

In-Situ-Sanierung mit Hilfe der Chemie - (wie) geht das ?



Hans-Peter Koschitzky & Norbert Klaas
Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastsanierung,
Universität Stuttgart, koschitzky@iws.uni-stuttgart.de

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser“
Wien, Democenter, 20. November 2014

Kos
1

- Entstehung von Schadensherden
- „Etwas“ Redox-Chemie
- Reagenzien für In-Situ-Chemische-Oxidation (ISCO) und ...Reduktion (ISCR)
- Besonderheiten / Probleme bei ISCO
- Braunsteinbildung
- Kurzcharakterisierung / Fazit

© VEGAS



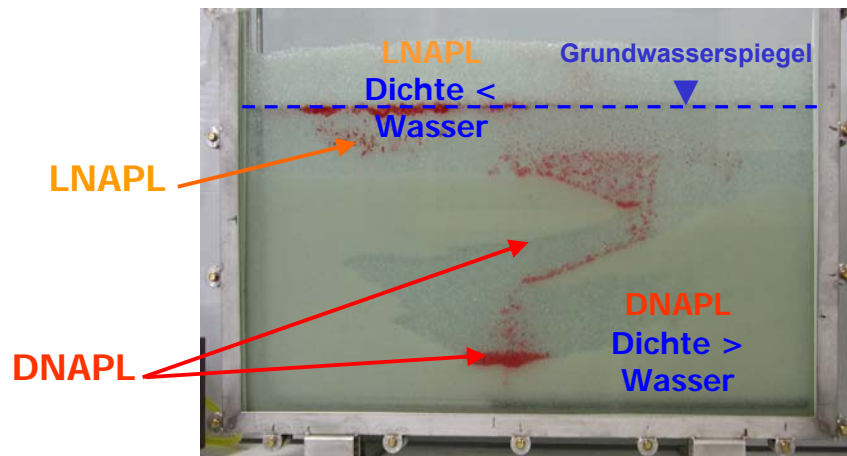
In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014

