

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

**Machbarkeitsstudie zum Einsatz von
chemischer Oxidation zur Sanierung
von CKW- Kontaminationen
(Quellensanierung)**

von

Norbert Klaas, Jürgen Braun, Oliver Trötschler, Steffen Hetzer

Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau
VEGAS

Förderkennzeichen: BWR 25005

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des
Landes Baden-Württemberg gefördert

Mai 2007



Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung - VEGAS
Institut für Wasserbau · Universität Stuttgart · Pfaffenwaldring 61 · D-70550 Stuttgart

Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau

VEGAS - Leitung

Jürgen Braun, PhD 685 - 67018
Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky 685 - 64716

Pfaffenwaldring 61
D - 70550 Stuttgart
Telefon +49 (0) 711 685 - 64717
Telefax +49 (0) 711 685 - 67020
internet: www.vegasinfo.de

Wissenschaftlicher Bericht

Nr. 2007 / 07 (VEG 24)

**Machbarkeitsstudie zum Einsatz von
chemischer Oxidation zur Sanierung
von CKW- Kontaminationen
(Quellensanierung)**

- Abschlussbericht -

Auftraggeber: Baden-Württemberg Programm Lebensgrundlage
Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS)

Förderkennzeichen: BWR 25005

Auftragsdatum: 01.10.2005

Auftragnehmer: Institut für Wasserbau, VEGAS, Universität Stuttgart

Projektleiter: Jürgen Braun, PhD., Dr.-Ing. Norbert Klaas

Bearbeiter: Dipl.-Ing. Steffen Hetzer, Dipl.-Ing. (FH) Oliver Trötschler

Mai 2007

(Dipl.-Ing. Steffen Hetzer)

(Dipl.-Ing. (FH) Oliver Trötschler)

(Dr.-Ing. Norbert Klaas)

(Jürgen Braun, PhD)

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung.....	5
2	In-Situ chemische Oxidation	6
2.1	Grundlagen.....	6
2.2	Stand der Technik	8
2.3	Bisherige Probleme bei der Anwendung	10
2.4	Stand der Forschung	11
3	Arbeitsprogramm.....	13
3.1	Grundlagenuntersuchungen	13
3.2	Batchversuche.....	13
3.2.1	Erste Batch-Testreihe	13
3.2.2	Zweite Batch-Testreihe	14
3.3	Säulen-Versuche	15
3.3.1	Erste Säulen-Testreihe	15
3.3.2	Zweite Säulen-Testreihe	17
3.4	Küvettenversuch.....	18
3.5	Numerische Modellierung.....	20
4	Chemische und physikalische Eigenschaften.....	21
4.1	Stoffeigenschaften.....	22
4.2	pH-Wert und Redoxpotenzial	24
4.3	Dynamische und kinematische Viskosität	24
4.4	Oberflächenspannung	26
5	Ergebnisse Batchversuche	27
5.1	Batch -Testreihe 1 – Parameterstudie.....	27
5.1.1	Einfluss der Lagerungstemperatur.....	27
5.1.2	Vergleich von Natrium- und Kaliumpermanganat	27
5.1.3	Konzentrationsabhängigkeit.....	28
5.1.4	Natural Oxygen Demand.....	31
5.1.5	Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Bodenmaterialien	32
5.2	Batch -Testreihe 2 – Konkurrenz NOD und CKW.....	34
6	Ergebnisse Säulen-Versuche.....	38
6.1	Säulen -Testreihe 2 – Natural Oxygen Demand.....	38
6.1.2	Säule 5 (Feinsand, 1.0 g/L).....	38
6.1.2	Säule 6 (Feinsand, 10 g/L).....	43
6.2	Säulen -Testreihe 1 – Konkurrenz NOD und CKW.....	46
6.2.1	Säule 1 (Grobsand mit Kontamination).....	47
6.2.2	Säule 2 (Feinsand mit Kontamination).....	52
6.2.3	Säule 3 (Feinsand- Referenz).....	56
6.2.4	Säule 4 (Schluff mit Kontamination).....	57
7	Ergebnisse Küvettenversuch	62
7.1	Ergebnisse Küvette - Grobsand	64
7.2	Ergebnisse Küvette - Feinsand	70
7.3	Ergebnisse Küvette – visuelle Beobachtungen	75
8	Ergebnisse der numerischen Modellierung.....	78
8.1	Numerische Simulation von ISCO mit PHREEQ-C	78
8.1.1	Gleichgewichtsreaktionen	79
8.2	Numerische Simulation von ISCO mit GMS 6.0©.....	81
9	Zusammenfassung.....	86
10	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	89

11	Beitrag der Ergebnisse zu den Zielen des Förderprogramms des Zuwendungsgebers	89
12	Voraussichtlicher Nutzen und praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen	89
13	Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen.	90
14	Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse.....	90
15	Literatur	91

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 – Erlenmeyer-Kolben mit Schluff und Grobsand, Batch 1	14
Abbildung 2 – Aufbau Säulen-Versuche, Säule 1-3 (Abmessungen in cm)	15
Abbildung 3 - Aufbau Säulen-Versuche, Säule 4 (Abmessungen in cm)	16
Abbildung 4 – Aufbau Küvettenversuch	18
Abbildung 5 – Kalibrationsgerade Photometer, Wellenlänge 526 nm	21
Abbildung 6 – Dichteabhängigkeit verschiedener NaMnO_4 -Konzentrationen	22
Abbildung 7 – Ubbelohde-Viskosimeter	24
Abbildung 8 – Kinematische Viskosität $\text{KMnO}_4 + \text{NaMnO}_4$, Grundlagenuntersuchungen.....	25
Abbildung 9 – MnO_4^- -Verbrauch in Abh. der Temp., KMnO_4 , $c=1 \text{ g/L}$ und 10 g/L , Batch 1	27
Abbildung 10 – MnO_4^- -Verbrauch, Vergleich Na- und KMnO_4 , $c=1\text{g/L}$ und 10g/L , Batch 1	28
Abbildung 11 – MnO_4^- -normierte Konzentrationen und Stoffumsatz, $c=0.1, 1.0$ und 10 g/L , Batch 1	29
Abbildung 12 – normierter MnO_4^- -Verbrauch und Reaktionsraten versch. Konzentrationen, KMnO_4 , Batch 1	30
Abbildung 13 – MnO_4^- -Verbrauch versch. Bodenmaterialien, KMnO_4 , $c=10\text{g/L}$, Batch 1	31
Abbildung 14 – NOD versch. Bodenmaterialien, KMnO_4 , $c=10\text{g/L}$, Batch 1	32
Abbildung 15 – Regressionsanalyse des Permanganatverbrauchs für versch. Böden, KMnO_4 , $c=10 \text{ g/L}$, Batch 1	33
Abbildung 16 – Vergleich des MnO_4^- -Verbrauchs, NOD und CKW Labor, Batch 2	35
Abbildung 17 – Vergleich des MnO_4^- -Verbrauchs, NOD und CKW Kühlraum, Batch 2	35
Abbildung 18 – PCE-Abbau und Reaktionsraten für PCE und Bodenmatrix, Batch 2	36
Abbildung 19 – Bilanz Permanganatverbrauch, Batch 2.....	37
Abbildung 20 – Durchbruchkurve Tracertest, Säule 5.....	39
Abbildung 21 – Durchbruch KMnO_4 , 1 g/L , Säule 5	39
Abbildung 22 – Durchbruchkurven Uranin und KMnO_4 , 1 g/L , Säule 5	40
Abbildung 23 – Massenbilanz und Reaktionsrate KMnO_4 , 1 g/L , Säule 5.....	41
Abbildung 24 – Redoxpotenzial und pH-Wert, 1 g/L , Säule 5	42
Abbildung 25 – Durchbruchkurven Uranin und KMnO_4 , 10 g/L , Säule 6	43
Abbildung 26 – Massenbilanz und Reaktionsrate KMnO_4 , 10 g/L , Säule 6.....	44
Abbildung 27 – Redoxpotenzial und pH-Wert, 10 g/L , Säule 6	44
Abbildung 28 – Konzentration und Massenbilanz CKW, Säule 1.....	47
Abbildung 29 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid, Säule 1.....	48
Abbildung 30 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO_4^- zur PCE-Oxidation der Quelle, Säule 1	49
Abbildung 31 – PCE-Konzentration und Reaktionsrate MnO_4^- zur Oxidation gelösten PCE, Säule 1.....	49
Abbildung 32 – Massenbilanz und Stoffumsatz MnO_4^- , Säule 1	50
Abbildung 33 – Hydraulische Durchlässigkeit, Säule 1	50
Abbildung 34 – Redoxpotenzial und pH-Wert, Auslauf Säule 1	51

Abbildung 35 – Konzentration und Massenbilanz CKW, Säule 2.....	52
Abbildung 36 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid, Säule 2.....	53
Abbildung 37 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO_4^- , Säule 2	53
Abbildung 38 – Hydraulische Durchlässigkeit, Säule 2.....	54
Abbildung 39 – Redoxpotenzial und pH-Wert, Säule 2.....	55
Abbildung 40 – Konzentration und Massenbilanz CKW, Säule 3.....	56
Abbildung 41 – Konzentration und Massenbilanz CKW, Säule 4.....	57
Abbildung 42 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid, Säule 4.....	58
Abbildung 43 – Massenbilanz und Stoffumsatz MnO_4^- , Säule 4	58
Abbildung 44 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO_4^- , Säule 4	59
Abbildung 45 – Hydraulische Durchlässigkeit, Säule 4	60
Abbildung 46 – Redoxpotenzial und pH-Wert, Säule 4	60
Abbildung 47 – Aufbau Küvettenversuch mit Schadstoffverteilung	62
Abbildung 48 – Durchfluss, Küvette	63
Abbildung 49 – Konzentration und Massenbilanz CKW Grobsand, Küvette.....	64
Abbildung 50 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid Grobsand, Küvette.....	65
Abbildung 51 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO_4^- Grobsand, Küvette	66
Abbildung 52 – Hydraulische Durchlässigkeit Grobsand, Küvette	67
Abbildung 53 – pH-Wert Grobsand, Küvette	68
Abbildung 54 – Redoxpotenzial Grobsand, Küvette.....	69
Abbildung 55 – Konzentration und Massenbilanz CKW Feinsand, Küvette.....	70
Abbildung 56 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid Feinsand, Küvette.....	71
Abbildung 57 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO_4^- Feinsand, Küvette	71
Abbildung 58 – Hydraulische Durchlässigkeit Feinsand, Küvette	72
Abbildung 59 – pH-Wert Feinsand, Küvette	73
Abbildung 60 – Redoxpotenzial Feinsand, Küvette.....	73
Abbildung 61 – Braunsteinausfällung und Abdriften des KMnO_4 im Feinsand, Küvette	75
Abbildung 62 – Braunsteinbildung um CKW-Pool, Küvette.....	76
Abbildung 63 – Braunsteinbildung um CKW-Pool, Detail, Küvette	76
Abbildung 64 – Braunsteinbildung Feinsand, Detail, Küvette	76
Abbildung 65 – Ausbreitung der KMnO_4 -Lösung, Küvette.....	77
Abbildung 66 – Vergleich Durchbruchverhalten Permanganat, Feinsand Säule 5 und numerisches Modell.....	82
Abbildung 67 – Vergleich Durchbruchverhalten Permanganat, Säule 5 und 6 mit Simulation.	83
Abbildung 68 – Vergleich Durchbruchverhalten Permanganat, Säule 1 mit numerischer Simulation	84

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 – Verwendete Konzentrationen KMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen	21
Tabelle 2 – Verwendete Konzentrationen NaMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen	21
Tabelle 3 – Inhaltstoffe einer 40 %-igen NaMnO_4 -Lösung	23
Tabelle 4 – Redoxpotenzial und pH-Wert Kaliumpermanganat, Grundlagenuntersuchungen...	24
Tabelle 5 – Redoxpotenzial und pH-Wert Natriumpermanganat, Grundlagenuntersuchungen .	24
Tabelle 6 – Dynamische und Kinematische Viskosität KMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen ...	25
Tabelle 7 – Dynamische und kinematische Viskosität NaMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen ..	25
Tabelle 8 – Oberflächenspannung KMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen	26
Tabelle 9 – Oberflächenspannung NaMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen	26
Tabelle 10 – Zusammenstellung der Reaktionsraten in Abhängigkeit der Permanganatkonzentration, Batch 1	30

Tabelle 11 – Zusammenstellung des spezifischen Permanganatverbrauchs [g/kg Boden], Batch 1 (10 g/L)	32
Tabelle 12 – Zusammenstellung der Reaktionsgeschwindigkeit.....	34
Tabelle 13 – Ergebnisse Tracerversuch, Säule 5	38
Tabelle 14 – Effektive Porosität (aus Tracerversuch)	38
Tabelle 15 – Vergleich der Reaktionsraten Permanganat für Feinsand (Säule 5 und Batch 1). ..	41
Tabelle 16 – Vergleich des NOD für Säule 5 und Säule 6	45
Tabelle 17 – Ergebnisse Tracertests Säule 1-4	46
Tabelle 18 – Bilanz Permanganatverbrauch, Säule 1	51
Tabelle 19 – Bilanz Permanganatverbrauch, Säule 2	55
Tabelle 20 – Bilanz Permanganatverbrauch, Säule 4	61
Tabelle 21 – Bilanz Permanganatverbrauch, Grobsand, Küvette	69
Tabelle 22 – Bilanz Permanganatverbrauch, Feinsand, Küvette	74
Tabelle 23 – Zusammensetzung Trinkwasser VEGAS	79
Tabelle 24 – Zusammensetzung der Permanganatlösung.....	80
Tabelle 25 – Numerische Simulation ohne Nebenreaktionen	81

1 Zielsetzung

Halogenierte Kohlenwasserstoffe können aufgrund ihrer hohen Dichte als organische Phase in den Grundwasserkörper eindringen. Derartige Altlasten sind häufig nur mit größtem Aufwand zu sanieren. Eine Sanierungsmöglichkeit ist der Abbau solcher organischer Schadstoffe mit Hilfe eines chemischen Oxidationsmittels. Geeignete Oxidationsmittel sind z.B. Kalium- oder Natriumpermanganat. Diese können als wässrige Lösung in den gesättigten Bereich infiltriert werden.

