

# Machbarkeitsstudie zum Einsatz von chemischer Oxidation (ISCO) zur Sanierung von CKW-Kontaminationen



**Oliver Trötschler, Norbert Klaas, Steffen Hetzer, Jürgen Braun**

Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS)

# Grundlagen von ISCO

---

Infiltration/ Injektion von starken Oxidationsmitteln:  
Permanganate, Persulfat, Ozon, Fentons Reagenz  
zur Oxidation der Schadstoffe

„State-of-the-art“ – Technologie in USA, seit Mitte der 90er im Einsatz:

ITRC-Handbuch, Technische Anleitung INTERLAND als Anwendungshilfe

- Schütteltests zur Dimensionierung

Probleme bei der Feldanwendung als Forschungsaspekte

- Vermischungsprobleme zwischen Reagenz und Schadstoff
- Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit durch Verockerung
- Wiederanstieg der Konzentrationen nach „Sanierungsende“ (Rebound-Effekt)
- Dimensionierung der benötigten Menge an Reagenz (Unterschätzung)

# Oxidation von CKW und C<sub>org</sub>: Reaktionen mit KMnO<sub>4</sub>

- Perchlorethen (PCE)



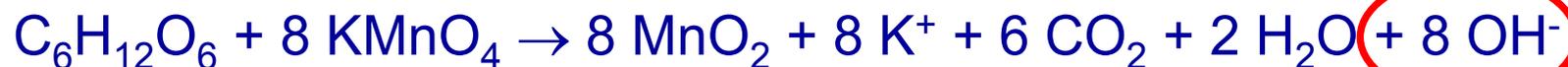
Massenverhältnis MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/PCE = 1.0

- Trichlorethen (TCE)



Massenverhältnis MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/TCE = 1.8

- **Organischer Kohlenstoff in der Bodenmatrix**



**Massenverhältnis MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/C = 13.2**

# Untersuchungsrahmen

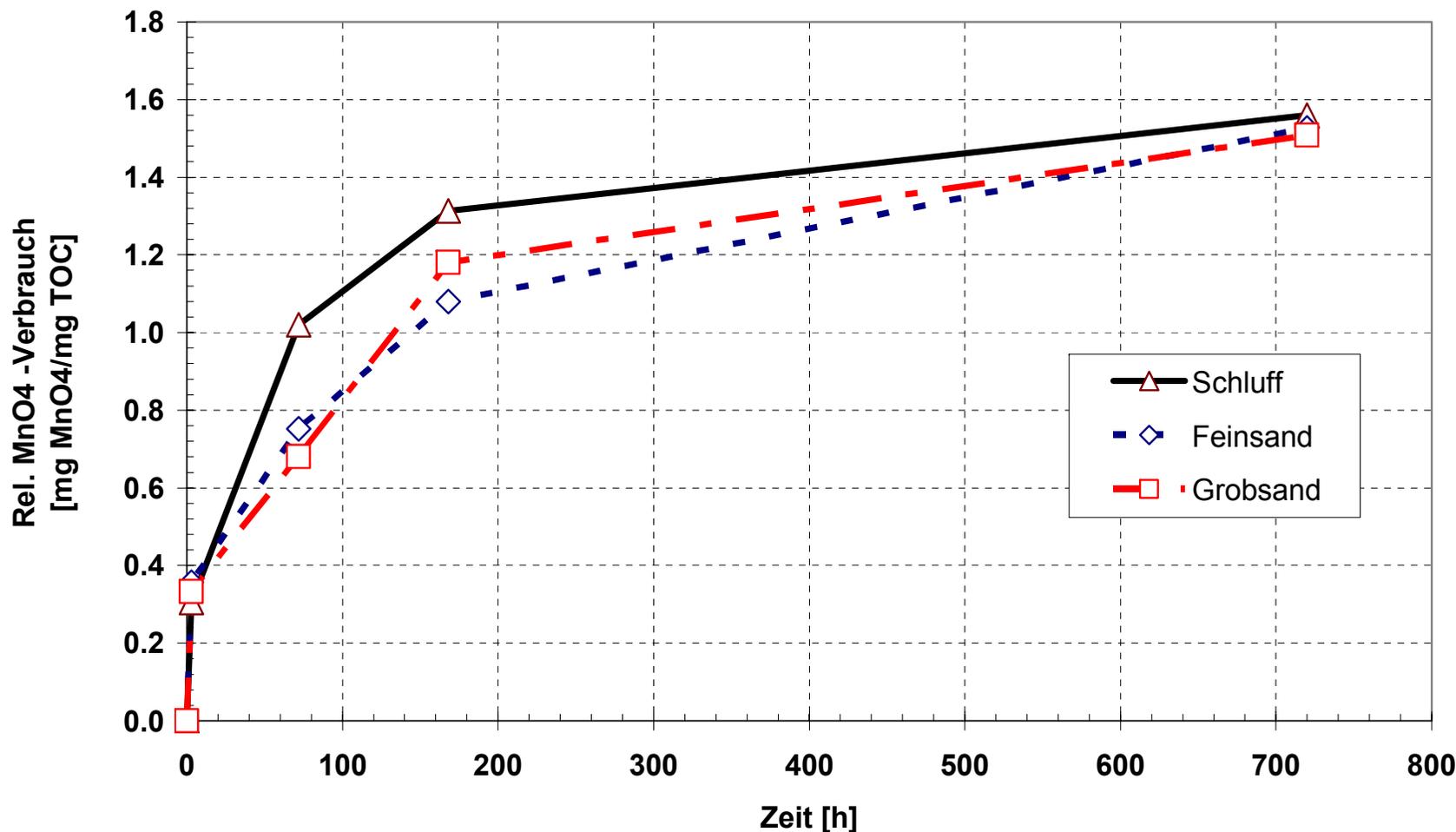
- **Batch-Versuche (0-D):**  
(Tripleansatz) Bestimmung NOD, Reaktionskinetik,  
Auswahl Oxidationsmittel  
→ Feinsand: 0,1-1-10 g/L KMnO<sub>4</sub>-NaMnO<sub>4</sub>  
→ drei Böden: 0,1-1-10 g/L KMnO<sub>4</sub>  
→ drei Böden: 25 g/L KMnO<sub>4</sub>, CKW
- **Säulen-Versuche (1-D):** Oxidationspotential für CKW, NOD,  
Hydraulische und kinetische Aspekte der  
MnO<sub>2</sub>-Bildung  
→ drei Böden: 2 g/L KMnO<sub>4</sub>, ~ 10% res. CKW  
→ Feinsand: 1-10 g/L KMnO<sub>4</sub>
- **Küvetten-Versuch (2-D):** Sanierungspotential für CKW (Pool, residual),  
Hydraulische Aspekte der MnO<sub>2</sub>-Bildung

