

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

**SAMEN MAKEN WE
MORGEN MODIËR**



Documentbeschrijving



1. *Titel publicatie*

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

2. *Verantwoordelijke uitgever*

Danny Wille, OVAM, Stationsstraat 110, 2800 Mechelen

3. *Aantal blz.*

4. *Wettelijk depot nummer*

D/2010/5024/06

5. *Aantal tabellen en figuren*

6. *Publicatiereeks*

7. *Datum publicatie*

Januari 2010

8. *Trefwoorden*

9. *Samenvatting*

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

10. *Begeleidingsgroep en/of auteur*

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

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

Bert Van Goidsenhoven

12. *Andere titels over dit onderwerp*

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

Gegevens uit dit document mag u overnemen mits duidelijke bronvermelding.

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

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

Inhoudsopgave

1	Inleiding	3
2	Nanoschaal (bi)metallische partikels (NBPs)	4
2.1	Wat zijn NBPs?	4
2.2	Aanmaak en beschikbaarheid van NBPs	6
2.3	Karakteristieken van NBPs	8
2.4	Reactiviteit en reactiemechanismen	9
2.5	Mobiliteit van NBPs	17
2.6	Veiligheidsaspecten	18
3	Gebruik van NBPs voor zuivering van grondwater/bodem	20
3.1	Gekende mogelijkheden	20
3.2	Gekende beperkingen	20
3.3	Huidige spelers in dit domein	21
4	Technische aspecten van laboratorium ervaring met NBPs	23
4.1	Bepaling reactiviteit	23
4.2	Bepaling duurzaamheid	24
5	Veldervaring NBPs	25
5.1	Uitgevoerde experimenten in het veld	25
5.2	Installatie/injectietechnieken	30
5.3	Injectiefrequentie en dosissen	32
6	Impact van NBP-injecties op de natuurlijke omstandigheden in de ondergrond	33
6.1	Geochemische aspecten	33
6.2	Microbiologische aspecten	33
7	Literatuurlijst	34

Lijst met afkortingen

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

1 Inleiding

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

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

Gezien het onderzoek rond (bi)metallisch nanoschaal partikels tamelijk recent is, was de beschikbare gedetailleerde literatuur bij aanvang van dit project relatief beperkt. De laatste maanden werden wel veel nieuwe artikels gepubliceerd. Voor de literatuurstudie werd gebruik gemaakt van:

- Publicaties in wetenschappelijke tijdschriften;
- Publicaties in proceedings van wetenschappelijke congressen;
- Informatie beschikbaar via het Internet;
- Informatie verkregen via persoonlijke contacten.

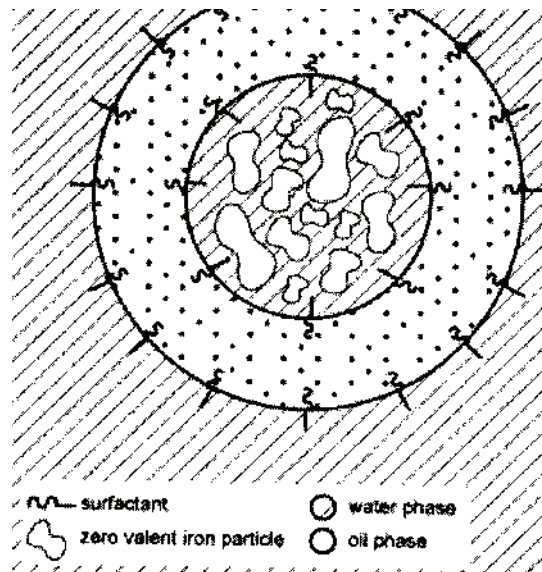
2 Nanoschaal (bi)metallische partikels (NBPs)

2.1 Wat zijn NBPs?

Nanoschaal (bi)metallische partikels (NBPs) zijn strikt genomen (bi)metallische partikels met een diameter kleiner dan 1 μm . In bepaalde gevallen worden colloïdale partikels (1-2 μm) onterecht ook tot de NBPs gerekend. In dit document zal de meeste aandacht gaan naar partikels van < 200 nm. Een colloïdaal ijzer zal echter mee beschouwd worden om een onderscheid te kunnen maken. In dit rapport omvatten NBPs zowel de metallische als de (bi) metallische nanoschaal partikels.

Nanoschaal ijzer deeltjes bestaan uit een mengsel van zero-valent ijzer en ijzer oxides. Naast deze 'klassieke' partikels is er een groeiend aanbod van gemodificeerde nanoschaal ijzer, zoals:

- Gekatalyseerde nanoschaal ijzer/metaal partikels, die naast zero-valent ijzer of een ander metaal nog een tweede metallisch materiaal bevatten zoals de (bi) metallische materialen. Hierbij is 1 metaal (Fe, Zn, ...) voornamelijk de elektronendonor, en het andere (Pd, Pt, ...) de katalysator bij de reactie. Met (bi) metallische nanoparticles kunnen veel hogere reactiesnelheden bekomen worden. Voorbeelden van zulke materialen zijn:
 - o Fe/Pd, Fe/Ag, Fe/Ni, Fe/Co, Fe/Cu, Zn/Pd (Zhang et al., 2003)
 - o Ag/Pd, Au/Pd (Nutt et al, 2005)
- 'Supported' nanoschaal partikels, waarbij nano-ijzer deeltjes worden bevestigd op een niet-metallische drager. Ponder et al. (2000) hebben onderzoek gedaan naar koolstof nanopartikels waarop nanoschaal (bi)metallische partikels worden aangebracht. De bekomen 'pellets' hebben een diameter van 50 tot 200 nm en worden anionisch gemaakt alvorens ze in de ondergrond worden gebracht. Dit zou agglomeratie en sedimentatie van de partikels verhinderen. Ook 'supported' nanoschaal partikels met een hydrofiele drager, o.a. poly(acrylzuur), zijn beschreven (Ponder et al., 2001, Schrick et al., 2004).
- Geëmulsiëerde nanoschaal ijzer deeltjes die specifiek voor vrije fases van gechloroerde solventen (DNAPLs, Dense Non-Aqueous Phase Liquids) mogelijkheden bieden (Quinn et al., 2003). Plantaardige oliën en allerlei surfactanten kunnen aangewend worden om deze emulsie te bereiden. Het gaat meer specifiek om een surfactant gestabiliseerde biodegradeerbare emulsie die druppels vormt met een olie-water membraan rond NBPs (ook microschaal ijzerpartikels) in waterdruppels. Een schematische voorstelling van deze emulsie is gegeven in Figuur 1. Hierdoor wordt het contact bevorderd tussen de DNAPL en het zero-valent ijzer. DNAPLs kunnen namelijk oplossen in de emulsie en komen zodoende in contact met het nano-ijzer waar er afbraak kan plaatsvinden.



Figuur 1: Schematische voorstelling van een geëmulsiïerde nano-ijzer druppel (Quin et al., 2005)

Het volgende hypothetische reactiemechanisme wordt voorgesteld: DNAPL componenten diffunderen vanuit de olielaag naar de omsloten waterfase waar ze reageren met de NBPs. Gevormde afbraakproducten diffunderen bij toenemende concentraties vanuit de omsloten waterfase door de olielaag naar het omliggende water. Door de oliefilm komen de NBPs minder in contact met andere componenten in het grondwater (o.a. anorganisch materiaal) die reducerende capaciteit van NBPs kunnen consumeren. De reactiviteit van NBPs en geëmulsiïerde NBPs is vergelijkbaar (Quinn et al., 2005). De oliefase kan op langere termijn dienst doen als elektrondonor bij biologische afbraak van restconcentraties aan VOCs.

- Lowry et al (2004) gebruikt de term anorganische-organische hybride nanodeeltjes voor nanodeeltjes die omgeven zijn door een hydrofobe-hydrofiële mantel via ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Deze deeltjes bestaan uit een anorganische kern (bv zero-valent ijzer) die omgeven is door een hydrofobe binnenmembraan en een hydrofiële buitenmembraan. Het hydrofobe gedeelte beschermt het ijzer tegen anaërobe corrosie met water (zie 2.4, reactie 4), het hydrofiële gedeelte laat migratie van het hybride deeltje in het grondwater/aquifer toe.

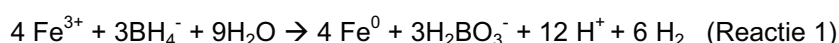
Nanometallische deeltjes vinden toepassing in verschillende domeinen zoals katalyse, magnetisme, elektronica, biomedische en milieu toepassingen (Li et al., 2003).

2.2 Aanmaak en beschikbaarheid van NBPs

Diverse methoden voor de aanmaak van NBPs staan beschreven in de literatuur, en kunnen in 2 groepen ingedeeld worden.

Groep 1: Aanmaak van nanopartikels vertrekkende van individuele atomen (bottom-up):

- Wang en Zhang (1997) synthetiseren nanopartikels via chemische reductie van Fe^{3+} door natriumboorhydride. Meer specifiek wordt 0,2 M NaBH_4 toegevoegd aan $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05 M), wat resulteert in nanopartikels met een diameter tussen 1 nm en 100 nm (zie formule 1). De methode laat toe grote hoeveelheden te produceren, maar is duur, tot 5000 \$ per kg (Vance et al, 2002).



- (bi) metallische materialen worden geproduceerd via reductieve neerslagen (Zhang et al., 2003). Palladium gecoat nanoschaal ijzerpartikels bijvoorbeeld, kunnen bekomen worden door vers gemaakte nanoschaal ijzerpartikels in contact te brengen met palladium acetaat (1 %W). Door reductie ontstaat er hierbij een Pd-laagje op het ijzermateriaal (Wang & Zhang, 1997). Andere (bi) metallische materialen kunnen op een gelijkaardige manier verkregen worden (Xu & Zhang, 2000).
- Bij de micro-emulsie methode worden nanopartikels gemaakt via chemische reductie met natriumboorhydride. Deze reacties gebeuren echter in kleine waterige domeinen in een oliefase, wat toelaat om nanomaterialen met een gecontroleerde grootte en vorm te maken (Li et al., 2003). De bekomen materialen hebben een gemiddelde diameter van minder dan 10 nm.
- Nano-ijzer partikels kunnen ook aangemaakt worden door reductie van goethiet door middel van hitte (tot 600 °C) en waterstofgas. Hierbij worden ijzersulfaat, natrium carbonaat en natriumhydroxide als uitgangsmaterialen gebruikt om goethiet precursoren te maken. Door dehydratatie van deze goethite precursoren worden vervolgens hematite precursoren gevormd, die verder worden gereduceerd met waterstofgas tot nano-ijzer (Uegami et al, 2003;)
- De 'sol-gel'-methode werd vermeld door Li et al (2003) Een gel die silicium tetraethoxide en een metaalcomponent zoals FeCl_3 bevat wordt verwarmd. Er ontstaat een glasmetaal nanocomposiet dat ultrafijne ijzerpartikels bevat.

Naast deze methodes is er ook nog elektrolyse (Fisher).

Groep 2: Aanmaak van nanopartikels via verfijnen van ruwere materialen (top-down):

- Vance en zijn medeauteurs (2002) gebruiken een balmolensysteem om een poeder van een elementair metaal (1-10 μm) te verfijnen tot een nanomateriaal (100-400 nm) Tijdens dit proces wordt ook een niet-waterige organische vloeistof en een dispersiemiddel toegevoegd. Via deze methode zijn materialen in hoeveelheden tot 10 kg geproduceerd. Productie van grotere hoeveelheden zou mogelijk zijn.