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie wurde die in der Literatur beschriebene grundsätzliche Anwendbarkeit der chemischen In-situ-Oxidation (in der englischsprachigen Literatur als In-Situ Chemical Oxidation (ISCO) bekannt) in klein- und mittelskaligen Versuchen in VEGAS unter realitätsnahen Bedingungen untersucht und die Übertragbarkeit auf den Feldmaßstab überprüft. Solche grundlegenden Untersuchungen fehlen bislang in der Literatur [18], sind aber eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung – insbesondere vor dem genehmigungsrechtlichen Hintergrund.

Hauptziel der Machbarkeitsstudie ist es, in systematischen Untersuchungen die Randbedingungen zu finden, unter denen der Einsatz von chemischer Oxidation zur Quellensanierung von CKW Kontaminationen sinnvoll ist. Grundlagenuntersuchungen, primär aus den USA [1, 6, 8, 14, 18], belegen die generelle Eignung von chemischer Oxidation – insbesondere unter Einsatz von Permanganat – zur Mineralisierung von CKW (z.B. Trichlorethen und Tetrachlorethen). Es sind aber auch Anwendungsfälle beschrieben [6, 38, 39], die hierzu widersprüchliche Ergebnisse geliefert haben.

Hauptziel der hier beschriebenen Untersuchungen ist es, systematisch die Randbedingungen zu finden, unter denen der Einsatz von chemischer Oxidation zur Quellensanierung von CKW Kontaminationen sinnvoll ist:

- Existieren **Unterschiede** im Oxidationsverhalten von **Natrium- und Kaliumpermanganat**?
- Wie hängt der Verbrauch an Oxidationsmittel mit dem **Gehalt an organischen Kohlenstoff** im Boden zusammen?
- Wie verhält sich die **Konkurrenz** in Bezug auf Oxidationsmittelbedarf **zwischen Schadstoff und Bodenmatrix**? (Inwieweit wird der Verbrauch durch den natürlichen Kohlenstoffgehalt des Bodens dominiert?)
- Wie hoch ist der **Langzeitverbrauch der Bodenmatrix** an Oxidationsmittel?
- Wie groß ist der Einfluss der **Braunsteinbildung** auf die hydraulische Leitfähigkeit und die Oxidationsrate bei Verwendung von Permanganaten?
- Wie stark ist der zu erwartende **Rebound-Effekt** nach Beendigung der Injektion des Oxidanten?

Die Beantwortung dieser Fragen ist essentiell, um eine genauere Planung des Bedarfs an Oxidant sowie eine optimierte Einsatzweise zu ermöglichen. Dadurch kann die Anwendbarkeit von chemischer Oxidation an konkreten Standorten ermittelt werden.

2 In-Situ chemische Oxidation

2.1 Grundlagen

Pilotanwendungen mit ISCO unter Einsatz von Permanganaten als Oxidationsmittel werden in den USA seit Mitte der '90-er Jahre durchgeführt. Es sind mehr als 20 Standorte [12] bekannt. Speziell zur Anwendung von Permanganaten hat die US-EPA 2005 ein aktualisiertes technisches Handbuch herausgegeben, das als Einleitung und Ratgeber in technischen und juristischen Fragen dienen soll [14]. Über mindestens zwei Anwendungsfälle in Europa (Deutschland (2004) [10, 11] und Dänemark (2002) [20]) wurde berichtet, weitere sind in Planung [30].

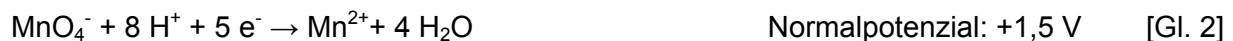
Es existieren zwei verschiedene Formen von Permanganaten: Kalium- (KMnO_4) und Natriumpermanganat (NaMnO_4). Beide Arten haben ähnliches Oxidationspotenzial und sind in unterschiedlichen Reinheitsgraden erhältlich. KMnO_4 liegt in kristalliner Form vor und löst sich bis zu einer Konzentration von ca. 40 g/L (4 %-ig) in Wasser. NaMnO_4 ist als 40 %-ige Lösung erhältlich, damit vereinfachen sich die Handhabbarkeit sowie die sicherheitstechnischen Vorkehrungen [19]. Die spezifischen Kosten für Permanganat sind bei Einsatz von NaMnO_4 höher als für KMnO_4 .

Der Einsatz von Permanganat zielt speziell auf die Behandlung von CKW-Schäden, sowohl des Schadstoffherdes (Pools, residuale Sättigung), als auch der Schadstofffahne ab. Bedingt durch die Redoxspannung der Reaktion

a) im sauren Milieu:



b) im stark sauren Milieu:



lässt sich nur ein Teil der chlorierten Kohlenwasserstoffe oxidieren. Benzol, Pestizide, PCB und chlorierte Alkane werden nicht oder nur sehr schlecht oxidiert. Phenole, PAK, Toluol und Xylole lassen sich dagegen grundsätzlich mit Permanganaten mineralisieren.

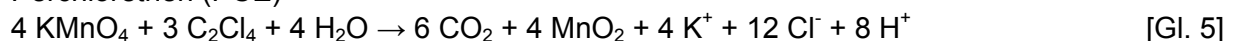
Die unter stark sauren Bedingungen entstehenden Mn^{2+} -Ionen werden durch überschüssiges Permanganat ebenfalls oxidiert und fallen als Braunstein aus. Auf der anderen Seite wird Braunstein (MnO_2) auch langsam zu Mn^{2+} (je nach Redoxmilieu) reduziert.



Oxidierbare CKW sind unter anderem

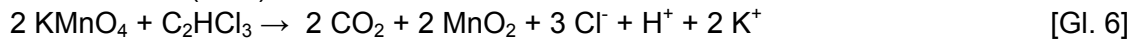
PCE, TCE, DCE und VC mit folgenden Redoxgleichungen [19]:

Perchlorethen (PCE)



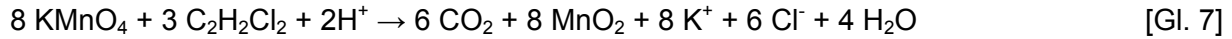
Massenverhältnis $\text{MnO}_4^-/\text{PCE} = 1.0$

Trichlorethen (TCE)



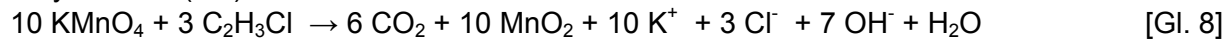
Massenverhältnis $\text{MnO}_4^-/\text{TCE} = 1.8$

Dichlorethen (DCE)



Massenverhältnis $\text{MnO}_4^-/\text{DCE} = 3.3$

Vinyl Chlorid (VC)

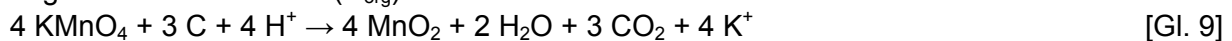


Massenverhältnis $\text{MnO}_4^-/\text{VC} = 6.3$

Alle Reaktionen sind exotherm und laufen ohne weitere Katalysatoren mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ab. Während die Oxidation von PCE und TCE Säure freisetzt, also eher in neutralem oder alkalischem Grundwasser abläuft, läuft die Oxidation von DCE bevorzugt im sauren Medium ab, da genauso wie bei der Oxidation von VC Basenäquivalente freigesetzt werden. Im Vergleich zu anderen Oxidationsmitteln (H_2O_2 , Fenton's Reagenz) konnte eine geringere Abhängigkeit der Reaktion vom pH-Wert und eine höhere effektive Oxidationsleistung festgestellt werden [19]. Allen Reaktionen mit Permanganat gemeinsam ist die Bildung von Mangandioxid (Braunstein, MnO_2). Gebildeter Braunstein fällt im Untergrund aus und bewirkt in der Regel eine Verockerung des Aquifers mit zum Teil erheblicher Verschlechterung der hydraulischen Leitfähigkeit (k_f -Wert) [39]. Eine Beeinträchtigung der Reaktion zwischen Schadstoff und Oxidationsmittel durch diesen Effekt wird vermutet, wurde aber noch nicht nachgewiesen.

Neben den oben angeführten Reaktionen des Permanganats mit CKW gibt es weitere Konkurrenzreaktionen, z.B. mit organischen Bestandteilen des Bodens. Unter Annahme eines nullwertigen Kohlenstoffs (wie z.B. in Kohlenhydraten) kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:

Organischer Kohlenstoff (C_{org})



Massenverhältnis $\text{MnO}_4^-/\text{C}_{\text{org}} = 13.2$

Aufgrund eines äußerst ungünstigen Massenverhältnisses zwischen Permanganat und organischem Kohlenstoff ist anzunehmen, dass die Reaktion mit der Bodenmatrix sehr hohen Einfluss auf den Verbrauch von Permanganat und die Sanierungseffizienz von ISCO haben kann. Dabei ist im Speziellen zu berücksichtigen, dass das zu spülende Bodenvolumen meist um ein Vielfaches größer ist als das tatsächlich kontaminierte Bodenvolumen. Aus diesem Grund ist es unerlässlich, weitergehende Informationen über den Hintergrundverbrauch des Bodens zu gewinnen. In der Literatur sind nur einzelne Quellen bekannt, in denen der Anteil des Natural Oxygen Demand (NOD) ansatzweise untersucht wurde [36].

Weiterhin wurde in der Praxis des Öfteren ein so genannter „Rebound-Effekt“ festgestellt. Dabei kam es zu einem Wideranstieg der Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser nach Beendigung der Injektion von Oxidant. Dieser Effekt wurde zumeist auf den mangelnden Kontakt zwischen Oxidationsmittel und Schadstoff infolge lokaler Heterogenitäten und die Ausfällung von Braunstein an der Reaktionsoberfläche zwischen Schadstoff und Oxidant zurückgeführt.

2.2 Stand der Technik

Es wird vermutet, dass die Ausfällung von Mangandioxid für den in vielen Feldanwendungen nachgewiesenen „Rebound“ der CKW-Konzentrationen im Grundwasser abstromig des behandelten Schadenszentrums verantwortlich ist [35]. Andererseits wird oft die These vertreten, dass die Sanierungseffizienz stark von den Heterogenitäten am Standort bestimmt wird, da besser durchlässige Bereiche vom Oxidationsmittel durchströmt werden, während schlecht durchlässige Bereiche, auf oder in denen die CKW residual oder als Pool vorliegen, nicht ausreichend in Kontakt mit dem gelösten Permanganat kommen [21, 28]. Als weitere mögliche Ursache für den Rebound-Effekt wird teilweise auch die falsche Auslegung der Sanierung mit Einsatz zu geringer Permanganatmengen angeführt [6].

Bei der Bemessung der erforderlichen Permanganat-Menge im Rahmen einer Feldanwendung ist neben der Menge an Schadstoff, der hydraulischen Leitfähigkeit, der Porosität, dem Eisen-gehalt des Grundwassers, der Alkalinität und dem pH des Grundwassers, der DOC (Dissolved Organic Carbon) und der NOD (Natural Oxygen Demand) von entscheidender Bedeutung. Erfahrungen aus Feldanwendungen und Schütteltests zeigen einen signifikanten Mehrverbrauch an Permanganat für die Oxidation von organischem Kohlenstoff im Vergleich zur CKW-Menge auf [2, 8, 19]. Es wird daher die Durchführung von Schütteltests (Batchversuche) zur Bestimmung des NOD, bzw. Permanganatverbrauchs zur Oxidation von Grundwasser und Bodenproben des Standortes als Standardmethode vorgeschlagen [19].

In Batchversuchen wird kontaminiertes Grundwasser oder Bodenmaterial für Zeiträume von einigen Stunden bis wenigen Tagen mit Oxidationsmittel versetzt, um dadurch die prinzipielle Eignung der chemischen Oxidation zu testen. In laufenden Forschungsprojekten wird diesem Aspekt verstärkt Rechnung getragen [17]. Diese Methode hat jedoch mehrere Schwachstellen, wie die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Anwendungsprobleme deutlich machen werden. Allgemein werden zur Auslegung einer Feldsanierung neben der Bestimmung der wesentlichen geohydraulischen und kontaminationsspezifischen Daten (Erkundung und Sanierungsuntersuchung) Schütteltests mit Grundwasser und Bodenproben vom Standort durchgeführt. Aus den ermittelten Daten zum Stoffumsatz (CKW, Cl^- , DOC, MnO_2 , CO_2) und Stoffverbrauch (MnO_4^- , DOC, CKW) und den Reaktionsbedingungen (pH, Redoxpotenzial, Leitfähigkeit) wird die erforderliche Permanganatmenge bestimmt.

Im Rahmen einer lokal begrenzten Pilotinjektion wird die Sanierungseffizienz überprüft. Das Pilotierungsfeld wird zumeist über Druckinjektionslanzen in rasterförmiger Anordnung erschlossen. Die Reichweite des Oxidationsmittels liegt meist unterhalb der hydraulischen Reichweite. Es gibt Ansätze zur Berechnung der „chemischen Reichweite“ über numerische Lösungen [7], diese sind derzeit nicht Praxis in der Auslegung. Eine Alternative bietet die analytische Lösung nach Clayton [6] an.

Die hydraulischen und geochemischen Parameter, die Konzentrationen an CKW, den hauptsächlich anzutreffenden Kationen im Grundwasser, relevante Schwermetalle, die Anionen Nitrat, Sulfat und Chlorid, sowie die Alkalinität, der pH-Wert und die Temperatur des Grundwassers werden während und nach der Pilotstudie bestimmt. Aufgrund der hohen Persistenz des Permanganats im Boden und Grundwasser können erhöhte Permanganatkonzentrationen auch mehrere Monate nach Injektionsende noch messbar sein [19]. Zudem sollten die Konzentrationen im Grundwasser für die Dauer von mindestens einem Jahr überwacht werden, um eine abschließende Beurteilung der Maßnahme zu erlauben.

Eine längerfristige Auswirkung der Maßnahme auf den Aquifer konnte beobachtet werden [43], Feldanwendung Borden Site. Der sich bildende Braunstein und die ausfallenden Eisenoxide beeinträchtigen langfristig die hydraulische Durchlässigkeit des Aquifers, auch können über längere Zeiträume erhöhte Schwermetallkonzentrationen beobachtet werden. Von positiver Wirkung hinsichtlich des Grundwasserschutzes kann die „Nachoxidation“ der CKW in Folge der thermodynamisch langsamen Reduktion von Braunstein, Mn(IV) zu Mn(II) nach Edel [11] sein.

