

ISCO

Chemische Oxidation von Schadstoffen als Sanierungsmethode

- Machbarkeitsstudie und Laboruntersuchungen
zu einer Feldanwendung -

VEGAS - Statuskolloquium 2005

O. Trötschler, N. Klaas, S. Hetzer, T. Theurer (magma AG)

Eingesetzte Reagenzien ISCO

- Kalium/Natrium-Permanganat (Na/KMnO_4)
infiltrierbar, oxidiert CKW, PAK, Braunsteinausfällung, Quellen- und Fahnensanierung, „kostengünstig“
- Persulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)
Versauerung Aquifer, $\text{pH} < 4$, oxidiert BTEX, CKW, PAK, langsame Reaktion, Katalysatoren (Fe(II)) erforderlich, hohe Einsatzmenge, insbesondere bei kalkreichen Böden, Quellensanierung
- Fentons Reagens – OH-Radikale (H_2O_2 & FeSO_4 & H_2SO_4)
Druckinjektion, $\text{pH} < 4$, oxidiert BTEX, CKW, PAK, stark exotherm, kostspielig, insbesondere bei kalkreichen Böden, Quellensanierung
- Ozon
gasförmige Injektion, reaktivstes Oxidationsmittel, Explosionsgefahr, Atemwegsgift, krebserregend, Erzeugung teuer, bevorzugt UZ

Die Reaktionen (I)

magma

KB11 Grundwassermessstellen

Neu zu erstellende Brunnen

- Perchlorethen ($OZ_C = + 2$) Säurenäquivalent (H^+/C): **+ 1,33**



Massenverhältnis $\text{KMnO}_4/\text{PCE} = 1,27$

- Trichlorethen ($OZ_C = + 1$) Säurenäquivalent: **+ 0,5**



Massenverhältnis $\text{KMnO}_4/\text{TCE} = 2,4$

- Dichlorethen ($OZ_C = +/- 0$) Säurenäquivalent: **-0,33**



Massenverhältnis $\text{KMnO}_4/\text{DCE} = 4,3$

05 107.1 Sanierungsprojekt OKW Schellerareal, Dietikon
Bewilligungsgesuch für Grundwasserentnahme

Die Reaktionen (II)

m a g m a

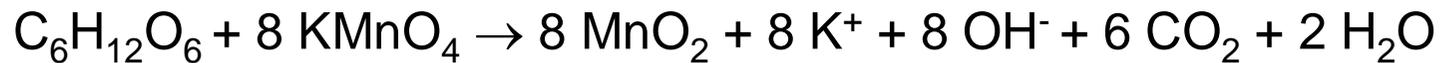
KB11 Grundwassermessstellen

Neu zu erstellende Brunnen

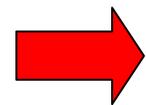
● und die organische Masse C_{org} :

Glukose ($OZ_C = +/- 0$)

Säurenäquivalent: **-1,33**



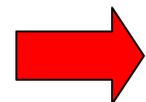
Massenverhältnis $KMnO_4/C = 17,6$



**1 g TOC je kg Boden benötigt soviel Manganat wie
18 g PCE je kg Boden**

Wird gesamtes C_{org} von Permanganat oxidiert ?

Oxidationsmittelbedarf für CKW vs. C_{org} ?



Alle Reaktion führen zur Braunsteinbildung

Rückgang der hyd. Leitfähigkeit durch Verockerung bodenspezifisch ?

Kann MnO_2 rückgelöst werden ?

Machbarkeitsstudie: Veranlassung

„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:
 - Effektive Erschließung des Sanierungsfelds
 - Vermischungsprobleme zwischen Reagenz und Schadstoff
 - Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit durch Verockerung
 - Rebound-Effekt
 - Bedarfsmenge zu niedrig kalkuliert