Mit drei unterschiedlichen Bodenmaterialien

- |                            |                 |            |
|----------------------------|-----------------|------------|
| 1. Grobsand 1/8 (Rheintal) | -> TOC = 0.25 % | = 2.5 g/kg |
| 2. Feinsand 0/1 (Rheintal) | -> TOC = 0.35 % | = 3.5 g/kg |
| 3. Schluff (Stuttgart)     | -> TOC = 0.6 %  | = 6.0 g/kg |

# Batch-Versuche: NOD der Bodenmatrix

MnO<sub>4</sub>-Verbrauch bezogen auf TOC-Gehalt  
- 50 ml KMnO<sub>4</sub> (c = 10 g/L, m(MnO<sub>4</sub>) = 410 mg), 40 g Boden -



→ Linearer Bezug auf TOC für untersuchte Böden möglich

→ matrixspezifischer Verbrauch MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> = **NOD ≈ 1,8 x TOC**

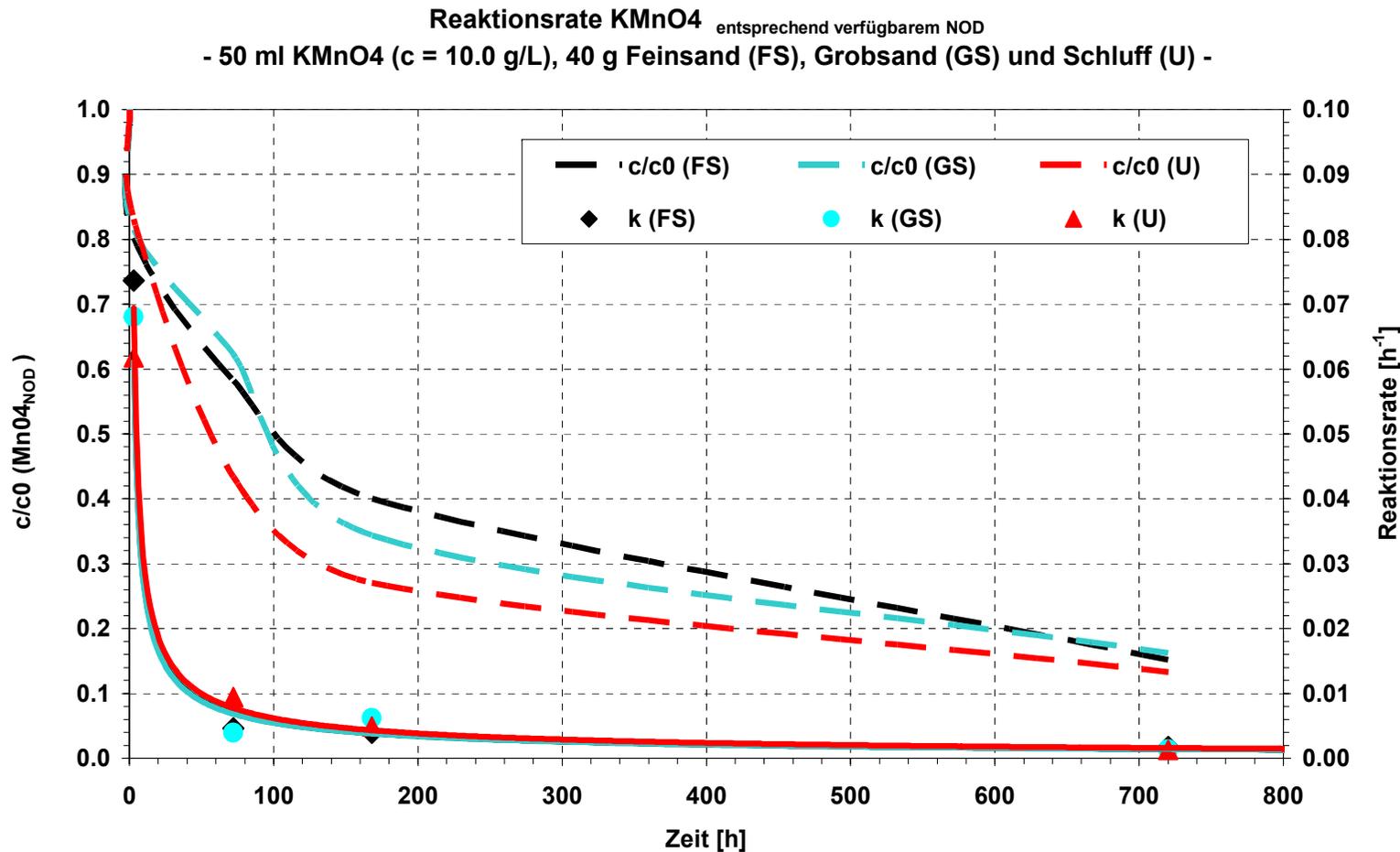
# Batch-Versuch: Reaktionskinetik mit NOD-Ansatz

Reaktion quasi 1. Ordnung:

$$[\text{MnO}_4]_t =$$

$$[\text{MnO}_4]_{\text{NOD}} \cdot e^{-k \cdot t} =$$

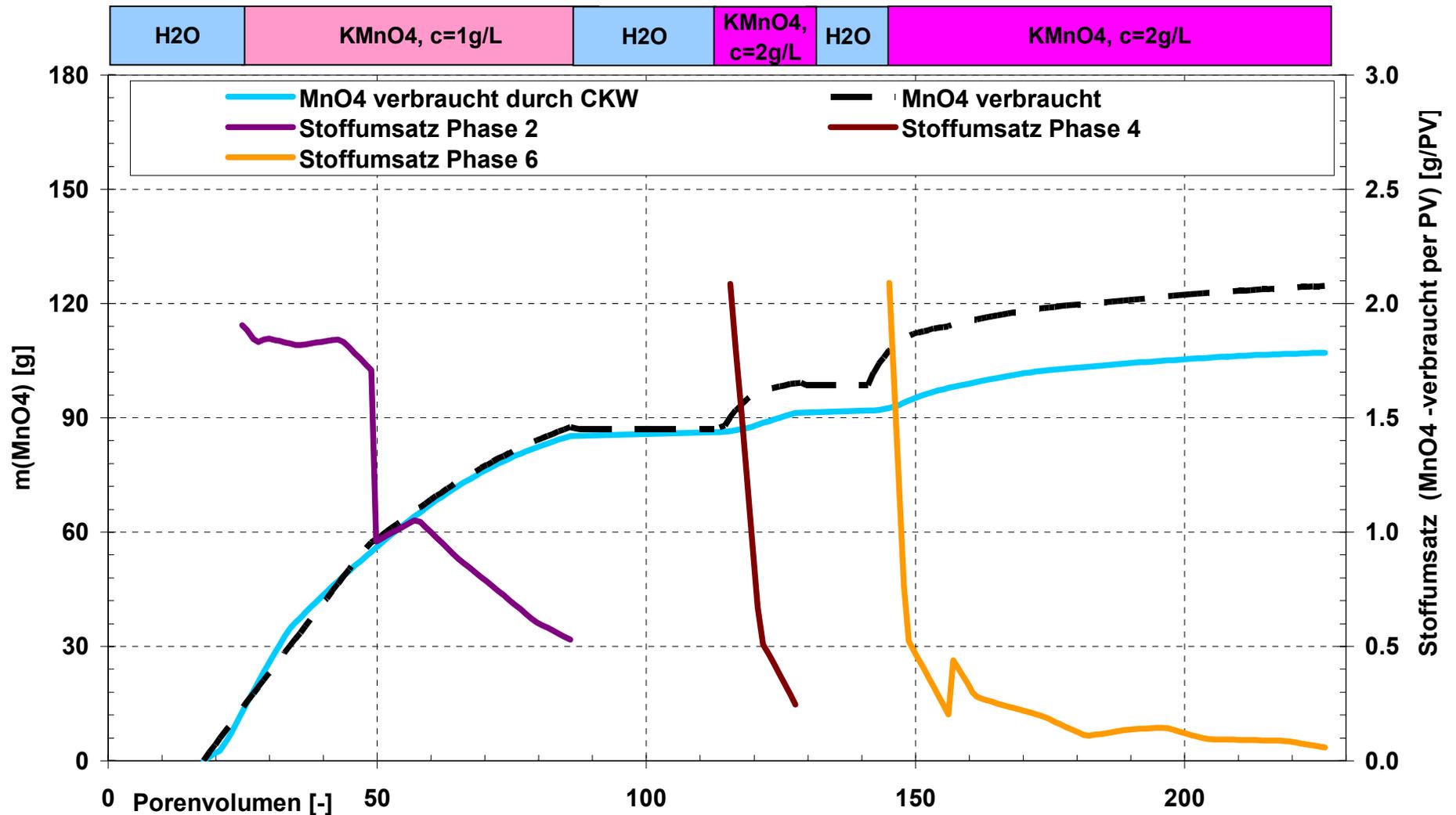
$$1,8 \times \text{TOC} \cdot e^{-k \cdot t}$$



Ca. 20 % von NOD = gut oxidierbarer Anteil: Reaktionsrate  $\sim 0,07 \text{ h}^{-1}$