Bedingt durch die Löslichkeit, wird eine Kaliumpermanganat-Lösung im Bereich zwischen 1-4 Massenprozent (10 – 40 g/L) oder eine Natriumpermanganat-Lösung bis zu 25 Massenprozent eingesetzt. Die Wahl des Oxidationsmittels basiert auf den Kosten, dem Bedarf und der Zielsetzung der Sanierung. Natriumpermanganat ist teurer, hat aber wegen der höheren Wasserlöslichkeit den Vorteil des Einsatzes geringer Fluidmassen bei gleicher Bereitstellung an Permanganat. Wird als Sanierungsmethode das mixed-in-soil-Verfahren [39] oder die Installation reaktiver Barrieren [21] angewendet, so wird KMnO_4 in kristalliner Form aufgrund seiner vergleichsweise geringen Löslichkeit (Reservoir an Oxidationsmittel) eingesetzt.

Ein Berechnungsverfahren zur Kostenermittlung von ISCO gibt [19]. Je nach Standort werden Kosten für vier abgeschlossene Feldanwendungen zwischen 40 und 170 Euro pro m^3 sanierten Bodens angegeben [42].

Die Herstellung und der Umgang mit Permanganat-Lösungen muss unter Einhaltung strenger Sicherheitsvorschriften und persönlicher Schutzkleidung erfolgen. Die Reaktivität von Permanganat ist zwar im Vergleich zu Fenton's Reagenz oder Wasserstoffperoxid aufgrund der höheren Stabilität des Permanganats geringer, jedoch ereignete sich bei einer Feldanwendung in Piketon, Ohio, USA ein schwerwiegender Arbeitsunfall. Bei der Neutralisation einer Permanganat-Lösung mit einem starken Reduktionsmittel kam es zu einer Explosion und ein Mitarbeiter wurde schwer verletzt.

Die Injektion von Permanganatlösungen in einen Aquifer stellt einen Eingriff in den Wasserhaushalt dar und ist daher genehmigungs- bzw. erlaubnispflichtig. Daher werden bereits in einem frühen Stadium der Planung von ISCO die zuständigen Behörden involviert und den Bedenken zur Veränderung der Struktur des Bodens und des Grundwassers Rechnung getragen. Schwermetalle werden durch ISCO oxidiert. Es besteht die Gefahr einer Mobilisierung von Chrom (VI), zudem enthält KMnO_4 in technischer Qualität Verunreinigungen, primär Chrom. Daher sollte verstärkt auf die Qualität des Oxidationsmittels geachtet werden.

Ein besonderes Augenmerk ist auf die wasserrechtliche Zulässigkeit der Einleitung von wassergefährdenden Stoffen (Permanganate) zu richten. Entsprechend dem Wasserhaushaltsgesetz und dem Wassergesetz Baden-Württemberg ist für die:

- Errichtung der Infiltrationsbrunnen,
- Lagerung der wassergefährdenden Stoffe und Betrieb der Anlage
- Zugabe der Oxidationslösung
- Entnahme von Grundwasser unterstromig der Sanierungsfläche

eine wasserrechtliche Erlaubnis einzuholen. In den konkreten Anwendungsfällen [10] und [11] in Baden-Württemberg wurde die Maßnahme von der unteren Wasserbehörde genehmigt. Die Genehmigungsfähigkeit setzt voraus, dass sowohl der hydraulische, als auch der chemische Nachweis einer Unbedenklichkeit erfolgt. Hierzu waren in anderen vergleichbaren Fällen, z.B. die Einleitung von Wasserstoffperoxid im Bereich der Mineralquellen in Stuttgart über einen Grundwasserzirkulationsbrunnen durch VEGAS dezidierte Aussagen zum Hydro-Chemismus

und dem schädlichen Einfluss auf das Grundwasser mit Formulierung entsprechender Gegenmaßnahmen (hydraulische Sicherung, intensives Monitoring) erforderlich.

Grundsätzlich wurde bereits im Rahmen der Erlaubnis von ISCO am Standort Böblingen [10] ein Präzedenzfall geschaffen und damit die Genehmigungsfähigkeit der Technologie dokumentiert. In Folge der Unbedenklichkeit des Einsatz von Permanganat zur Trinkwasseraufbereitung und der im Allgemeinen behördlich akzeptierten positiven Prüfung der Genehmigungsfähigkeit durch die US-EPA sollte unter Beachtung der hydraulischen Sicherungsmaßnahmen die Genehmigungsfähigkeit gewährleistet sein.

Entsprechend der VwVwS, § 2.2.2, Abs. 2 ist ein Stoff als nicht wassergefährdend einzustufen, sofern der Massenanteil $< 0.2\%$, bzw. 2 g/L liegt. Bei Unterschreitung dieser Einsatzkonzentration gelten die Permanganate (WGK3) als nicht wassergefährdend.

2.3 Bisherige Probleme bei der Anwendung

Die Analyse von 18 Feldanwendungen [43] (8 Pilotanwendungen), wovon 10 als erfolgreich bezeichnet wurden, zeigte, dass folgende Probleme in der praktischen Anwendung von ISCO auftraten:

- **Effektive Erschließung des Sanierungsfeldes:**

Durch Druckinjektion oder Rezirkulationssysteme wird nur der gut durchlässige Bereich erschlossen, die „chemische Reichweite“ ist kleiner als die hydraulische Reichweite (Verbrauch des Oxidationsmittels während der Ausbreitung). Die injizierte Menge wurde zu gering abgeschätzt oder der Brunnenabstand im Raster zu weit gewählt. Durch mixed-in-soil oder Einbau von reaktiven Wänden erfolgte kein gleichmäßiger Transport des Oxidationsmittels im Aquifer und somit konnten nur die gut durchlässigen Bereiche saniert werden.

- **Vermischungsprobleme zwischen Reagenz und Schadstoff:**

Nur gut durchlässige Bereiche konnten behandelt werden. Hier liegt der prinzipielle Unterschied zwischen Schüttelversuchen im Labor und Pilotanwendungen im Feld.

- **Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit durch Verockerung:**

Eine Veränderung der hydraulischen Leitfähigkeit konnte definitiv nur im Labor bestimmt werden. In zwei Feldanwendungen wurde der Verdacht auf Verockerung geäußert [5, 10, 28, 32, 33 -4a, 33-4b].

- **Rebound-Effekt:**

Der Wiederanstieg der Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser wird zumeist auf den mangelnden Kontakt zwischen Oxidationsmittel und Schadstoff infolge lokaler Heterogenitäten zurückgeführt.

- **Primärer Einsatz in Fahnenanierung:**

Anwendungen zur Fahnenanierung führten stets zu temporärem Erfolg, der Rebound lag meistens unterhalb der anfänglichen Konzentration (Zeitdauer: ~ 1 Jahr).

- **CKW-Mobilisierung durch Druckinjektion aus schlecht durchlässigen Bereichen:**

In mehreren Anwendungen konnte eine Erhöhung der Schadstoffkonzentrationen an einzelnen Kontrollbrunnen festgestellt werden, während bei anderen ein signifikanter Rückgang messbar

war. Eine direkte Mobilisierung wurde nicht nachgewiesen, jedoch legen die erhöhten Werte diesen Verdacht nahe.

- **Bedarfsmenge zu niedrig kalkuliert:**

Die Bedarfsmenge wurde in den Feldanwendungen in den 90er-Jahren zu niedrig gewählt, da der Bedarf für die Oxidation des organischen Kohlenstoffs und reduzierten Mineralischen Verbindungen, z.B. FeS nicht berücksichtigt wurde. In den „neueren“ Anwendungen wurde die Mindermenge durch die heterogene Ausbreitung des Oxidationsmittels begründet. Eine mehrmalige Injektion bewirkte zumeist eine effiziente Sanierung, jedoch um den Preis höherer Sanierungskosten.

- **Keine Oxidation von Trichlorethan (TCA), Dichlorethan (DCA), LNAPL:**

In einem Anwendungsfall lag neben TCE und PCE auch DCA und TCA vor. Die chlorierten Ethene konnten oxidiert werden, die chlorierten Ethane müssen in einem zweiten Schritt durch Anwendung von Fenton's Reagenz oxidiert werden. In einem anderen Feldfall musste zuerst die aufschwimmende LNAPL-Phase entfernt werden, bevor ISCO erfolgreich zur Oxidation der CKW eingesetzt werden konnte.

Die aufgetretenen Probleme zeigen, dass besondere Anforderungen an die Erkundung des Schadenfalls, insbesondere der geologischen und hydrogeologischen Bedingungen erforderlich sind. Zudem sollten die Laboruntersuchungen zur Bestimmung des Bedarfs an Oxidationsmitteln auf einer Skalenebene erfolgen, die repräsentativ und aussagekräftig ist, z.B. Säulenversuche. Auf dieser Skala können auch Rebound-Effekte und der Einfluss der Mangandioxid-Ausfällung auf die hydraulische Leitfähigkeit und die Effizienz der Oxidation gezielt untersucht und quantifiziert werden.

2.4 Stand der Forschung

Seit Beginn der 90er Jahre wurden zahlreiche Laborversuche zum Thema Chemische Oxidation durchgeführt. Dieser Abschnitt soll eine kurze Übersicht über den in der Literatur festgehaltenen Stand der Forschung geben.

- Gonullu und Farquhar [16] testeten die Wirkungsweise von ISCO zum Abbau von TCE in Säulenversuchen. Dabei wurde die CO₂-Produktion als Nachweis einer erfolgreichen Oxidation herangezogen. Heftige Gasproduktion wurde als Beweis einer erfolgreichen Reaktion angesehen. Eine Massenbilanz sowohl für Permanganat wie auch für den Schadstoff fehlt.
- Durch Yan und Schwartz [40, 41] wurden Kinetiken und Mechanismen für den Abbau von TCE bestimmt. In Batchversuchen wurde dabei TCE in wässrige Lösung mit Kaliumpermanganat versetzt und alle Zwischenprodukte mit Reaktionskinetik bestimmt. Die Versuche beschränkten sich lediglich auf TCE in wässriger Phase, ohne Bodenmaterial.
- Durch Schroth et al. [33] wurde der Einfluss von ISCO auf die hydraulische Leitfähigkeit untersucht. Dabei wurden Säulen inklusive einer Referenzsäule (welche hydraulisch saniert wurde) kontaminiert und mit Permanganat gespült. Die Anwendbarkeit von ISCO wurde gezeigt, allerdings kam es zu fragwürdigen Ergebnissen, da unter anderem Abstandsgeschwindigkeiten im Bereich von 25 m/d gewählt wurden.
- MacKinnon und Thomson [25] zeigten in einem umfangreichen Küvettenexperiment (mit insgesamt 50 Probenahmestellen) den Abbau eines PCE Pools, inklusive visuellem Nachweis

der Bildung von MnO_2 . Chlorid wurde dabei als Bilanzparameter zum Nachweis der Oxidation der Schadstoffe herangezogen. Eine Massenbilanz von Permanganat und Schadstoff, sowie der Einfluss der organischen Bestandteile fehlen jedoch.

- In einer Serie von drei Artikeln [22, 23, 24] zeigen Li und Schwartz zunächst die genaue Zusammensetzung und Möglichkeiten der Rücklösung von Braunstein in Batchversuchen. Anschließend werden diese Ergebnisse in einem Küvettenversuch eingesetzt, durch eine Oxal säurespülung die Effizienz einer TCE-Sanierung erhöht. Allerdings wurde dies nur visuell kontrolliert. Im letzten der drei Artikel wurde ein Säulenversuch durchgeführt, mit residualem TCE. Der Einfluß zwischen Permanganatkonzentration und Spülgeschwindigkeit auf die Sanierungseffizienz wurde dargestellt.
- Crimi und Siegrist [9] zeigten den Einfluss verschiedener Parameter auf die Bildung von Braunstein. Dabei wurde in Batchversuchen die Bodenart, Permanganatkonzentration, pH, sowie Calciumgehalt variiert. Die Versuche wurden jedoch alle ohne Schadstoff durchgeführt.
- Mumford et al. [29] zeigten in Batchversuchen den Einfluss der organischen Materie im Boden auf den Oxidationsmittelbedarf. Dazu wurde Boden mit Kaliumpermanganat versetzt und in regelmäßigen Zeitintervallen (bis 12 Wochen) auf Permanganat untersucht. Diese Versuche wurden ohne Kontamination und nicht unter Strömungsbedingungen durchgeführt.

Die Laboruntersuchungen in VEGAS sollten auf einer Skalenebene durchgeführt werden, die repräsentativ für die natürlichen Verhältnisse sind. Neben Batchversuchen (0-D) wurden umfangreiche Säulen- (1-D) und ein Küvettenversuch (2-D) durchgeführt. Auf dieser Skala können auch Rebound-Effekt und der Einfluss der Mangandioxid-Ausfällung auf die hydraulische Leitfähigkeit und die Effizienz der Oxidation untersucht und quantifiziert werden.

In den Versuchen wurde versucht den Hintergrundverbrauch durch die organischen Bodenbestandteile in Batchversuchen wie auch unter Strömungsbedingungen (Säulenversuche) zu bestimmen. Weiterhin wurde die Konkurrenz zwischen C_{org} und CKW im Oxidationsmittelbedarf untersucht.

In allen Versuchen sollte durch umfangreiche Probenahme, ein möglichst geschlossenes Bild der Vorgänge bei einer Sanierung mit ISCO gewonnen und möglichst detaillierte Massenbilanzen erstellt werden. Die Sanierung eines in organischer Phase vorliegenden CKW-Schadens unter Strömungsbedingungen bis zum Versiegen der Quelle war durchzuführen.