Kos
2

Entstehung von Schadensherden: LNAPL – DNAPL

Sanierungstechnologien erforderlich



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

IS



In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014

Kos
3

Große Rinne



© VEGAS

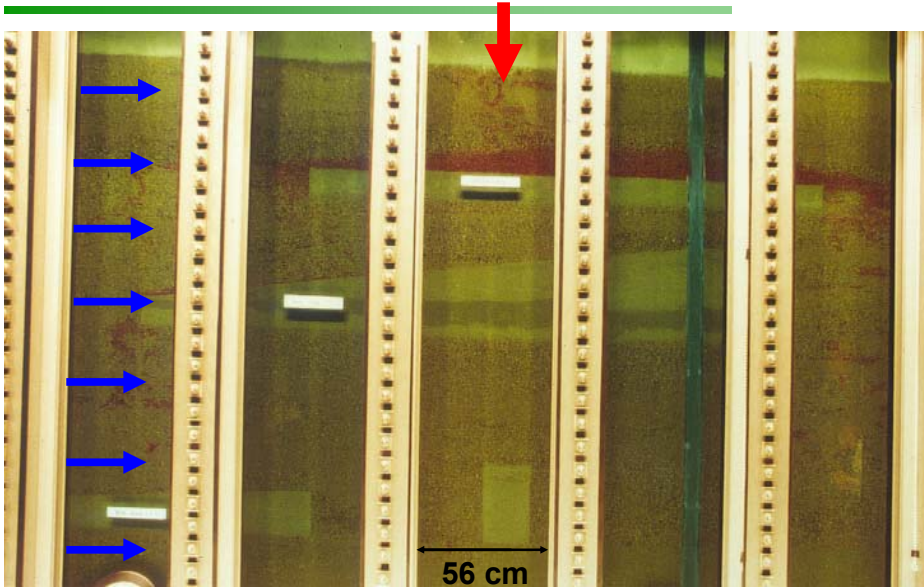


In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014

Kos
4

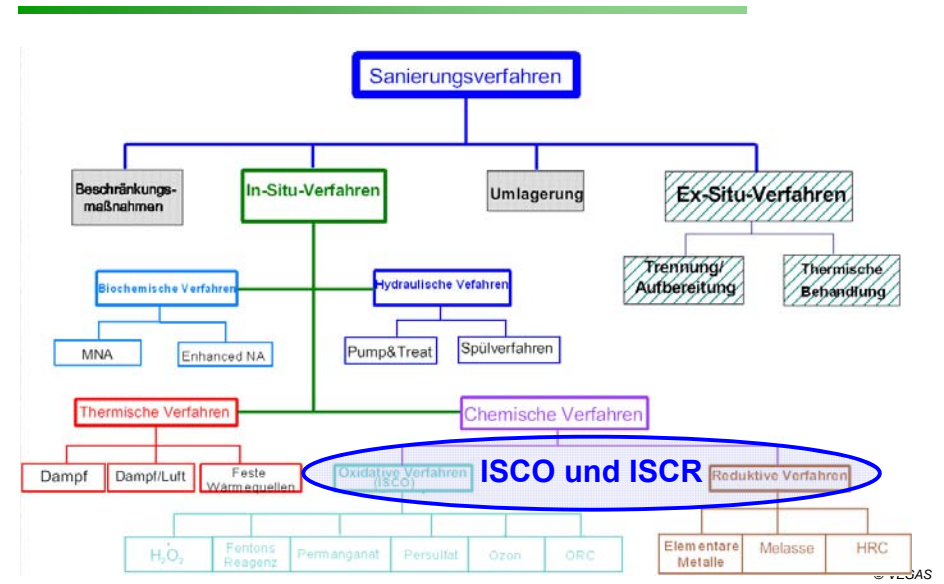
CKW – Versickerung in einem inhomogenen Aquifer



VEGAS In-Situ-Sanierung mit Hilfe der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014 Kos 5

Klassifizierung der Sanierungsverfahren

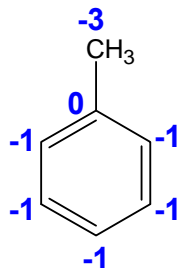
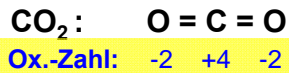


VEGAS In-Situ-Sanierung mit Hilfe der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014 Kos 6

Oxidationszahlen

In einem Molekül werden die Elektronen formal dem elektronegativeren Atom im Periodensystem zugewiesen. Die sich ergebende „Ladung“ jedes Atoms ist die formale Oxidationszahl



1 x -3
5 x -1
1 x 0
= -8/7
= -1,14 =
OxZ von C

Group (vertical)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period (horizontal)																		
1	H 2,300																	He 4,160
2	Li 0,912	Be 1,576											B 2,041	C 2,544	N 3,068	O 3,610	F 4,993	Ne 4,788
3	Na 0,869	Mg 1,293											Al 1,613	Si 1,916	P 2,253	S 2,589	Cl 2,869	Ar 3,242
4	K 0,734	Ca 1,034	Sc 1,119	Ti 1,38	V 1,53	Cr 1,66	Mn 1,75	Fe 1,80	Co 1,84	Ni 1,88	Cu 1,85	Zn 1,59	Ga 1,756	Ge 1,994	As 2,211	Se 2,434	Br 2,685	Kr 2,966
5	Rb 0,706	Sr 0,963	Y 1,12	Zr 1,32	Nb 1,41	Mo 1,47	Tc 1,51	Ru 1,54	Rh 1,56	Pd 1,59	Ag 1,87	Cd 1,52	In 1,656	Sn 1,824	Sb 1,984	Te 2,158	I 2,359	Xe 2,582
6	Cs 0,659	Ba 0,881	La 1,09	Hf 1,16	Ta 1,34	W 1,47	Re 1,60	Os 1,65	Ir 1,66	Pt 1,72	Au 1,92	Hg 1,76	Tl 1,789	Pb 1,854	Bi 2,01	Po 2,19	At 2,39	Rn 2,60
7	Fr 0,67	Ra 0,89																

