen Oliver: *Steam injection into saturated porous media – process analysis including experimental and numerical investigations*, 2007, ISBN 3-933761-63-8
- 160 Marx, Andreas: *Einsatz gekoppelter Modelle und Wetterradar zur Abschätzung von Niederschlagsintensitäten und zur Abflussvorhersage*, 2007, ISBN 3-933761-64-6
- 161 Hartmann, Gabriele Maria: *Investigation of Evapotranspiration Concepts in Hydrological Modelling for Climate Change Impact Assessment*, 2007, ISBN 3-933761-65-4
- 162 Kebede Gurmessa, Tesfaye: *Numerical Investigation on Flow and Transport Characteristics to Improve Long-Term Simulation of Reservoir Sedimentation*, 2007, ISBN 3-933761-66-2
- 163 Trifković, Aleksandar: *Multi-objective and Risk-based Modelling Methodology for Planning, Design and Operation of Water Supply Systems*, 2007, ISBN 3-933761-67-0
- 164 Götzinger, Jens: *Distributed Conceptual Hydrological Modelling - Simulation of Climate, Land Use Change Impact and Uncertainty Analysis*, 2007, ISBN 3-933761-68-9
- 165 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhmann, Matthias: *VEGAS – Kolloquium 2007*, Tagungsband zur Veranstaltung am 26. September 2007 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2007, ISBN 3-933761-69-7
- 166 Freeman, Beau: *Modernization Criteria Assessment for Water Resources Planning; Klamath Irrigation Project, U.S.*, 2008, ISBN 3-933761-70-0

- 167 Dreher, Thomas: *Selektive Sedimentation von Feinstschwebstoffen in Wechselwirkung mit wandnahen turbulenten Strömungsbedingungen*, 2008, ISBN 3-933761-71-9
- 168 Yang, Wei: *Discrete-Continuous Downscaling Model for Generating Daily Precipitation Time Series*, 2008, ISBN 3-933761-72-7
- 169 Kopecki, Ianina: *Calculational Approach to FST-Hemispheres for Multiparametrical Benthos Habitat Modelling*, 2008, ISBN 3-933761-73-5
- 170 Brommundt, Jürgen: *Stochastische Generierung räumlich zusammenhängender Niederschlagszeitreihen*, 2008, ISBN 3-933761-74-3
- 171 Papafotiou, Alexandros: *Numerical Investigations of the Role of Hysteresis in Heterogeneous Two-Phase Flow Systems*, 2008, ISBN 3-933761-75-1
- 172 He, Yi: *Application of a Non-Parametric Classification Scheme to Catchment Hydrology*, 2008, ISBN 978-3-933761-76-7
- 173 Wagner, Sven: *Water Balance in a Poorly Gauged Basin in West Africa Using Atmospheric Modelling and Remote Sensing Information*, 2008, ISBN 978-3-933761-77-4
- 174 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhmann, Matthias; Schrenk, Volker: *VEGAS-Kolloquium 2008 Ressource Fläche III*, Tagungsband zur Veranstaltung am 01. Oktober 2008 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2008, ISBN 978-3-933761-78-1
- 175 Patil, Sachin: *Regionalization of an Event Based Nash Cascade Model for Flood Predictions in Ungauged Basins*, 2008, ISBN 978-3-933761-79-8
- 176 Assteerawatt, Anongnart: *Flow and Transport Modelling of Fractured Aquifers based on a Geostatistical Approach*, 2008, ISBN 978-3-933761-80-4
- 177 Karnahl, Joachim Alexander: *2D numerische Modellierung von multifraktionalem Schwebstoff- und Schadstofftransport in Flüssen*, 2008, ISBN 978-3-933761-81-1
- 178 Hiester, Uwe: *Technologieentwicklung zur In-situ-Sanierung der ungesättigten Bodenzone mit festen Wärmequellen*, 2009, ISBN 978-3-933761-82-8
- 179 Laux, Patrick: *Statistical Modeling of Precipitation for Agricultural Planning in the Volta Basin of West Africa*, 2009, ISBN 978-3-933761-83-5
- 180 Ehsan, Saqib: *Evaluation of Life Safety Risks Related to Severe Flooding*, 2009, ISBN 978-3-933761-84-2
- 181 Prohaska, Sandra: *Development and Application of a 1D Multi-Strip Fine Sediment Transport Model for Regulated Rivers*, 2009, ISBN 978-3-933761-85-9