3 Arbeitsprogramm

Das Arbeitsprogramm umfasst Untersuchungen auf verschiedenen Skalen 0-D, 1-D und 2-D, um die Skalenabhängigkeit der ablaufenden Prozesse beurteilen zu können. Grundsätzlich sind die chemischen Prozesse, d.h. die Reaktionen nicht skalen-, sondern zustandsabhängig. Infolge der Verfügbarkeit der Reaktionspartner ist eine gewisse Skalenabhängigkeit (Makrodispersion, Permeabilitätsverteilung, residuale Sättigungsverteilung) durch die Matrix vorgegeben. Die durchgeführten Untersuchungen stellen jedoch auf der jeweiligen Skala ein Optimum hinsichtlich des Stoffumsatzes und der Schadstoffverfügbarkeit dar. Eine direkte Anwendung der Ergebnisse hinsichtlich der Reaktionsraten von 0-D -> 1-D ist in Folge der gewählten Versuchsdurchführung gewährleistet. Die Übertragung der 1-D Ergebnisse auf die zweite Dimension ist, sofern auch hier ein ausreichender Kontakt zwischen den Reaktanten besteht, möglich. Eine direkte Übertragung der Ergebnisse aus dem zweidimensionalen Raum auf eine Feldanwendung ist nicht direkt möglich, da die im Feld anzutreffenden Inhomogenitäten in 2-D Untersuchungen nicht abgebildet werden können. Das entsprechende Hilfsmittel ist die numerische Simulation. Um diese effektiv zur Übertragung nutzen zu können, sind jedoch vergleichende Untersuchungen im Rahmen von großskaligen Experimenten, z.B. in den Großbehältern von VEGAS vor einer Feldanwendung oder Pilotanwendungen notwendig.

3.1 Grundlagenuntersuchungen

Um tieferen Einblick in das Verhalten und die Unterschiede zwischen Natrium- und Kaliumpermanganat zu erlangen, wurden verschiedenen Grundlagenuntersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden die Abhängigkeit von dynamischer und kinematischer Viskosität, Oberflächenspannung sowie pH-Wert und Redoxpotenzial von der Konzentration der beiden Oxidationsmittel gemessen.

Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 4 gezeigt.

3.2 Batchversuche

3.2.1 Erste Batch-Testreihe

Ziele der ersten Batch-Testreihe waren den Einfluss der Temperatur, der Konzentration, des organischen Kohlenstoffgehalts sowie der Lagerungstemperatur auf den Hintergrundverbrauch durch die Bodenmatrix zu bestimmen.

Hierfür wurden für die erste Versuchsreihe insgesamt 36 Erlenmeyerkolben (100 mL) mit 40 g Feinsand gefüllt. Anschließend wurden jeweils sechs der befüllten Erlenmeyerkolben mit 50 mL einer 0.1 g/L, 1.0 g/L und einer 10.0 g/L konzentrierten Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Für die restlichen 18 Kolben wurde dasselbe mit den gleichen Konzentrationen an Natriumpermanganatlösungen gemacht. Nach Schütteln der Kolben, um eine ausreichende Durchmischung der Probe zu gewährleisten, wurde die Konzentration an Permanganat zum Zeitpunkt $t = 0$ mittels Photometer bestimmt. Gleichzeitig wurden pH-Wert und Redoxpotenzial mit den bereits vorgestellten Verfahren gemessen.

Jeweils drei Proben mit identischer Konzentration an Kalium oder Natriumpermanganat wurden anschließend im Kühlraum bei 8 °C gelagert. Die restlichen drei Proben der gleichen Konzent-

ration wurden lichtgeschützt im Labor bei ungefähr 20 °C aufbewahrt. Weitere Messungen der Konzentration erfolgten 3, 7 und 30 Tage nach Beginn der Messreihe.



Abbildung 1 – Erlenmeyer-Kolben mit Schluff und Grobsand, Batch 1

Nach erfolgreichem Abschluss der ersten Versuchsreihe, wurde eine zweite Versuchsreihe (Abbildung 1) angelegt um den Natural Oxygen Demand (NOD) für verschiedene Bodentypen zu ermitteln. Diesmal wurden als Bodenmaterial Grobsand und Schluff verwendet. Analog zur ersten Versuchsreihe wurden jeweils pro Bodentyp und Konzentration (0.1 g/L, 1 g/L und 10 g/L) drei Proben angesetzt und zu identischen Zeitpunkten der Verbrauch an Oxidationsmittel (KMnO_4) bestimmt. Auf eine Lagerung im Kühlraum, die Verwendung von NaMnO_4 sowie Messung von pH-Wert und Redoxpotenzial wurde aufgrund der im ersten Versuch erzielten Ergebnisse verzichtet. Zusätzlich wurden für jede Konzentration Blindwertproben ohne Bodenmaterial zum Vergleich der Ergebnisse angesetzt.

3.2.2 Zweite Batch-Testreihe

Ziel in der zweiten Batch-Testreihe war es nach dem Hintergrundverbrauch auch die Konkurrenz zwischen dem Oxidationsmittelbedarf von Schadstoff und organischem Kohlenstoff zu bestimmen.

Dazu wurden drei verschiedene Bodenmaterialien (Grobsand, Feinsand, Schluff, je 20 g) in 100 mL Schraubgläsern unkontaminiert, bzw. mit PCE (400 μl) kontaminiert und mit 35 mL hochkonzentrierter (25 g/L) KMnO_4 -Lösung versetzt. Die Gläser wurden in Dunkelheit gelagert, ein Teil bei Raumtemperatur (ca. 20°C), der Rest in einem Kühlraum bei 8°C. Nach 1, 3, 7, 30 und 90 Tagen wurden die Gläser geschüttelt und anschließend auf KMnO_4 und CKW analysiert.

Proben mit PCE Kontamination wurden zunächst im Photometer auf Permanganat geprüft. Anschließend wurde das überschüssige KMnO_4 im Natriumsulfit neutralisiert und Acetonitril zugegeben, um die organische Phase zu lösen. Dies geschah im Ultraschallbad, um eine vollständige Lösung des PCE zu gewährleisten. Die Probe wurde schließlich in einem HPLC auf PCE untersucht.

Zusätzlich wurden verschiedene Blindwertproben (Gläser nur mit KMnO_4 -Lösung, sowie Gläser, die nur Boden und PCE enthielten) angesetzt.

Die Ergebnisse der Batch-Versuche sind in Kapitel 5 zusammengestellt.

3.3 Säulen-Versuche

Um den Natural Oxygen Demand des Bodens sowie die Konkurrenz zwischen CKW und organischem Kohlenstoff unter realitätsnahen Strömungsbedingungen zu untersuchen, wurden zwei Testreihen mit insgesamt 6 Säulenversuchen durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wurde an jeder Säule ein Tracertest mit Uranin durchgeführt.

3.3.1 Erste Säulen-Testreihe

In der ersten Reihe wurden je eine Glassäule (Höhe 105 cm, Durchmesser 10 cm) mit Grobsand befüllt (Säule 1, Abbildung 2), zwei weitere mit Feinsand (Säule 2 und 3). In alle drei Säulen wurde bis zu einer Höhe von 30 cm eine residuale Kontamination aus einem Gemisch von PCE (90 Massen-%) und TCE (10 Massen-%) eingebracht. In Säule 1 wurden 13 g TCE und 119 g PCE eingegeben, in Säule 2 und 3 je 27 g TCE und 245 g PCE.

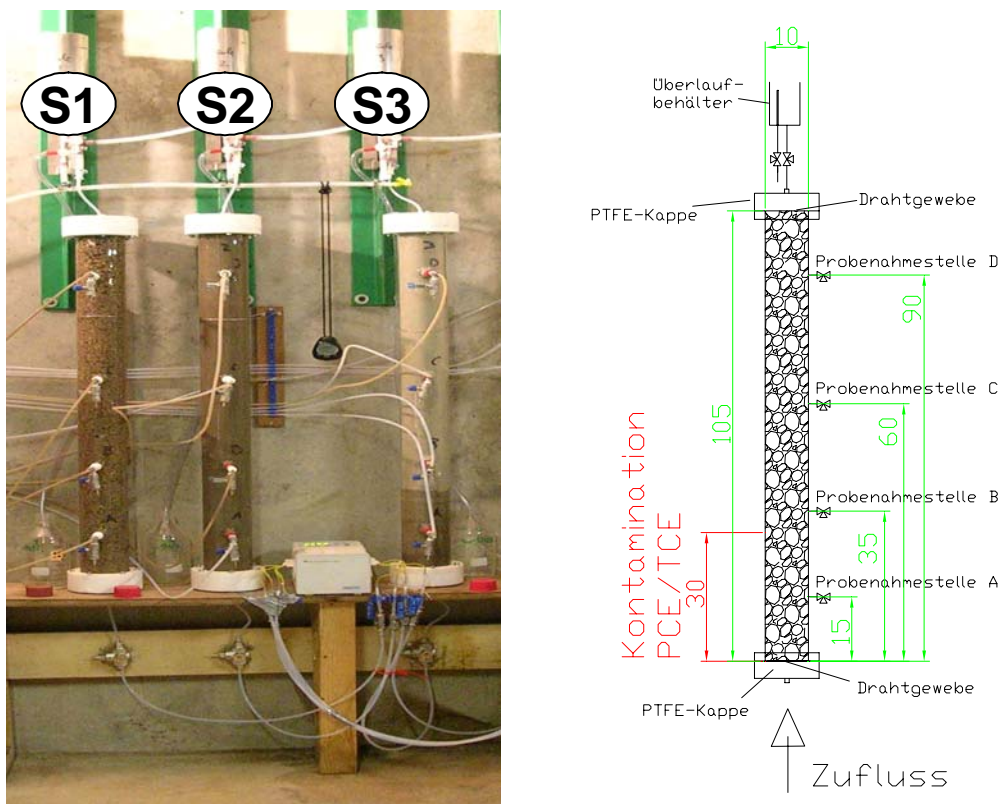


Abbildung 2 – Aufbau Säulen-Versuche, Säule 1-3 (Abmessungen in cm)

Je eine Säule mit Grobsand (Säule 1) und Feinsand (Säule 2) wurden zunächst mit Wasser gespült, um den maximalen Austrag einer hydraulischen Sanierung zu bestimmen. Anschließend wurden KMnO_4 Lösungen von 1 g/L und 2 g/L verwendet, um die Kontamination zu sanieren. Die mit Feinsand gefüllte Säule 3 wurde permanent mit Wasser gespült, um einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der chemischen Oxidation mit einer hydraulischen Sanierung zu ermöglichen.

An den entlang der Säule angebrachten vier Probenahmestellen konnten relevante Größen wie pH, Redoxpotenzial, [CKW], [Cl⁻] und [KMnO₄], sowie die Veränderung der hydraulischen Leitfähigkeit durch Braunsteinausfällung bestimmt werden.

Alle Säulen wurden nach Befüllung mit Proctor-Verdichtung zunächst mit CO₂ und anschließend entgastem Wasser gespült, um Vollsättigung der Porenräume zu erreichen. Die Säulen wurden

im weiteren Verlauf mit konstantem Durchfluss über eine Peristaltikpumpe von unten her beschickt. Am oberen Auslauf wurde je ein Constant-Head Behälter angebracht. Der Durchfluss wurde auf ca. ein Porenvolumen pro Tag eingestellt.

Eine weitere Glassäule (Säule 4, Höhe 63 cm, Durchmesser 6 cm, Abbildung 3) wurde mit einem geschichteten System aus Grobsand, Feinsand und Schluff befüllt. Eine Kontamination mit obigem PCE/TCE Gemisch wurde in den Schluff eingebracht (1.5 g TCE und 15 g PCE) und anschließend mit einer KMnO_4 -Lösung (1 bzw. 2 g/L) durchströmt. Zu Beginn wurde diese Säule ebenfalls mit CO_2 und entgastem Wasser gespült. Der Durchfluss wurde auf ca. 0.3 Porenvolumen je Tag eingestellt.

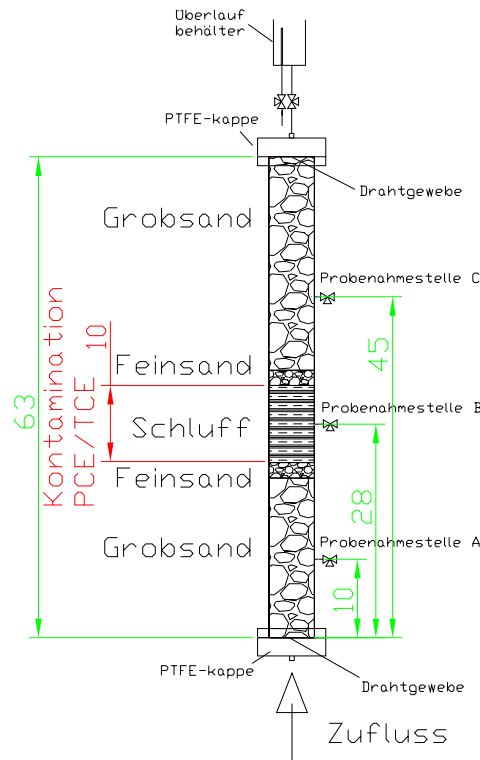
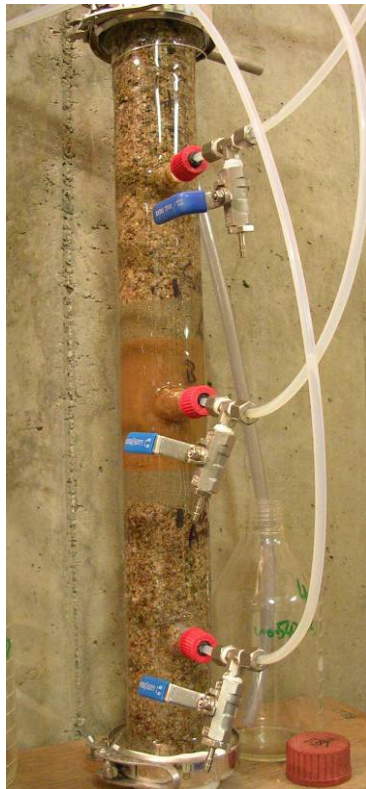


Abbildung 3 - Aufbau Säulen-Versuche, Säule 4 (Abmessungen in cm)

Der Versuchsablauf sah nach der Kontamination folgendes Vorgehen vor:

1) Durchströmen mit ca. 10 Porenvolumen (PV) entgastem Wasser

Ziel: Bestimmung des maximalen Austrags einer „hydraulischen Sanierung“, Ausgangszustand vor ISCO (pH, Redox, [CKW], hydraulische Durchlässigkeit).

2) Durchströmen mit Permanganatlösung (bis Auslaufkonzentrationen CKW < 100 µg/L)

Ziel: Bestimmung der „Sanierungseffizienz ISCO“, Aufnahme der Reaktionskinetik auf verschiedenen Höhen (residualer Bereich unteres Viertel, Fahnenbereich: oberes Drittel), Durchbruchverhalten des unverbrauchten Permanganats im Vergleich zu einem konservativen Tracer, Visualisierung der Mangandioxidbildung, Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit durch Braunsteinbildung, Entstehung von Chlorid.

