
In-Situ-Sanierung mit Hilfe der Chemie

- (wie) geht das ?



Hans-Peter Koschitzky & Norbert Klaas
Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung,
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

Was können Sie erwarten

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

© VEGAS

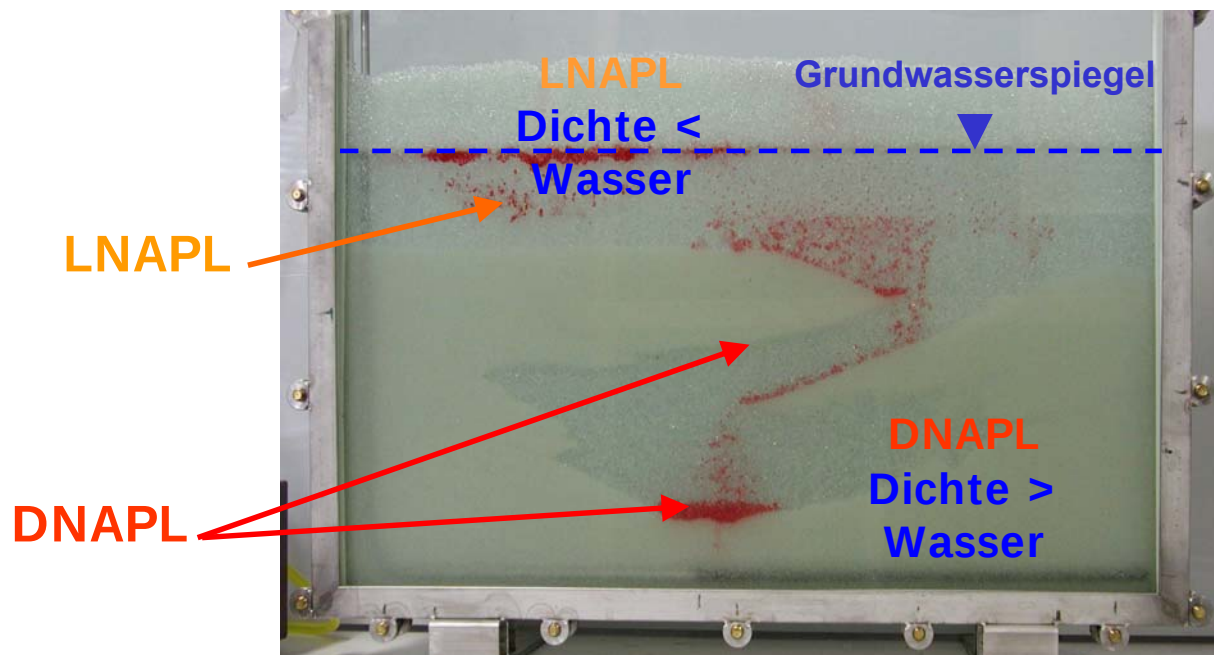


In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

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

Kos
2

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



Länge: 16 m
Breite: 1 m
