

Dr.-Ing. Hans-Peter KOSCHITZKY; Dr.-Ing. Norbert KLAAS;
Dr.-Ing. Alexandra GENS; Jürgen BRAUN, Ph.D.

Sanierungs-Chancen durch Nanomaterialien

Nanopartikel eröffnen ein großes Potenzial zur ökologischen und ökonomischen In-situ-Sanierung kontaminierter Grundwasserleiter.

Die Europäische Umweltagentur (EEA) stellte in einem Bericht 2007 fest, dass in Europa an fast drei Millionen Standorten „potenziell umweltbelastende Tätigkeiten“ stattgefunden hatten. Die Zahl der Brachflächen in der EU, die von Altlasten (Boden- und Grundwasserkontaminationen) betroffen sind, wird auf mehr als eine Million geschätzt /1, 2/. Für deren Sanierung würden in den Mitgliedstaaten Kosten von insgesamt schätzungsweise 38 Milliarden Euro pro Jahr entstehen /3/.

Einsatz von Nanopartikeln im Bereich der Altlastensanierung

Nanotechnologien im Bereich der Sanierung von kontaminierten Standorten können in erster Linie zur Behandlung von Böden in der gesättigten Zone, d. h. in Grundwasserleitern in situ eingesetzt werden.

Die Herstellung der Nanopartikel ist derzeit noch sehr kostenintensiv und die Herstel-

lungsprozesse sind teilweise schwer beherrsch- und steuerbar. Teilweise sind Herstellungsprozesse erst im Labormaßstab umsetzbar, was zu den hohen Kosten führt. Da für den Einsatz als Sanierungsmethode größere Mengen von Partikeln benötigt werden, sind die Optimierung der Prozesse und die Übertragung auf die technische Produktion sowie eine kostengünstige Herstellung, eine wichtige Voraussetzung, um die Nanotechnologie einsetz- und konkurrenzfähig zu machen.

„Druck“ auf die Entwicklung der Nanopartikel wird auch durch die international stark zunehmende Diskussion über „nachhaltige Sanierung“ oder „Nachhaltigkeit bei der Sanierung“ ausgeübt.

In Europa gibt es bislang relativ wenige großtechnische Anwendungen von Nanopartikeln bei In-situ-Sanierungen. Nur 58 Anwendungen wurden weltweit von nullwertigem Nano-Eisen (nZVI) auf der Feldskala in /4/ identifiziert. Nur 17 von ihnen waren

in Europa (Tschechien und Deutschland), obwohl die Nano-Forschung im Labormaßstab in der EU weit verbreitet ist. Die bisherigen In-situ-Anwendungen sind dabei weitestgehend auf chlorierte Lösungsmittel beschränkt.

In der Praxis wurde bisher eine Mitte der 2000er Jahre gestellte optimistische Prognose für die Anwendung der Nanotechnologie (JRC Ispra 2007) für den Bereich der Sanierung nicht erreicht. Grund sind nach wie vor bestehende Wissenslücken beim Einsatz der Nanomaterialien speziell unter Feldbedingungen, die immer noch viel zu hohen Herstellungskosten der Nanomaterialien, aber auch die verstärkt aufkommenden Diskussionen und Bedenken hinsichtlich der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch Nanopartikel.

Stand des Wissens

Nullwertige Eisen

Nanopartikel – „nZVI“

nZVI Partikel zeigen eine sehr hohe Reaktivität, die vom Grundsatz her eine effektive Umwandlung von potenziell ca. 70 Umweltschadstoffen ermöglicht. Diese umfassen polychlorierte Kohlenwasserstoffe, hochgiftige Substanzen wie As (III), As (V), Cu (II), Co (II), Cr (VI), Nitrit und Medikamente wie Amoxicillin und Ampicillin, weiterhin TNT, chemische Kampfstoffe /5/ und sogar Cyanobakterien /6/.