Commercieel nano-ijzer:

Het aantal NBPs dat momenteel op de commerciële markt ter beschikking is voor toepassing voor bodem/grondwater remediatie is echter zeer beperkt. Een aantal van de vermelde productieprocessen zijn minder geschikt voor grootschalige productie. Verder blijken ook patent-gerelateerde zaken de commercialisatie van bepaalde producten te vertragen. Slechts 1 commerciële leverancier van nano-ijzer werd gevonden die nano-ijzer in grote hoeveelheden kan aanmaken:

1. TODA KOGYO CORP. (Japan) produceert meerdere soorten NBPs:

- o ANIP-10DS (Active Nanoscale Iron Particles): metallisch (zie Tabel 1)
 - Producten worden aangeboden als poeder en als slurry;
 - Kostprijs: afhankelijk van de hoeveelheid 25-33 euro/kg (poeder), 6-8 euro/kg (slurry) voor materiaal geleverd per ship;
- o ANIP-20DS: metallisch, fijner materiaal dan ANIP-10DS, niet commercieel ter beschikking;
- o Er wordt gewerkt aan een (bi) metallische product.

Verder zijn er een aantal andere bedrijven die op kleine schaal nano-ijzer produceren of hiervoor althans reclame maken. Het bleek echter niet mogelijk om meer gedetailleerde commerciële informatie over de producten te bekomen. Een aantal ijzers aangeboden door andere leveranciers zijn derivaten van het TODA-ijzer.

2. Nanitech LLC (USA, Florida):

- o Polyflon PolyMetallix™ Particles geproduceerd door Polyflon (Crane Co. Company): (bi) metallisch (FePd):
 - Volgens de leveranciers is een patent 'hangend';
 - Begin 2004 niet beschikbaar voor Europese markt;
 - Kostprijs: niet gekend;
- o Palladium gecoat Polyflon PolyMETALLIX™.

3. PARS Environmental inc. (USA, NJ):

- NanoFeTM: nanoschaal zero-valent ijzerpartikels;
- NanoFe PlusTM: Is een gemodificeerde NanoFeTM met insluiting van een katalyst en een additief om de snelheid en efficiency van de sanering te bevorderen. (Varadhi et al., 2005a);
- Het is niet duidelijk of deze producten commercieel ter beschikking is of enkel door PARS wordt gebruikt.

4. Lehigh University (US, Pennsylvania):

- Geen vast product, geen commerciële productie.

5. TOYO INK MFG. CO. LTD (Japan) produceert colloïdaal ijzer (50% gemiddelde diameter: 2080 nm). Hiervan werd een monster bekomen voor gebruik in stap 2 van dit project:

- Prijs: 130-300 euro/m³ aquifer (in Japan).

2.3 Karakteristieken van NBPs

Tabel 1 vat de karakteristieken samen van een aantal in de literatuur beschreven NBPs en 1 colloïdaal ijzer. Het specifieke oppervlak van reactief granulair ijzer is gelegen rond 1 m²/g, wat beduidend lager is dan colloïdaal en meer uitgesproken voor NBPs (Bastiaens, niet gepubliceerd)

Tabel 1: Overzicht karakteristieken van een aantal NBPs

	ANIP-10DS	PolyMetallix TM Partikels	Bimetallic iron	Colloïdaal ijzer
Producent/herkomst	TODA KOGYO CORP	Nanotech LLC	Zhang	TOYO INK MFG. CO. LTD.)
Diameter (range)		0,1-0,2 µm		0.05 – 80 µm < 10 µm
Diameter (50% gemid. diameter)	0.1 µm		Gem: 66 nm	1.553 µm
Specific surface area	23 m ² /g	15 m ² /g	33.5 m ² /g	6.25 m ² /g
Samenstelling	Metallisch	Metallisch (FePd)	(Bi) metalisch	Metallisch ijzer

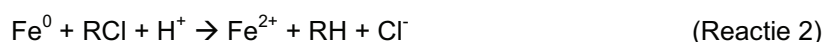
	ANIP-10DS	PolyMetallix™ Partikels	Bimetallic iron	Colloidaal ijzer
Aangeleverd product	Suspensie: 15% Fe ⁰ 10% Fe ₃ O ₄ (magnetiet) 75 % water	Pasta of suspensie		Suspension (25-30 % iron)
kleur	Zwart	Zwart		grijs
Geur	-	-		-
Smeltpunt (ijzer)	-			1535°C
Kookpunt (water)	-			100°C
Schijnbare densiteit		4.6		1.3
Specifieke graviteit	1.25 g/cm ³			
pH van de slurry	10.8	7-9		11
Stockage periode				> 2 jaren
Aanmaak methode	Reductie van oxides met H ₂ bij hoge T		Chemische reductie met NaBH ₄	

Referenties: Product veiligheidsfiche

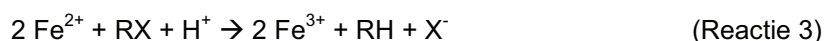
2.4 Reactiviteit en reactiemechanismen

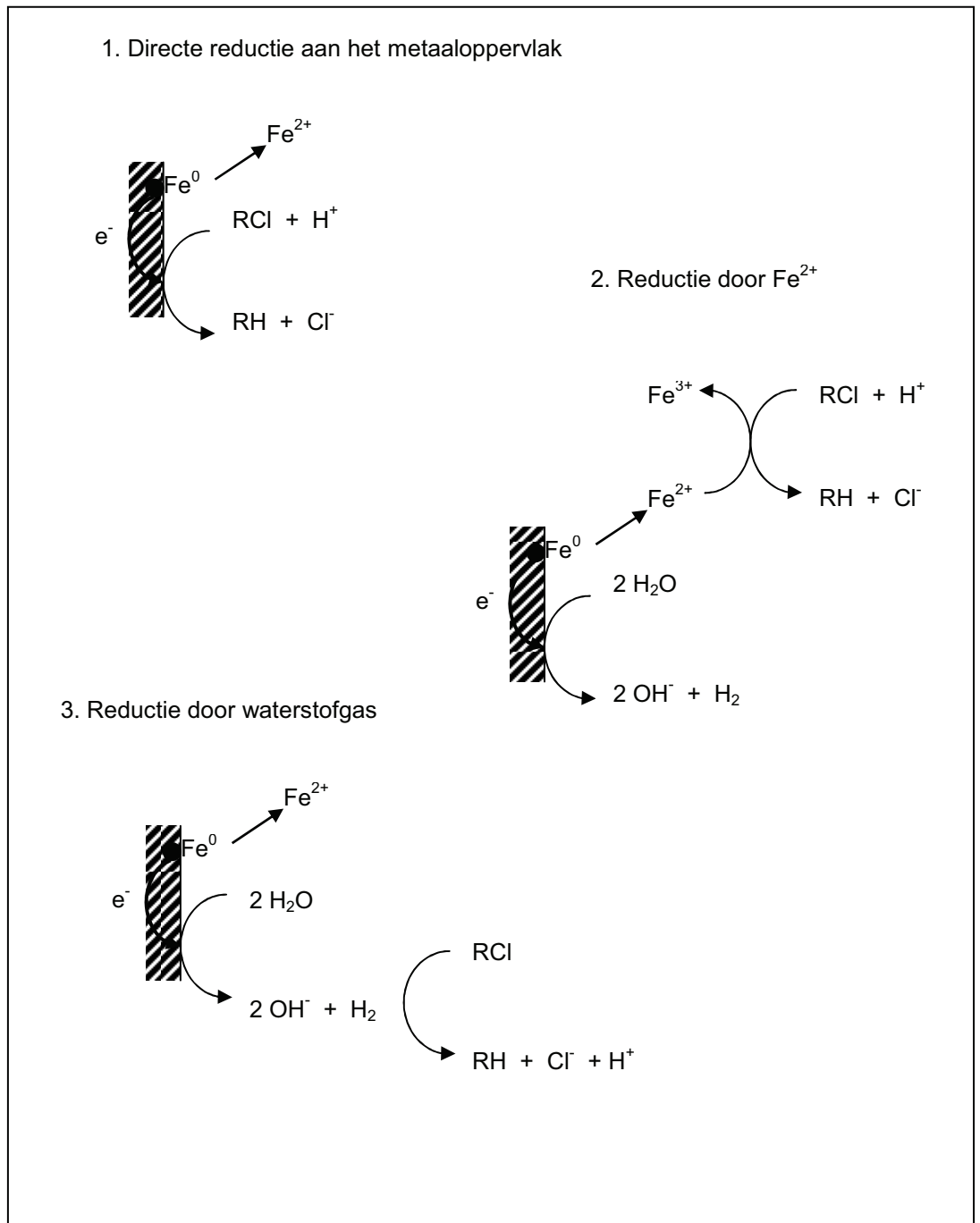
Afbraak van gechloreerde verbindingen in de aanwezigheid van metallische partikels gebeurt via reductieve dehalogenatie. Drie mogelijke basismechanismen worden naar voor geschoven (zie Figuur 2.; Sutharsan, 1997):

Ten **eerste** kunnen gechloreerde verbindingen direct aan het metaaloppervlak gereduceerd worden in de aanwezigheid van een protondonor. Hierbij wordt verondersteld dat elektronen rechtstreeks worden overgedragen van het Fe⁰ metaaloppervlak naar gesorbeerd VOCl-componenten. Dit kan via de volgende vergelijking worden samengevat:



Een **tweede** mogelijke afbraakweg is via verdere oxidatie van Fe²⁺ dat een corrosie-product is van de reactie 1 en reactie 2. Fe²⁺ wordt hierbij verder geoxideerd tot Fe³⁺.





Figuur 2: Mogelijke reactiemechanismen voor reductieve dechlorinatie van VOCLs door zero-valent ijzer (naar Matherson & Tratnyek, 1994)

Ten **derde** kan waterstofgas dat geproduceerd wordt bij de corrosiereactie van water met het zero-valent ijzer, betrokken zijn bij de dechlorinatie van VOCs.



De relatieve belangrijkheid van deze drie processen is afhankelijk van de soort metallisch materiaal dat gebruikt wordt. Tijdens reacties met metallische materialen wordt heel typisch een stijgende pH bekomen. Tabel 2 geeft een overzicht van de componenten die via NBPs kunnen verwijderd worden uit grondwater. Hoewel ook metalen en andere (an)organische componenten vermeld zijn, worden NBPs toch hoofdzakelijk bestudeerd en gebruikt voor gechloreerde organische verbindingen.