3) Durchströmung mit entgastem Wasser

Ziel: Bestimmung des „Rebound“ der gelösten Schadstoffe, Konzentrationsverläufe von Permanganat, gebildete Chloride, Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit.

4) Rücklösung Braunstein mit Oxalsäure

Ziel: Bestimmung der Bedarfsmenge zur Lösung des reaktionstypisch anfallenden Braunsteins zur Rekonstituierung der anfänglichen hydraulischen Durchlässigkeit.

3.3.2 Zweite Säulen-Testreihe

Eine zweite Testreihe wurde durchgeführt um speziell den Verbrauch von KMnO_4 durch die Bodenmatrix unter Strömungsbedingungen zu bestimmen.

Dazu wurden zwei Glassäulen (Säule 5 und 6, Höhe 63 cm, Durchmesser 6 cm) mit Feinsand gleichmäßig befüllt und verdichtet. Für den Zufluss von unten wurde eine Peristaltikpumpe verwendet. An einem Drei-Wege-Kugelhahn zwischen Pumpe und Säule wurde ein Piezometerrohr, am Säulenauslauf eine Probenahmestelle installiert. Die Druckverhältnisse in der Säule wurden durch einen Constant-Head Behälter am oberen Ende und der Piezometerhöhenmessung am Einlauf kontrolliert.

Vor dem Beginn der Versuche wurde die Säule mit CO_2 und entgastem Wasser gespült, so dass Vollsättigung vorlag. Anschließend wurde mit einer Rate von ca. einem Porenvolumen pro Tag KMnO_4 mit einer Konzentration von 1 g/L (Versuch 5) bzw. 10 g/L (Versuch 6) injiziert.

3.4 Küvettenversuch

Ein Küvettenversuch bietet die Möglichkeit die gestellten Fragen unter realitätsnahen Strömungsbedingungen (2D) zu untersuchen.

Die Untersuchungen wurden in einer Edelstahlküvette (Länge 140 cm, Höhe 65 cm und Tiefe 8 cm, Abbildung 4) mit Glasscheibe durchgeführt. Auf diese Weise konnte die Lage der Kontamination, die Wirkung des Oxidationsmittels und Bildung von Mangandioxid während des Versuchs visualisiert werden. Die Küvette wurde mit drei unterschiedlichen Böden (Grobsand, Feinsand, Schluff) schichtenweise befüllt:

- 15-cm Lage Schluff
- 20-cm Lage Grobsand
- 25-cm Lage Feinsand
- 5-cm Lage Schluff

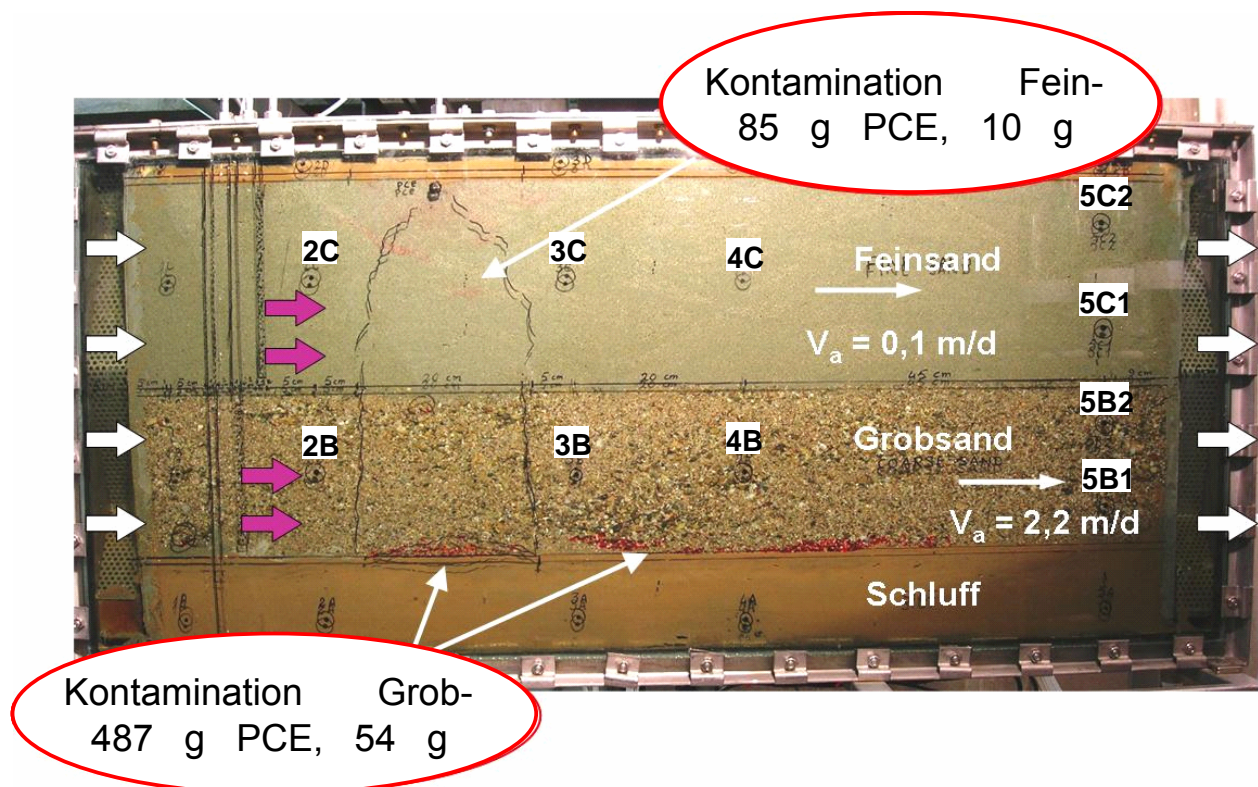


Abbildung 4 – Aufbau Küvettenversuch

Im Anschluss wurde eine Mischkontamination aus PCE und TCE eingebracht. Dabei wurde ein Teil der Feinsandschicht mit einer residualen Sättigung kontaminiert und zusätzlich ein DNAPL-Pool auf der unteren Schluffschicht aufgebracht, s. Abbildung 4.

Das hydraulische System der Küvette beinhaltete Überlaufbehälter zur konstanten Einstellung eines hydraulischen Gradienten. Der Grundwasserspiegel wurde um 70 cm gehalten, es handelte sich also um einen teilgespannten Aquifer. Die Kontamination aus PCE und TCE (9:1) wurde in zwei Schritten eingebracht. Zunächst wurde im oberen Bereich des Feinsandes mit einem T-förmigen Infiltrationsbrunnen ca. 50% der Kontamination infiltriert. Anschließend wurde mit einer Kanüle der Bereich des Grobsandes kontaminiert, wobei sich ein CKW-Pool auf der Stauerschicht (Schluff) bildete. Insgesamt wurden 572 g PCE und 64 g TCE eingebracht.

In die Grundströmung wurde über getrennte Infiltrationsbrunnen, die jeweils im Bereich der Grob- und Feinsandschichten verfiltert sind, das Permanganat oberstromig der Kontamination als 1%-ige Lösung (10 g/L) infiltriert. Über Vermischung mit dem angelegten Grundwasserstrom sollte die Konzentration im Bereich der gelösten Schadstoffe um 1-2 g/L liegen.

Die Küvette wurde mit insgesamt 12 Probenahmestellen (1B..5C2) mit angeschlossenen Piezometern ausgestattet, die eine selektive Grundwasserprobenahme im Bereich der einzelnen Schichten ober- und unterstromig der Schadstoffquelle erlaubte. Hierdurch wurde die zeitliche und räumliche Bestimmung von Konzentrationsverläufen der prozessrelevanten Größen (pH, Redoxpotenzial, [CKW], [Cl⁻] und [KMnO₄]) ermöglicht.

Über die entnommene Grundwassermenge an den Probenahmestellen und die integrale, schichtenspezifische Probenahme ist die Bestimmung von Massenströmen in den einzelnen Schichten möglich. Über die zeitlichen Konzentrationsverläufe, insbesondere der Chloridkonzentrationen, können Rückschlüsse auf die Kinetik der Oxidation gezogen werden und somit eine mögliche Hemmung des Oxidationsprozesses durch eine Belegung der Oberflächen mit Mangandioxid beurteilt werden.

Über die Probenahmestellen kann die Piezometerhöhenverteilung in der Küvette bestimmt werden. Mittels dieser Verteilung werden die Veränderungen in der hydraulischen Leitfähigkeit im Rahmen des Sanierungsexperimentes bestimmt.

Der Versuchsablauf sieht nach der Kontamination des Aquifermodells folgendes Vorgehen vor:

1) Durchströmen mit ca. 10 Porenvolumen (PV) entgastem Wasser

Ziel: Bestimmung des maximalen Austrags einer „hydraulischen Sanierung“, Bestimmung des Ausgangszustands vor ISCO (pH, Redox, [CKW], hydraulische Durchlässigkeit), Durchführung eines Tracertests zur Visualisierung von Strömungspfaden, Kalibrierung eines Strömungs- und Transportmodells (MODFLOW)

2) Durchströmen mit Permanganatlösung, sequentiell und massenvariabel entsprechend der Schichtung des Modellaquifers

Ziel: Bestimmung der „Sanierungseffizienz ISCO“ in Abhängig der Bodenschichtung, Konzentrationsverläufe des unverbrauchten Permanganats, gebildete Chloride, [CKW], Visualisierung der Mangandioxidbildung, Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit

3) Durchströmung mit entgastem Wasser

Ziel: Bestimmung des „Rebound“ der gelösten Schadstoffe, Konzentrationsverläufe von Permanganat, gebildete Chloride, Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit

3.5 Numerische Modellierung

Die experimentellen Untersuchungen wurden durch ein numerisches Modell abgebildet, um Vorhersagen zur Sanierungseffizienz bei alternativen Szenarien treffen zu können.

In den Säulenversuchen sollten die geochemischen Prozesse (Ausfällung Manganoxid, Eisenoxide, Oxidation von Huminstoffen, Änderung pH-Wert, etc.) modelliert werden, um Aussagen über Menge und Auswirkung der Oxidationsprozesse treffen zu können.

Mit dem numerischen Simulationsprogramm PHREEQ-C (PHREEQC for Windows, Version 2.8.0.3 by D.L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, GUI by V.E.A. Post, SyntEdit Project Team, (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html) können prinzipiell Gleichgewichtsprozesse, als auch Batch-Reaktionen berechnet werden und die Auswirkung auf die vorliegende Bodenmatrix dargestellt werden.

Aufbauend auf den hydraulischen Daten (kf-Werte der Böden, Druckhöhenverteilung, Durchflüsse) und der Kenntnis des physikalischen Modellaufbaus, wurde ein numerisches Strömungsmodell (3D-FEM-Modell MODFLOW 2000 mit GMS 6.0© Windows-Oberfläche, Brigham Young University, <http://emrl.byu.edu>; technical support: EMS, Utah, USA, <http://ems-i.com>) für die Küvette erstellt und kalibriert. Aufbauend auf den Ergebnissen von Tracertests konnten die für den Stofftransport wichtigen Daten zur Dispersion bestimmt und implementiert werden.

Unter Einsatz der kinetischen Parameter aus den Säulenversuchen und in Folge aus den Untersuchungen im 2-D Maßstab sollte die Oxidation der Schadstoffe numerisch im Reaktionsmodell UTCHEM, Bestandteil von MODFLOW, nachgebildet, bzw. vorausgesagt werden.

Da MODFLOW keine Mehrphasenströmungen modellieren kann, können nur Prozesse mit gelösten Stoffen modelliert werden, wie sie unterstromig der residualen Schadstoffquellen ablaufen. Inwieweit die Prozesse der direkten Oxidation der Pools nachgebildet werden können, bleibt zu prüfen.

Die erforderlichen Daten zu den einzelnen Reaktionen können entweder Stoffdatensammlungen entnommen werden oder sind während den Säulenversuchen zu bestimmen.

4 Chemische und physikalische Eigenschaften

Für die Ermittlung der chemischen und physikalischen Eigenschaften wurden jeweils Konzentrationen von 0.1 g/L, 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L, 25 g/L und 50 g/L KMnO_4 , bzw. NaMnO_4 verwendet. Kaliumpermanganat lag hierbei als pulverförmiger Feststoff vor und konnte auf die passenden Gewichtseinheiten eingewogen und mit Reinstwasser vermischt werden. Natriumpermanganat lag bereits als 40 %-ige Lösung (423 g/L) vor und musste auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt werden. Die verwendeten Konzentrationen sind in Tabelle 1 mit den entsprechenden Permanganat-Anteilen in g/L und mol/L für KMnO_4 und in Tabelle 2 für NaMnO_4 angegeben.