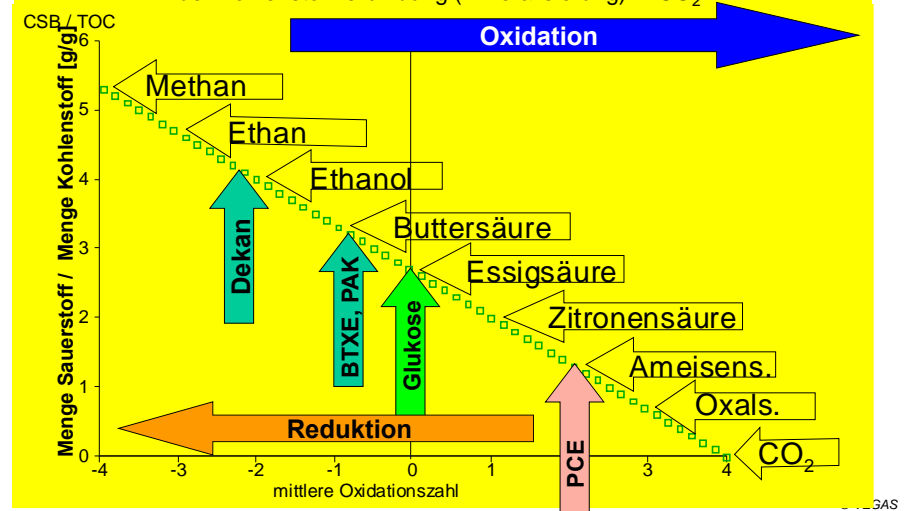
Periodic table of electronegativity using the Allen scale
© VEGAS

VEGAS In-Situ-Sanierung mit Hilfe der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014 Kos 7

Oxidationsstufen des Kohlenstoffs

Bedarf an Oxidationsmittel (Sauerstoff) pro Masse Kohlenstoff zur Konvertierung der Kohlenstoffverbindung (Mineralisierung) in CO₂

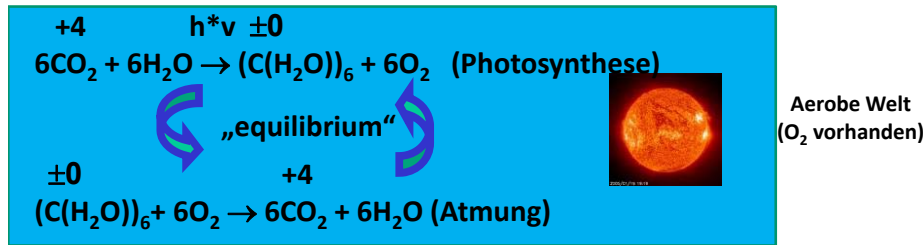


VEGAS In-Situ-Sanierung mit Hilfe der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014 Kos 8