Tabel 2: Componenten afbreekbaar door NBPs

Afbraak van:	NBPs	NBPs	Soort NBP
	Algemeen	Specifieke referenties	
Gechloreerde ethenen:			
Tetrachlooretheen	+ ¹	Lien & Zhang (2001)	Fe/Pd
Trichlooretheen	+ ¹	Wang & Zhang (1997); Lien & Zhang (2001)	Fe/Pd
Cis-1.2-dichlooretheen	+ ¹	Lien & Zhang (2001)	Fe/Pd
Trans-1.2-dichlooretheen	+ ¹	Lien & Zhang (2001)	Fe/Pd
1.1-dichlooretheen	+ ¹	Lien & Zhang (2001)	Fe/Pd
Vinylchloride	+ ¹	Lien & Zhang (2001)	Fe/Pd
Gechloreerde ethanen:			
111-trichloorethaan	+	Okinaka (2004)	Fe ⁰ (Toda)
112-trichloorethaan			
1.2-dichloorethaan			
Gechloreerde methanen:			
Tetrachloormethaan	+ ¹	Lien & Zhang (1999)	Ag/Pd
Trichloromethaan	+ ¹	Lien & Zhang (1999)	
Dichloormethaan	+/- ¹	Lien & Zhang (1999)	
Chloormethaan	+ ¹		

Afbraak van:	NBPs		Soort NBP
	Algemeen	Specifieke referenties	
Gechloreerde benzenen:			
Hexachloorbenzeen	+ ¹	Xu ea. (2000)	Fe/Ag
Pentachloorbenzeen	+ ¹	Xu ea. (2000)	Fe/Ag
Tetrachloorbenzeen	+ ¹	Xu ea. (2000)	Fe/Ag
Trichloorbenzeen	+ ¹	Xu ea. (2000)	Fe/Ag
Dichloorbenzeen	+ ¹	Xu ea. (2000)	Fe/Ag
Monochloorbenzeen	+ ¹		
Pesticiden/Herbiciden:			
DDT	+ ¹		
Pentachloronitrobenzene	+	Klupinski ea. (2004)	(Fe ³⁺)
Molinate	+	Joo ea. (2004)	
Lindaan	+ ¹	Elliot ea. (2003)	Fe/Pd (lehigh)
Organische kleurstoffen:			
Orange II	+ ¹		
Chrysoïdine	+ ¹		
Tropaeolin	+ ¹		
Acid Orange	+ ¹		
Acid Red	+ ¹		
Trihalomethanen			
Tribroommethaan	+ ¹		
Dibroomchloormethaan	+ ¹		
Dichloorbroommethaan	+ ¹		
Andere gechloreerden			
1.3-dichloropropen			
PCBs	+ ¹	Whang & Zhang, 1997	
Dioxins	+ ¹		
Pentachloorphenol	+ ¹		

Afbraak van:	NBPs		Soort NBP
	Algemeen	Specifieke referenties	
Andere organische componenten			
N-nitrosodimethylamine	+ ¹		
TNT	+ ¹		
Zware metalen			
Kwik (Hg ²⁺)	+ ¹		
Nikkel (Ni ²⁺)	+ ¹		
Zilver (Ag ⁺)	+ ¹		
Cadmium (Cd ²⁺)	+ ¹		
Lood (Pb ²⁺)	+	Ponder ea. (2000)	Fe ⁰
Anorganische ionen			
Hexavalent Chromium	+ ¹	Ponder ea. (2000)	Fe ⁰
Arseen	+ ¹		
Perchloraat	+ ¹		
Nitraat	+ ¹	Choe ea. (2000); Yang ea. (2005)	Fe ⁰
Radionucliden:			
Uranium (UO ₂ ²⁺)	+		

¹ Zhang, 2003, Productinformatie TOYO INK MFG. CO. LTD;
+, afbraak; +/-, beperkt afbraak; -, geen afbraak.

In Tabel 3 zijn een aantal gegevens samengevat in verband met de reactiviteit van granulair, micrometer en nanoschaal metallische en (bi) metallische materialen.

Tabel 3: In de literatuur vermelde afbraaksnelheden

Component	Gebruikte NBP/ijzer	afbraaksnelheid	Referentie
TCE	Colloïdaal ijzer	50 mg /L/dag	TOYO INK MFG. CO. LTD
TCE	PolyMetallix™	$T_{1/2} = 0.53$ h	Nanotechn LLC
	PD-PolyMetallix™	$T_{1/2} = 0.096$ h	Nanotechn LLC
TCE	(bi) metallisch nano-ijzer (Zhang)	1 mg/g nano-ijzer/h 100-200 mg/g nano-ijzer	Zhang, 2003
TCE	Granulair ijzer	$10^{-4} - 10^{-3} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	Gemeld door Liu ea. 2005
Tetrachloorkoolstof	ANIP (TODA) Fe^{NB}	$6 \cdot 10^{-1} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $5 \cdot 10^1 - 3 \cdot 10^1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	Nurmi ea. (2005)
TCE	ANIP (TODA) Fe^{HB} Fe/Ni	$3.1 \cdot 10^{-3} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $9.8 \cdot 10^{-2} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	Liu ea. (2005)
TCE	Fe-poeder (Fischer) Fe/Pd Fe/Ni Fe/Cu Zn (granular) Zn/Pd Zn/Ni Zn/Cu	$2.9 \cdot 10^{-5} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $1.3 \cdot 10^{-1} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $4.2 \cdot 10^{-5} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $4.0 \cdot 10^{-2} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $3.3 \cdot 10^{-4} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	Kim & Carraway (2003)
TCE	Fe/Pd (Zhang)	$k = 1.032 \text{ g /g NBP/h}$	Henn ea. (2004)

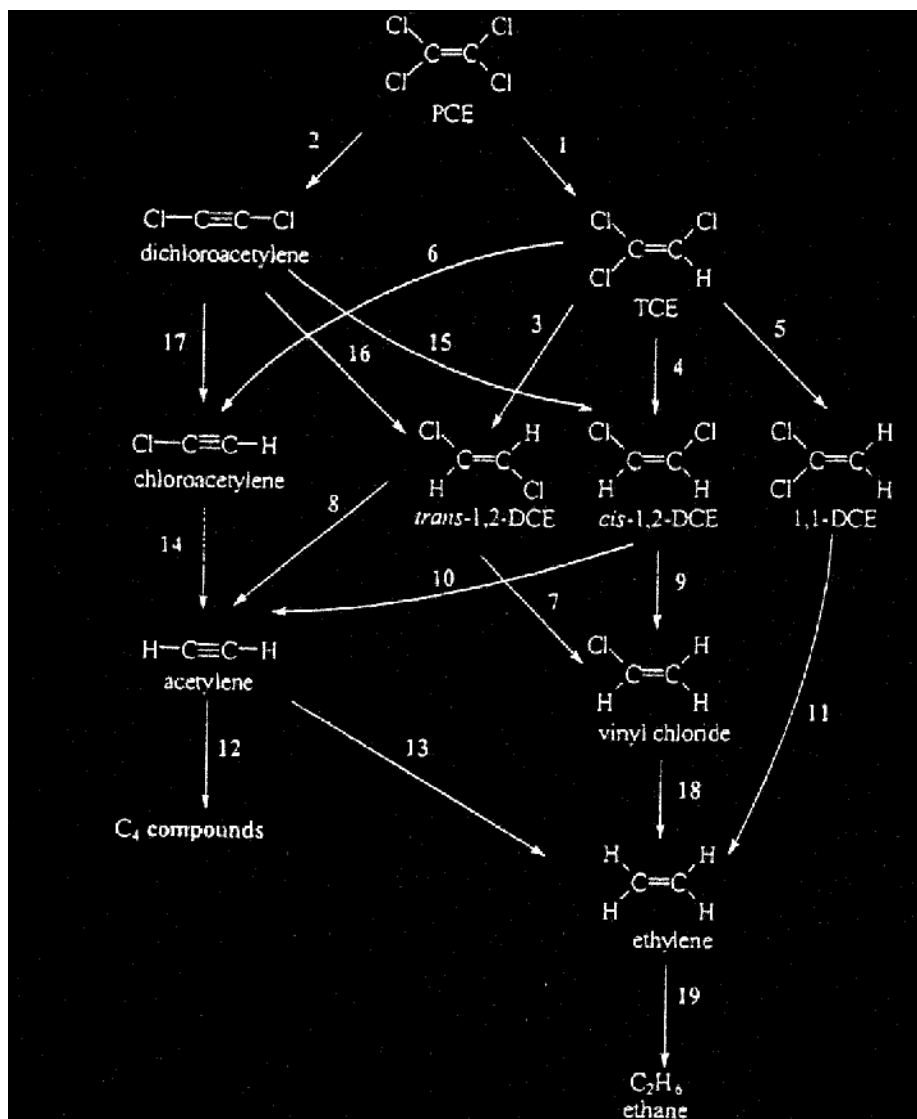
Een aantal algemene trends zijn de volgende:

- Nanopartikels zijn reactiever in vergelijking met granulair ijzer omwille van het hoger specifieke oppervlak en een hogere densiteit aan reactieve plaatsen op het oppervlak (Nurmi et al., 2005). Het specifieke oppervlak van NBPs en granulair ijzer verschillen met een factor 10 tot 1000. Laboratoriumonderzoek naar de optimalisatie van de toepassing van zero-valent ijzer toonde aan dat het gebruik van (bi) metallische partikels met diameter in de orde van 100 nm de transformatiereacties met een factor 100 tot 150 verhoogden tegenover conventionele commercieel beschikbare ijzerpartikels (diameter in de orde van μm en mm) (Wang and Zhang, 1997).
- Wanneer de afbraaksnelheden genormaliseerd worden ten opzichte van het specifieke oppervlak is het verschil tussen nanoschaal en microschaal (poeder) metallische partikels kleiner of niet bestaand (Nurmi et al., 2005).
- (bi) metallisch partikels zijn reactiever dan metallische partikels (Kim & Carraway, 2003). Dit wordt verklaard door de hogere oppervlaktereactiviteit door de aanwezigheid van een spoor (0,1 %) edel metaal (Pd, Pt, Ag) of metaal (Cu, Co Ni) welke de oxidatie van Fe^0 versnelt en welke optreedt als een katalysator van de dechlorering (Elliot and Zhang, 2001; Zhang 2003).

Er zijn echter nog meer factoren die de reactiviteit van NBPs beïnvloeden.

- Wanneer NBPs in water komen wordt het oppervlak gecorrodeerd met vorming van onder meer ijzeroxides. Hierdoor ontstaat een kernschil structuur die de reactiviteit beïnvloedt (Nurmi et al., 2005). Een schil die bestaat uit isolerende verbindingen zal de reactiviteit negatief beïnvloeden.
- Aggregatie leidt tot een lager specifiek oppervlak en aldus tot een lagere reactiviteit (Nurmi et al., 2005).
- Het productieproces van NBPs heeft een invloed op de gevolgde reactieweg, het reactiemechanismen (zie lager) en de reactiviteit (Liu et al., 2005). Gebaseerd op de studie van Liu en zijn medewerkers (2005) zijn NBPs die geproduceerd worden via chemische reductie met natriumboorhydride reactiever dan NBPs aangemaakt via reductie met waterstofgas bij hoge temperatuur.
- De inhibitie van reactie van VOCs met NBPs door aanwezigheid van acetyleen werd gemeld (Liu et al., 2005).

Mogelijke reactiewegen van gechloreerde ethenen in aanwezigheid van granulair zero-valent ijzer zijn samengevat in Figuur 3. Hydrogenolyse en β -eliminatie zijn de belangrijkste betrokken reacties en komen veelal samen voor. Hetzelfde schema kan gebruikt worden voor nanopartikels.



Figuur 3: Mogelijke reactiewegen voor gechloreerde ethenen tijdens reactie met zero-valent ijzer (Naar Arnolds & Roberts, 2000):

Reacties 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17, en 18 verwijzen naar hydrogenolyse reacties; reactie 2, 6, 8 en 10 naar β-eliminatie-reactie; reactie 11 naar α-eliminatie reacties; en tenslotte verwijzen reacties 13, 15, 16 en 19 naar hydrogenatie reacties.

Gezien de grote reactiviteit van nanomaterialen worden weinig intermediaire componenten gedetecteerd tijdens de afbraak. Toch kon worden aangetoond dat in aanwezigheid van verschillende soorten nanomaterialen een andere TCE-afbraakroute wordt gevolgd (Liu et al., 2005). De afbraak van TCE door nano-ijzer geproduceerd door chemische reductie met NaBH_4 (Fe^{HB}) en commercieel TODA ijzer (Fe^{H_2}), geproduceerd via reductie bij hoge temperatuur met H_2 werden met elkaar vergeleken. In aanwezigheid van Fe^{HB} werden voornamelijk etheen en ethaan als reactieproducten gedetecteerd als ook C3-C6 componenten. Waterstof werd gevormd door Fe^{HB} en verbruikt tijdens de reactie met TCE. Met Fe^{H_2} werd geen productie van waterstof gezien en werden indicatie voor afbraak via de β -eliminatie weg gevonden (etheen en acetyleen). De pseudo eerste orde afbraakconstante (genormaliseerd naar het specifieke oppervlak van het ijzer) was ook 4 keer hoger voor Fe^{HB} in vergelijking met Fe^{H_2} . Het verschil in reactiesnelheid en afbraakweg wordt verklaard door een verschillende samenstelling van de buitenkant van het ijzerpartikel, meer specifiek het element Boor in Fe^{HB} die een katalytisch effect heeft. Het is gekend dat de aanwezigheid van katalysatoren (Ni, Pd, Pt, ...) in ijzermaterialen een effect hebben op het reactiemechanismen.