Höhe: 3 m

Seitenwände
aus Glas

© VEGAS

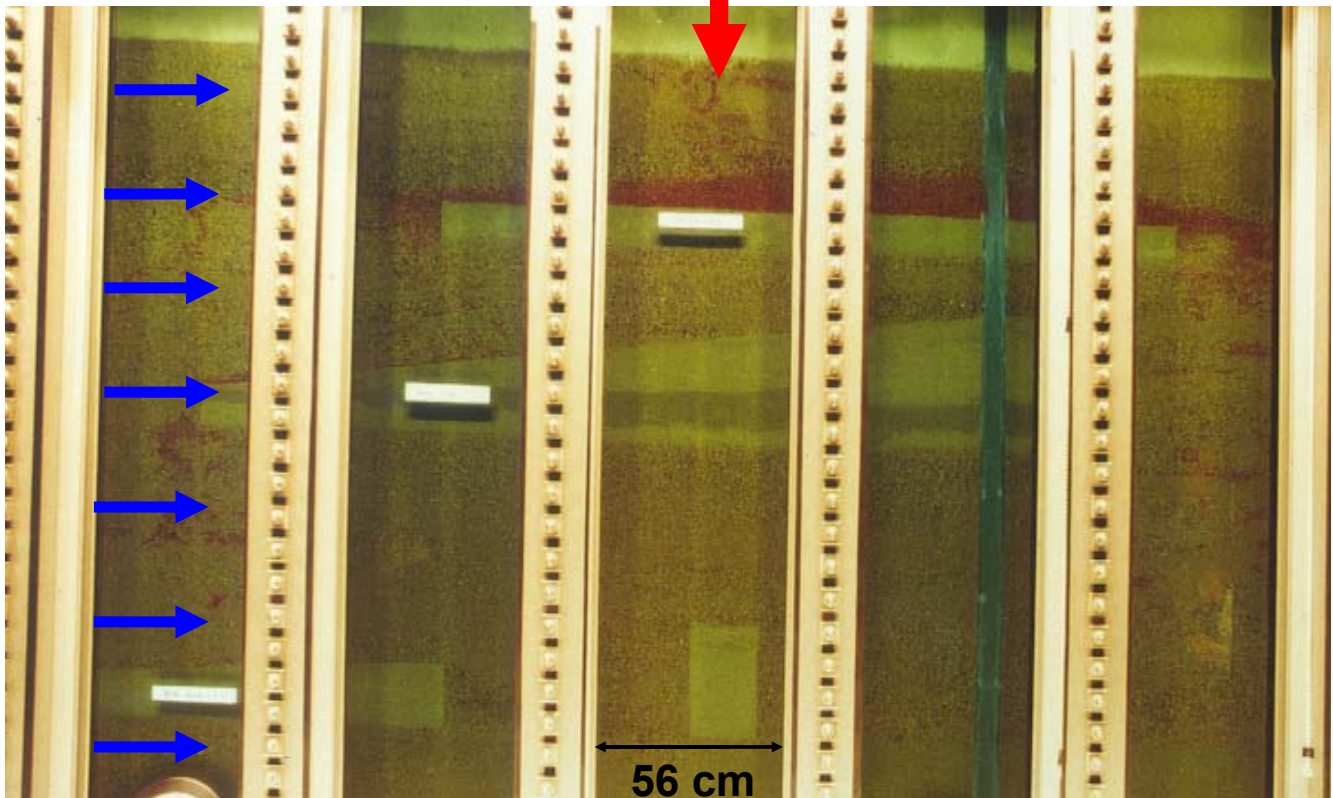


In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

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

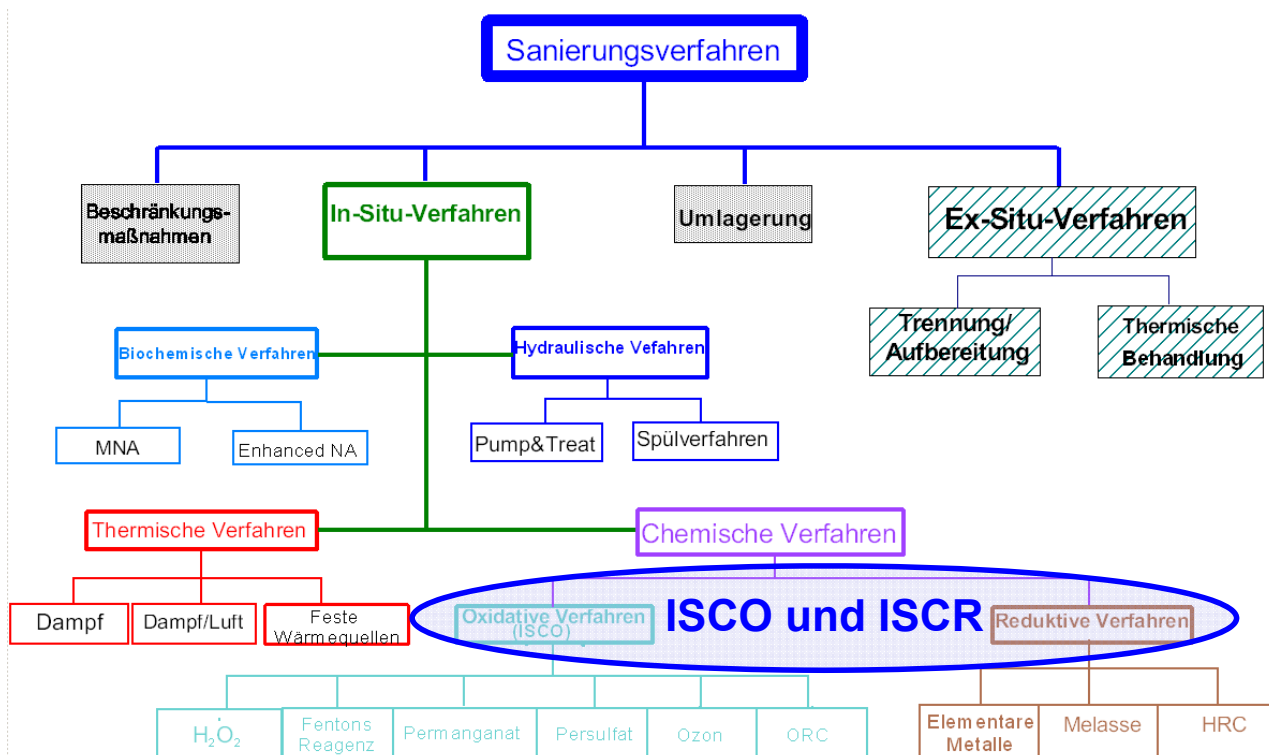


In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

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

Kos
5

Klassifizierung der Sanierungsverfahren



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

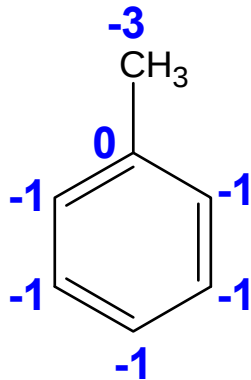
Kos
6

Oxidationszahlen

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



Ox.-Zahl: -2 +4 -2



$$\begin{aligned}
 &1 \times -3 \\
 &5 \times -1 \\
 &1 \times 0 \\
 &= -8/7 \\
 &= -1,14 = \\
 &\text{OxZ von C}
 \end{aligned}$$

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 2.031	C 2.544	N 3.068	O 3.610	F 4.193	Ne 4.789
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 1.19	Ti 1.38	V 1.53	Cr 1.65	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	Lu 1.09	Hf 1.16	Ta 1.34	W 1.47	Re 1.60	Os 1.65	Ir 1.68	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