Derzeit auf dem Markt verfügbare nZVI Produkte, die in einer ausreichenden Menge (für eine In-situ-Sanierung) zur Verfügung stehen, werden vor allem durch Reduktion von Oxiden bei hoher Temperatur in einer Wasserstoff-Atmosphäre erzeugt. Dieses Herstellungsverfahren ist aufwändig und teuer. Kostengünstiger kann die Herstellung von nZVI auch durch Mahlen von metallischen (Mikro-) Partikeln zu Nanopartikeln erreicht werden.

Die derzeit verfügbaren Nanopartikel sind nicht besonders stabil /7/ und oxidieren ziemlich schnell, was sich auf Lagerfähigkeit, den sicheren Transport und die Lebensdauer negativ auswirkt. nZVI Partikel neigen zur Agglomeration und zur Anlagerung an festen Oberflächen.

Dies behindert die Ausbreitung in Grundwasserleitern /8, 9, 10, 11/. Um die Agglomeration und Sorption im Aquifer zu verhindern und damit eine Verbesserung des Ausbreitungsverhaltens zu erzielen, sind Oberflächenmodifizierungen der Partikel notwendig. Die Entwicklung luftstabiler nZVI Partikel soll deren Transport und Anwendung nutzerfreundlicher und sicherer machen.

Ein weiterer wichtiger Schritt ist die Entwicklung und Umsetzung großtechnischer Produktions- und On-site Aufbereitungsanlagen.



Bild 1

Anwendungsbeispiel einer Sanierung mit Nanopartikeln in Kurivody Foto: Aquatest



Bei der UVR-FIA GmbH gemahlenes Eisen (nZVI)

Bild 2
Foto: UVR-FIA

Nicht-Eisen- und Composite-Nanopartikel

Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten von nZVI kann durch so genannte „Nicht-Eisen- und Composite-Partikel“ erweitert werden. Ihre Wirkung basiert auf der Kombination von Reduktions- oder Oxidations- und/oder Sorptionsprozessen. Zu diesen Partikeln zählt z. B. ein auf Eisen basierendes kolloidales Composite-Produkt: „Carbo-Iron“ /12/.

Carbo-Iron verbindet Oberflächeneigenschaften von Kohlenstoff (hohe Mobilität, geringe Agglomeration und kontrollierbare Ablagerung) mit der Reaktivität der nZVI. Es zeigt bisher ein vielversprechendes Potenzial sowohl für die Schadensquellen- als auch für die Schadstofffahnenanierung /13/. Durch die Unterstützung des mikrobiellen Abbaus von Schadstoffen durch diese Partikel wird deren Wirksamkeit zusätzlich erhöht.

Die Verwendung alternativer Metall-Nanopartikel (z. B. Al, Mg und deren Legierungen) kann das Einsatzspektrum der Nanopartikel noch erweitern /14, 15, 16/. Weitere Nanopartikel, z. B. aus Eisen (II, III)-oxid haben vielseitige Anwendungsmöglichkeiten bei der Dehalogenierung und als reduktive/sorptive Verfahren zur Entfernung von Metallen/Metalloiden aus dem Wasser /17/.

Das EU-Projekt NanoRem

NanoRem (Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment, www.nanorem.eu) vereint 27 Partner aus 12 Ländern. Das Konsortium umfasst 18 der führenden Arbeits-



CARBO-IRON: Eine vom UFZ Leipzig entwickelte Kombination von Nano-Eisen- und Aktivkohlepartikel Foto: Künzelmann/UFZ

Bild 3



GROSSSKALIGE EXPERIMENTE BEI VEGAS: Mit Sand gefüllte Großcontainer (18 x 6 x 4.5 m), in denen definierte Schadstoffquellen mit Hilfe von Nanopartikeln saniert werden.

Bild 5

Foto: Koschitzky, VEGAS

gruppen auf dem Gebiet der Nano-Forschung in der EU, acht Industriepartner und Dienstleister sowie eine Organisation mit politischen und regulatorischen Aufgaben. Die Projektlaufzeit beträgt vier Jahre, die Projektkosten belaufen sich auf ca. 14 Mio. Euro, die Fördersumme der EU im 7. RP beträgt ca. 10,4 Mio. Euro. Die Koordination wird von VEGAS an der Universität Stuttgart wahrgenommen.