- 182 Kopp, Andreas: *Evaluation of CO₂ Injection Processes in Geological Formations for Site Screening*, 2009, ISBN 978-3-933761-86-6
- 183 Ebigo, Anozie: *Modelling of biofilm growth and its influence on CO₂ and water (two-phase) flow in porous media*, 2009, ISBN 978-3-933761-87-3
- 184 Freiboth, Sandra: *A phenomenological model for the numerical simulation of multiphase multicomponent processes considering structural alterations of porous media*, 2009, ISBN 978-3-933761-88-0
- 185 Zöllner, Frank: *Implementierung und Anwendung netzfreier Methoden im Konstruktiven Wasserbau und in der Hydromechanik*, 2009, ISBN 978-3-933761-89-7
- 186 Vasin, Milos: *Influence of the soil structure and property contrast on flow and transport in the unsaturated zone*, 2010, ISBN 978-3-933761-90-3
- 187 Li, Jing: *Application of Copulas as a New Geostatistical Tool*, 2010, ISBN 978-3-933761-91-0
- 188 AghaKouchak, Amir: *Simulation of Remotely Sensed Rainfall Fields Using Copulas*, 2010, ISBN 978-3-933761-92-7
- 189 Thapa, Pawan Kumar: *Physically-based spatially distributed rainfall runoff modeling for soil erosion estimation*, 2010, ISBN 978-3-933761-93-4
- 190 Wurms, Sven: *Numerische Modellierung der Sedimentationsprozesse in Retentionsanlagen zur Steuerung von Stoffströmen bei extremen Hochwasserabflussergebnissen*, 2010, ISBN 978-3-933761-94-1
- 191 Merkel, Uwe: *Unsicherheitsanalyse hydraulischer Einwirkungen auf Hochwasserschutzdeiche und Steigerung der Leistungsfähigkeit durch adaptive Strömungsmodellierung*, 2010, ISBN 978-3-933761-95-8
- 192 Fritz, Jochen: *A Decoupled Model for Compositional Non-Isothermal Multiphase Flow in Porous Media and Multiphysics Approaches for Two-Phase Flow*, 2010, ISBN 978-3-933761-96-5
- 193 Weber, Karolin (Hrsg.): *12. Treffen junger WissenschaftlerInnen an Wasserbauinstituten*, 2010, ISBN 978-3-933761-97-2
- 194 Bliedernicht, Jan-Geert: *Probability Forecasts of Daily Areal Precipitation for Small River Basins*, 2010, ISBN 978-3-933761-98-9
- 195 Hrsg.: Koschitzky, Hans-Peter; Braun, Jürgen: *VEGAS-Kolloquium 2010 In-situ-Sanierung - Stand und Entwicklung Nano und ISCO -*, Tagungsband zur Veranstaltung am 07. Oktober 2010 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2010, ISBN 978-3-933761-99-6

- 196 Gafurov, Abror: *Water Balance Modeling Using Remote Sensing Information - Focus on Central Asia*, 2010, ISBN 978-3-942036-00-9
- 197 Mackenberg, Sylvia: *Sickerwasserprognose: Möglichkeiten und Grenzen von Labor- und Freilanduntersuchungen*, 2010, ISBN 978-3-942036-01-6

Die Mitteilungshefte ab der Nr. 134 (Jg. 2005) stehen als pdf-Datei über die Homepage des Instituts: www.iws.uni-stuttgart.de zur Verfügung.