

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_{org}: Reaktionen mit KMnO₄

- Perchlorethen (PCE)



Massenverhältnis MnO₄⁻/PCE = 1.0

- Trichlorethen (TCE)



Massenverhältnis MnO₄⁻/TCE = 1.8

- **Organischer Kohlenstoff in der Bodenmatrix**



Massenverhältnis MnO₄⁻/C = 13.2

Untersuchungsrahmen

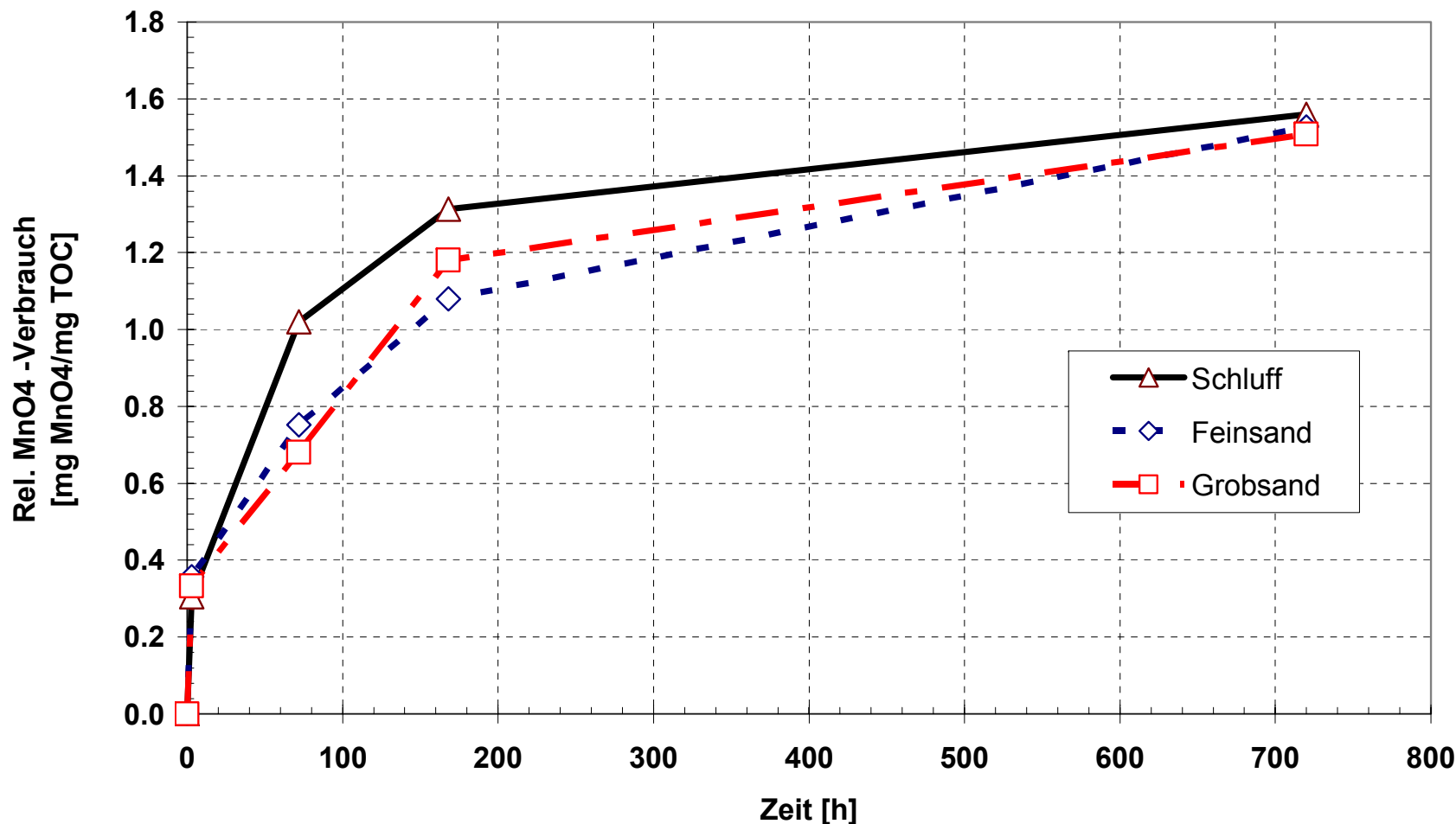
- **Batch-Versuche (0-D):**
(Tripleansatz) Bestimmung NOD, Reaktionskinetik,
Auswahl Oxidationsmittel
→ Feinsand: 0,1-1-10 g/L KMnO_4 - NaMnO_4
→ drei Böden: 0,1-1-10 g/L KMnO_4
→ drei Böden: 25 g/L KMnO_4 , CKW
- **Säulen-Versuche (1-D):** Oxidationspotential für CKW, NOD,
Hydraulische und kinetische Aspekte der
 MnO_2 -Bildung
→ drei Böden: 2 g/L KMnO_4 , ~ 10% res. CKW
→ Feinsand: 1-10 g/L KMnO_4
- **Küvetten-Versuch (2-D):** Sanierungspotential für CKW (Pool, residual),
Hydraulische Aspekte der MnO_2 -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