2.5 Mobiliteit van NBPs

In tegenstelling met granulair ijzer partikels die zo goed als immobiel zijn na installatie in de ondergrond, zijn NBPs in aquifer materialen mobieler. Dit vergemakkelijkt de injectie en het verspreiden van NBPs rond injectiepunten, maar laat in principe ook toe dat iets grotere oppervlakten verontreinigd aquifer kunnen bereikt worden.

Er is echter weinig gedetailleerde informatie ter beschikking rond de exacte mobiliteit van nanopartikels in de ondergrond. Nanopartikels met een diameter tussen 1 en 200 nm zijn volgens Zhang (2004) het meest interessant voor de remediatie van gecontamineerd grondwater (Zhang, 2004). Typisch aan partikels met een diameter in de orde van 100 nm is het feit dat het effect van de Brownse beweging (thermische agitatie) de zwaartekracht overheerst, althans volgens theoretische berekeningen (Lien and Zhang, 1999; Elliot and Zhang, 2001). Aldus zullen deze minuscule partikels bij inbreng in een aquifer theoretisch niet neerslaan of in de ondergrens van de aquifer cumuleren.

Schrick et al (2004) vermelden dat de dispersie van colloïden in aquifers beïnvloed wordt door de grootte van het partikel, pH, ionische sterkte, samenstelling van de bodem matrix en het grondwater, en de stroomsnelheid van het grondwater. Zich baserend op de filtratie theorie zouden partikels tussen 50 nm en 3 μm het minst 'botsen' met en sorberen aan de bodem matrix en aldus het meeste mobiel zijn. Kleine partikels diffunderen sneller, grotere sedimenteren. Door nano-ijzer aan te brengen op hydrofiele koolstof en poly(acrylaat) als nanoschaal transportmiddel, werd de mobiliteit van het nano-ijzer verhoogd (kolomtest op laboschaal). In een kleirijke bodem blijken de losse nanodeeltjes relatief goed te migreren. Mogelijk vormen de kleiplaatjes natuurlijke anionische transportkanalen, waarbij er repulsieve interacties zijn tussen de negatief geladen kleiplaatjes en de negatieve nanopartikels. Vance (2001) meldt dat NBPs mobieler zijn bij een dalende ionische sterkte. Experimenteel toonden Schrick et al (2004) aantonen dat partikels met een diameter van 500 nm veel mobieler waren dan partikels met een diameter van 30-100 nm.

Adsorptie van NBPs op een oppervlak wordt gestuurd door (I) elektrostatische repulsie en aantrekking, (II) Londen- van der Waals aantrekkingskrachten (zwak), en (III) Brownse bewegingen (sterk) (Vance).

Er kan besloten worden dat de mobiliteit van NBPs negatief beïnvloed wordt door (1) interceptie van de NBPs als aggregaten of door sorptie, (2) sedimentatie en (3) diffusie. Tufenkji en elmelech (2004) hebben een model uitgewerkt voor 'filtratie' van partikels in poreuze media waarmee om het gedrag van nanopartikels kan beschrijven worden (Schrack et al., 2004).

Bij sommige toepassing is het gewenst de NBPs op een bepaalde plaats te immobiliseren om verdere verspreiding te vermijden. Dit kan onder meer gebeuren door een divalent kation (bv calciumchloride) te injecteren waardoor de NBPs zich irreversibel hechten aan de bodem matrix. Bij de aanmaak en injectie zijn 'mobiele' NBPs nodig.

Henn et al. (2004) voerde kolomexperimenten uit om de mobiliteit van NBPs te evalueren. Retardatiefactoren voor NBPs in de orde grootte van 2-10 werden bekomen.

Via kolomtesten kon aangetoond worden dat een emulsie met nanoschaal partikels meer mobiel is in vergelijking met een emulsie die microschaal ijzerpartikels bevat (Geiger et al., 2004).

Data betreffende mobiliteit van NBPs in situ zijn schaars. In de piloottest uitgevoerd door Elliot and Zhang (2001) werd geen vermindering van de permeabiliteit vastgesteld, wel migreert een bepaald percentage van de geïnjecteerde NBPs naar diepere aquifers.

2.6 Veiligheidsaspecten

Een aantal toxicologische data zijn samengevat in onderstaande tabel voor een aantal specifieke NBPs en een colloïdaal ijzer.

Tabel 4: Toxicologische informatie voor een aantal NBPs en een colloïdaal ijzer

	ANIP-10DS	Colloïdaal ijzer
Producent/herkomst	TODA KOYGO Corporation	TOYO INK MFG. CO. LTD.)
Acute toxiciteit van zuiver ijzer:	Geen gevaar	
Oraal		LD voor rat > 30000 mg/kg
Voor de ogen	irritant	Licht irritant
Inhalatie		-
Intraperitoneaal		LD voor rat < 20 mg/kg
Chronische toxiciteit	Geen gevaar	
Ecologisch risico		-

Volgens de beschikbare productinformatiefiches zijn NBPs niet ontvlambare producten die waterstof genereren. Daarom is vuur in de nabijheid van NBPs strikt verboden. Er wordt aangeraden het product koel te bewaren en uitdroging te vermijden. Gemorst product dient zo snel mogelijk met een grote hoeveelheid water schoongemaakt te worden. Handschoenen en een beschermingsbril worden aangeraden.

Colloïdaal ijzer worden omschreven als een product zonder humane risico's en gevaar voor de natuur. Er zijn geen risico's voor explosie of vuur. Er wordt wel gewaarschuwd voor gevaarlijke reacties wanneer het product gemengd wordt met oxiderende agentia (exotherme reactie) of zuren (productie van waterstof). Bescherming van de huid (PVC gecoate handschoenen, beschermende kleding), ogen (veiligheidsbril) en luchtwegen (meestal niet nodig) wordt aanbevolen. (TOYO INK EUROPE).

3 Gebruik van NBPs voor zuivering van grondwater/bodem

3.1 Gekende mogelijkheden

NBPs kunnen op verschillende manieren gebruikt worden voor de zuivering van grondwater/bodem:

- Gezien zijn grotere reactiviteit en breder gamma aan behandelbare pollutanten, kan nanometallisch ijzer als meer efficiënt materiaal in reactieve barrières gebruikt worden dan de conventionele ijzerpartikels voor de sanering van vervuilingspluimen. De levensduur van NBPs blijft hier een grote onbekende factor;
- De injecteerbaarheid van nano-ijzer in combinatie met zijn relatieve mobiliteit maken dat reactieve zones kunnen gecreëerd worden met NBPs. Dit laat toe om, in vergelijking met reactieve wanden, op grotere dieptes te werken in de ondergrond. Ook moeilijk bereikbare plaatsen (bv onder gebouwen) zijn mogelijk bereikbaar met nano-ijzer indien de mobiliteit van het geïnjecteerde NBP voldoende groot is;
- Tot hertoe werden NBPs voornamelijk bestudeerd en toegepast voor de sanering van bronzones en vervuilingpluimen met hoge pollutentconcentraties. Geëmulsiëerd nanometallische partikels werden ontwikkeld voor het saneren van zones met vrije fase aan gechloroerde pollutanten (DNAPLs);
- NBPs kunnen ook ingezet worden voor de ex-situ behandeling van grondwater bij een pump-and-treat sanering. Dit kan bijvoorbeeld in combinatie met actieve kool gebeuren waarbij de grondwaterbehandeling niet enkel gebaseerd is op sorptieprocessen, maar ook transformatieprocessen (Köber et al., 2001);
- Ook behandeling van andere bovengrondse waterstromen (tank waste) met NBPs werd teruggevonden in de literatuur (Mallouk en Ponder, 2001).

3.2 Gekende beperkingen

Naast de vele mogelijkheden die NBPs bieden, zijn er ook een aantal beperkingen gekoppeld aan het gebruik van deze nanoschaal partikels.

- Beperkte levensduur van NBPs: NBPs hebben een groter specifiek oppervlak en zijn daarom reactiever dan granulair metallische materialen (tot factor 3). Naast reactie met de chloorkoolwaterstoffen regeren NBPs zoals granulair metallische materialen ook met water (anaërobe corrosie), maar ook met een hogere reactiesnelheid (Gillham, 2003). Gebaseerd op anaërobe corrosiesnelheden van zero-valent ijzer vermeld door Reardon (1995) maakte Gillham (2003) de volgende berekening:
 - ➔ Granulair ZVI (grootte: 1 mm): geschatte corrosiesnelheid 0,2 tot 0,6 mmolen/kg Fe⁰/dag, ➔ geschatte levensduur is 130 jaren;
 - ➔ NBPs (grootte: 100 nm): 0,4 mmolen/kg Fe⁰/dag, 150 reactiever dan granulair ijzer ➔ geschatte levensduur 0,8 jaar;
- Dalende reactiviteit van (bi) metallische NBPs: Het is geweten dat (bi) metallische nanoschaal als ook granulair materialen gevoelig zijn voor een dalende reactiviteit die verklaard wordt door inactivatie van de katalysator (Muftikan et al; 1996; Gui et al., 2000). Reactivatie via doorspoeling van de (bi) metallische materialen is mogelijk, maar niet haalbaar in situ voor NBPs (Gillham, 2003);

- Aggregaatvorming, sedimentatie en adsorptie: Aggregaatvorming en sedimentatie van NBPs leiden tot een beperkte verspreiding van NBPs in de ondergrond (Schrik et al., 2004). Door aggregaatvorming daalt ook het specifieke oppervlak waardoor de reactiviteit daalt (Nurmi et al., 2005).
Voldoende hoge mobiliteit van NBPs bij injectie is zeer belangrijk en meermaals vormt dit een struikelblok. Vance (2001) meldt dat hieromtrent een grondig terrein specifiek vooronderzoek nodig is. Dit omvat X-stralen diffractie (XRD) en een bodemspoeling (kolomtest) om na te gaan of er veel colloïdale en anorganische opgeloste deeltjes elueren. Dit zal bepalen of de bodem (in situ) al dan niet gespoeld moet worden voor de injectie van NBPs. Via batchtesten dient een colloïdale suspensie geoptimaliseerd te worden zodat aggregatie van NBPs vermeden wordt. Verder zijn haalbaarheidstesten nodig om de exacte mobiliteit van de NBPs in de aquifer te bepalen om hiermee de invloedssfeer van de NBP-injectie te kunnen schatten;
- Homogene verspreiding in de aquifer: Dit werd een aantal keren als het kritische punt van de de NBP-technologie vermeld. Bij de homogene verspreiding van NBPs in de aquifer spelen niet enkel aggregatie, sedimentatie en adsorptie een rol, maar ook heterogeniteiten in de formaties. Voor geëmulsiïerde NBPs werden ook moeilijkheden ondervonden om de NBPs in contact te brengen met de DNAPLs (Quinn et al., 2005);
- Beschikbaarheid van NBPs: Veel groepen hebben onderzoek gedaan naar verschillende productiemethodes voor NBPs. Het aantal ingediende en toegewezen patenten getuigt hiervan Maar het aantal leveranciers dat commercieel en in voldoende grote kwantiteiten NBP's kan aanbieden is zeer beperkt (zie 2.2). Dit beperkt de toegankelijkheid van de techniek. Recentelijk bieden heel wat bedrijven nano-ijzer aan, maar vaak is de reactiviteit en effectieve toepassing voor in situ bodemsanering niet bewezen;
- Kostprijs van NBPs: De kostprijs van nano-ijzer is aanzienlijk. Aangezien het om een recente technologie gaat is het moeilijk om de kosten in te schatten. Aannemend dat met 100 kg nano-ijzer 10 kg pollutanten kunnen afgebroken worden, kan deze technologie competitief zijn met de meer conventionele methodes (RPM News, winter 2004);
- Onzekerheden i;v.m. de (hangende) patenten.