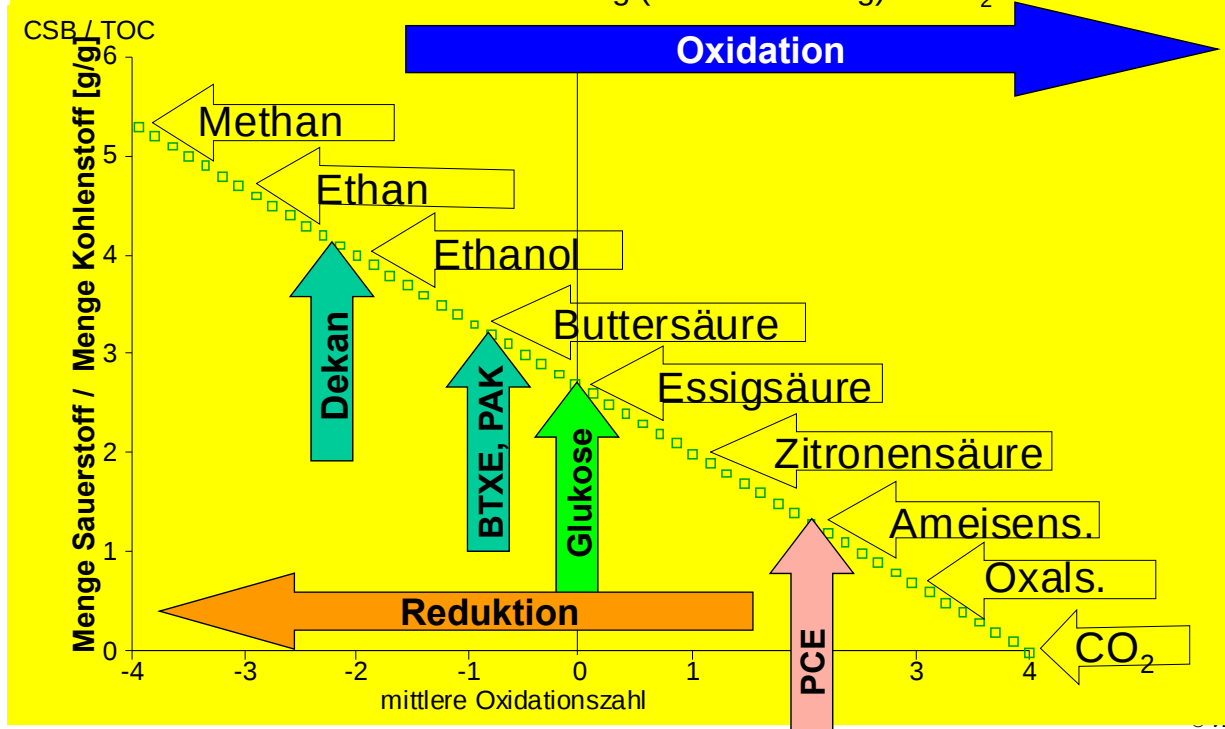
In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

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



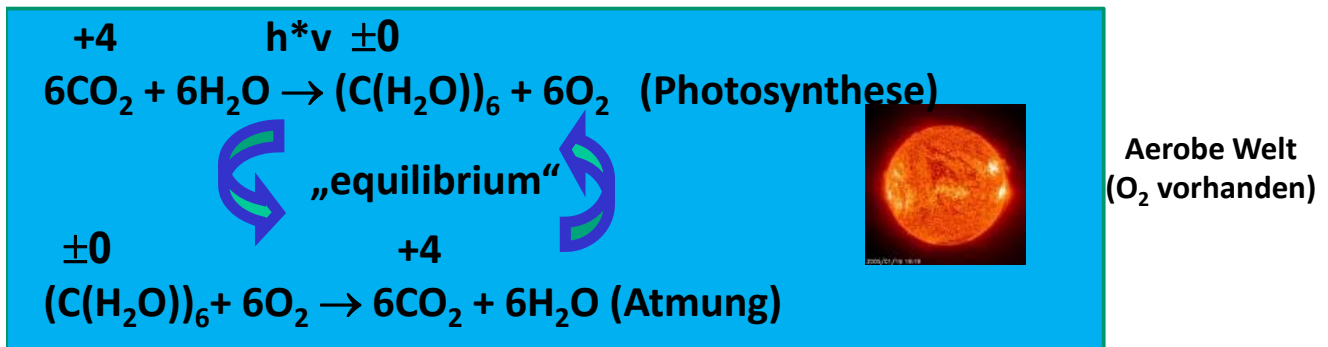
In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