Die an NanoRem beteiligten Partner wollen praxistaugliche, effiziente, sichere und ökonomische Nanotechnologien für In-situ-Sanierungen entwickeln mit dem Ziel, einen kommerziellen Einsatz sowie eine Verbreiterung der Anwendung in Europa zu ermöglichen. Der Einsatzschwerpunkt von Nanopartikeln liegt hierbei verfahrensbedingt auf der Sanierung von Schadensherden in Grundwasserleitern.

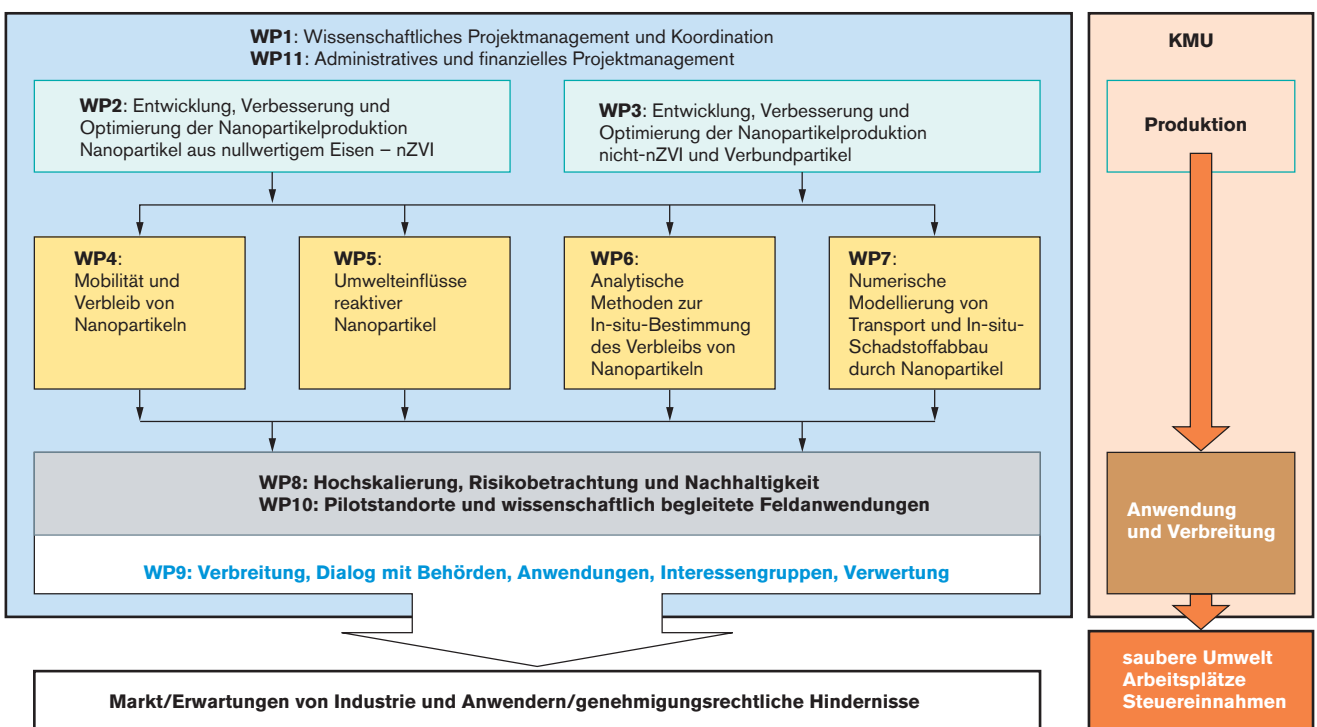
Weiterhin sollen die Marktpotenziale Nano-Sanierungstechnologie in Europa ermittelt, bisherige Anwendungshemmnisse identifiziert und beseitigt und damit die Voraussetzungen für den Markteintritt und eine verbreitete Anwendung dieser Technologie in der EU geschaffen werden.