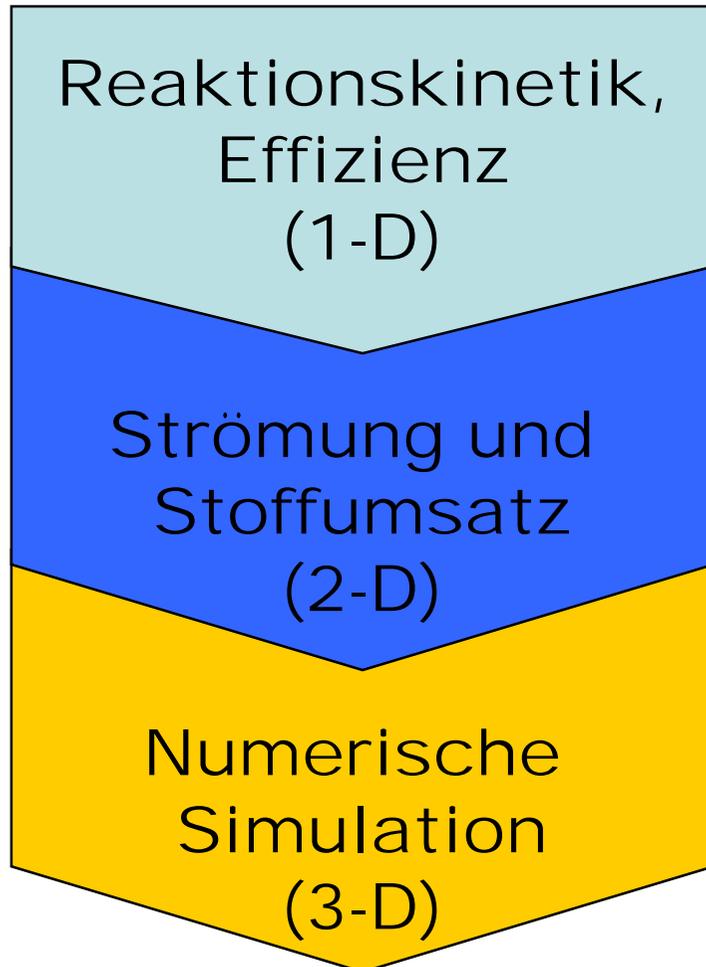


January 2005

Prepared by
The American Technology & Regulatory Council
for In-Situ Chemical Oxidation Treatments

Machbarkeitsstudie: Methodik der Dimensionierung

Schütteltests: keine Aussage zu hydraulischen Aspekten



- Einfluss auf Stoffumsatz und Effizienz: C_{org} , Schadstoffverteilung, Bodenart
- Rücklösung von Braunstein
- heterogene Schichtenstruktur mit Mischkontamination
- Einfluss von Braunsteinbildung auf Stoffumsatz und Strömungsverhalten
- MODFLOW-Strömungsmodell & UT-CHEM-Reaktionsmodell: hydraulische Aspekte der Verockerung
- PHREEQ-C: Simulation geochemischer Gleichgewichtsprozesse