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

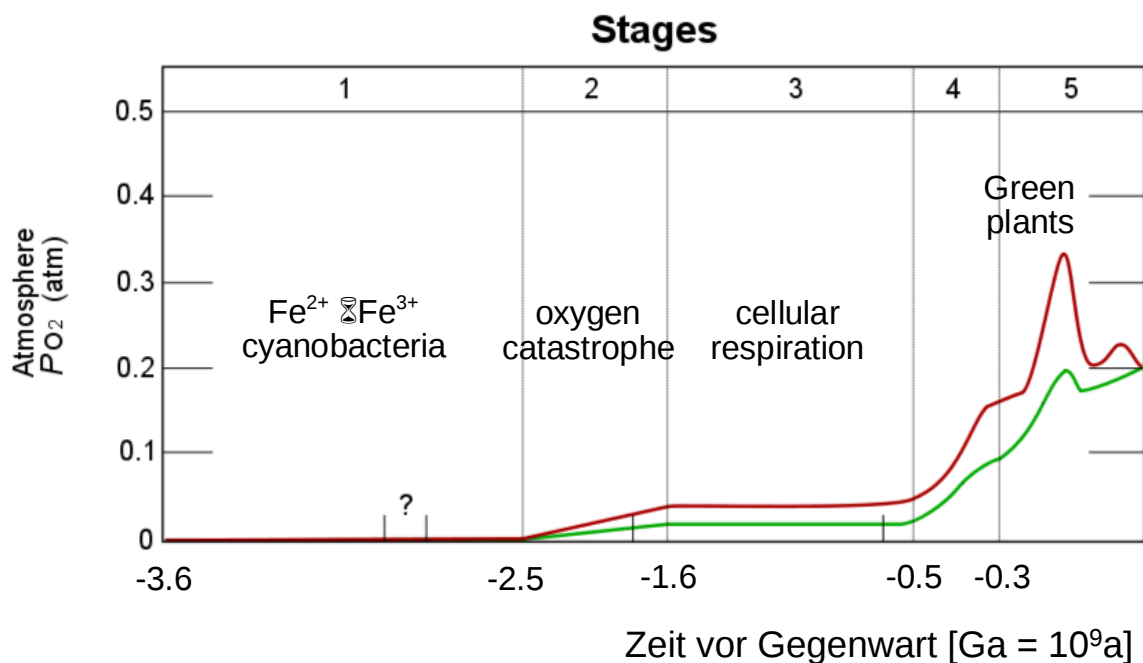


In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

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

Kos
9

Sauerstoff in der Atmosphäre



© VEGAS



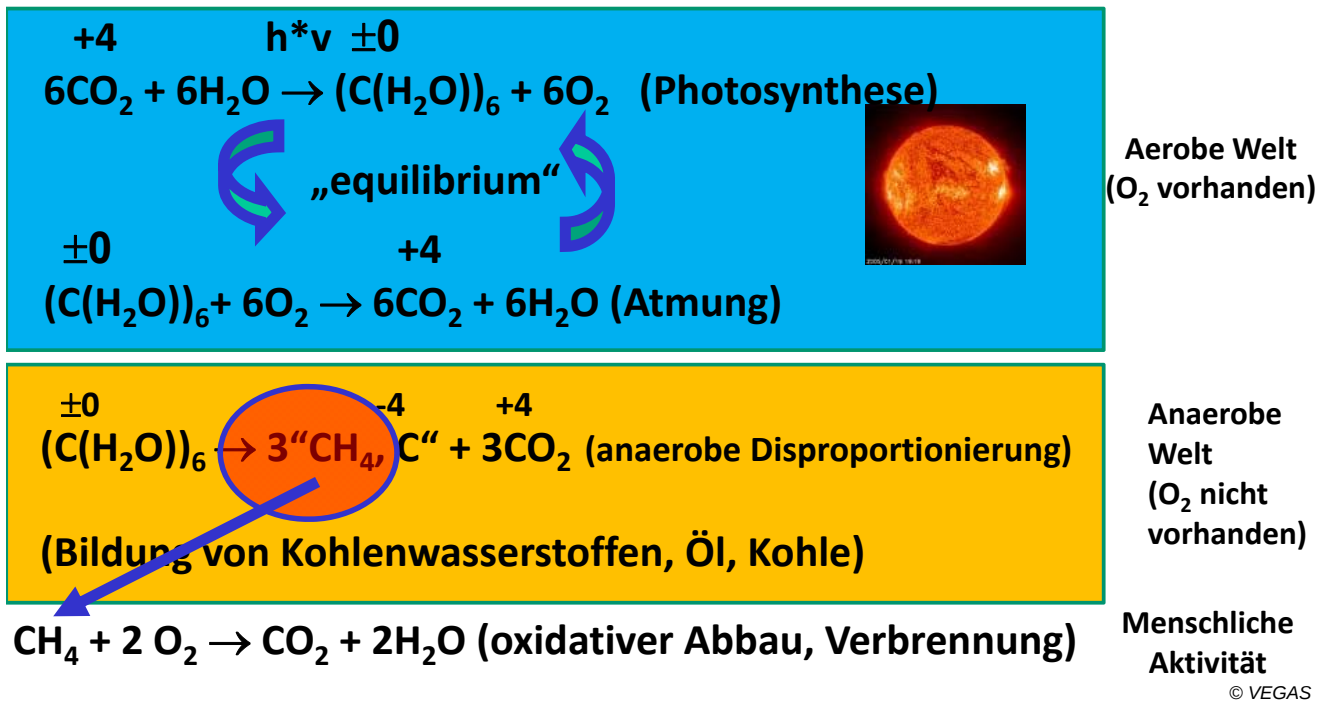
In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