Der Ansatz von NanoRem erstreckt sich über vier Ebenen (Bild 4):

■ Partikel-Produktion: WP2 und WP3

NANOREMS – WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER ANSATZ: Arbeitspakete von der Herstellung bis zur Verwertung

Bild 4



- Test der Partikel: WP4 und WP5 sowie Entwicklung von Tools zur Unterstützung der Feldanwendungen: WP6 und WP7
 - Großversuche und Pilotstandorte: WP8 und WP10
 - Verbreitung, Kommunikation und Verwertung: WP9.
- Die ambitionierten Ziele und Arbeiten von NanoRem lassen sich wie folgt umreißen:
1. Identifizierung der am besten geeigneten technologischen Ansätze, die eine deutliche Veränderung/Verbesserung bei der In-situ-Sanierung in der Praxis erzielen können. Dies umfasst die Weiterentwicklung und Optimierung potenzieller Partikel insbesondere im Hinblick auf Fragestellungen zur Größe und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel sowie zur Zusammensetzung von Partikeln und Trägersuspension. Die Entwicklung umfasst auch kostengünstigere, großtechnische Herstellungsverfahren, um eine wirtschaftliche Produktion von größeren Mengen an Nanopartikeln zu ermöglichen.
 2. Untersuchung der Mobilität, der Reaktivität, der Langzeitstabilität und des Migrationspotenzials von Nanopartikeln im Untergrund werden für Partikel mit einem hohen Vermarktungspotenzial durchgeführt. Dabei sollen insbesondere auch potenziell negative Auswirkungen der Partikel und/oder ihrer Abbauprodukte auf das Ökosystem und mögliche Akzeptoren bis hin zu Oberflächengewässern untersucht werden.
 3. Entwicklung eines umfassenden „Werkzeugkastens“ für die Ausführung und die Überwachung von In-situ-Sanierungen mit Nanopartikeln im Feld. Dies umfasst Messmethoden und Messtechniken für den In-situ-Nachweis der Partikelverteilung und des Partikelabbaus, Entscheidungsunterstützungssysteme sowie numerische Modelle zur effizienten Sanierungsplanung und Überwachung.
 4. Einsatz der Nanotechnologie auf verschiedenen Skalen (Labor, Technikum bei VEGAS bis hin zu Pilotsanierungen auf verschiedenen Standorten in der EU) zur Validierung der F&E Ergebnisse hinsichtlich Einsatzmöglichkeiten, Ausbreitungsverhalten, Effektivität und Leistungsfähigkeit aber auch zu Fragen des Verbleibs der Nanopartikel in der Umwelt. Fragen der Nachhaltigkeit im Vergleich mit anderen Sanierungsverfahren werden dabei ebenfalls untersucht.
 5. Kommunikation mit allen beteiligten Akteuren (Stakeholder) einer Sanierung (Eigentümer/Pflichtiger, Planer, Gutachter, Behörde, ...) unterstützt die zielorientierte Forschung und stellt sicher, dass die entwickelten Verfahren langfristig auch wirtschaftlich vermarktet werden können. Aufgabe der Kommuni-