Schlecht oxidierbarer Anteil: Reaktionsrate  $\sim 0,002 \text{ h}^{-1}$

# Säulen-Versuche: Konkurrenz NOD vs. CKW, Grobsand

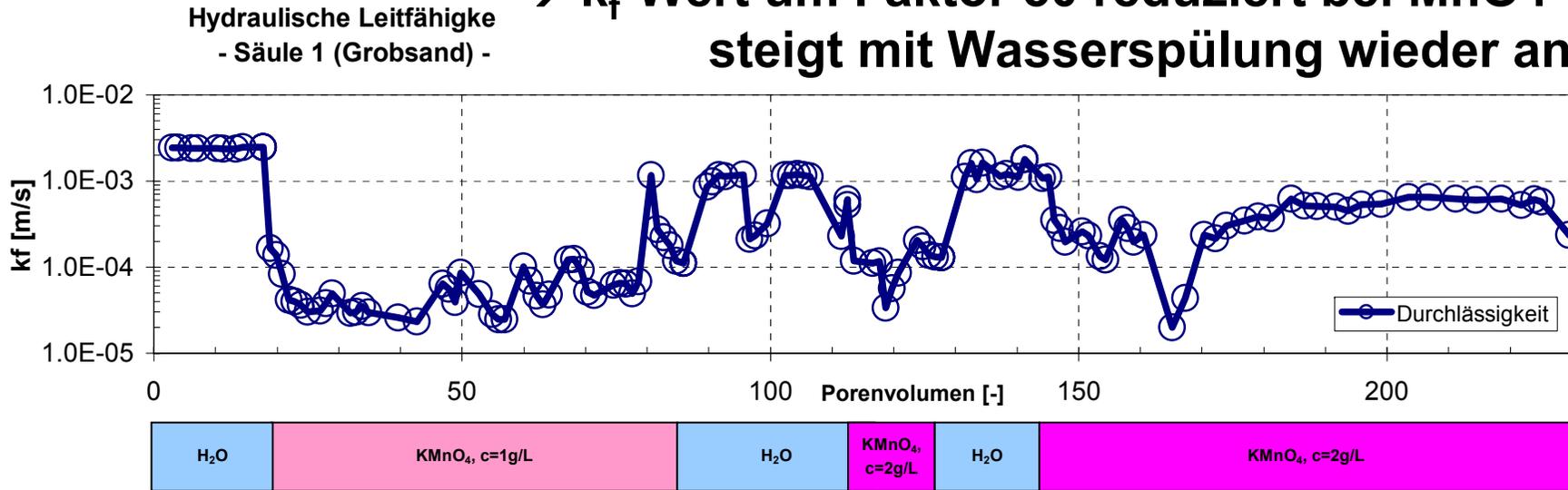


→ Verbrauch der Bodenmatrix (15 - 20 % von MnO<sub>4</sub>)

→ Stoffumsatz fällt sehr schnell ab (MnO<sub>2</sub>-Bildung)

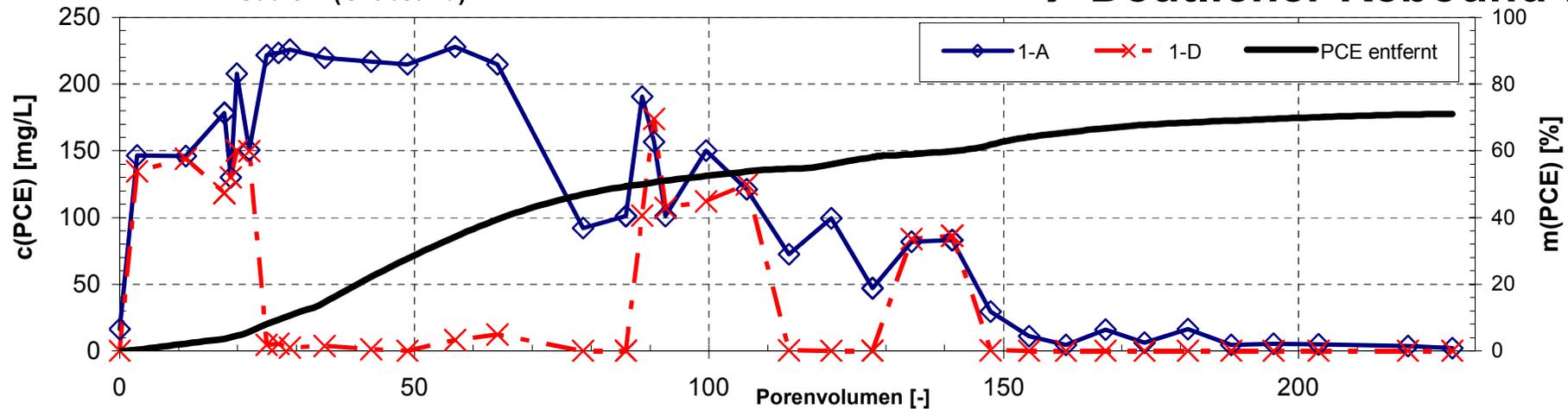
# Säulen-Versuche: Rebound – Effekt und CKW-Oxidation

→  $k_f$ -Wert um Faktor 50 reduziert bei  $MnO_4^-$ -Injektion, steigt mit Wasserspülung wieder an