3.3 Huidige spelers in dit domein

Tabel 5 geeft een overzicht van een aantal bedrijven, onderzoeksinstellingen, universiteiten die actief bezig zijn met gebruik van NBPs voor in situ bodem- en grondwatersanering.

Tabel 5: Overzicht van huidige spelers met betrekking tot NBPs

Bedrijf of instelling	Soort activiteit	Betrokken personen:
Lehigh University, PA, USA	Onderzoek Patent aanmaak NBPs (Aanvraag)	Zhang, Wang, Lien
TODA KOGYO CORP (Japan)	Producent NBP Patent rond aanmaak en gebruik NBPs voor grond en grondwater sanering	Uegami et al (2003)
Tetra tech NUS (PA, US)	Veldtoepassing	Henn
Golder	Veldtoepassing Licentie gebruik NBPs van Lehigh University	Pupeza
Arcadis	Patent aanmaak en toepassing NBPs (Aanvraag)	Vance, Suthersan, Palmer
NASA	Patent gebruik geëmulsiëerde NBPs voor verwijdering van metalen en PCBs	Quin, Clausen, Geiger, Reinhart, Filipek, Coon, Devor,
NASA	Patent gebruik geëmulsiëerde NBPs voor reductieve dehalogenatie van DNAPLs	Reinhart, Clausen, Geiger, Quinn, Brooks
Pen. State res. funds	Patent ferragel (nano-ijzer op een drager) voor decontaminatie van grondwater en bovengrondse waterstromen	Mallouk, Ponder
ARS Technologies, inc (Japan)	Patent injectietechnieken ijzerpoeder	Liskowitz, Kimura, Ogata
GeoSyntec (Canada)	Studiebureau betrokken bij NASA-project rond bronzone behandeling met geëmulsiëerd nano-ijzer	O'Hara, Krug, Major
University of Florida (US)	Onderzoek. Betrokken bij NASA-project rond bronzone behandeling met geëmulsiëerd nano-ijzer.	Geiger, Clausen, Brooks, Coon
Pars Environmental Inc (US)	Uitvoering van nano-ijzer injecties	Gill, Apoldo, Liao
VITO (B)	Onderzoek. In situ saneringstechnieken in het algemeen, Labo-experimenten nano-ijzer	Bastiaens, Gemoets

4 Technische aspecten van laboratorium ervaring met NBPs

Laboratoriumtesten worden voornamelijk uitgevoerd om de efficiëntie van NBPs op de afbraak van pollutanten te testen in aquifer en grondwater van een specifiek terrein. Andere objectieven van labotesten zijn, het evalueren van (i) de invloed van NBPs op de grondwatersamenstelling, (ii) de levensduur van de NBPs en (iii) de mobiliteit van NBPs.

4.1 Bepaling reactiviteit

Verskillende methodes bestaan om de reactiviteit van NBPs te bepalen. Meestal gaat het om varianten van batch- en kolomtesten. Hieronder wordt een aantal protocols kort beschreven.

Batchtesten:

Voor batchtesten werden verschillende protocols teruggevonden in de literatuur (o.a. Zhang, 2003; Lien & Zhang, 2001; Cox et al., 2003), die allen worden uitgevoerd in glazen flesjes (33-150 ml). In deze flessen wordt een bepaalde hoeveelheid NBPs (veelal concentraties tussen 6,25 g/l en 1.1 g/l) in contact gebracht met een vloeistof die een bepaalde concentratie aan pollutant (bv. VOCs). De fles wordt nadien hermetisch afgesloten en roterende geïncubeerd. De concentratie aan VOCs wordt in de tijd opgevolgd. Afhankelijk van de ijzerconcentratie en de reactiviteit van de NBP is de experimentele tijd uren, dagen tot zelfs weken.

Door bij de start eveneens bodem aan de flessen toe te voegen wordt de invloed van de bodem op het afbraakproces bestudeerd. Zhang (2003) beschrijft enkele batchtesten (80 ml) die 0 tot 20 g bodem bevatten met een variërende concentratie aan NBPs (6,25 g/l tot 1.1 g/l metallisch nano-ijzer). In functie van de tijd (< 25, 50 minuten, 4,8, 49, 25 en 78 uren) wordt de headspace bemonsterd voor chemische analyse via GC/ECD- en GC/MS-analyses. Bij gebruik van 6,25 g/l metallisch nano-ijzer werd 6070, 4680, 100 µg/l TCA, TCE en PCE gereduceerd tot minder dan 10 µg/L in minder dan 8 uren.

Kolomtesten:

- Schrick et al (2004) testten de mobiliteit en reactiviteit van nanodeeltjes (Fe/Ni) via kolomexperimenten. Een suspensie van nanodeeltjes (5 mg/ml) werd continu gevoed bovenaan de kolom. Doorbraakcurves werden bepaald door kleine fracties onderaan de kolom op te vangen voor analyses. Een kleuring met orthofenantroline werd gebruikt voor kwantificatie van het ijzer;
- Vance (2001) meldt dat de reactiviteit van NBPs wordt bepaald op basis van kolomexperimenten waarbij verschillende parallelle kolommen met een verschillende lading NBPs worden opgezet. De hoogste concentratie is berekend om onmiddellijk een 100% afbraak van de pollutanten te hebben. Bij lagere concentraties aan NBPs wordt een langere contacttijd voorzien;

- De verpompbaarheid van geëmulsiïerde NBPs werd bestudeerd in kolomsystemen die gevuld werden met verschillende bodemtypes. Een met sudan rood gekleurde DNAPL werd aangebracht in een aantal kolommen. De NBP emulsie werd onder 3 verschillende vormen (verdund, onverdund, co-injectie van emulsie en water) onderaan in de kolom gepompt met een debiet variërend van 20 ml/h tot 100 ml/h. Via co-injectie van de emulsie en water werd het beste resultaat bekomen (Geiger et al., 2004);
- Een labotest met bodem in eenvoudige kolomsystemen kan als volgt worden opgestart. Een kolom met bodem wordt gedurende 1 uur doorpompt (in gesloten circuit) met grondwater waaraan en hoeveelheid NBPs werden toegevoegd. Bij de start (juist voor toevoeging NBPs) en na 1 uur worden op de waterstalen de volgende parameters gemeten: opgeloste zuurstof, ORP, pH, T, elektrische conductiviteit, sulfaten, Fe⁺⁺, nitraat, Mn⁺⁺, gechloreerde solventen. Er wordt een reeks testen uitgevoerd met verschillende ijzerconcentraties. Het doel van zulk een kolomtest is de nodige hoeveelheid NBPs in de schatten. (Golder, persoonlijke communicatie).

Belangrijke bemerking hierbij is dat afbraakconstanten veelal genormaliseerd worden naar het specifieke oppervlak van de ijzerpartikels om vergelijking tussen verschillende materialen mogelijk te maken. De nauwkeurige bepaling van dit specifieke oppervlak blijft echter een zwak punt aangezien dit verandert in de tijd en van vele factoren afhankelijk is (Nurmi et al, 2005). Het specifieke oppervlak kan bepaald worden via BET-analyses of kan geschat worden op basis van beelden bekomen via transmissie elektronenmicroscopie.

4.2 Bepaling duurzaamheid

De duurzaamheid van nanoschaal ijzerpartikels kan nagegaan worden via batch experimenten waarbij in de tijd gechloreerde componenten worden hertoegevoegd als de concentraties gedaald zijn.

- Reactiviteit van NBPs gedurende 6 tot 8 weken werd gerapporteerd door Zhang (2003);
- Henn et al (2004) heeft via batch- en kolomtesten berekend dat de reactieve capaciteit van Fe/Pd nanopartikels meer dan 100 mg VOCl/g nano-ijzer bedraagt.

5 Veldervaring NBPs

5.1 Uitgevoerde experimenten in het veld

Bij het ontwerp van een NBP toepassing voor in situ sanering zijn de volgende 4 aspecten van cruciaal belang:

- Keuze NBP en aanmaak;
- Nodige dosis NBPs, reactietijd van de NBPs (levensduur) en de reactie van NBPs met componenten in het grondwater;
- Injectietechniek;
- Stabilisatie/mobilisatie van NBPs in de ondergrond.

Tabel 6 geeft een overzicht van veldtoepassingen waaromtrent informatie werd teruggevonden in de literatuur. Een aantal van deze veldexperimenten wordt meer in detail besproken met aandacht voor de hierboven vermelde punten. Het is opvallend dat er geen velddata over een NBP injecties op grotere diepte (dieper dan 10m –mv) werden gevonden. Op enkele uitzonderingen na werden de veldexperimenten in de US uitgevoerd.

Tabel 6: Overzicht van veldexperimenten die werden uitgevoerd met NBPs (en een colloïdaal ijzer).

Locatie	Aangewende NBP	Referentie
Manufacturing site US (2003) – VOCIs	100 pounds PolyMetallix ^{LM}	Nanitech LLC
Trenton, NJ Veldtoepassing 6	Zhang (FE/Pd)	Elliot & Zhang 2001, 2002
US Naval site	Zhang	Zhang 2003
Research triangle Park (triasic basin), N. Caroline, US (2002) = Veldtoepassing 2	Zhang	Zhang 2003, Glazier ea.. 2003, Pupenza 2003
Industrieterrein in Salem Ohio	Zhang	Pupenza 2003
US air force (Florida) Veldtoepassing 5	Zhang	Pupenza 2003, Henn ea.. 2004, Waddill ea. 2004.
School district (KS) –off-site pluimbehandeling	Zhang	Pupenza 2003
Militair terrein (CA, US)	Zhang	Durant ea. 2003
PSE&G in Hamilton , NJ (US) – grote schaal. Veldtoepassing 3	PARS NanoFe Plus TM	Varadhi ea., 2005a
PSE&G in New Brunswick, NJ (US) – piloot. Veldtoepassing 4	PARS NanoFe Plus TM	Varadhi ea., 2005b
TCE/cDCE verontreinigd terrein	Colloïdaal ijzer	TOYO INK MFG. CO. LTD.
TCE/PCE/cDCE/... verontreinigd terrein	Colloïdaal ijzer	TOYO INK MFG. CO. LTD.

Locatie	Aangewende NBP	Referentie
Nasa Launch complex 34 – DNAPL (TCE) = veldtoepassing 1	Geëmulsiïerd nano-ijzer (100-200 nm)	Quinn ea., 2005
Tsjechië	Zhang	Persoonlijke communicatie
Italië	Zhang	Persoonlijke communicatie

Veldtoepassing 1: NASA Launch complex 34 (LC34) (Florida, US) - 2002

Het betreft hier de eerste veldtest met geëmulsiïerd zero-valent ijzer (EZVI) voor de in situ dehalogenatie van DNAPL (voornamelijk TCE) in de verzadigde zone. In Augustus 2002 werden op een testvlek (ongeveer 5 meter op 3 meter, tussen 5 en 8 meter onder het maaiveld) in een grote VOCL-kern geëmulsiïerde NBPs over een periode van 5 dagen ingebracht op 8 verschillende plaatsen via een peilbuis. De aquifer bestaat uit grof zand. Voor deze studie werd voor de bereiding van de emulsie RNIP (Toda ijzer, 100-200 nm) (17 % wt), de niet-ionische surfactant Span 85 (sorbitan triolaat) (1.5 % wt), maïsolie (37.2% wt) en water (44.3%) gebruikt. In totaal werd 2500 liter emulsie geïnjecteerd op het testterrein via de 'pressure pulse'-technologie (zie 5.2). Er werd ook een artificiële gradiënt in het grondwater aangebracht om de verspreiding van de NBPs te bevorderen. Dit correspondeert met ongeveer 474 kg nano-ijzer. Problemen met de verspreiding van de geëmulsiïerde NBPs in de ondergrond werden gemeld.