MnO₄-Verbrauch bezogen auf TOC-Gehalt
- 50 ml KMnO₄ (c = 10 g/L, m(MnO₄) = 410 mg), 40 g Boden -



→ Linearer Bezug auf TOC für untersuchte Böden möglich

→ matrixspezifischer Verbrauch MnO₄⁻ = **NOD ≈ 1,8 x TOC**

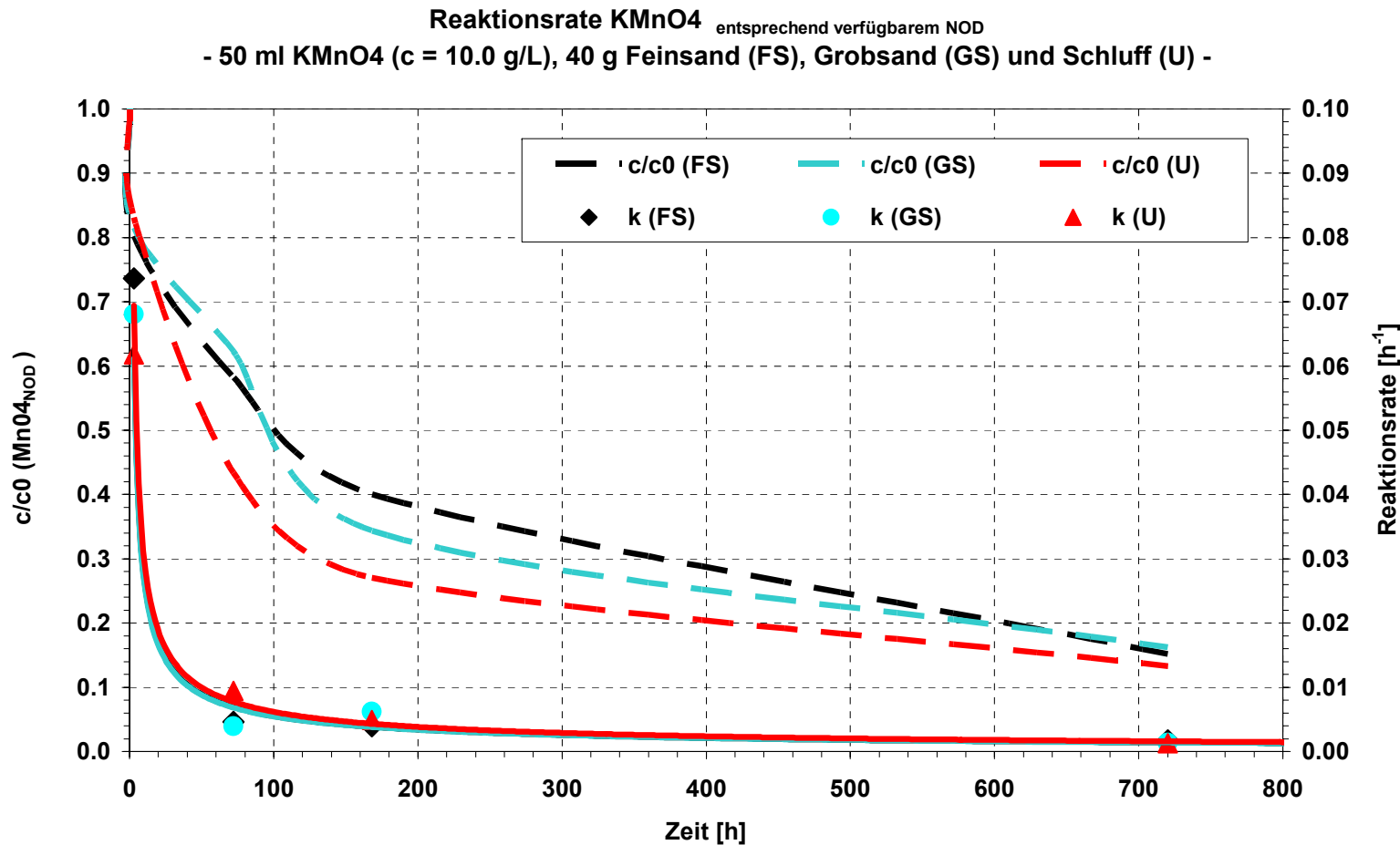
Batch-Versuch: Reaktionskinetik mit NOD-Ansatz