Konzentration and Massenbilanz PCE  
- Säule 1 (Grobsand) -

→ Deutlicher Rebound-Effekt



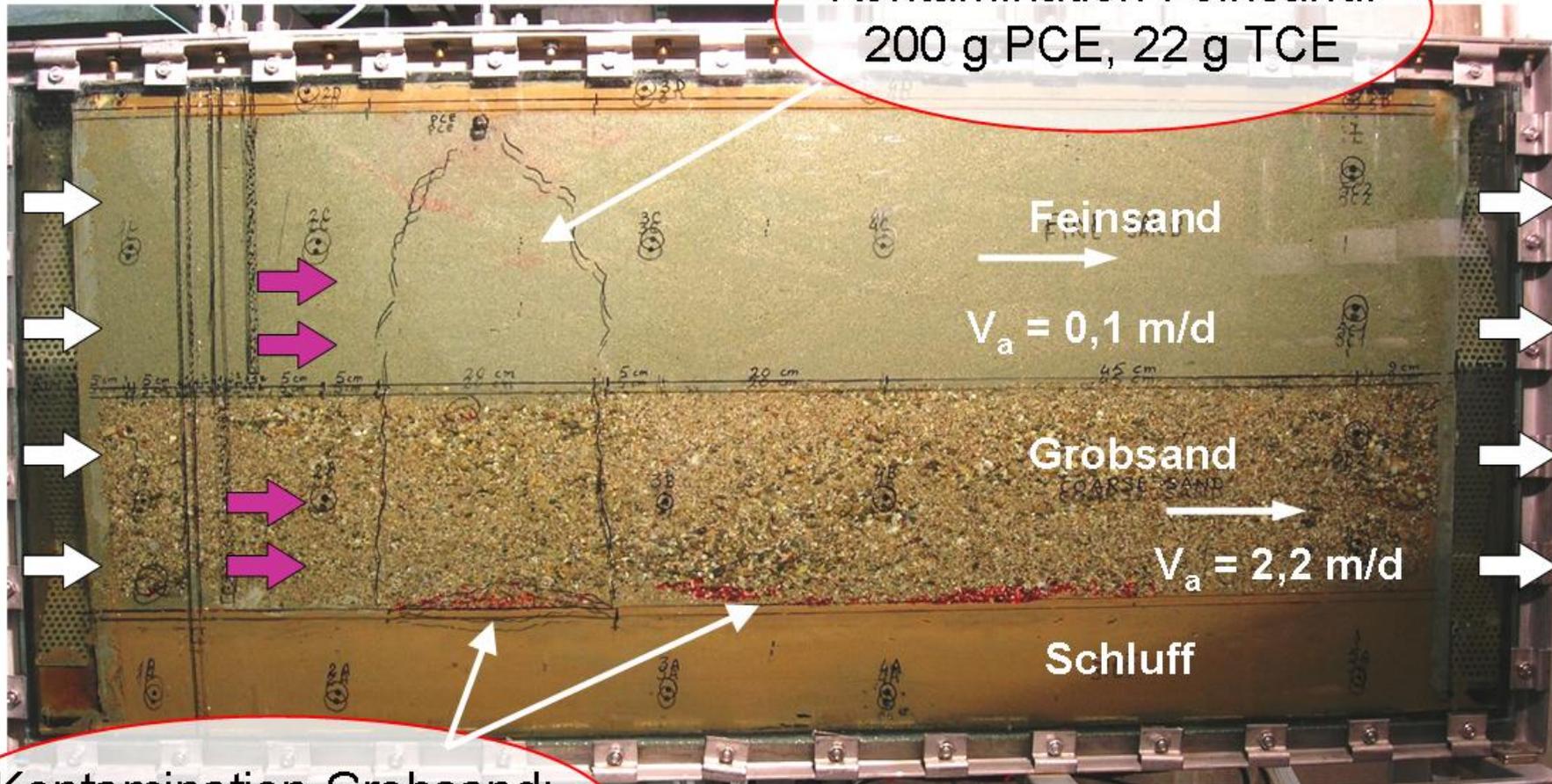
	Grobsand (250 PV)	Feinsand (100 PV)	Schluff (70 PV)
$m_{CKW}$ oxidiert	> 80%	100 %	100 %