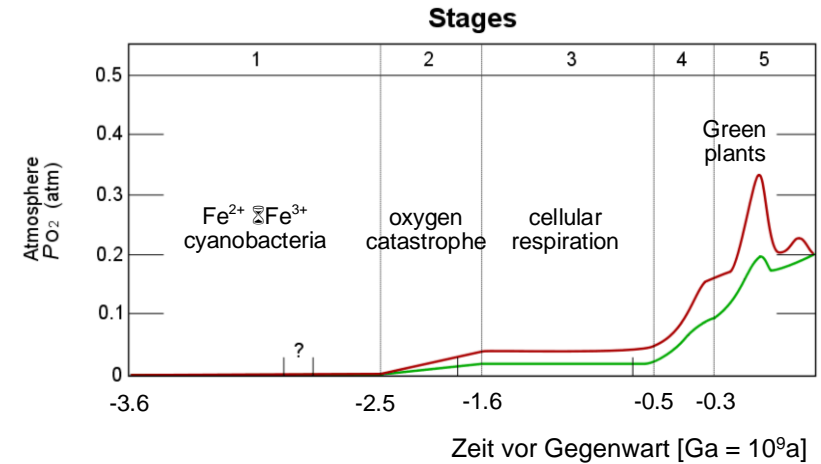
Die Welt der REDOX-Reaktionen

Basics: Wie das Leben funktioniert



© VEGAS

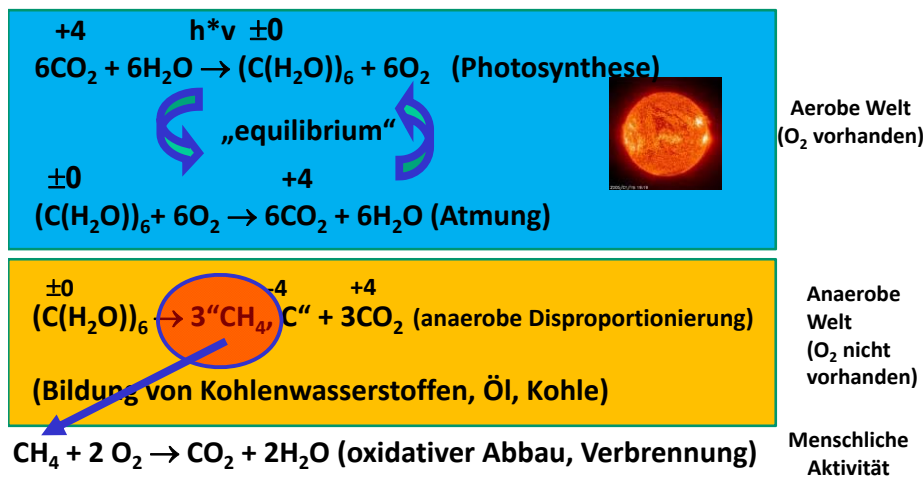
Sauerstoff in der Atmosphäre



© VEGAS

Die Welt der REDOX-Reaktionen

Basics: Wie das Leben funktioniert



© VEGAS

Energiegewinn durch REDOX-Reaktionen

Mikrobielle Redox-Reaktionen

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

Abnehmender Energiegewinn und Reaktionsgeschwindigkeit

Nach: McFarland, M.J., Sims, R.C. (1991)

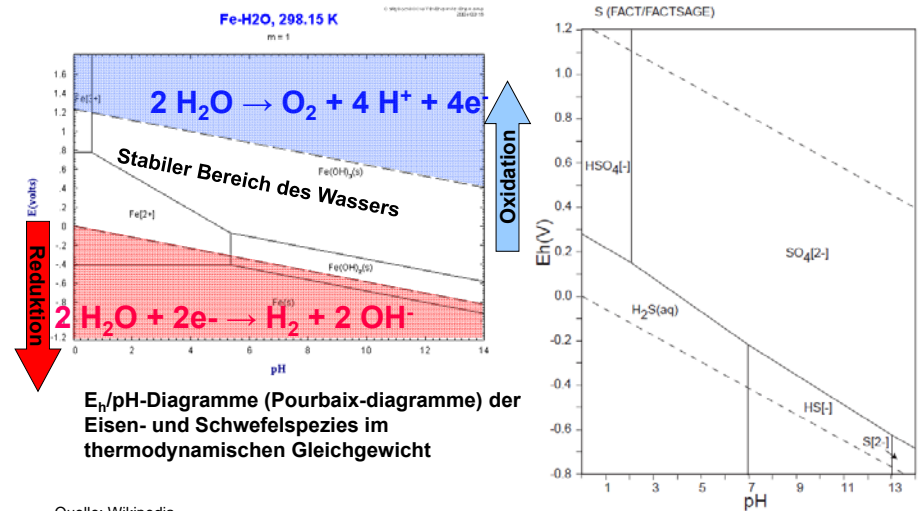
© VEGAS

Chemische Verfahren

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

© VEGAS

Limitierung im aquatischen System



Oxidierbare oder reduzierbare Kontaminanten

Oxidierbare Kontaminanten

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

➔ Endprodukte
CO₂, Wasser

Reduzierbare Kontaminanten

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

➔ Endprodukte
Kohlenwasserstoffe,
Chloride

© VEGAS

ISCO - Anwendungsmöglichkeiten

ITVA Innovative In-situ-Sanierungsverfahren

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

ISCO-Verfahren	Schadstoff		Boden-/Prozessparameter	
	geeignet	ungeeignet	Günstig	ungünstig
Fentons Reagenz	CKW BTEX niedermolekulare PAK Kurzketige Aliphaten Freie Cyanide	hoher molekulare PAK Langketige Aliphaten Cyanid-Komplexe PCB	2 < pH < 6 Org. Subst. gering Permeabilität hoch Heterogenität gering	pH > 9 Org. Subst. hoch Permeabilität gering Heterogenität hoch
	Ozon	CKW (Halogen-Alkene) BTEX niedermolekulare PAK MKW PCB	Halogen-Alkane hoher molekulare PAK MKW PCB	pH niedrig Bodenfeuchtigkeit gering Permeabilität hoch Heterogenität gering
Kalium-/Natriumpermanganat	CKW (Halogen-Alkene) Toluol, Xylol Ethybenzol	Halogen-Alkane Benzol MKW PAK Cyanide	Permeabilität hoch Heterogenität gering	Permeabilität gering Heterogenität hoch
	Persulfat (nicht aktiviert)	CKW (Halogenalkene) Toluol, Xylol Ethybenzol, kurzketige MKW	Halogen-Alkane Benzol langketige MKW PCB	Permeabilität Hoch Heterogenität Gering
Persulfat (aktiviert)	CKW (Halogenalkane u. -alkene) BTEX kurzketige MKW niedermolekulare PAK	langketige MKW hoher molekulare PAK PCB	Permeabilität Hoch Heterogenität Gering	Permeabilität gering Heterogenität hoch