Tabelle 1 – Verwendete Konzentrationen KMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen

KMnO_4 [g/L]	0.1	1	2	5	10	25	50
MnO_4^- [g/L]	0.08	0.75	1.51	3.76	7.53	18.81	37.63
MnO_4^- [mol/L]	0.0006	0.0063	0.0127	0.0316	0.0633	0.1582	0.3164

Tabelle 2 – Verwendete Konzentrationen NaMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen

NaMnO_4 [g/L]	0.1	1	2	5	10	25	50
MnO_4^- [g/L]	0.08	0.84	1.68	4.19	8.38	20.95	41.90
MnO_4^- [mol/L]	0.0007	0.0070	0.0141	0.0352	0.0705	0.1761	0.3523

Kalibrationsgerade Photometer
- PerkinElmer Lambda 14, 526 nm -

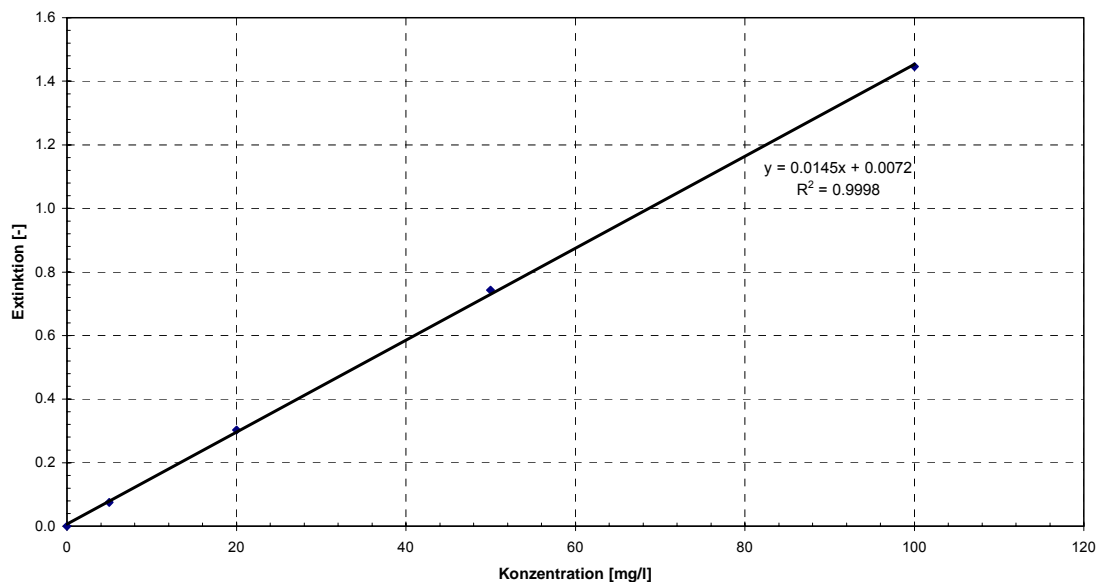


Abbildung 5 – Kalibrationsgerade Photometer, Wellenlänge 526 nm

Das zur Messung der Permanganat-Konzentrationen verwendete Photospektrometer der Firma PerkinElmer (Typ Lambda 14) arbeitet im sichtbaren (400 - 800 nm) und ultravioletten (200 - 400 nm) Bereich. Permanganat absorbiert Strahlung der Wellenlänge 526 nm. Die Intensitätsabnahme der Strahlung für diese Wellenlänge wurde gemessen und mittels zugehöriger Kalibrationsgerade (Abbildung 5) in die entsprechenden Konzentrationen in g/L umgerechnet.

4.1 Stoffeigenschaften

Kaliumpermanganat (KMnO_4) ist ein kristalliner Feststoff und ein starkes Oxidationsmittel mit einer Molmasse von 158.03 g/mol. Die spezifische Dichte beträgt 2.70 g/cm³ bei einer Temperatur von 15 °C. Der Schmelzpunkt liegt bei 240 °C für Atmosphärendruck. Kaliumpermanganat bildet schwarz-violett glänzende Kristalle, die gut in Wasser löslich sind und schon in geringer Konzentration eine intensiv violette Lösung ergeben. Beim Erhitzen schmelzen die Kristalle nicht, sondern zersetzen sich unter Sauerstoffabgabe. Kaliumpermanganat ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken, da die Oxidationskraft im sauren Milieu (Magensäure) noch stärker ist. Bei äußerlicher Einwirkung ist Kaliumpermanganat weniger giftig, da sich unlöslicher Braunstein (MnO_2) bildet.

Natriumpermanganat (NaMnO_4) ist eine dunkel-violette, geruchslose Flüssigkeit. Der Siedepunkt der 40%-igen Lösung liegt bei 100 °C. Die zugehörige Molmasse ist 141.84 g/mol. Natriumpermanganat ist bis zu 440 g/L in Wasser löslich und besitzt einen pH-Wert zwischen 6 und 7. NaMnO_4 ist wie Kaliumpermanganat gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Der Kontakt mit der Haut kann zu Verbrennungen und Hautreizungen führen.

Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der Dichte einer NaMnO_4 –Lösung von der Konzentration (Daten bereitgestellt von Hersteller: CBW Chemie GmbH, Bitterfeld-Wolfen).

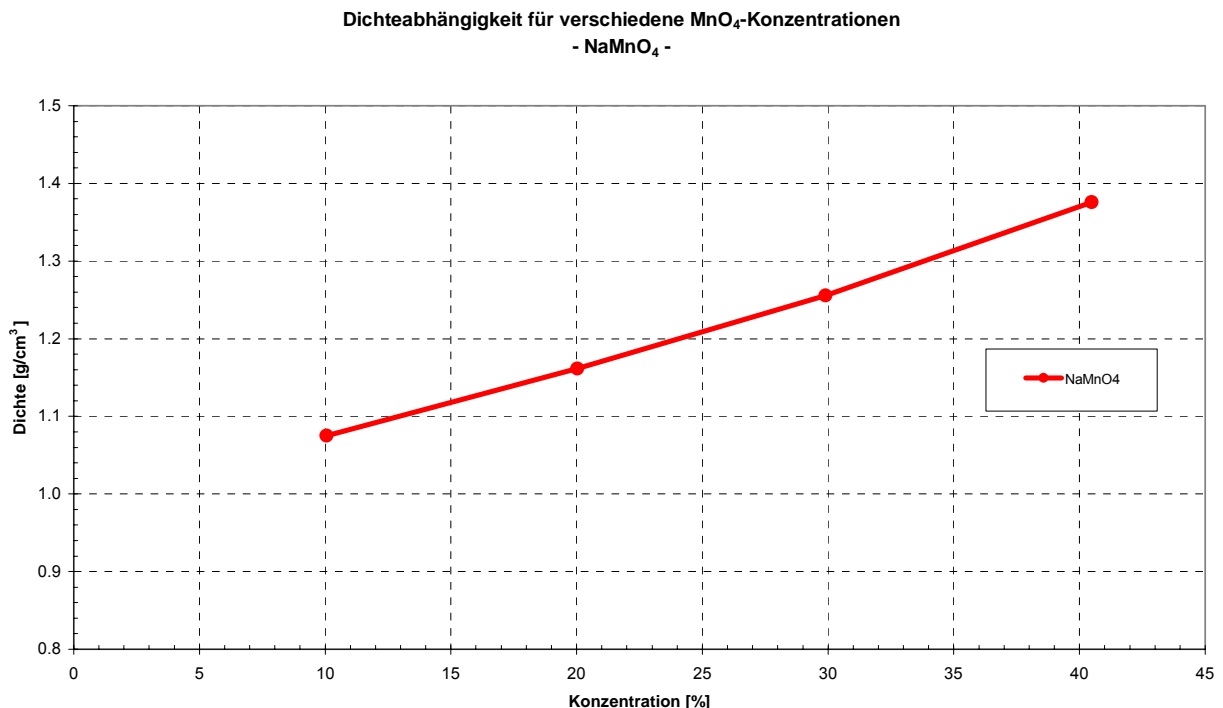


Abbildung 6 – Dichteabhängigkeit verschiedener NaMnO_4 -Konzentrationen

Eine Produktionsanalyse einer 40 %-igen NaMnO_4 –Lösung mit den zugehörigen Inhaltsstoffen ist in Tabelle 3 aufgeführt. Für KMnO_4 sind leider keine entsprechenden Daten vorhanden.

Tabelle 3 – Inhaltsstoffe einer 40 %-igen NaMnO_4 -Lösung

Inhaltsstoff	Symbol	Konzentration [mg/L]
Aluminium	Al	<0.200
Antimon	Sb	0.033
Arsen	As	<0.050
Barium	Ba	<0.500
Beryllium	Be	0.09
Blei	Pb	<0.015
Bor	B	0.05
Cadmium	Cd	<0.005
Calcium	Ca	<0.200
Chrom	Cr	0.2
Eisen	Fe	<0.300
Kobalt	Co	<0.050
Kupfer	Cu	
Lithium	Li	0.09
Magnesium	Mg	0.21
Molybdän	Mo	<0.100
Nickel	Ni	0.5
Phosphor	P	2.8
Quecksilber	Hg	<0.010
Selen	Se	<0.050
Silber	Ag	<0.100
Silicium	Si	4.7
Strontium	Sr	<0.200
Thallium	Tl	<0.002
Vanadium	V	<0.049
Wismut	Bi	<0.200
Zink	Zn	<0.200

Mit einem Chromatanteil von 0,2 mg/L ist bei Feldanwendungen mit einem Eintrag von Cr(VI) zu rechnen. Die entsprechenden Grundwasserkonzentrationen (Einsatzkonzentrationen von 2 g/L; Verdünnung der Einsatzlösung 1:200) dürften um 1 µg/L-Bereich liegen.

4.2 pH-Wert und Redoxpotenzial

Die pH-Wert Messung für die oben genannten Konzentrationen wurde mittels potentiometrischem Verfahren durchgeführt. Die Redoxbestimmung erfolgte durch eine Metallmesselektrode (Platin). Die Messergebnisse sind für Kaliumpermanganat in Tabelle 4 und für Natriumpermanganat in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 4 – Redoxpotenzial und pH-Wert Kaliumpermanganat, Grundlagenuntersuchungen

KMnO ₄ [g/L]	H ₂ O	0.1	1	2	5	10	25	50
pH-Wert [-]	7.00	7.05	6.84	7.06	7.36	7.67	8.05	8.31
Redox [mV]	276	677	734	739	763	738	737	772

Tabelle 5 – Redoxpotenzial und pH-Wert Natriumpermanganat, Grundlagenuntersuchungen

NaMnO ₄ [g/L]	H ₂ O	0.1	1	2	5	10	25	50
pH-Wert [-]	7.00	6.10	5.90	6.03	6.12	6.24	6.53	6.73
Redox [mV]	276	849	845	841	815	819	825	831

Die pH-Wert Messung zeigt für beide Stoffe einen grundsätzlichen Anstieg mit zunehmender Konzentration. Der pH-Wert des Kaliumpermanganats besitzt generell einen um 1 höheren pH-Wert als Natriumpermanganat.

Das Redoxpotenzial von NaMnO₄ zeigt einen näherungsweise konstanten Verlauf über alle Konzentrationen und liegt generell höher als für Kaliumpermanganat. Dies ist auf die höhere molare Masse von Kaliumpermanganat zurückzuführen. Für das KMnO₄ ist ein relativ konstanter Verlauf für höhere Konzentrationen zu beobachten, allerdings liegt der Wert der niedrigsten Konzentration deutlich unter der konstanten Gerade.

4.3 Dynamische und kinematische Viskosität

Die Messung der Viskosität für die genannten Oxidationsmittel und Konzentrationen wurde mit der Ubbelohde-Viskosimeter-Methode durchgeführt (Abbildung 7).



Es wurde bezüglich der Durchflusszeit eine Kapillare mit einem Durchmesser von 0.47 mm und der zugehörigen Nummer 0C gewählt. Die Gerätekonstante K beträgt für diesen Kapillarentyp 0.003. Aus der genannten Gerätekonstanten und der gemessenen Durchflusszeit t [s] lässt sich mit Hilfe von Gleichung 9 die gesuchte kinematische Viskosität berechnen. Die dynamische Viskosität kann durch Multiplikation der kinematischen Viskosität mit der jeweiligen Dichte ermittelt werden, wie in Gleichung 10 dargestellt ist.

$$\nu = K * t \quad [mm^2 / s] \quad \text{[Gl. 10]}$$

$$\mu = \rho * \nu \quad [Pa * s] \quad \text{[Gl. 11]}$$

Abbildung 7 – Ubbelohde-Viskosimeter

Die gemessenen Durchflusszeiten und die zugehörigen Viskositäten sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 für Kalium- und Natriumpermanganat dargestellt.

Tabelle 6 – Dynamische und Kinematische Viskosität $KMnO_4$, Grundlagenuntersuchungen

$KMnO_4$ [g/L]	H_2O	0.1	1	2	5	10	25	50
t [s]	280	286	285	285	279	277	271	267
ν [mm^2/s]	0.84	0.858	0.855	0.855	0.837	0.831	0.813	0.801
Dichte [kg/l]	1	1.00010	1.00098	1.00204	1.00512	1.01034	1.02520	1.05054
μ [mPa*s]	0.84	0.86	0.86	0.86	0.84	0.84	0.83	0.84

Tabelle 7 – Dynamische und kinematische Viskosität $NaMnO_4$, Grundlagenuntersuchungen

$NaMnO_4$ [g/L]	H_2O	0.1	1	2	5	10	25	50
t [sec]	280	271	271	271	269	269	268	266
kin. Visk. [mm^2/s]	0.84	0.813	0.813	0.813	0.807	0.807	0.804	0.798
Dichte [kg/l]	1	1.00011	1.00105	1.00220	1.00574	1.01158	1.02798	1.05637
μ [mPa*s]	0.84	0.81	0.81	0.81	0.81	0.82	0.83	0.84

Die graphische Darstellung der gemessenen kinematischen Viskosität (Abbildung 8) zeigt eine Abnahme der Viskosität mit steigender Konzentration für beide Oxidationsmittel, wobei die Abnahme für $KMnO_4$ deutlich stärker ausfällt als für $NaMnO_4$. In allen Fällen liegt die kinematische Viskosität unterhalb der von Wasser.