# Küvetten-Versuche: Modellaufbau

Küvette mit geschichtetem Aquifer: 130 x 65 x 8 cm

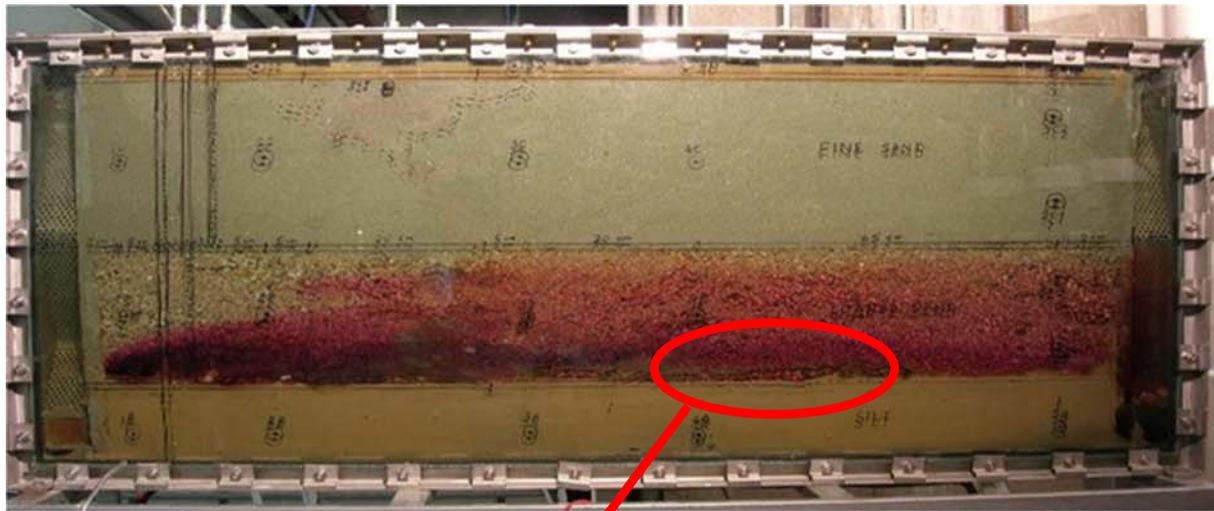
Oxidationsmittel: 0,1 g/L  $\text{KMnO}_4$ -Lösung

Kontamination Feinsand:  