Schadensfall „Schellerareal“

magma

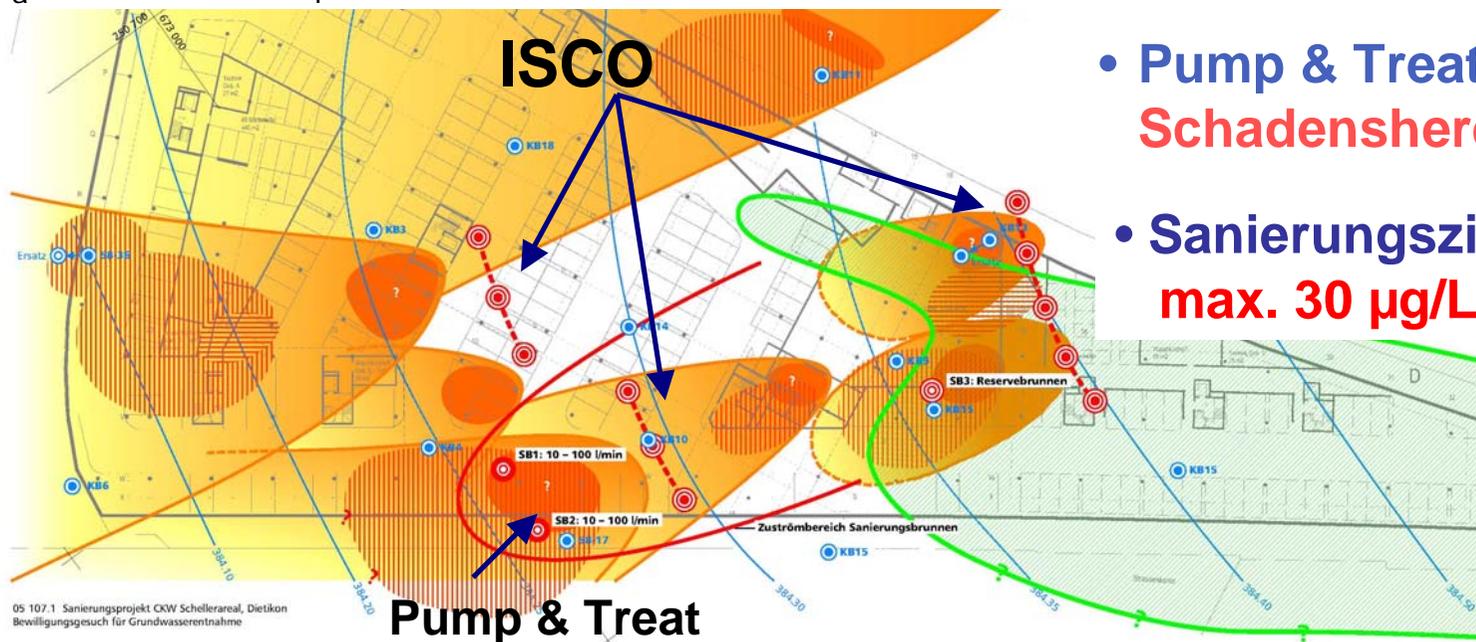
KB11



- Multispot-Schadensfall
- max. 30 µg/l PCE und TCE, 150 µg/L cDCE
- Kontamination bis 20 m Tiefe
- Kiesiger, sandiger, quartärer Aquifer:
 $v_a \sim 0,5 \text{ m/d}$, $k_f \sim 10^{-4} \text{ m/s}$

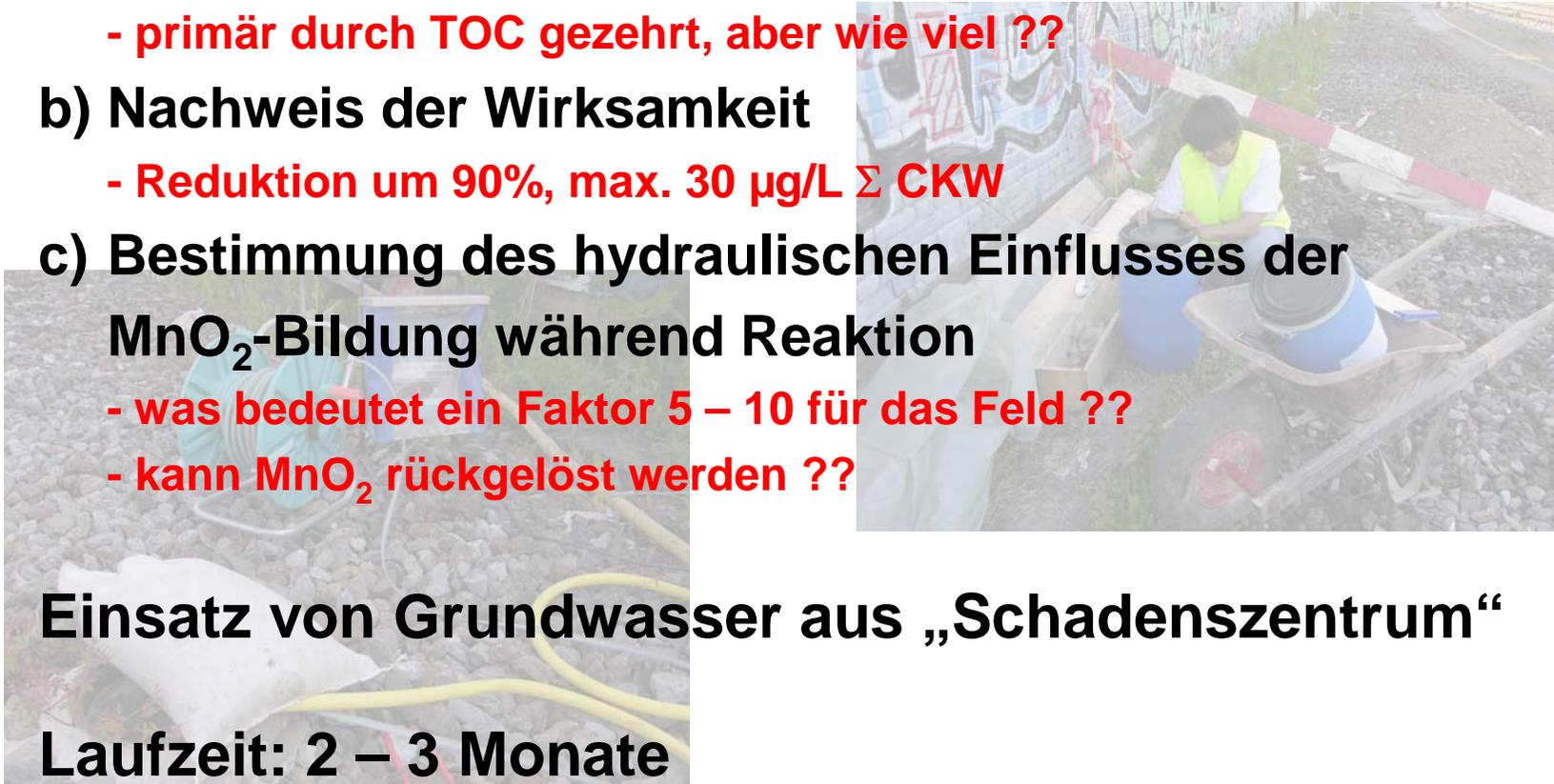
Sanierungskonzept:

- **ISCO: oberstromige KMnO₄-Zugabe:**
 - a) max. 10 t KMnO₄ über 6 – 8 Wochen
 - b) jährlich ca. 500 kg
- **Pump & Treat im Schadensherd**
- **Sanierungsziel:**
max. 30 µg/L Σ CKW



Voruntersuchungen (I)

- Säulenversuche mit Material vom Standort zur
 - a) Bestimmung des Bedarfs an KMnO_4
 - primär durch TOC gezehrt, aber wie viel ??
 - b) Nachweis der Wirksamkeit
 - Reduktion um 90%, max. $30 \mu\text{g/L} \Sigma \text{CKW}$
 - c) Bestimmung des hydraulischen Einflusses der MnO_2 -Bildung während Reaktion
 - was bedeutet ein Faktor 5 – 10 für das Feld ??
 - kann MnO_2 rückgelöst werden ??
- Einsatz von Grundwasser aus „Schadenszentrum“
- Laufzeit: 2 – 3 Monate



Voruntersuchungen (II)

- **Die Analytik vorab**

- a) **CKW des Grundwassers**
- b) **TOC des Grundwassers**
- c) **TOC der Bodenproben**
- d) **Permanganat-Index des Bodens**
- e) **Bestimmung der CKW-Oxidation und des Permanganatbedarf in Batch-Tests**

- **Übertragbarkeit auf Feld über Säulenversuch:**

- a) **Abstandsgeschwindigkeit**
- b) **Grundwasser und Boden vom Standort**
- c) **Verockerung = Reduzierung der Durchlässigkeit**
- d) **Sorption unverbrauchten Permanganats**

Die ersten Ergebnisse

Das Grundwasser



Probennummer	Methylenchlorid	trans-1,2-DCE	cis-1,2-DCE	Chloroform	1,1,1,-Trichlor-ethan	Tetra-chlor-methan	TCE	PER
KB11-D1	<1	<1	167	<1	<1	<1	6	12
KB11-D2	<1	<1	176	<1	<1	<1	7	14
KB11-D3	<1	<1	157	<1	<1	<1	6	11

Probennummer	TC	TIC	TOC
KB11-D1	39.9	39.1	<5 (0,8)
KB11-D2	40.1	39.1	<5 (1,0)
KB11-D3	39.8	38.3	<5 (1,5)



denn....

KMnO₄-Bedarf:

36 g KMnO₄/m³ Grundwasser

Der Boden

Probennummer:	TC	TIC	TOC		
DFS1	13207	9435	3772	0.3772104	Ma%
DFS2	15685	12639	3047	0.3046573	Ma%



denn....