Reaktion quasi 1. Ordnung:

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

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

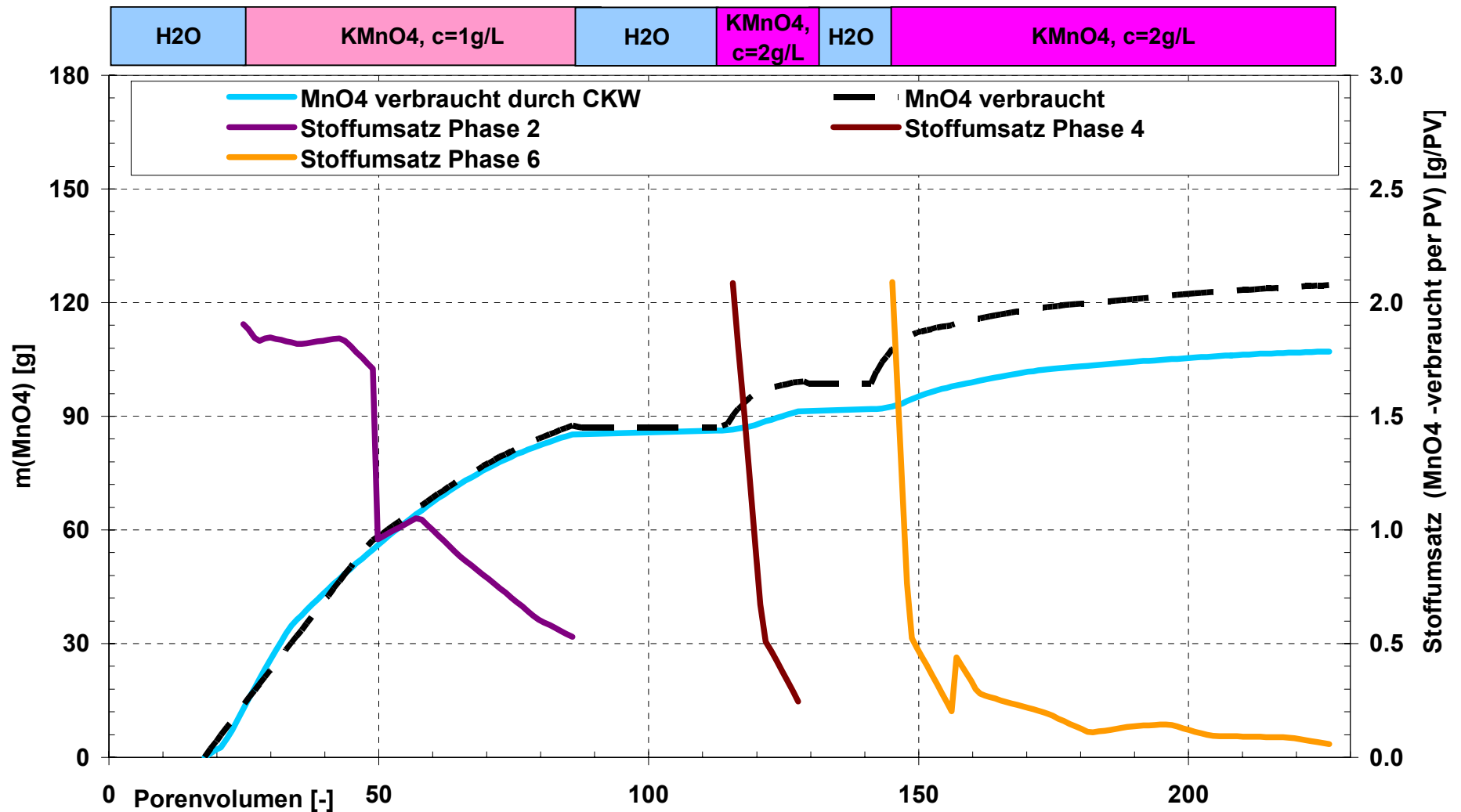
$$1,8 \times \text{TOC} \cdot e^{-k \cdot t}$$