200 g PCE, 22 g TCE



Kontamination Grobsand:  
370 g PCE, 40 g TCE

# Küvetten-Versuche: Ausbreitung Permanganat

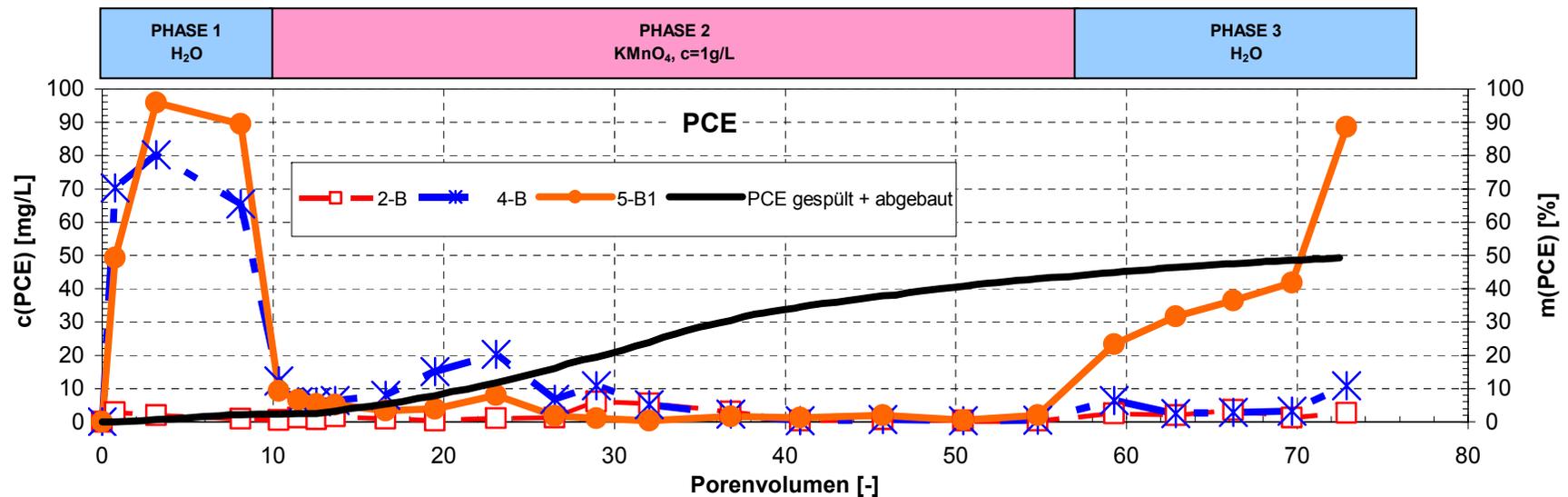
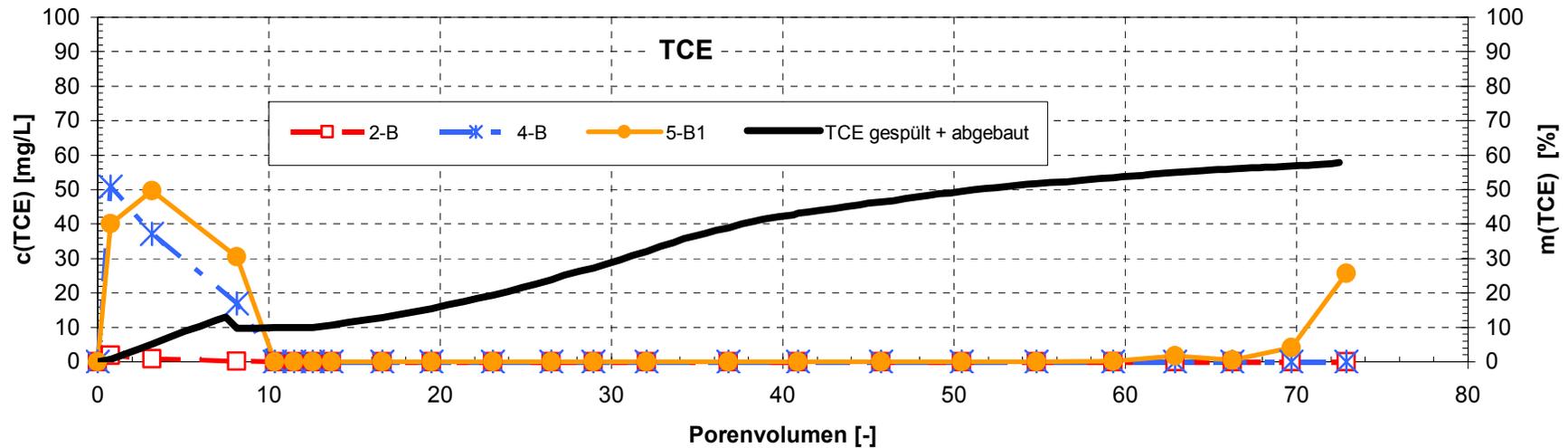