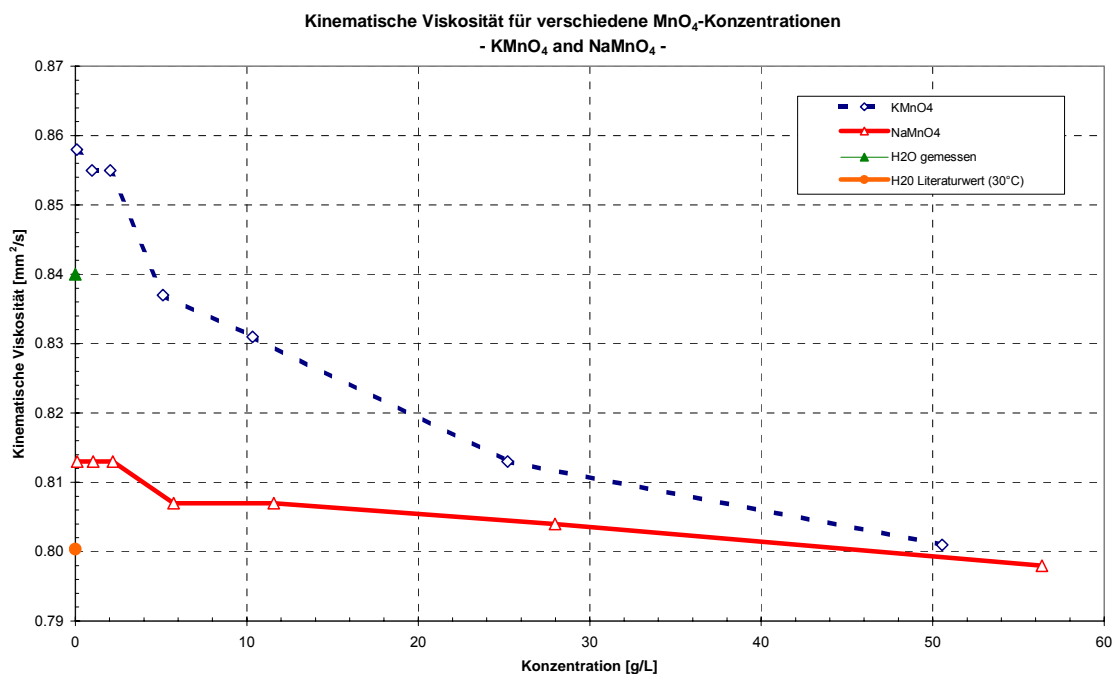


Abbildung 8 – Kinematische Viskosität $KMnO_4$ + $NaMnO_4$, Grundlagenuntersuchungen

4.4 Oberflächenspannung

Die Messung der Oberflächenspannung σ wurde mit Hilfe der Bügeldrahtmethode durchgeführt. Der Ring hatte hierbei einen Durchmesser von 5.195 cm und eine Eigengewichtskraft von 49 mN. Unter Verwendung genannter Werte lässt sich mit Hilfe von Gleichung 12 aus der gemessenen Gewichtskraft am Punkt des Abreißens des Metallringes von der Flüssigkeit, die Oberflächenspannung berechnen.

$$\sigma = \Delta F / 2U \quad [N/m] \quad \text{[Gl. 12]}$$

Tabelle 8 – Oberflächenspannung KMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen

KMnO_4 [g/L]	H_2O	0.1	1	2	5	10	25	50
F [mN]	74	70	67	72	71	71	71	72
σ [mN/m]	76.59	64.34	55.15	70.46	67.40	67.40	67.40	70.46

Tabelle 9 – Oberflächenspannung NaMnO_4 , Grundlagenuntersuchungen

NaMnO_4 [g/L]	H_2O	0.1	1	2	5	10	25	50
F [mN]	74	73	73	73	72	73	73	71
σ [mN/m]	76.59	73.53	73.53	73.53	70.46	73.53	73.53	67.40

Eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration ist weder für Natriumpermanganat noch für Kaliumpermanganat gegeben.

5 Ergebnisse Batchversuche

5.1 Batch -Testreihe 1 – Parameterstudie

5.1.1 Einfluss der Lagerungstemperatur

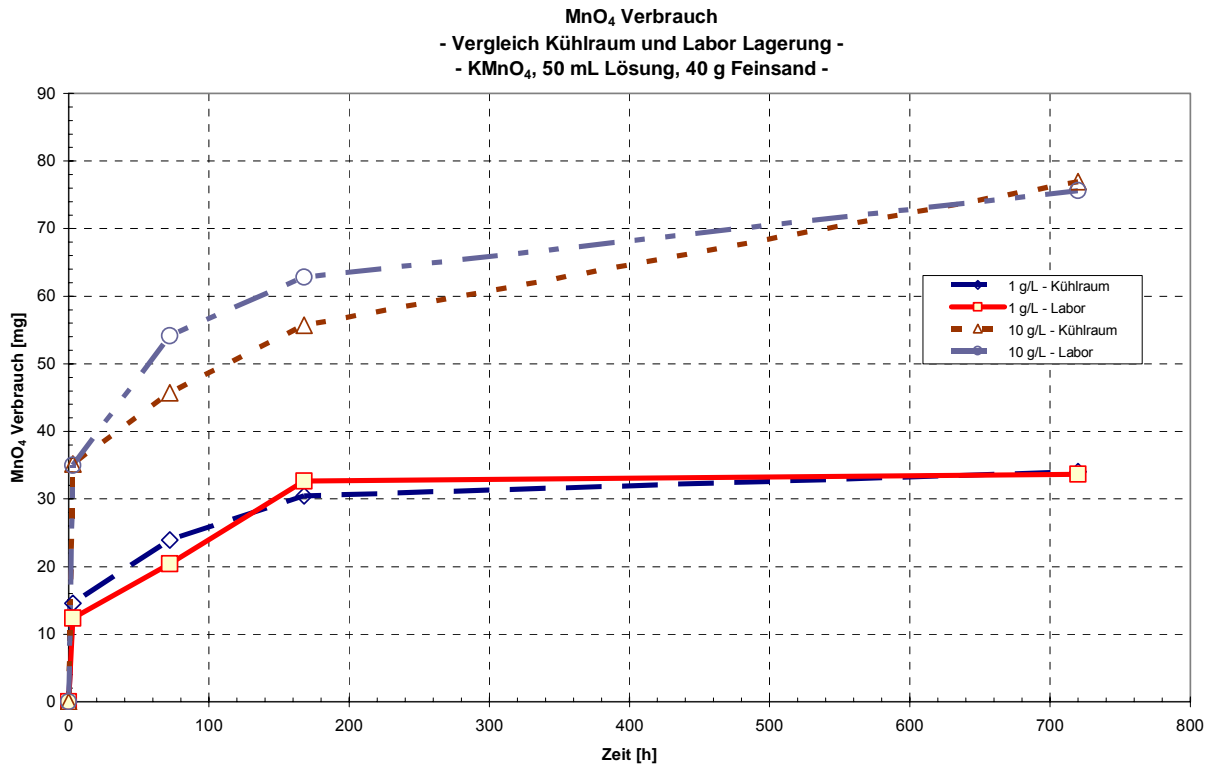


Abbildung 9 – MnO₄ -Verbrauch in Abh. der Temp., KMnO₄, c=1 g/L und 10 g/L, Batch 1

Abbildung 9 zeigt den MnO₄-Verbrauch für eine 1 g/L und 10 g/L konzentrierte Kaliumpermanganat-Lösung in Abhängigkeit der Temperatur (8 °C im Lageraum, ca. 20 °C im Labor). Der Einfluss der Temperatur auf den Verbrauch an Permanganat durch die im Feinsand enthaltenen organischen und reduzierten mineralischen Verbindungen ist zu vernachlässigen. Die Kurven für die 1 g/L konzentrierte Lösung decken sich näherungsweise. Die Schaubilder der höher konzentrierten Lösung zeigt erst zum Ende der Messung eine Übereinstimmung des Verbrauchs. Messungen zu früheren Zeitpunkten zeigen geringe Abweichungen des gemessenen Verbrauchs, der allgemeine Trend zeigt für die Reaktion im Kühlraum anfänglich geringere Stoffumsätze, die jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit liegen können. Für die weiteren Untersuchungen wurde auf eine Berücksichtigung der Lagertemperatur verzichtet.

5.1.2 Vergleich von Natrium- und Kaliumpermanganat

Abbildung 10 zeigt den Verbrauch an Permanganat durch den Boden für NaMnO₄ und KMnO₄ durch die organischen Bodenbestandteile für Konzentrationen von 1 g/L und 10 g/L. Die Graphen der geringer konzentrierten Lösungen zeigen einen identischen Verlauf für alle Messpunkte, wobei das vorgelegte Permanganat gänzlich verbraucht wurde. Bei Betrachtung der höheren Konzentrationen ist für beide Stoffe dieselbe Tendenz zu erkennen, allerdings zeigt Kaliumper-

manganat einen um ca. 5 % höheren Verbrauch als Natriumpermanganat, was jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit liegt.

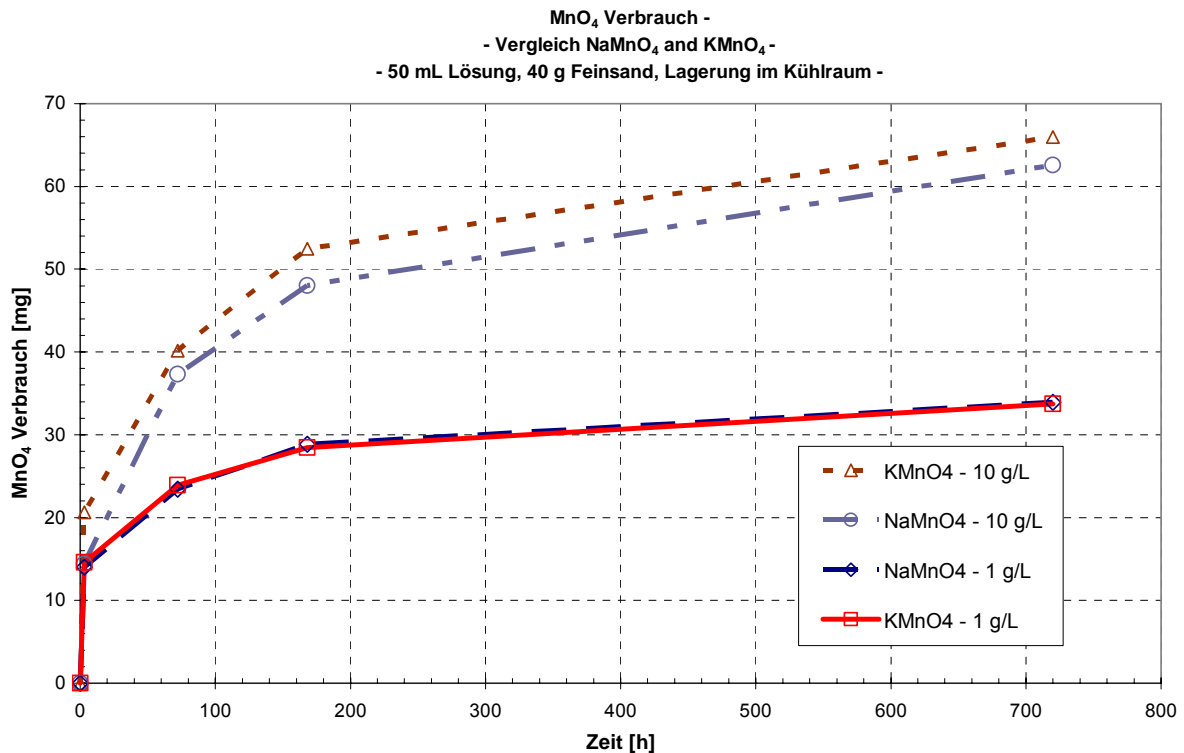


Abbildung 10 – MnO₄⁻-Verbrauch, Vergleich Na- und KMnO₄, c=1g/L und 10g/L, Batch 1

5.1.3 Konzentrationsabhängigkeit

Neben der Wahl des richtigen Oxidationsmittels spielt auch dessen Dosierung eine wichtige Rolle um das gewünschte Sanierungsergebnis zu erzielen. Hierbei besteht die Möglichkeit eine kleinere Lösungsmenge mit einem höher konzentrierten Oxidationsmittel oder eine größere Lösungsmenge mit einer niedrigeren Permanganatkonzentration einzusetzen, was zu unterschiedlichen Stoffumsatzraten (r_{MnO_4}) des Permanganats mit den im Boden gelösten Verbindungen führen kann (Reaktion 1. Ordnung oder höher). Im Falle einer Reaktion 0-ter Ordnung bestünde kein Zusammenhang zwischen Stoffumsatz und Permanganatkonzentration.

$$r_{MnO_4} = \Delta m / \Delta t \quad [mg / h] \quad [Gl. 13]$$

Die Ermittlung des Stoffumsatzes r_{MnO_4} bezieht sich jeweils auf das Zeitintervall zwischen zwei benachbarten Messpunkten. Ein Vergleich soll Aufschluss über den Permanganatverbrauch unterschiedlich konzentrierter Lösungen mit den im Feinsand enthaltenen Verbindungen geben.

Abbildung 11 zeigt den normierten Konzentrationsverlauf an MnO₄⁻ und den zugehörigen Stoffumsatz für unterschiedlich konzentrierte Lösungen (0.1, 1.0 und 10 g/L KMnO₄). Die unterstöchiometrische Zugabe der 0.1 g/L konzentrierten Lösung führt zu einem vollständigen Verbrauch an MnO₄⁻, innerhalb der ersten 72 Stunden zu beobachten. Der maximale Stoffumsatz (0.8 mg/h) wird sofort nach Mischung des Feinsandes und der Lösung erreicht.

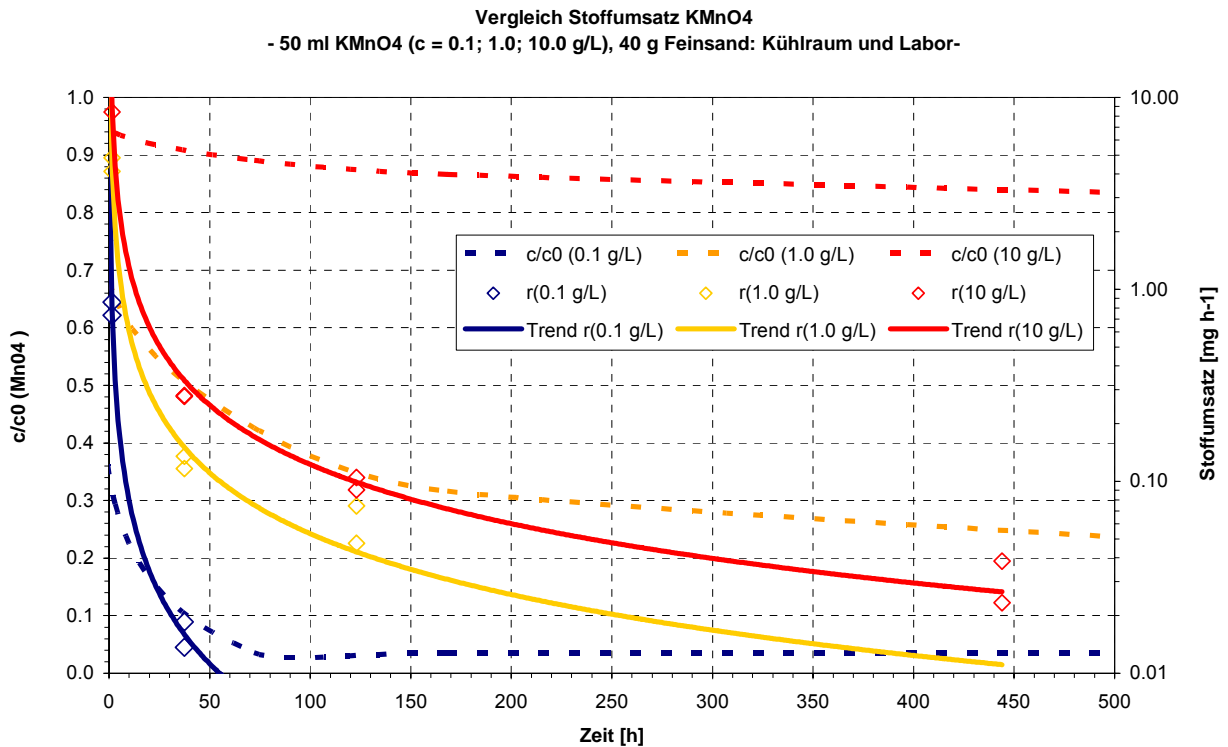


Abbildung 11 – MnO_4^- -normierte Konzentrationen und Stoffumsatz, $c=0.1, 1.0$ und 10 g/L, Batch 1

Die eingesetzte Konzentration von 1 g/L zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf. Der maximale Stoffumsatz (4.5 mg/h), der wiederum kurz nach Zugabe erreicht wird, ist ca. 5-mal so hoch wie im ersten Fall, wenngleich die Anfangskonzentration 10-mal so hoch ist. Der maximale Stoffumsatz für eine 10 g/L konzentrierte Lösung ist nochmals 2-mal höher (10 mg/h, Abbildung 11) bei 10-fach höherer Anfangskonzentration. Auch in diesem Fall stellt sich die maximale Reaktionsgeschwindigkeit im ersten Messintervall zwischen dem Startzeitpunkt und der ersten Messung nach 3 Stunden ein.