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

Kos
10

Die Welt der REDOX-Reaktionen

Basics: Wie das Leben funktioniert



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
11

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	$1/48 \text{C}_{10}\text{H}_8 + 1/5 \text{NO}_3^- + 1/10 \text{N}_2 \rightarrow 10/48 \text{CO}_2 + 11/60 \text{H}_2\text{O}$	- 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	$1/48 \text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{FeOOH}(\text{s}) + 1/2 \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 10/48 \text{CO}_2 + 76/48 \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{FeCO}_3$	- 5,66
Sulfate reducing zone	$1/48 \text{C}_{10}\text{H}_8 + 1/8 \text{SO}_4^{2-} + 3/16 \text{H}^+ \rightarrow 10/48 \text{CO}_2 + 1/16 \text{H}_2\text{S} + 1/12 \text{H}_2\text{O}$	- 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



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
12

- 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

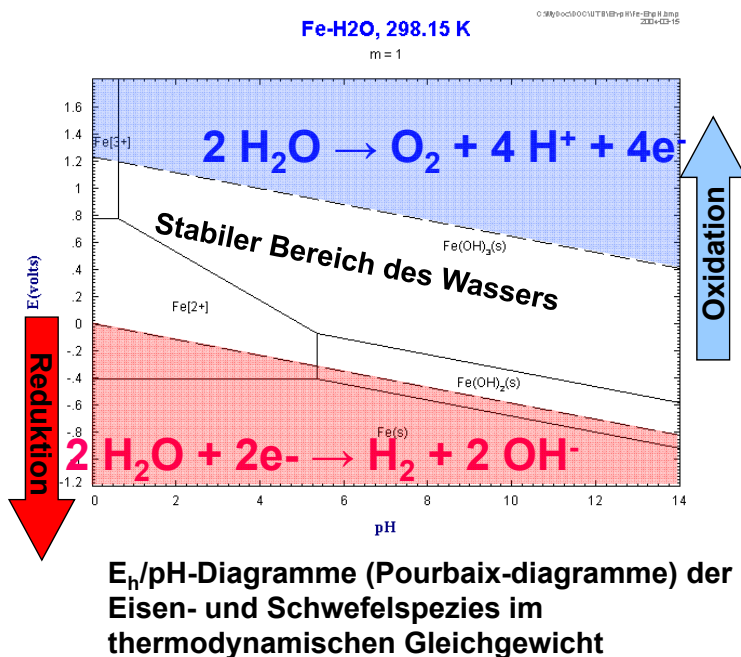


In-Situ-Sanierung mit Hilfe der Chemie - (wie) geht das ?