Hoher Permanganatbedarf: 65 kg KMnO₄/to Boden

Aufbau Säulenversuche

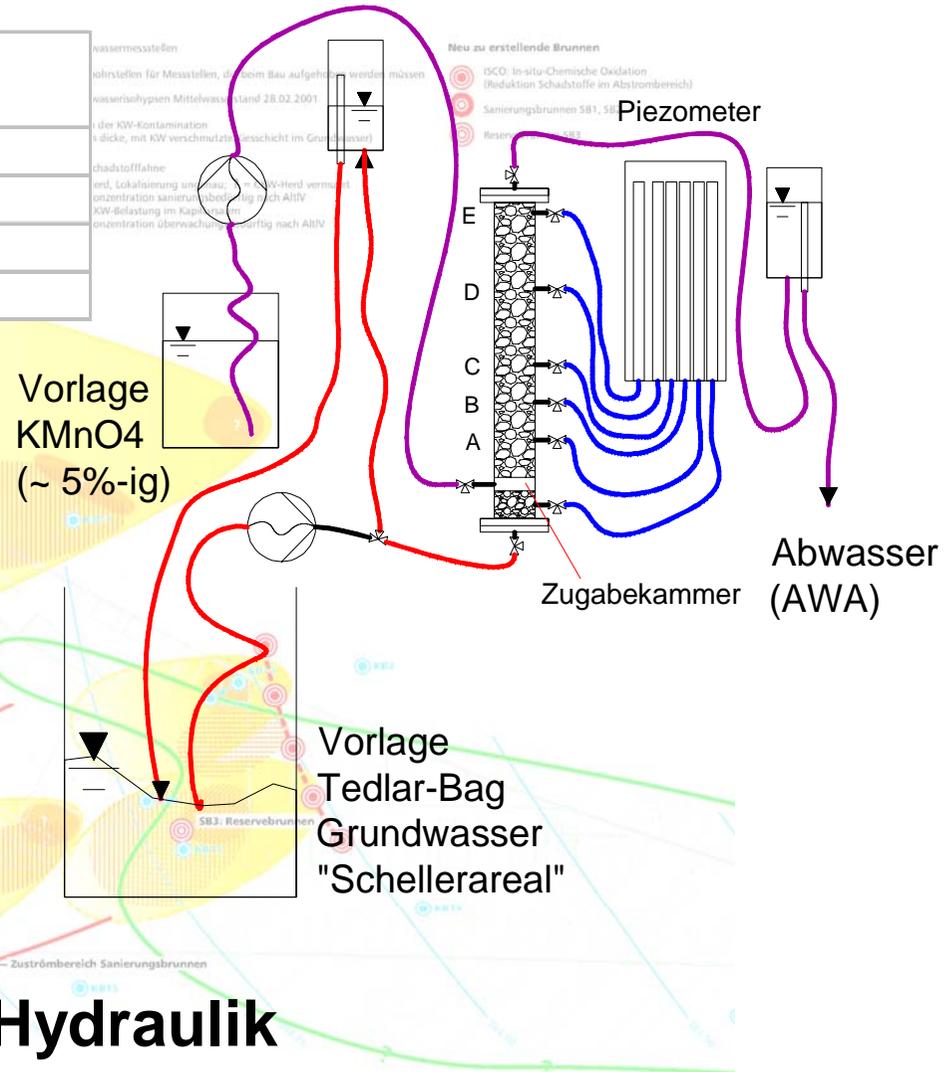
GW-Fließgeschw. =		
Abstandgeschw.	0.5 m/d	
Porosität:	0.2	
Filtergeschwindigkeit:	0.1 m/d	
Säulendurchmesser	0.19 m	
Q	2.8 L/d	

„Standard“-Säulenversuch

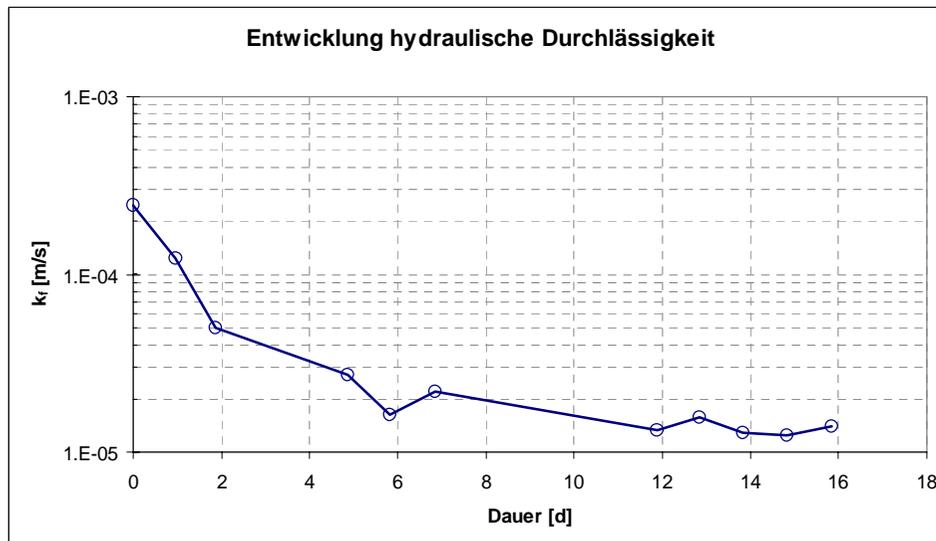
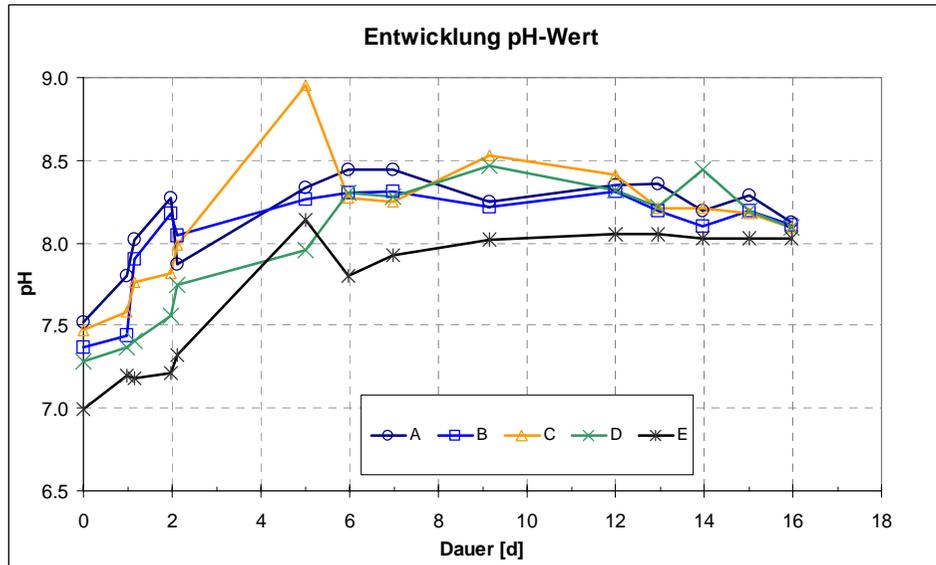
- fünf Probenahmeebenen: pH, Redox, KMnO4, CKW
- Veränderung kf-Wert durch Verockerung