© VEGAS

ISCO - Eingesetzte Reagenzien

- **Kalium/Natrium-Permanganat (Na/KMnO₄)**
infiltrierbar, oxidiert CKW, PAK, Braunsteinausfällung, langsame, beherrschbare Reaktion, u.U. Schwermetallproblem, „kostengünstig“
- **Persulfat (Na₂S₂O₈)**
Versauerung Aquifer, pH < 4, oxidiert BTEX, CKW, PAK, langsame Reaktion, Aktivator (Fe(II)) erforderlich, Fe(III)-Bildung, hohe Einsatzmenge (insbesondere bei kalkreichen Böden), „kostspielig“
- **Fentons Reagenz – OH-Radikale (H₂O₂ & FeSO₄ & H₂SO₄)**
Druckinjektion, pH < 4, oxidiert BTEX, CKW, PAK, Fe(III)-Bildung, schnelle Reaktion, stark exotherm, schwer kontrollierbar, hohe Einsatzmenge (kalkreiche Böden), gasförmig in UZ möglich, mittleres Preisniveau
- **Ozon**
gasförmige Injektion, bevorzugt UZ, reaktivstes Oxidationsmittel, Explosionsgefahr, brandfördernd, Atemwegsgift, krebserregend, hoher Sicherheitsaufwand (Arbeitsschutz), Erzeugung kostspielig

© VEGAS



In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014 Kos
17

ISCR – Reagenzien (Reduktionsmittel)

- **Eisen** nullwertig „nano“, „mikro“ (oder Späne, Schwamm in PRB's)
nano / mikro infiltrierbar als Suspension, CKW, (Schwermetalle), hohe Dichte, Stabilität der Suspension, Transport im Aquifer, Langzeitstabilität / Reaktivität, Verhalten in der Umwelt, langsame, beherrschbare Reaktion, noch „kostspielig“
- **Kompositmaterialien „Carbolron“**
Stabilität der Suspension, Transport im Aquifer, Langzeitstabilität / Reaktivität, Verhalten in der Umwelt, Kombination aus Adsorption und Reduktion, langsame, lang wirkende „Reaktion“, noch „kostspielig“
- **Nichteisen Metalle**
Mg, Al, noch in Entwicklung, Fragestellungen wie bei Eisen,

→ Hinweis:



EU-FP7 Projekt **NanoRem**: *NanoRem - Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment*

www.nanorem.eu

© VEGAS



In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014 Kos
18

Einsatz von ISCO

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

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

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

Probleme / Fragen bei der Anwendung

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

© VEGAS



In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014 Kos
19

KMnO₄ - Reaktionen

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

© VEGAS



In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

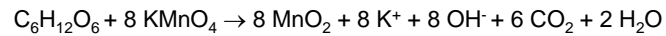
5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014 Kos
20

KMnO₄ Bedarf

● und die organische Masse C_{org}:

Glukose (OZ_c= +/- 0)

Säurenäquivalent: **-1,33**



Massenverhältnis KMnO₄ / C = 17,6

➔ 1 g TOC verbraucht soviel Permanganat wie 14 g PCE

Wird gesamtes C_{org} von Permanganat oxidiert ?

Oxidationsmittelbedarf für CKW vs. C_{org} ?