LITERATUR

- /1/ European Environment Agency. (2007): European Environment Agency (2007) Progress in management of contaminated sites (CSI 15) – Assessment published on line August 2007. http://themes.eea.europa.eu/IMS/IMS/ISpecs/ISpecification20041007131746/IAssessment1152619898983/view_content
- /2/ Oliver, L.; Ferber, U.; Grimski, D.; Millar, K.; Grimski, D. (2005): The Scale and Nature of European Brownfields. CABERNET Project paper www.cabernet.org.uk/resourcefs/417.pdf
- /3/ DNR – German League for Nature and Environment and EEB – European Environmental Bureau (2011): Soil: worth standing your ground for. Arguments for the Soil Framework Directive. EEB, Brussels. www.eeb.org/EEB/?LinkServID=1D2DA6F8-B28F-78BB-6E212DDC63EE80E7
- /4/ Bardos, P.; Bone, B.; Elliott, D.; Hartog, N.; Henstock, J.; Nathanail, P. (2011): Risk/benefit approach to the application of iron nanoparticles for the remediation of contaminated sites in the environment – CB0440. Report for the Department of Environment, Food and Rural Affairs. <http://randd.defra.gov.uk/Default.aspx?Menu=Menu&Module=More&Location=-None&Completed=0&ProjectID=17502>
- /5/ Zhang, X.; Lin, Y.; Chen, Z. (2009): 2,4,6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 165, 923–927
- /6/ Marsalek, B.; Jancula, D.; Marsalkova, E.; Mashlan, M.; Safarova, K.; Tucek, J.; Zboril, R. (2012): Multimodal Action and Selective Toxicity of Zerovalent Iron Nanoparticles against Cyanobacteria. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2316–2323
- /7/ Liu, Y.; Majetich, S.A.; Tilton, R.D.; Sholl, D.S.; Lowry, G.V. (2005): TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1338–1345
- /8/ Saleh, N.; Sirk, K.; Liu, Y.; Phenrat, T.; Dufour, B.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R.D.; Lowry, G.V. (2007): Surface Modifications Enhance Nanoiron Transport and NAPL Targeting in Saturated Porous Media. *Environmental Engineering Science* 24, 45–57
- /9/ 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, 2187–2193.
- /10/ Zhang, W. (2003): Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.* 5, 323–332
- /11/ de Boer, C. (2013): Transport of nano sized zero valent iron colloids during injection into the subsurface; Promotionschrift, Mitteilungsheft des Instituts für Wasserbau Nr. 215 Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 3/2013. ISBN: 978-3-942036-19-1
- /12/ Bleyl, S.; Kopinke, F.-D.; Mackenzie K. (2012): Carbo-Iron – Synthesis and stabilization of Fe(0)-doped colloidal activated carbon for in-situ groundwater treatment, *J. Chem. Eng.*, in press, DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.021
- /13/ Mackenzie, K.; Bleyl, S.; Georgi, A.; Kopinke, F.-D. (2012): Carbo-Iron – an Fe/AC composite – as an alternative to nano-iron for groundwater treatment. *Water Res.* in press
- /14/ Arnold, W. A.; Ball, W. P.; Roberts, A. L. (1999): Polychlorinated ethanes reaction with zero-valent zinc: pathways and rate control, *J. Cont. Hydrol.* 40, 183–200
- /15/ Lien, H. L. (2005): Transformation of chlorinated methanes by zero-valent aluminium coupled with Pd/Al2O3: *Environ. Technol.* 26, 663–672
- /16/ Birke, V.; Mattik, J.; Runne, D. (2004): Mechanochemical reductive dehalogenation of hazardous polyhalogenated contaminants, *Journal of Materials Science* 39 5111–5116
- /17/ Lee, K.Y.; Bosch, J.; Meckenstock, R.U. (2012): Use of metal-reducing bacteria for bioremediation of soil contaminated with mixed organic and inorganic pollutants. *Environ. Geochem. Health* 34, 135–142

kation ist hierbei insbesondere sicher zu stellen, dass Anforderungen der Behörden berücksichtigt und potenzielle Vorbehalte der Öffentlichkeit diskutiert und ausgeräumt werden. Kommunikation umfasst auch die Verbreitung der gewonnenen Informationen und des Wissens, um die Fortschritte und Entwicklungen zeitnah für Sanierungsprojekte nutzbar zu machen und die Anwendung von Nanopartikeln in der EU auszubauen.

An das Vorhaben werden insbesondere von Seiten der EU hohe Erwartungen geknüpft. Durch die Projektkonstellation kann jedoch erwartet werden, dass in den nächsten Jahren auf dem Gebiet der In-situ-Sanierung unter Einsatz von Nanopartikeln ein erheblicher Fortschritt erzielt und der „Alt-

lastensanierungsbranche“ ein zusätzliches In-situ-Sanierungsverfahren zur Verfügung gestellt wird zur Lösung zahlreicher Problemfälle.

KONTAKT

Universität Stuttgart

Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, VEGAS

Dr.-Ing. Hans-Peter Koschitzky

Dr.-Ing. Norbert Klaas

Dr.-Ing. Alexandra Gens

Jürgen Braun, Ph.D.

Pfaffenwaldring 61 | 70569 Stuttgart

Tel.: 0711/68564716

E-Mail: koschitzky@iws.uni-stuttgart.de

www.iws.uni-stuttgart.de