die Chemie diktiert die Hydraulik



Ergebnisse Säulenversuch (I)



Durchströmung des
unkontaminierten Bodens

pH steigt leicht an:

Oxidationszahl C +/- 0



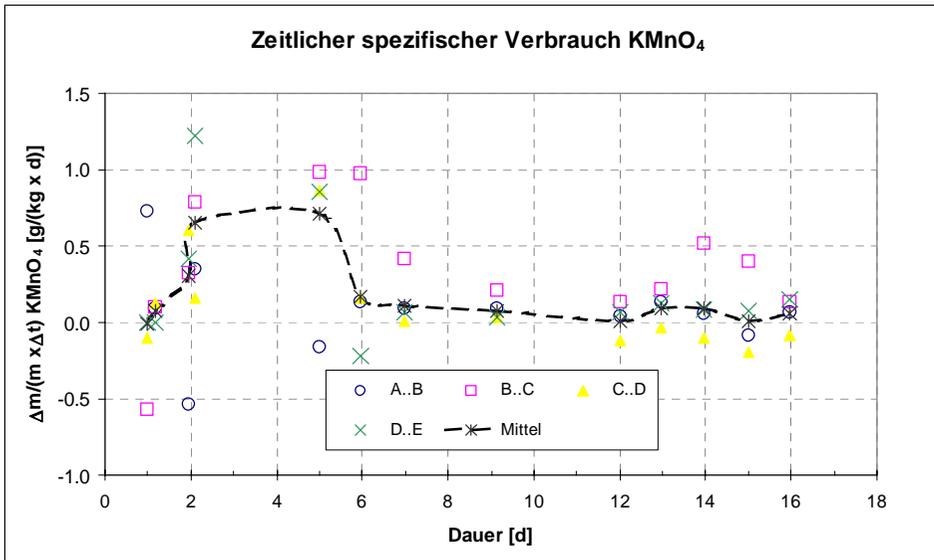
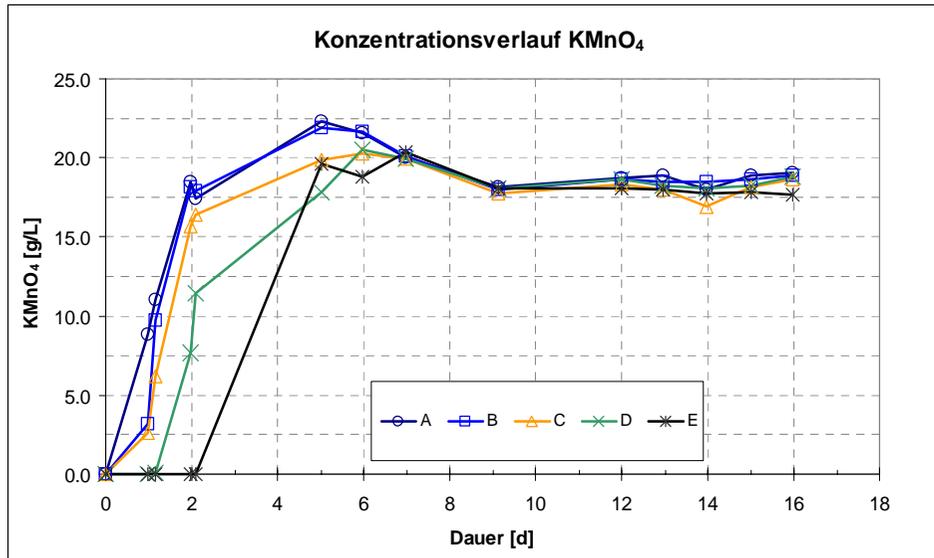
Durchlässigkeit fällt
deutlich ab:

$3 \times 10^{-4} \text{ m/s} \rightarrow 1.5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$

Hydraulische
Auslegung anpassen



Ergebnisse Säulenversuch (II)



Verbrauch an Manganat
geringer als befürchtet:



Im Mittel: 3,1 g/kg Boden,
(65 g/kg bei C_{org} : 0,37 %)

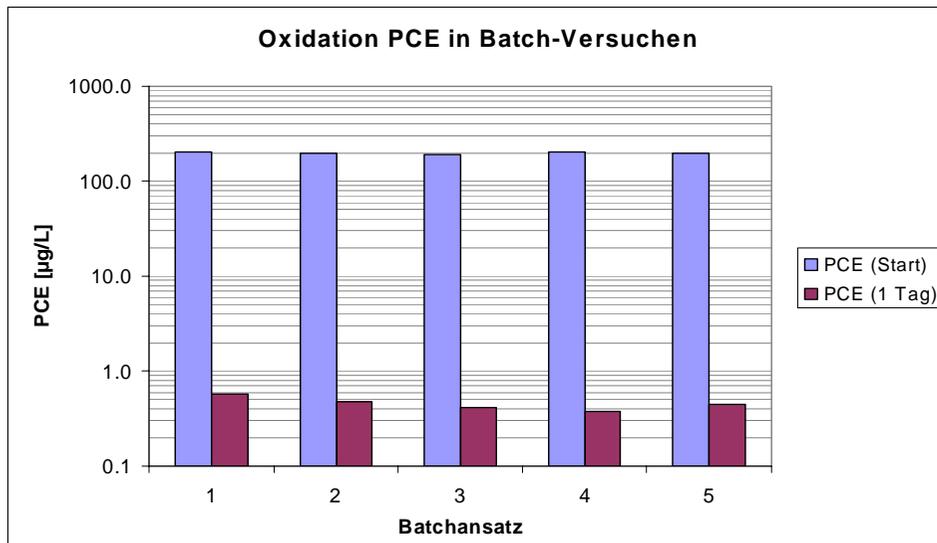
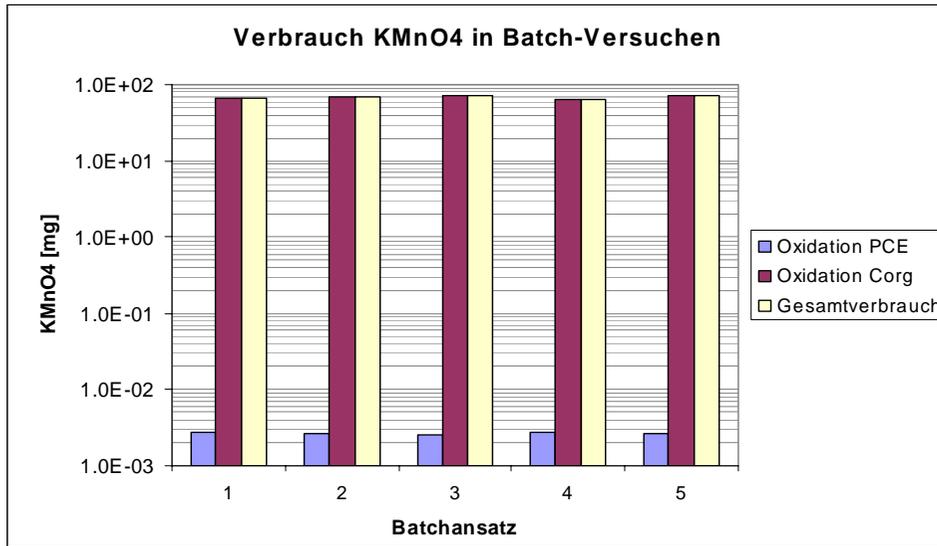
Nach 3 PV ist C_{org}
weitgehend oxidiert

Geringer, kont. Verbrauch für
schlecht oxidierbaren C_{org}

Einsatzmengen im Feld:
mehr als **400 to** ($\sim 8 \text{ €/m}^3$) zur
Oxidation von C_{org}