Ca. 20 % von NOD = gut oxidierbarer Anteil: Reaktionsrate $\sim 0,07$ h⁻¹

Schlecht oxidierbarer Anteil: Reaktionsrate $\sim 0,002$ h⁻¹

Säulen-Versuche: Konkurrenz NOD vs. CKW, Grobsand

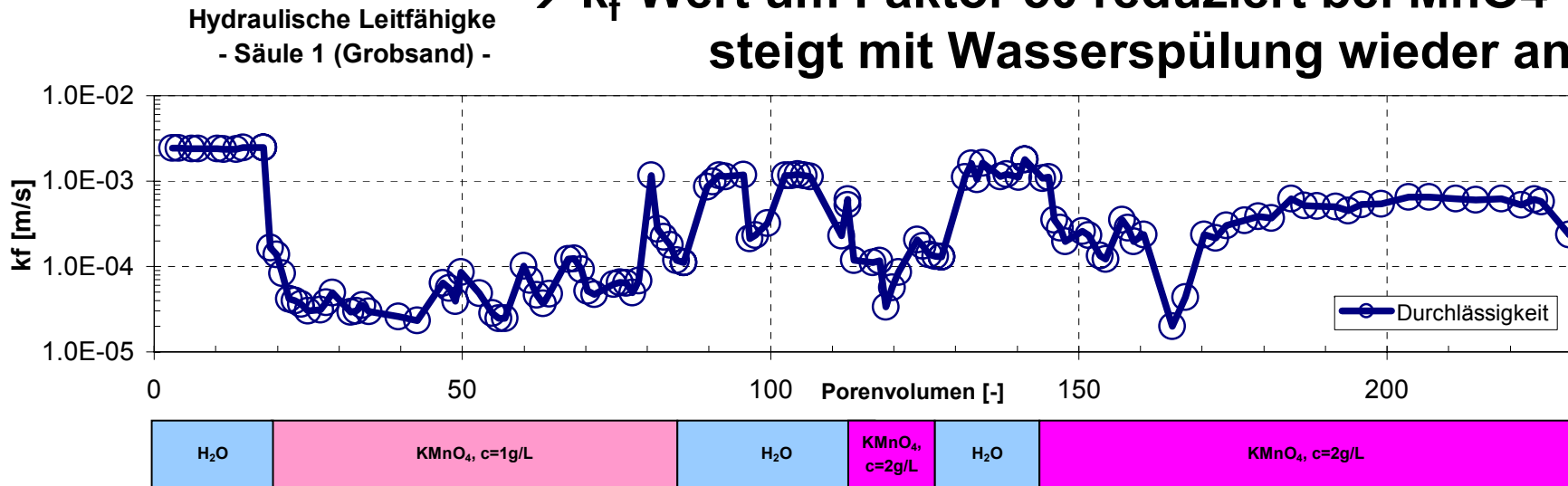


→ Verbrauch der Bodenmatrix (15 - 20 % von MnO₄)