Er werd maar een beperkte verhoging van de pH vastgesteld (gemiddeld 0.3 pH eenheden). Aangezien de corrosie van NBPs in de emulsie gebeurt zou dit de pH in het aquifer minder beïnvloeden dan verwacht wordt op basis van ervaringen met granulair zero-valent ijzer.

Er werden geen significante veranderingen in de hydraulische geleidbaarheid geconstateerd.

Het besluit van dit veldexperiment is dat, ondanks een minder goede verspreiding van de NBPs in de ondergrond, er toch een aanzienlijke reductie in TCE DNAPL massa en concentraties in het grondwater gerealiseerd konden worden. In januari 2004 werd een tweede veldtest gestart om de injectie van geëmulsiïerde NBPs te verbeteren. Hierbij worden 4 injectietechnieken met elkaar vergeleken (Pneumatische fracturatie, hydrofracturatie, drukpulstechnologie en directe injectie). Nano-ijzer van verschillende leveranciers wordt vergeleken. Het doel is om de diepte intervallen te kunnen controleren en een zo groot mogelijke invloedradius te creëren (Quinn et al., 2004; 2005). Pneumatische injectie en directe injectie worden als veelbelovend beschouwd.

De veldtest werd voorafgegaan door uitgebreide laboratorium experimenten.

Overzicht van belangrijke gegevens bij veldtoepassing 1:

- Type sanering: Bronzone behandeling (DNAPL);
- Schaal: piloot;
- Polluenten: TCE DNAPL;
- Gebruikt ijzer: geëmulsiëerd Toda nano-ijzerpartikels (100-200 nm);
- Hoeveelheid nano-ijzer: 474 kg;
- Injectietechniek: Drukpulstechnologie.

Veldtoepassing 2: Research triangle Park (US) – 2002

Op het testterrein is een historische industriële verontreiniging met VOCL (DNAPLs) aanwezig in een watervoerende rotsformatie met complexe breuken. Injectie van nanopartikels werd geselecteerd als mogelijke saneringstechniek. Het concept van de veldtoepassing op pilotschaal bestaat uit 1 ondiepe injectie put en drie monitoringsputten (6, 13, 19 m verwijderd van de injectieput). Als pre-injectie monitoring werd de concentratie aan VOCLs en chloride, en de geochemische parameters bepaald. In de injectieput werd 6056 l slurry die 1,9 g/l Fe/Pd nanopartikels bevatte geïnjecteerd via in-well menging (Zhang, 2003; Gheorghiu et al.; Glazier et al., 2003).

Het effect van de NBP-injectie op de veldparameters werd on-line opgevolgd. Op basis van post-injectie monitoringsresultaten kon afgeleid worden dat binnen 6 weken na de injectie de pollutentconcentraties in de buurt van de injectiewell gereduceerd werden tot onder de wettelijk opgelegde limietconcentraties. De invloedssfeer van de injectie was 6 tot 10 meter rond de injectieput. 61 dagen na de injectie werden opnieuw hogere VOCL-concentraties in het grondwater vastgesteld, waaruit besloten werd dat de geïnjecteerde NBPs 2 tot 3 maanden reactief zijn. Verlaagde ORPs en opgeloste zuurstofconcentraties werden tot meer dan 6 maanden na de injectie vastgesteld.

De piloottest werd voorafgegaan door haalbaarheidstesten op laboschaal (Wang & Zhang, 1997; Lien & Zhang, 1999, 2001; Xu & Zhang, 2000).

Overzicht van belangrijke gegevens bij veldtoepassing 2:

- Type sanering: bronzone (DNAPL);
- Schaal: piloot;
- Polluenten: VOCLs (PCE, TCE, DCE) – 14 mg/l;
- Gebruikt ijzer: Fe/Pd nanopartikels (Zhang);
- Hoeveelheid nano-ijzer: 11.2 kg;
- Injectietechniek: gravitaire toevoer via peilbuis.

Veldtoepassing 3: Public Service and Gas Company (PSE&G) Trenton Switchyard on Klockner Road in Hamilton Township, NJ – 7/2004

Op dit terrein werd een nano-injectie uitgevoerd op grote schaal om met VOCl-verontreinigd grondwater in situ te saneren. Het aquifer is opgebouwd uit siltige en kleirijke formaties op geringe diepte (tot 7 m-mv) en zandige bodem op grotere dieptes. Omwille van het gedeeltelijk ondoorlaatbaar karakter van de bovenste zone zijn er 2 grondwatertafels op het terrein aanwezig (1-2 m-mv en 7-8 m-mv). Beide grondwaters zijn verontreinigd met VOCl's. De pH op het terrein is laag (< pH 4) waardoor de op het terrein aanwezige metalen mobiel zijn. Op een oppervlak van 0.5 ha, waar de hoogste VOCL-concentratie werden aangetroffen, werd 2043 kg NBPs geïnjecteerd volgens een roosterpatroon met 6 m afstand. De injectie gebeurde in 2 fasen met een tussenperiode van 1 maand. De eerste injectie duurde 20 dagen, de tweede 10 dagen. NanoFe Plus™ werd als een sterk verdunde waterige suspensie geïnjecteerd (tot 30 g/liter) met behulp van een Geoprobe uitgerust met een aangepaste injectiekop op een diepte van 2 à 4 m-mv ingepompt bij lage druk (< 20 psi). Het nano-ijzer werd aangeleverd in een geconcentreerde waterige oplossing. Dit werd op het terrein verdund tot de gewenste concentratie met bluswater. De exacte concentratie van de slurry werd voor elke injectie bepaald op basis van de daar aanwezige concentraties aan VOCl's. Moeilijkheden bij de injecties van het nano-ijzer op plaatsen met een lagere permeabiliteit werden gemeld, en in een aantal gevallen diende het aantal injectiepunten verhoogd te worden om de berekende hoeveelheid NBPs te kunnen injecteren (Varadhi et al., 2005a).

De monitoring bestond uit het bemonsteren van een 9-tal peilputten. Op het opgepompte grondwater werden de volgende analyses uitgevoerd: VOCl's, methaan, etheen, ethaan, chloride, ORP, en pH. Drie post-injecties monitorings waren voorzien: 1 week, na beëindiging van de eerste injectie fase, en 2 en 4 weken na beëindigen van de tweede injectiefase. Sterke reducties (tot 90%) van de VOCL-concentraties in het grondwater werden vastgesteld. Stijgende concentraties aan etheen en ethaan werden vastgesteld in het grondwater na de injectie. De pH verhoogde van pH 3.5 tot pH 7-8; de ORP daalde van +400 mV tot lager dan -200 mV. Twee maanden na de injectie waren deze verandering nog steeds zichtbaar (Varadhi et al., 2005a).

Deze sanering op grote schaal werd voorafgegaan door labotesten en een piloottest in het veld. Via labotesten werd onder meer aangetoond dat de NBPs de VOCl's konden afbreken. De pH-verhoging die hiermee gepaard ging leidde tot een verlaging van de mobiliteit van de aanwezige metalen (Varadhi et al., 2005a).

Overzicht van belangrijke gegevens bij veldtoepassing 3:

- Type sanering: bronzone behandeling (na ontgraving);
- Schaal: piloot + grote schaal (0.2 ha);
- Polluenten: VOCl's (11DCA, 11DCE, 111TCA, 12DCA, TCE) – 2 mg/l;
- Gebruikt ijzer: PARS ijzer: NanoFe Plus™;
- Hoeveelheid nano-ijzer: 2043 kg;
- Injectietechniek: onder lage druk met directe injectie via een Geoprobe.

Veldtoepassing 4: Public Service and Gas Company (PSE&G) in New Brunswick, NJ – 7/2004

Het betreft een verlaten industrieterrein in een residentieel gebied. De ondergrond bestaat uit verweerde en gebarste rotsen afgedekt met een dunne kleilaag (30 cm) en hierboven stenen en zand (60 cm). Zowel de bovenliggende zand/klei laag als de rotsformatie werd behandeld met NBPs nadat gebleken was dat natuurlijke attenuatie niet volstond. Verspreid over 2 injectie fases werd 227 kg NanoFe Plus™ in de ondergrond gebracht via 29 boorgaten (5-6 m-mv) onder kleine druk (Varadhi et al., 2005b).

Zestien ondiepe monitoringbuizen werden voor en na zowel de eerste als tweede injectiefase bemonsterd. Na de injectie werden duidelijk verhoogde concentraties aan afbraakproducten (11DCA, MCA) van 111TCA gedetecteerd. Afbraak van deze componenten verloopt zeer traag en meer monitoring is nodig om te verifiëren of de afbraakproducten ook worden afgebroken. De afbraak was eigenlijk slechts in 1 van de drie plaatsen enigszins overtuigend.

Overzicht van belangrijke gegevens bij veldtoepassing 4:

- Type sanering: bronzone behandeling (lage concentraties);
- Schaal: piloot + grote schaal (0.2 ha);
- Polluenten: VOCs (111TCA, 11DCA, 11DCE, PCE, TCE en VC) – 2 mg/l;
- Gebruikt ijzer: PARS ijzer: NanoFe Plus™;
- Hoeveelheid nano-ijzer: 227 kg;
- Injectietechniek: onder lage druk met directe injectie via een Geoprobe.

Veldtoepassing 5: US Navy, Hangar 1000 terrein, NAS Jacksonville, Florida – 1/2004

Op dit terrein is een VOCL verontreiniging aanwezig in 2 bodemlagen (4 m-mv en 6-8 m-mv) met lagere permeabiliteit dan de omliggende bodemlagen. De chemische oxidatie bleek niet efficiënt te zijn om alle pollutie te verwijderen. Via MIP-sondering werden aanwijzingen gevonden dat DNAPL aanwezig is in de minder permeabele zone. Er bleken echter teveel onzekerheden te zijn om op basis van de MIP-gegevens de aanwezige massa aan VOCs in te schatten, die gewenst is om de nano-injectie te dimensioneren (Waddill et al, 2004). Via batchtesten werd aangetoond dat toevoeging van nano-ijzer en (bi) metallische Fe/Pd partikels tot snelle en volledige dechlorinatie van de aanwezige pollutie leidde (Henn et al., 2004). De retardatie factor van de NBPs in de aquifer werd geschat op 2-10 op basis van kolomexperimenten.

De injectie in het veld gebeurde januari 2004. Via een ijzerrecirculatieproces werd getracht de NBPs beter in contact te brengen met de DNAPL. In het grondwater daalde de concentraties aan moederproducten drastisch, terwijl afbraakproducten gevormd werden. Na 6 maanden werd een daling in de reactiviteit vastgesteld. Een monitoringsperiode van 1 jaar was voorzien. (RPM News, winter 2004).

Overzicht van belangrijke gegevens bij veldtoepassing 5:

- Type sanering: relatief ondiepe bronzone;
- Schaal: piloot;
- Polluenten: VOCs (PCE, TCE, 111TCA) – 80 mg/l ;
- Gebruikt ijzer: Fe/Pd nanopartikels (Zhang);
- Hoeveelheid nano-ijzer: ?;
- Injectietechniek: directe en gravitaire injectie.

Veldtoepassing 6: Industrierrein in Trenton, NJ (US)

Het terrein dat voor deze piloottest geselecteerd werd is een bedrijvig industrieel terrein. Het testgebied (4,5 op 3 meter) bevindt in de verontreinigingspluim waar de ondergrond relatief permeabel is (hydraulische conductiviteit = 0,2 cm/s). Via batchtesten werd aangetoond dat de aanwezige verontreiniging behandelbaar is met nano-ijzer.