Ergebnisse Batchansätze



Raumtemperatur, 20 mL Vials,
nicht geschüttelt

Boden „Schellerareal“: 1 g,
Korngrösse < 0,09 mm

Kontamination: 200 µg/L PCE

5%-ige KMnO₄-Lösung

Reduktion PCE > 99.9%

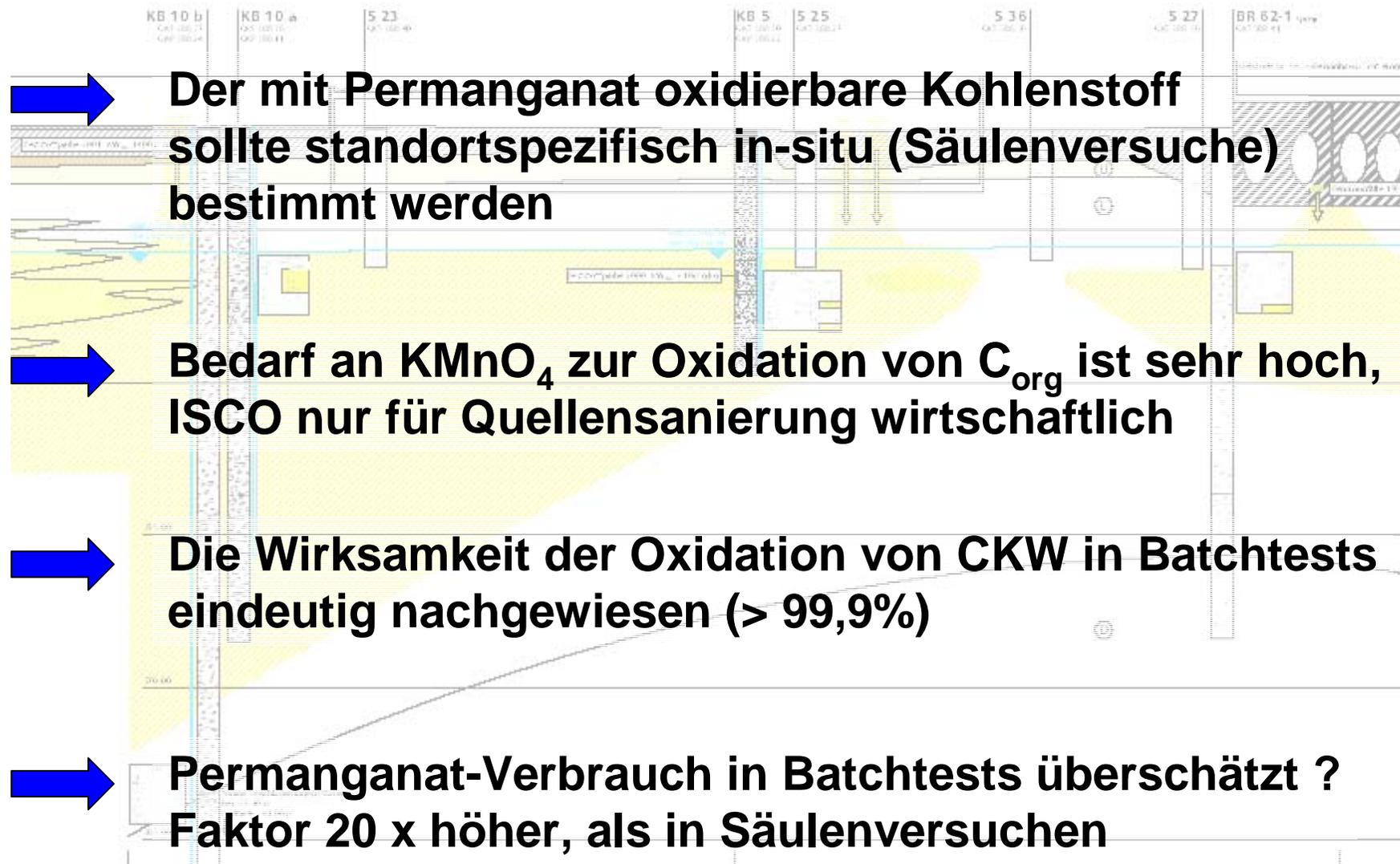


Vollständige Oxidation C_{org}
(68 g/kg ⇒ C_{org}: 0,39 %)

Einsatzmengen im Feld:
mehr als **8500 to** (~ 180 €/m³)
zur Oxidation von C_{org}



Fazit



Ausblick