→ Stoffumsatz fällt sehr schnell ab (MnO₂-Bildung)

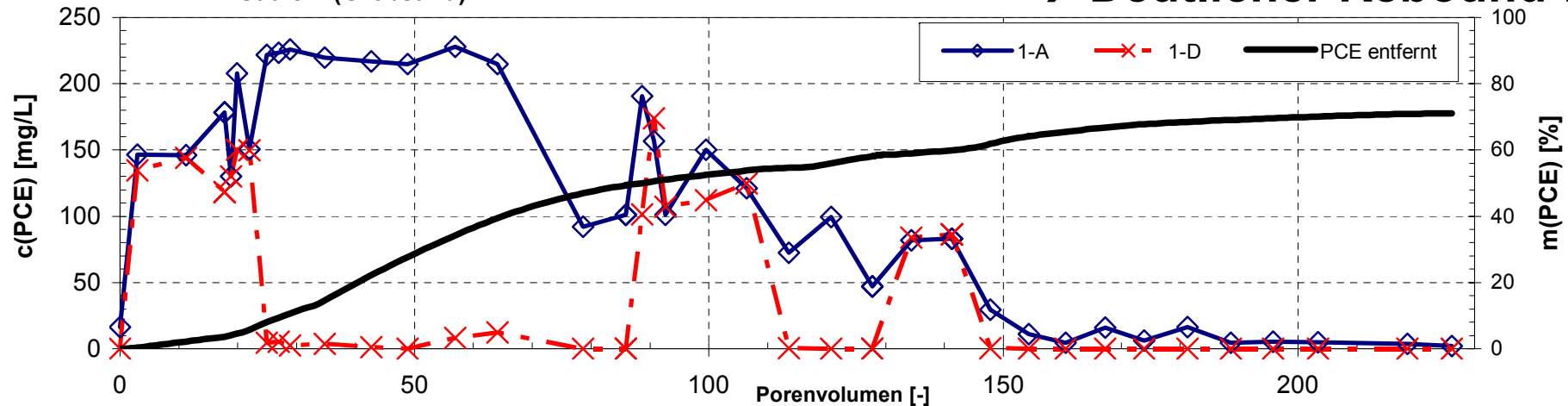
Säulen-Versuche: Rebound – Effekt und CKW-Oxidation