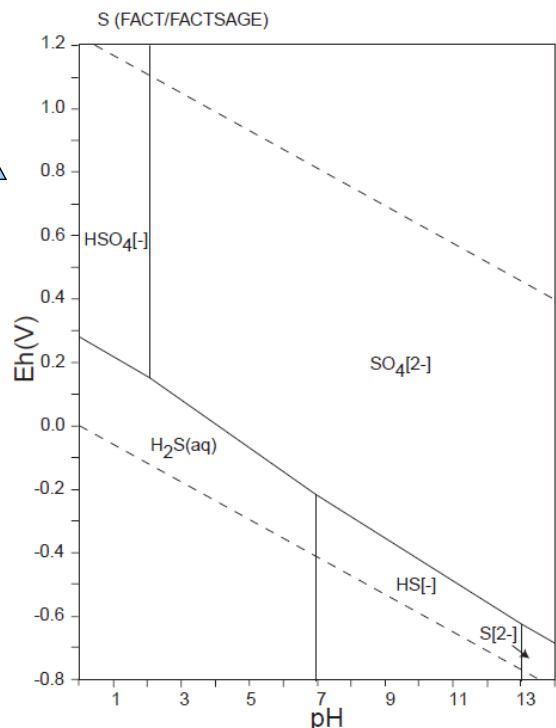
5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014

Kos
13

Limitierung im aquatischen System



Quelle: Wikipedia



© 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
14

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



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
15

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 Kurzketten Aliphaten Freie Cyanide	höher molekulare PAK Langkettige Aliphaten Cyanid-Komplexe PCB	2 < pH < 6 Org. Subst. gering Permeabilität hoch Heterogenität gering	pH > 6 Org. Subst. hoch Permeabilität gering Heterogenität hoch
Ozon	CKW (Halogen-Alkene) BTEX niedermolekulare PAK	Halogen-Alkane höher molekulare PAK MKW PCB	pH niedrig Bodenfeuchtigkeit gering Permeabilität hoch Heterogenität gering	pH hoch Bodenfeuchtigkeit hoch Permeabilität gering Heterogenität hoch
Kalium-/ Natriumpermanganat	CKW (Halogen-Alkene) Toluol, Xylol Ethylbenzol	Halogen-Alkane Benzol MKW PAK PCB Cyanide	Permeabilität hoch Heterogenität gering	Permeabilität gering Heterogenität hoch
Persulfat (nicht aktiviert)	CKW (Halogenalkene) Toluol, Xylol Ethylbenzol, kurzkettige MKW	Halogen-Alkane Benzol langkettige MKW PCB	Permeabilität hoch Heterogenität gering	Permeabilität gering Heterogenität hoch
Persulfat (aktiviert)	CKW (Halogenalkane u. -alkene) BTEX kurzkettige MKW niedermolekulare PAK	langkettige MKW höher molekulare PAK PCB	Permeabilität hoch Heterogenität gering	Permeabilität gering Heterogenität hoch

Arbeitshilfe - H 1 - 13
Stand: Juni 2010

ITVA

Innovative
In-situ-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
16

ISCO - Eingesetzte Reagenzien

- **Kalium/Natrium-Permanganat (Na/KMnO_4)**

infiltrierbar, oxidiert CKW, PAK, Braunsteinausfällung, langsame, beherrschbare Reaktion, u.U. Schwermetallproblem, „kostengünstig“

- **Persulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)**

Versauerung Aquifer, $\text{pH} < 4$, oxidiert BTEX, CKW, PAK, langsame Reaktion, Aktivator (Fe(II)) erforderlich, Fe(III) -Bildung, hohe Einsatzmenge (insbesondere bei kalkreichen Böden), „kostspielig“

- **Fentons Reagenz – OH-Radikale (H_2O_2 & FeSO_4 & H_2SO_4)**

Druckinjektion, $\text{pH} < 4$, 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

„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



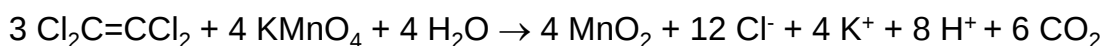
In-Situ-Sanierung mit Hilfe
der Chemie - (wie) geht das ?