In het testgebied werd het grondwater gerecirculeerd 2 dagen voor de injectie om de verontreiniging te homogeniseren. De NBPs werden gravitair via een peilbuis aangebracht in het aquifer op een diepte van een 5-tal m-mv. In de nabijheid van de injectieput zijn 3 monitoringsputten aanwezig. Hoewel slechts een zeer kleine hoeveelheid NBPs (1,7 kg) werd aangebracht, en het testgebied in een grotere verontreinigingspluim ligt en er dus nieuw VOCL-verontreinigd grondwater wordt aangevoerd, werden reducties in VOCL-concentratie gezien (Elliot & Zhang, 2001; 2002).

Overzicht van belangrijke gegevens bij veldtoepassing 6:

- Type sanering: Verontreinigingspluim;
- Schaal: piloot;
- Polluenten: VOCs (PCE, TCE, cDCE, VC, 111TCA) – 5 mg/l;
- Gebruikt ijzer: Fe/Pd nanopartikels (Zhang) – 100-200 nm;
- Hoeveelheid nano-ijzer: 1,7 kg;
- Injectietechniek: gravitaire injectie.

5.2 Installatie/injectietechnieken

Verskillende installatie- en injectietechnieken met betrekking tot NBPs werden teruggevonden in de literatuur:

- Hydrofracturatie: In fijne weinig permeabele bodems kunnen NBPs aangebracht worden via hydrofracturatie waarbij een permeabele wand van enkele centimeters dik kan geconstrueerd worden (Vance). De manier waarop de verticale fractie juist wordt gemaakt is terrein-specifiek. Voor het vullen van de fractie kan een mengsel van zand en NBPs gebruikt worden om de permeabiliteit van de wand voldoende hoog te houden;

- Klassieke injectie: In meer permeabele bodems kunnen ook via klassieke injectie in verticale injectieputten of horizontale drains (bv onder gebouwen) NBPs in de ondergrond worden aangebracht (Vance). Hier worden de NBPs in de poriën tussen de gronddeeltjes aangebracht. De mobiliteit van de NBPs bij de injectie verdient extra aandacht;
- Pneumatische fracturatie: Hierbij wordt een gas (bv stikstofgas) gebruikt als om een fractuur aan te brengen in de bodem, maar dit gas vormt ook de drager en co-injectie medium. Quinn et al. (2004) beschrijft een 2-staps pneumatische injectie waarbij de bodem eerst wordt opgelicht ('fluidized') en vervolgens de NBPs worden geïnjecteerd. De methode is relatief snel (minutenrange). Liskowitz et al (1997) beschrijven een methode waarbij een ijzerpoeder-water slurry wordt geïnjecteerd met een inert gas;
- Gravitair: De eenvoudigste manier om een NBP-slurry in de ondergrond te brengen is gravitair vanuit een voorraadvat (typisch een cubitainer) via een peilbuis. Dit is mogelijk indien het aquifer een relatief goede doorlatendheid heeft. De toepassing van deze methode werd gemeld door Elliot en Zhang (2001), Gheorghiu et al.;
- Directe injectie: Is ook een relatief eenvoudige methode die voornamelijk nuttig is voor kleine terreinen (Quinn et al., 2004). Hierbij wordt een waterige NBP-slurry rechtstreeks in de ondergrond geïnjecteerd. Dit kan met behulp van een Geoprobe gebeuren met eventueel een aangepaste injectiekop (Varadhi et al. 2005a);
- Pressure Pulse Technology (PPT) of drukpulstechnologie: Bij deze technologie wordt een geperforeerde injectiepijp aangebracht in de injectieput tussen 2 opblaasbare packers (Double-packer injection). Door eerst enkel de bovenste packer op te blazen kunnen NBPs in onderste zone aangebracht worden. Door enkel de onderste packer op te blazen kan vervolgens de bovenste aquifer zone behandeld worden.
De methode werd vermeld voor injectie geëmulsiïerde NBPs (Quinn et al., 2005) en voor injectie van colloïdaal ijzer (TOYO INK MFG. CO. LTD.)

Een veldtest werd uitgevoerd om 4 injectietechnieken met elkaar vergeleken voor de injectie van geëmulsiïerde NBPs in de ondergrond (Quinn et al., 2004; 2005). Het gaat om pneumatische fracturatie, hydrofracturatie, drukpulstechnologie en directe injectie. De bereikte invloedsstraal van de injecties bedroeg respectievelijk 1.22 m voor pneumatische injectie, en 1.06 m voor de drukpulstechniek. Pneumatische injectie en directe injectie worden als veelbelovend beschouwd.

Geiger et al (2004) vergeleek via kolomtesten verschillende injectiemethodes voor geëmulsiïerde NBPs. Een met water verdunde emulsie bleek de NBPs enkel doorheen de eerste 20 cm in de kolom homogeen te migreren, meer stroomafwaarts werd een drukopbouw vastgesteld. Het onverdund injecteren van de emulsie leidde tot onmiddellijke drukopbouw in de kolom en een zeer beperkte migratie. Door de emulsie pas juist voor de kolomingang met water te verdunnen werd een veel betere mobiliteit bekomen.

5.3 Injectiefrequentie en dosissen

Volgens Vance kan de nodige hoeveelheid aan NBP voor een reactieve zone toepassing, zoals voor granulair ijzer, bepaald worden op basis van (I) het specifieke oppervlak van de NBPs en (II) de stroomsnelheid van het water. Voor een succesvolle sanering zou 3,5 m² ijzeroppervlak per ml grondwater volstaan.

Sterk verdunde slurries 30 g/l nano-ijzer worden gebruikt om de invloedssfeer van de injectie te vergroten. De deeltjes zullen gedeeltelijk via het geïnjecteerde water meegevoerd worden, en in sterk verdunde oplossing is er ook minder aggregatie (Varadhi et al, 2005b).

In de veldstudie gerapporteerd door Zhang (2003) werd 11,2 kg NBPs per injectieput aangebracht (Zhang, 2003).

Gedetailleerde informatie met betrekking tot het berekenen van de nodige dosis NBPs op een terrein werd niet teruggevonden in de literatuur.

6 Impact van NBP-injecties op de natuurlijke omstandigheden in de ondergrond

6.1 Geochemische aspecten

Zoals voor granulair zero-valent ijzer beïnvloeden NBPs geochemische parameters in het grondwater en aquifer materiaal:

- Zuurstof wordt snel verbruikt;
- Er wordt een sterk reducerende omgeving gecreëerd met redoxpotentialen ver beneden 0 mV. Dalingen van 500-900 mV kunnen voorkomen (Zhang, 2003);
- PH-stijging met meer dan 3 pH-eenheden tot pH 11 werden teruggevonden.

6.2 Microbiologische aspecten

Lange tijd werd de aanwezigheid van micro-organismen in ijzerwanden onderschat en daarom verwaarloosd. Recentelijk hebben verschillende publicaties kunnen aantonen dat een diverse microbiologische populatie (denitrificeerder, ijzerreducerders, sulfaatreducerders, methanogenen, archae bacteriën) actief zijn in de nabijheid van zero-valent ijzer, desondanks de extreme omstandigheden (Bastiaens et al.(submitted), Alvarez et al., 1997, Gu et al., 2002; Fernandez-Sanchez et al., 2004; Dries, 2004). De redoxdaling en waterstofproductie kunnen anaërobe bacteriën stimuleren die eventueel in staat zijn bij te dragen aan de afbraak/verwijdering van de aanwezige pollutanten. Het gebruik van waterstof als koolstofbron kan onder meer leiden tot biodegradatie van gechlorideerde ethenen en de stimulatie van sulfaatreducerende verbindingen die een belangrijke rol spelen bij de verwijdering van metalen via in situ bioprecipitatie. De vorming van trivalent ijzer kan ijzerreducerende organismen stimuleren.

Over het effect van nano-ijzer op de microbiële populatie werd geen gedetailleerde wetenschappelijke publicaties teruggevonden.

7 Literatuurlijst

- Alvarez, P.J., B.A. Till, L.L. Weathers, G.F. Parkin, J.L. Schnoor.** 1997. Fe (0)-based bioremediation of aquifers contaminated with mixed wastes. International patent WO 98/49106.
- Arnolds, W.A., A.L. Roberts.** 2000. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe (0) particles. Environ. Sci. Technol. 34: 1794-1805.
- Bastiaens L., M. Maesen, J. Vos, L. Kinnaer, D. Nuyens, K. Weytingh, A. van de Velde, A. Peene, S. O'Hannesin, L. Diels.** 2002b. Permeable reactive iron barrier for treatment of groundwater highly polluted with TCE. In: A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (eds), Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Paper 2A-08. ISBN 1-57477-132-9. Battelle Press.
- Bastiaens, L., J. Vos, M. Maesen, L. Kinnaer, E. Berdsen, A. Peene, K. Weytingh, A. van de Velde, S. O'Hannesin, L. Diels.** 2002a. Feasibility study, design and implementation of a European permeable reactive iron barrier. In: A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (eds), Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Paper 2A-23. ISBN 1-57477-132-9. Battelle Press.
- Bastiaens, Queenie Simons, Johan Vos, Thomas Van Nooten, Jan Dries, Ludo Diels, Ioanna Letsiou, Martina Hausner.** Characterization of the microbial population in a multifunctional permeable barrier for mixed pollution. Proceeding in situ and on-site remediation (Juni 2005, Baltimore, USA). Ingediend.
- Cantrell, K.J., D.I. Kaplan, T.J. Gilmore.** 1997. Injection of colloidal Fe⁰ particles in sand with shear-thinning fluids. J. Environ. Engineering, August: 786-790.
- Cantrell, K.J., D.I. Kaplan.** 1997. Zero-valent iron colloid emplacement in sand columns. J. Environ. Engineering, May: 499-504.
- Chen, S, S.J. Markesic, S.H. Abrams.** 2002. Injection of zero-valent iron into a bedrock formation for the reduction of TCE. Proceedings Conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, 2002), Ed: Gavaskar & Chen. Paper 2H-56.
- Choe, S., Y.-Y. Chang, K.-Y. Hwang, J. Khim.** 2000. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. Chemosphere 41:1307-1311.
- Dries J.** 2004. Development and comparison of different multifunctional permeable reactive barriers (MPRB) concepts for the treatment of groundwater contaminated by mixed pollutant mixtures. PhD thesis Université catholique de Louvain 50/2004.
- Dries, J. L. Bastiaens, D. Springael, S. N. Agathos, L. Diels.** 2004. Competition for sorption and degradation reactions in batch zero-valent iron systems. Environmental Science & Technology 38:2879-2884.