→ 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



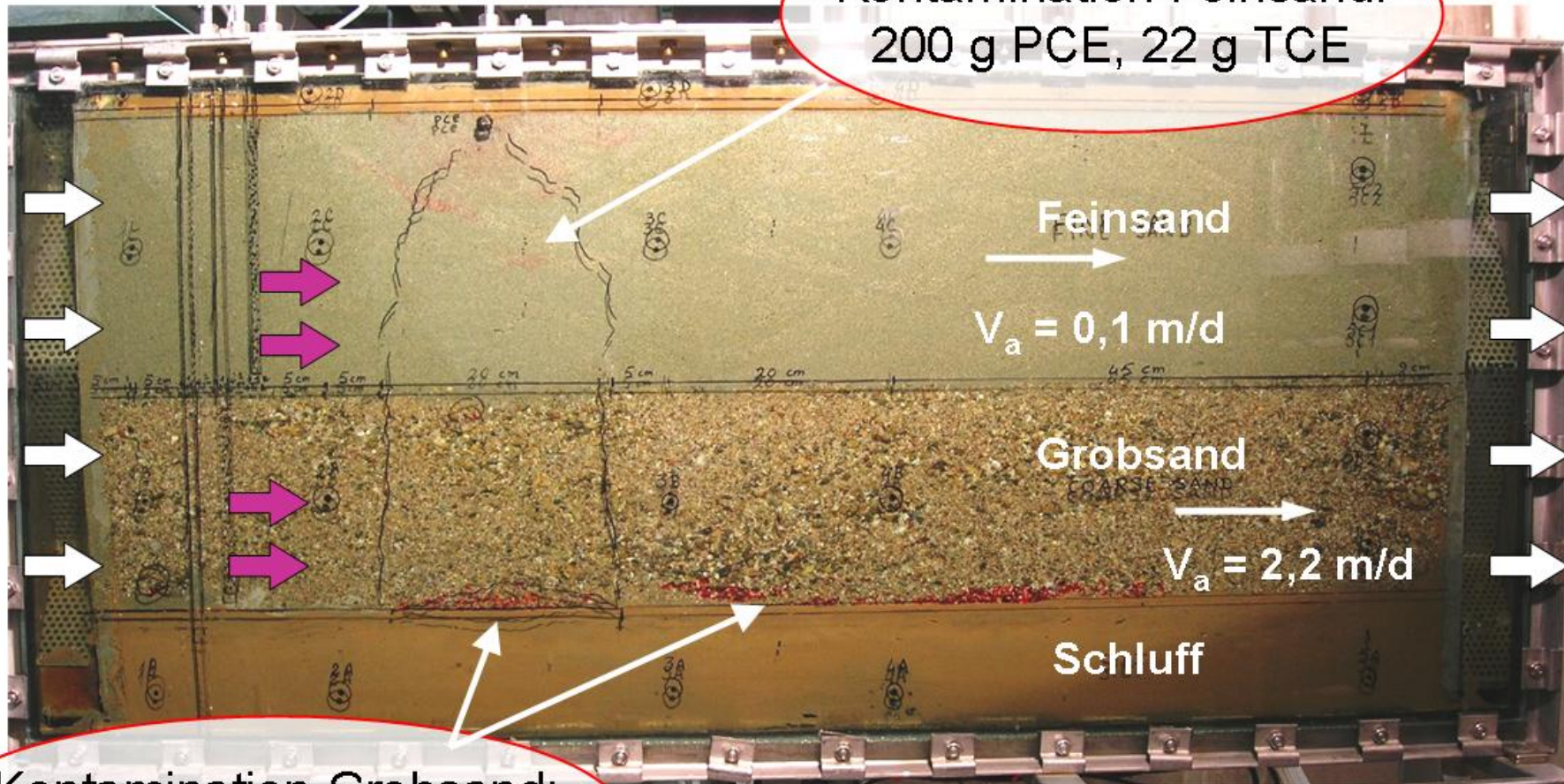
	Grobsand (250 PV)	Feinsand (100 PV)	Schluff (70 PV)
m_{CKW} oxidiert	> 80%	100 %	100 %

Küvetten-Versuche: Modellaufbau

Küvette mit geschichtetem Aquifer: 130 x 65 x 8 cm

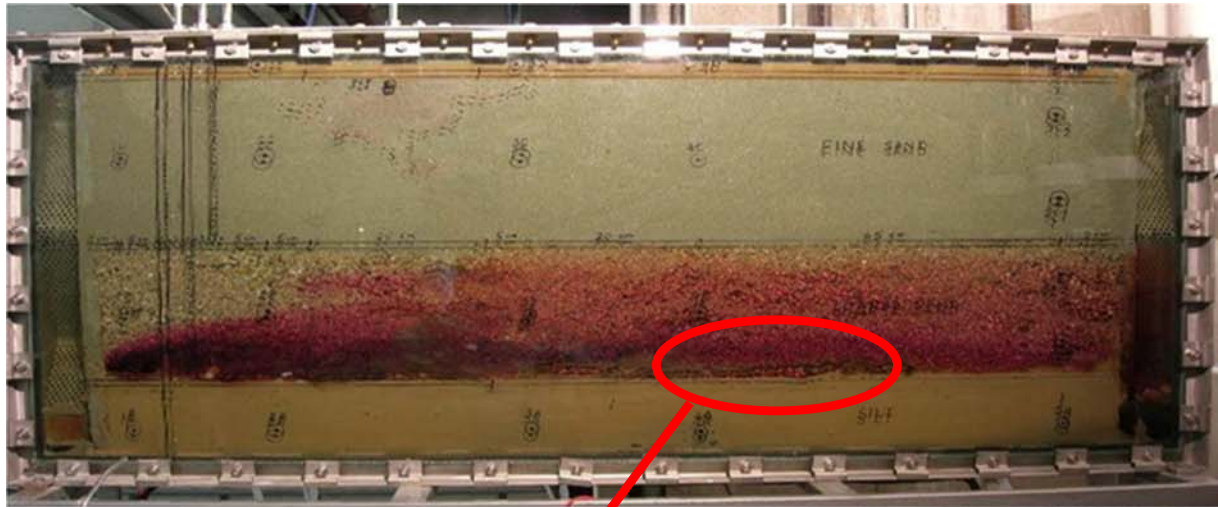
Oxidationsmittel: 0,1 g/L KMnO_4 -Lösung