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

Kos
19

KMnO₄ - Reaktionen

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



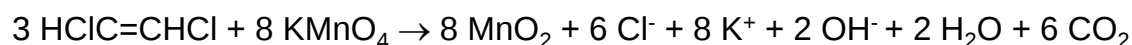
Massenverhältnis KMnO₄ / PCE = 1,27

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



Massenverhältnis KMnO₄ / TCE = 2,4

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



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

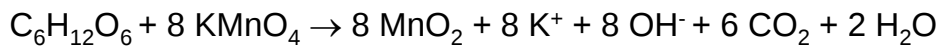
Kos
20

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



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

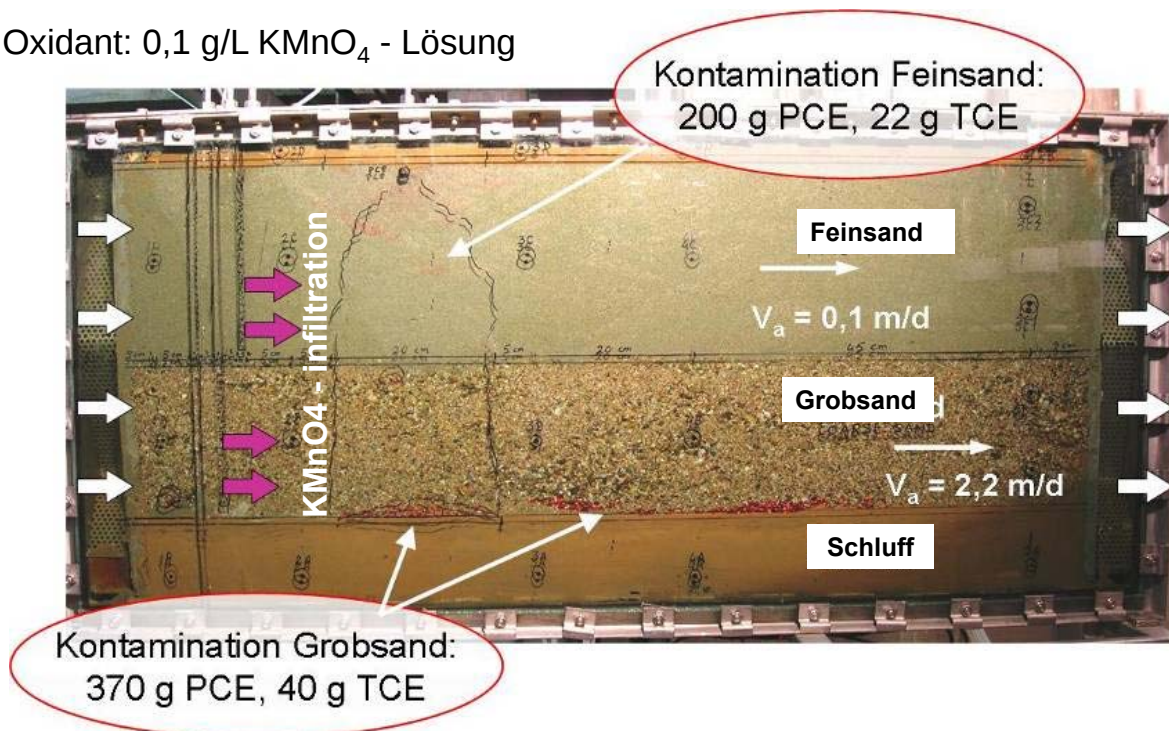
5. ÖVA Technologieworkshop
Anwendung chemischer In-situ-Verfahren –
(direkte) Einbringung von Stoffen ins Grundwasser
Wien, Democenter, 20.11.2014

Kos
21

ISCO - 2D Experiment

Schichtaquifer: 130 x 65 x 8 cm

Oxidant: 0,1 g/L KMnO₄ - Lösung



© 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
22

Braunsteinbildung 2D Experiment



© 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
23

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 KMnO_4 zur Oxidation von C_{org} ist sehr hoch, ISCO für Fahnenanierung meist unwirtschaftlich

© 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
24

- 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