➔ Alle Reaktion führen zur Braunsteinbildung

Tendenzielle Abnahme der hydraulischen Leitfähigkeit:

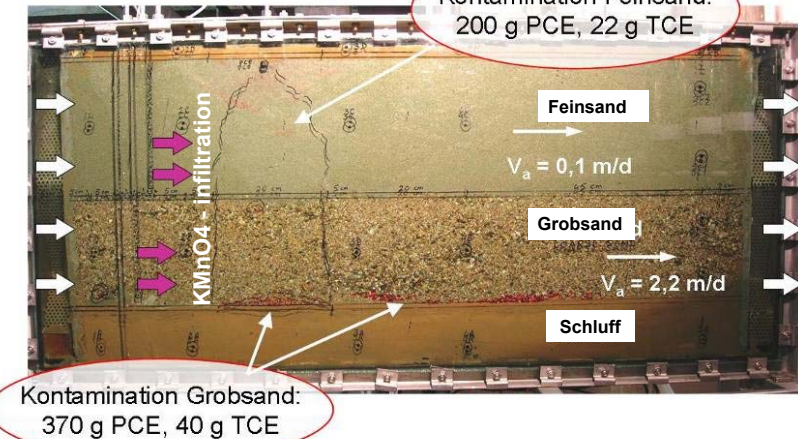
Ausmaß unklar

© VEGAS

ISCO - 2D Experiment

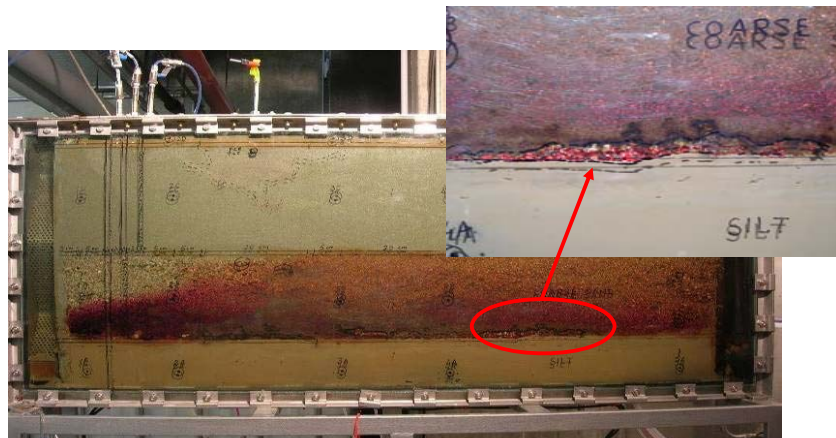
Schichtaquifer: 130 x 65 x 8 cm

Oxidant: 0,1 g/L KMnO₄ - Lösung



© VEGAS

Braunsteinbildung 2D Experiment



➔ **Starke Braunstein (MnO₂) - Bildung behindert die Oxidation der CKW-Phasenkörper durch Einkapselung**

© VEGAS

ISCO Kurzcharakterisierung (1)

- Reagenz und Schadstoffe müssen in Kontakt gebracht werden
➔ Lage und Verteilung der Schadstoffe muss bekannt sein
- Wirksamkeit der Oxidation von CKW in Batchtests nachgewiesen (> 99,7%)
- Der mit Permanganat oxidierbare Kohlenstoff muss standortspezifisch in Säulenversuchen bestimmt werden
- TOC-Gehalt des Bodens zur Bestimmung des Bedarfs an Oxidationsmittel ungeeignet
- Batch-Tests zur Bestimmung des Bedarfs an Oxidationsmittel als Screening-Methode geeignet
- Bedarf an KMnO₄ zur Oxidation von C_{org} ist sehr hoch, ISCO für Fahnenanierung meist unwirtschaftlich

© VEGAS

ISCO Kurzcharakterisierung und Fazit

- Reaktionsprodukte (z.B. Braunstein) können den Kontakt blockieren
- Nebenreaktionen bzw. zu heftige Reaktionen führen zu unerwünschten Produkten oder zu starker Wärmeentwicklung
- pH-Verschiebungen ist im Feld häufig kritisch
- Reduktive Verfahren in aeroben Aquiferen meist wenig geeignet

➤ **Chemische Verfahren haben durchaus Potential als in-situ-Verfahren wenn:**

- sorgfältige Erkundung im Vorfeld,
- Verhältnisse am Standort insbesondere der Grundwasserchemismus, Schadstoffzusammensetzung, Bodenmatrix berücksichtigt werden
- Voruntersuchungen im Einzelfall (standortspezifisch)
- Reagenzien sind standortspezifisch auszuwählen.

© VEGAS



In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014

Kos
25



In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014

Kos
26