Kontamination Feinsand:
200 g PCE, 22 g TCE

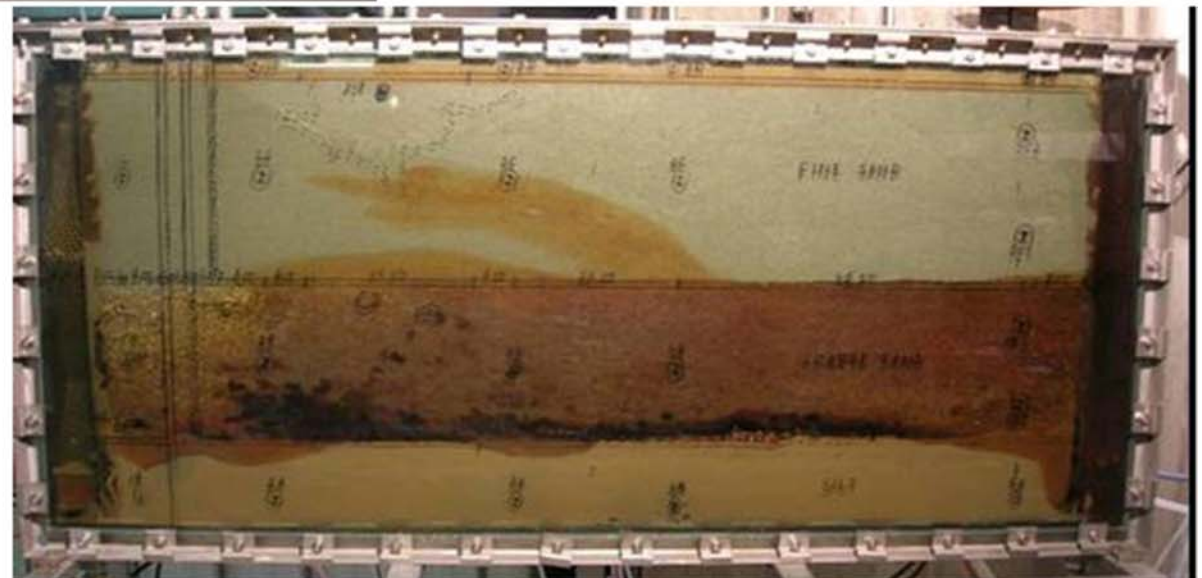


Kontamination Grobsand:
370 g PCE, 40 g TCE

Küvetten-Versuche: Ausbreitung Permanganat

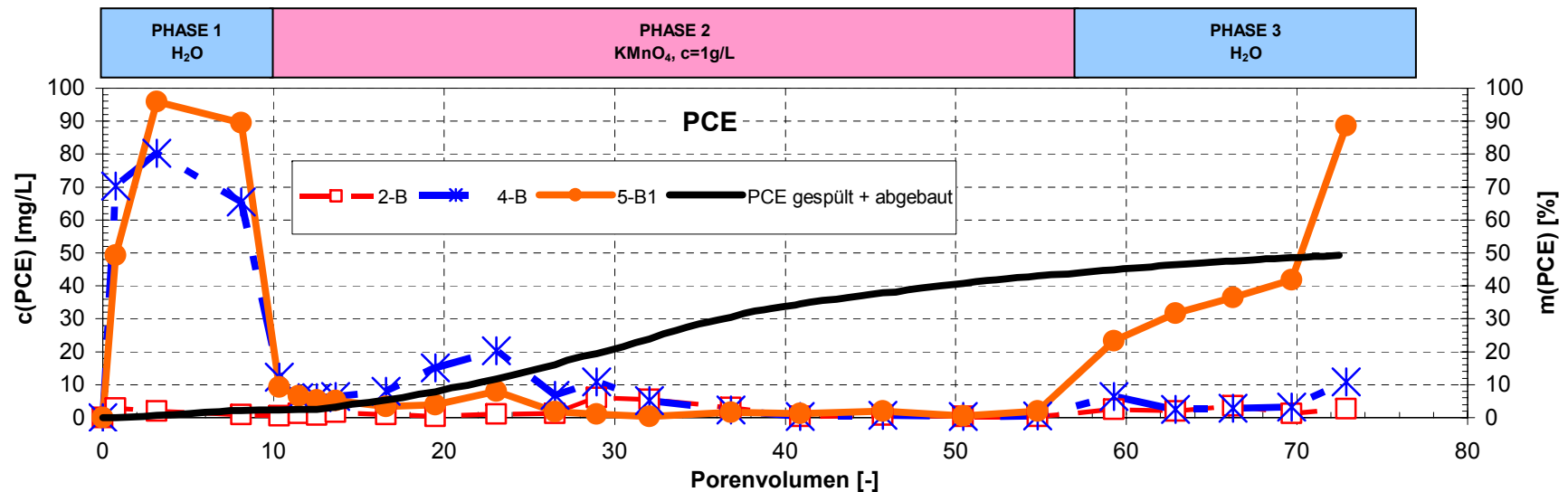
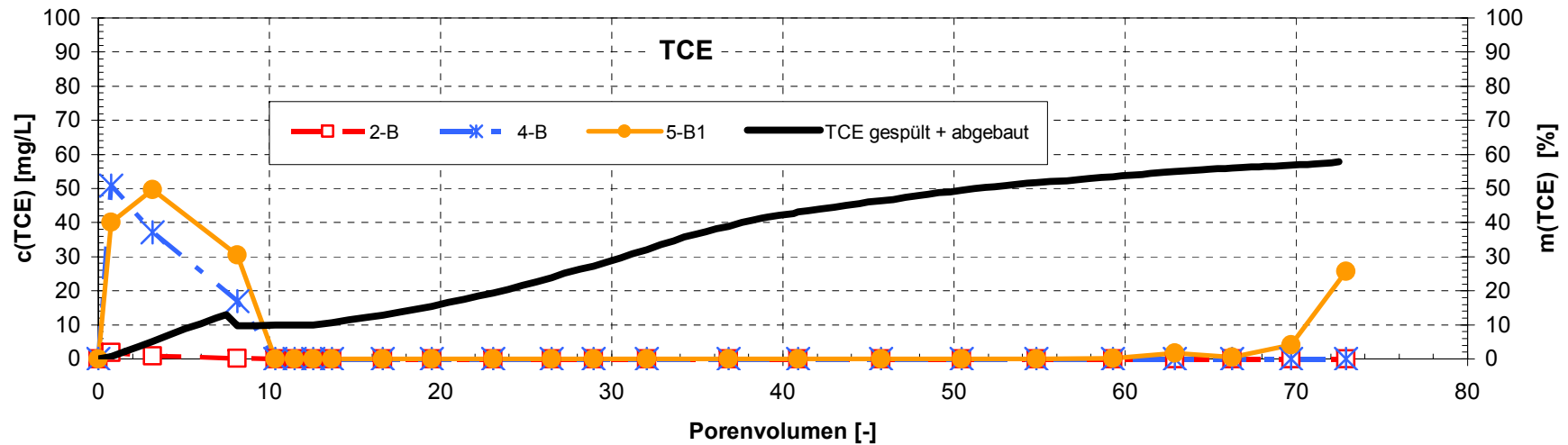


→ Dichteinfluß:
Feinsandkontamination
umströmt



→ starke 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 KMnO_4 / H_2O : 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 C_{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“