→ Dichteinfluß:  
Feinsandkontamination  
umströmt



→ starke  $\text{MnO}_2$  –Bildung behindert Oxidation in Grobsand

# Küvetten-Versuche: Schadstoffoxidation Pool Grobsand



→ geringe Sanierungswirkung: ca. 55% aus Grobsand (Pool)  
ca. 20% aus Feinsand (residual)

# Zusammenfassung – erste Antworten (1)

---

Verockerung und Vermischungsprobleme zwischen Reagenz und Schadstoff

- **Braunsteinbildung vermindert:**
  - **Hydraulische Leitfähigkeit um Faktor 10 – 50,**
  - **deutlich den Stoffumsatz der CKW-Oxidation um Faktor 2 – 5**
- **Pools werden mit einer Braunsteinschicht eingekapselt, eine erfolgreiche Sanierung ist zeitaufwändig.**
- **Sequentielle Zugabe von  $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ : Verbesserung der Leitfähigkeit**
- **Rücklösung Braunstein mit Oxalsäure möglich (unwirtschaftlich)**

Dimensionierung der benötigten Menge an Reagenz (Unterschätzung)

- **Verbrauch proportional zum TOC, NOD-Ansatz als Anhaltspunkt**
- **zweistufige Oxidation mit geringem Anteil gut oxidierbaren  $\text{C}_{\text{org}}$**
- **NOD [ $\text{g MnO}_4/\text{g TOC}$ ] zwischen 0,3 (Säulen), 1,8 (Batch) und 3,5 (Küvette)**

## Zusammenfassung – erste Antworten (2)

---

Wiederanstieg der Konzentrationen nach „Sanierungsende“ (Rebound-Effekt)

→ **Deutlicher Rebound, Sanierung ist bei niedrigen unterstromigen Konzentrationen noch nicht abgeschlossen (sequentieller Betrieb)**

Stoffumsatz des Oxidationsmittels durch CKW und organischem Kohlenstoff

→ **Hoher Umsatz innerhalb der ersten Porenvolumen, anschließend annähernd konstant auf niedrigem Niveau**

→ **Verbrauch und Stoffumsatz für CKW signifikant höher**

▶ Numerische Modellierung für Batch- und Säulenversuche

▶ alternative NOD-Methode: „Schütteltest im Thermostat“