- Durant, N., E. Cox, W. Zhang, S. Dworatzek, S. Neville.** 2003. Remediation of perchlorate, NDMA and chlorinated solvents in groundwater using nanoscale zero-valent iron. Proceedings Technical Symposium & Workshop (Washington, dec 2003). P 168.
- Elliott, D.W., J. Cao, S.T. Spear, W.-X. Zhang.** 2003. Degradation of aqueous hexachlorocyclohexanes by iron nanoparticles. In: proceedings of symposium Metal-organic interactions in environmental systems. Division of Environmental Chemistry American Chemical Society (New Orleans, March 2003), Vol 43 (1): 564-569.
- Elliott, D.W., W.-X. Zhang.** 2001. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. Environ. Sci. Technol., 35: 4322-4326.
- Elliott, D.W., W.-X. Zhang.** 2002. Proceedings groundwater Quality: remediation and protection. 28-30.
- Fennelly, J.P., A.L. Roberts.** 1998. Reaction of 1,1,1-trichloroethanes with zero-valent metals and bimetallic reductants. Environ. Sci. Technol., 32: 1980-1988.
- Fernandez-Sanchez, J.M., E.J. Sawvel, P.J.J. Alvarez.** 2004. Effect of Fe⁰ quantity on the efficiency of integrated microbial-Fe⁰ treatment processes. Chemosphere 54: 823-829.
- Fukushi, K., T. Sato.** 2005. Using a surface complexation model to predict the nature and stability of nanoparticles. Environ. Sci. Technol. 39:1250-1256.
- Gavaskar, A.** 1997. Permeable barriers for groundwater remediation. Battelle Press, Columbus, Richland.
- Geiger, C.L., C.A. Clausen, D. Reinhart, C. Clausen, C. Huntley, L. Philipek, T.Krug, S. O'Hara, D.Major J. Quinn.** 2002. Reductive dehalogenation of DNAPLs using emulsified zero-valent iron. Proceedings of Conference on Remediation of Chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, 2002). Ed: Gavaskar & Chen. Paper 2C-32.
- Geiger, C.L., C.C. Coon, C.A. Clausen, K. Brooks, C. Huntley, J. Quinn, S. O'Hara, T.Krug, D.Major.** 2004. Proceedings of Conference on Remediation of Chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, 2004). Ed: Gavaskar & Chen. Paper 2E-02.
- Geiger, C.L., C.C.Coon, C.A. Clausen, K.Brooks, C. Huntley, J.Quinn, S. O'Hara, T.Krug, D. Major.** 2004 Proceedings of conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, May 2004) Ed. Gavaskar & Chen. Paper 2E-02.
- Gheorghiu, F., L. Walata, R. Venkatakrisnan, W.X. Zhang, R.E. Glazier.** Field testing of nanoscale zero-valent iron particle technology for in situ groundwater treatment. Personal communication

- Gillham, R.W.** 1996. In situ Treatment of groundwater: Metal-enhanced degradation of chlorinated Organic Contaminants, In: M.M. Aral (ed.), *Advances in groundwater Pollution Control and Remediation*, Kluwer Academic Publishers, pp 249-274.
- Gillham, R.W.** 2003. Discussion of nanoscale iron for dehalogenation. *Ground water Monitoring & Remediation*, 23: 6-8.
- Glazier R., R.Venkatakrishnan, F? Gheorghiu, L.Walata, R. Nash, W.-X. Zhang.** 2003. Nanotechnology takes root. *Civil engineering*, May 2003: 64-69.
- Gu, B., D.B. Watson, L. Wu, D.H. Phillips, D.C. White, J. Zhou.** 2002. Microbiological characterization in a zero-valent iron reactive barrier. *Environmental monitoring & Assessment*, 77:293-309.
- Gu, B., D.B. Watson, L.Wu, D.H.Phillips, D.S. White, J.Zhou.** 2002. Microbiological characteristics in a zero-valent iron reactive barrier. *Environ. Monitoring & Assessment*, 77:293-309
- Gui, L., R.W. Gillham.** 2002. Evaluation performance of palladium-plated granular iron for reductive dechlorination of TCE. *Proceedings Conference on Groundwater Quality*. P80-82
- Henn, K., Y.P. Sun, W.-X. Zhang, D. Waddill.** 2004. Feasibility of in situ nanoscale iron remediation: from laboratory to field. *Proceedings of conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (Montrey, May 2004)* Ed. Gavaskar & Chen. Abstract 2E-10.
- Hung, H.-M, F.H. Ling, M.R. Hoffman.** 2000. Kinetics and mechanism of the enhanced degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1758-1763.
- Joo, S.H., A.J. Feitz, D.L. Sedlak, T.D. Waite.** 2005. Quantification of the oxidizing capacity of nano particulate zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39: 1263-1268.
- Joo, S.H., A.J. Feitz, T.D. Waite.** 2004. Oxidative degradation of the carbothioate Herbicide, Molinate, using nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 38:2242-2247.
- Kim, Y.-H., E.R. Carraway.** 2003. Reductive dechlorination of TCE by zero-valent bimetals. *Environmental Technology*, 24: 69-75.
- Klupinski, T.P., Y.-P. Chin, S.J. Traina.** 2004. Abiotic degradation of pentachloronitrobenzene by Fe (II): reaction on goethite and iron oxide nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 38 (16): 4353-4360.
- Li, F., C. Vipulanandan, K.K.Mohanty.** 2003. Microelusion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. *Colloids and Surfaces A*, 223: 103-112.
- Lien, H.-L., W.-X Zhang.** 1999. Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles. *J. of Environmental Engineering*, Vol 125: 1042-1047.

- Lien, H.-L., W.-X Zhang.** 2001. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids and surfaces A*, 191: 97-105.
- Liskowitz, J.J., T. Kimura, J. Ogata.** 1999. In situ decontamination of subsurface waste using distributed iron powder. US patents 5,975,798.
- Liu, Y., S.A. Majetich, R.D. Titon, D.S. Sholl, G.V. Lowry.** 2005. CE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ. Sci. Technol.* 39:1338-1345.
- Lowry, G.V., S. Marjetich, D. Sholl, R.D. Tilton, K. Matyjaszewski, Y. Liu, T. Sarbu, A. Almusallam, G.D. Redden, P.Meakin, H.W. Rollins.** 2004. Transport, targeting and applications of metallic functional nanoparticles for degradation of DNAPL chlorinated organic solvents. Proceedings Symposium on Environmental and waste management: advancements through the environmental management science program. American Chemical society. (CA, March 2004). 488-493.
- Mallouk, T.E., S.M. Ponder.** 2001. Powerful reductant for decontamination of groundwater and surface streams. 2001. US6242663.
- Masciangioli, T., W.-X. Zhang.** 2003. Environmental technologies at the Nanoscale. *Environ. Sci. Technol.* March : 102A-108A.
- Matheson, L.J., P.G. Tratnyek.** 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 28:2045-2053.
- Milum, K.M., C.L.Geiger, C.A. Clausen, R. DeVor, J.Quinn.** 2004. In situ heavy metal contaminant removal using emulsified iron. Proceedings of conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, May 2004) Ed. Gavaskar & Chen. Paper 4D-04
- Mosley, L.M., K.A. Hunter, W.A. Ducker.** 2003. Forces between colloid particles in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 37:3303-3308.
- Nam, S., P.G.Tratnyek.** 2000. Reduction of azo dyes with zero-valent iron. *Wat. Res.*, 34: 1837-1845.
- Nurmi, J.T., P.G. Tratnyek, V. Sarathy, D.R. Bear, J.E. Amonette, K. Pecher, C. Wang, J.C. Linehan, D.W. Matson, R.L.Penn, M.D. Driessen.** 2005. Characterization and properties of metallic Iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 39:1221-1230.
- Nutt, M.O., J.B. Hughes, M.S. Wong.** 2005. Designing Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for trichloroethene hydrochlorination. *Environ. Sci. Technol.* 39:1346-1353.
- Nyer, E.K., D.B. Vance.** 2001. Nanoscale iron for dehalogenation. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 21: 41-46.
- O'Hannesin, S.F and R.W Gillham.** 1998. Long-term performance of an In situ "Iron Wall" for remediation of VOCs. *Ground Water*, 36:164-170.

- O'Hara, S., T. Krug, D. Major, J. Quinn, C. Geiger, C. Clausen, W.-S. S. Yoon.** 2004. Performance evaluation of dehalogenation of DNAPLs using emulsified zero-valent iron. Proceedings Conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant Compounds (Monterey, 2004) Ed. Gavaskar & Chen. Paper 2E-05.
- O'Hara, S., T. Krug, D. Major, J. Quinn, C. Geiger, C. Clausen, W.-S. Yoon.** 2004. Proceedings of conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, May 2004) Ed. Gavaskar & Chen. Paper 2E-05
- Okinaka, K., A.D. Jazdanian, H. Shimizu, T. Okita, K. Kakuya.** 2004. Treatment of 1,1,1-trichloroethane with reactive nanoscale iron product in simulated groundwater. Proceedings of Conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, 2004), Ed: Gavaskar & Chen, paper 2E-01.
- Ponder, S.M., J.G. Darab, T.E. Mallouk.** 2000. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron. Environ. Sci. Technol., 34: 2564-2569.
- Pupeza, M.** 2004. Zero-valent iron remedial technology. Personal communication.
- Quinn, J., C. Geiger, C. Clausen, K. Brooks, C. Coon, S. O'Hara, T. Krug, D. Major, W.-S. Yoon, A. Gavaskar, T. Holdworth.** 2005. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. Environ. Sci. Technol. 39:1309-1318.
- Quinn, J., C.A. Clausen, C.L. Geiger, D. Reinhart, L.B. Filipek, C. Coon, R. Devor.** Contaminant removal from natural resources. 2003. WO 03/101541 A1.
- Quinn, J., S. O'Hara, T. Krug, C. Geiger, C. Clausen.** 2004. Evaluation the distribution of emulsified zero-valent iron for four different injection techniques. Proceedings of conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, May 2004) Ed. Gavaskar & Chen. Paper 5B-08
- Reinhart, D.R., C. Clausen, C.L. Geiger, J. Quinn, K. Brooks.** 2003. Zero-valent metal emulsion for reductive dehalogenation of DNAPLs. US 6,664,298 B1.
- Schrack, B., B.W. Hydutsky, J.L. Blough, T.E. Mallouk.** 2004. Delivery Vehicles for zero-valent metal nanoparticles in soil and Groundwater. Chem. Mater. 16:2187-2193.
- Seaman, J.C., P.M. Bertsch, W.P. Miller.** 1995. Chemical controls on colloid generation and transport in a sandy aquifer. Environ. Sci. Technol. 29:1808-1815.
- Tufenkji, N., M. Elimelech.** 2004. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated media. Environ; Sci. Technol. 38:529-536.
- Uegami, M., J. Kawano, T. Okita, Y. Fuyii, K. Okinaka, K. Kakuya, S. Yatagai.** 2003. Iron particles for purifying contaminated soil or groundwater. US patent 2003/0217974 A1 & European Patent 1 318 103 A2.

- Vance, D., S.S. Suthersan, P. Palmer.** 2002. Method of making and using nanoscale metal. US 2002/0151602 A1
- Vance, D.B.** 2001. Treatment of chlorinated hydrocarbon contaminated groundwater with injectable nanoscale reactive particles. <http://2the4.net/collidInj.htm>
- Vance, D.B., D.S. Liles.** 2003. The development of practical nanoscale iron colloid technology for the in situ treatment of CVOCs and soluble complex metals. Abstract in Proceedings Technical Symposium & workshop (Washington, 2003), poster 123, p109.
- Varadhi, S.N., H.Gill, L.J. Apoldo, PE Liao, K. Liao, R.A. Blackman, W.K. Wittman.** 2005a. Full-scale nano-iron injection for treatment of groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons. NGT-III-2005 paper
- Varadhi, S.N., H.Gill, L.J. Apoldo, PE Liao, K. Liao, R.A. Blackman, W.K. Wittman.** 2005b. In situ remediation of chlorinated solvent-contaminated groundwater in weathered/fractured shale/siltstone bedrock using nano-iron. NGT-III-2005 paper
- Waddill, D.W., K.Henn, M.D. Halil.** 2004. In situ nano-iron source remediation: site investigation and project design. Proceedings of conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (Monterey, May 2004) Ed. Gavaskar & Chen. Paper 1B-14.
- Wang, C.-B., W.-X. Zhang.** 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. Environ. Sci & Technol., 31: 2154-2156.
- Xu Y., W. Zhang.** 2000. Sub colloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes. Indus. Eng. Chem. Res. 39(7): 2238-2244.
- Yang, G.C.C., H.-L. Lee.** 2005. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. Water Research 39:884-894.
- Zhang, W.** 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. J. Nanoparticle Res. 5, 323 – 332.
- Zhang, W.-X., C.-B. Wang, H.-L. Lien.** 2003. Nanoscale particles and the treatment of chlorinated contaminants. US 2003/0039857 A1.