Für alle drei Konzentrationen folgt eine drastische Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im zweiten Messintervall um mindestens 80 % im Vergleich zum ersten Intervall. Besonders in den ersten Stunden nach Zugabe des Oxidationsmittels reagiert das Permanganat stark mit organischen Verbindungen im Boden. Dies führt zur Annahme eines gut oxidierbaren Anteils an Kohlenstoff in der Bodenmatrix.

Bei der Interpretation dieser Daten ist zu berücksichtigen, dass in den Experimenten ein limitiertes Angebot an MnO_4^- vorlag. Dementsprechend wurde der Vorrat an Oxidationsmittel bei dem Versuch mit 0.1 g/L relativ schnell verbraucht, während bei einer Konzentration von 1.0 und 10 g/L nach Versuchsende noch Permanganat im Überschuss vorlag und ein länger anhaltender Verbrauch an Permanganat zu beobachten war.

Da der Zunahmefaktor des maximalen Stoffumsatzes von 0.1 g/L auf 1 g/L und von 1 g/L auf 10 g/L nicht proportional zur Zunahme der Konzentrationen ist (Verzehnfachung der Konzentration bei Verfünffachung, bzw. Verdoppelung der maximalen Reaktionszeit), werden bei verschiedenen Konzentrationen innerhalb der ersten 3 Stunden unterschiedlich hohe prozentuale Anteile an MnO_4^- verbraucht (Auftragung c/c_0 in Abbildung 11). Entsprechend dem überproportional höheren Verbrauch bei höheren Konzentrationen hat die Reaktion mit organischen Verbindungen einen größeren Einfluss als bei geringeren Permanganat-Konzentrationen. Bei der Anwesenheit von Schadstoffen könnte dieser Einfluss zu einer verminderten Abbaurate der Kontami-

nation führen, wenn die Reaktionsrate der Schadstoffoxidation kleiner als die Reaktionsrate zur Oxidation des organischen Kohlenstoffs ist.

Für eine Reaktion erster Ordnung bestünde ein linearer, direkt proportionaler Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und Konzentration bei konstanter Reaktionsgeschwindigkeit.

Reaktion erster Ordnung:

$$c(t) = c_0 * e^{(-k * t)} \quad [\text{mg/L}] \quad [\text{Gl. 14}]$$

mit $k = -t^{-1} * \ln(c(t) / c_0) \quad [\text{h}^{-1}] \quad [\text{Gl. 15}]$

Die entsprechend Gl. 15 berechneten Reaktionsraten zeigen weder einen konstanten Wert über die Reaktionszeit, noch vergleichbar hohe Werte zu Reaktionsbeginn an (Tabelle 10, Abbildung 12).

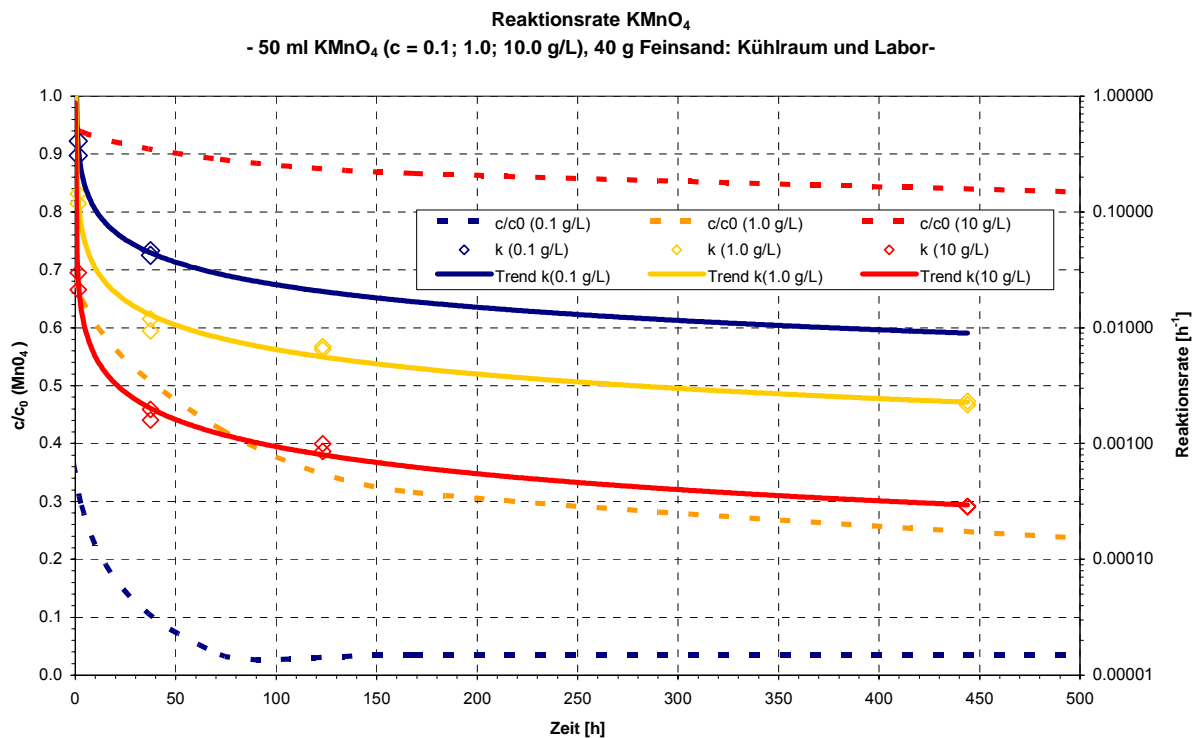


Abbildung 12 – normierter MnO₄⁻-Verbrauch und Reaktionsraten versch. Konzentrationen, KMnO₄, Batch 1

Tabelle 10 – Zusammenstellung der Reaktionsraten in Abhängigkeit der Permanganatkonzentration, Batch 1

Versuchszeit [h]	Reaktionsgeschwindigkeit k [h ⁻¹]		
	0.1 g/L KMnO ₄	1.0 g/L KMnO ₄	10 g/L KMnO ₄
0 - 3	0.4087	0.1436	0.0212
3 - 72	0.0465	0.0119	0.0016
72 - 168	-	0.0069	0.0009
168 - 720	-	0.0023	0.0003

Im Falle einer Limitierung der Reaktion durch Permanganat (0,1 und 1.0 g/L) sind Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen 0.002 und 0.4 h⁻¹ zu erwarten. Bei überstöchiometrischer Zugabe von Permanganat spielt die Oxidierbarkeit des organischen Kohlenstoffs die limitierende Rolle. Für

die im Feldeinsatz zu erwartenden Anwendungszeiten im Bereich von Tagen bis Wochen dürfte die Reaktionsgeschwindigkeit um 0.0003 h^{-1} (30-Tage-Wert) liegen.

Ein alternativer Ansatz (Pseudo-1. Ordnung) wäre die Definition eines geringen Anteils gut oxidierbaren Kohlenstoffs mit hoher Reaktionsrate und eines hohen Anteils schlecht oxidierbaren Kohlenstoffs mit geringer Reaktionsrate, insbesondere unter dem Aspekt einer Abschätzung des Permanganatverbrauchs zur Oxidation der Bodenmatrix mittels eines Tabellenkalkulationsprogramms (5.1.5).

5.1.4 Natural Oxygen Demand

Als Natural Oxygen Demand wird der Verbrauch an Permanganat bezogen auf die im Boden enthaltene Masse an TOC bezeichnet [$\text{mg MnO}_4^-/\text{mg TOC}$]. In diesem Abschnitt soll der Verbrauch an Permanganat für verschiedene Bodentypen untersucht werden. Der NOD ermöglicht hierbei eine Vergleichbarkeit der gemessenen Werte für die verschiedenen Böden. Verwendet wurden hierbei Feinsand mit einem TOC-Gehalt von 0.347 %, Grobsand mit 0.252 % und Schluff mit 0.650 %. Dies entspricht einer TOC-Masse von 3.5 g/kg Boden, bzw. 2.5 g/kg und 6.5 g/kg.

Der absolute Verbrauch an Oxidationsmittel MnO_4^- [mg] für die drei Bodenarten (Abbildung 13), hängt stark vom Material ab. Im Grobsand wird mit 40 mg am wenigsten abgebaut, Feinsand (80 mg) und insbesondere Schluff (350 mg) zeigen deutlich höhere Werte.

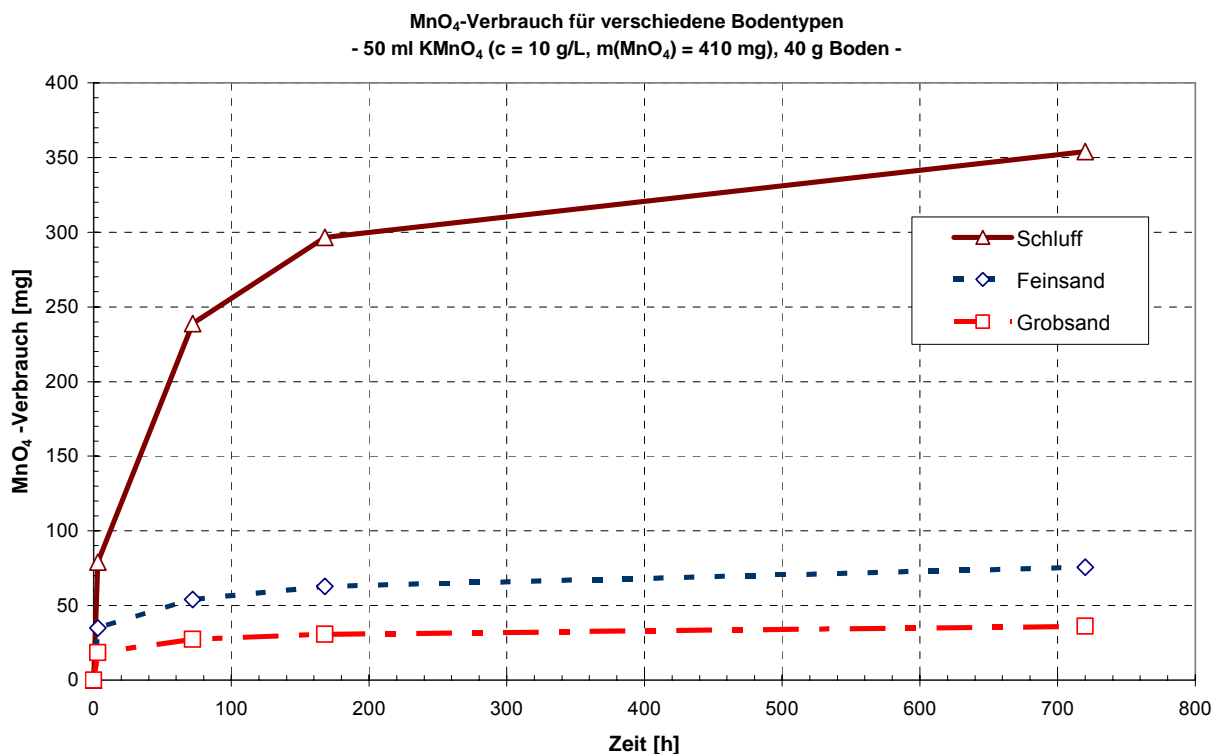


Abbildung 13 – MnO_4^- -Verbrauch versch. Bodenmaterialien, KMnO_4 , $c=10\text{g/L}$, Batch 1

Auf die 3 Bodenarten bezogen ergibt sich für hohe Konzentrationen von 10 g/L Kaliumpermanganat ein Verbrauch an Permanganat von:

Tabelle 11 – Zusammenstellung des spezifischen Permanganatverbrauchs [g/kg Boden], Batch 1 (10 g/L)

Spezifischer Verbrauch Permanganat [g/kg Boden]		
Schluff	Feinsand	Grobsand
9.9	2.1	0.95

Bezieht man die verbrauchte MnO_4^- Masse auf den TOC (Abbildung 14), so ist Verbrauch an Oxidationsmittel neben dem TOC-Gehalt auch bodenspezifisch zu sehen. Dies kann sowohl in der Redoxstufe des vorliegenden Kohlenstoffs, als auch im Vorhandensein unterschiedlicher Mengen an reduzierten Mineralien begründet sein. Der Verlauf der Verbrauchskurven zeigt ein asymptotisches Verhalten. Dies könnte mit vergleichsweise hoher Unsicherheit zur Festlegung einer matrixspezifischen, maximal oxidierbaren Masse an TOC durch Permanganat herangezogen werden. Unter Berücksichtigung der Feldanwendungszeiten kann als Faustzahl für das Verhältnis zwischen Masse Permanganat und TOC ein Faktor von 0.6 - 0.7 für sandige Böden, bzw. 1.8 – 2.0 für bindige Böden angesetzt werden.

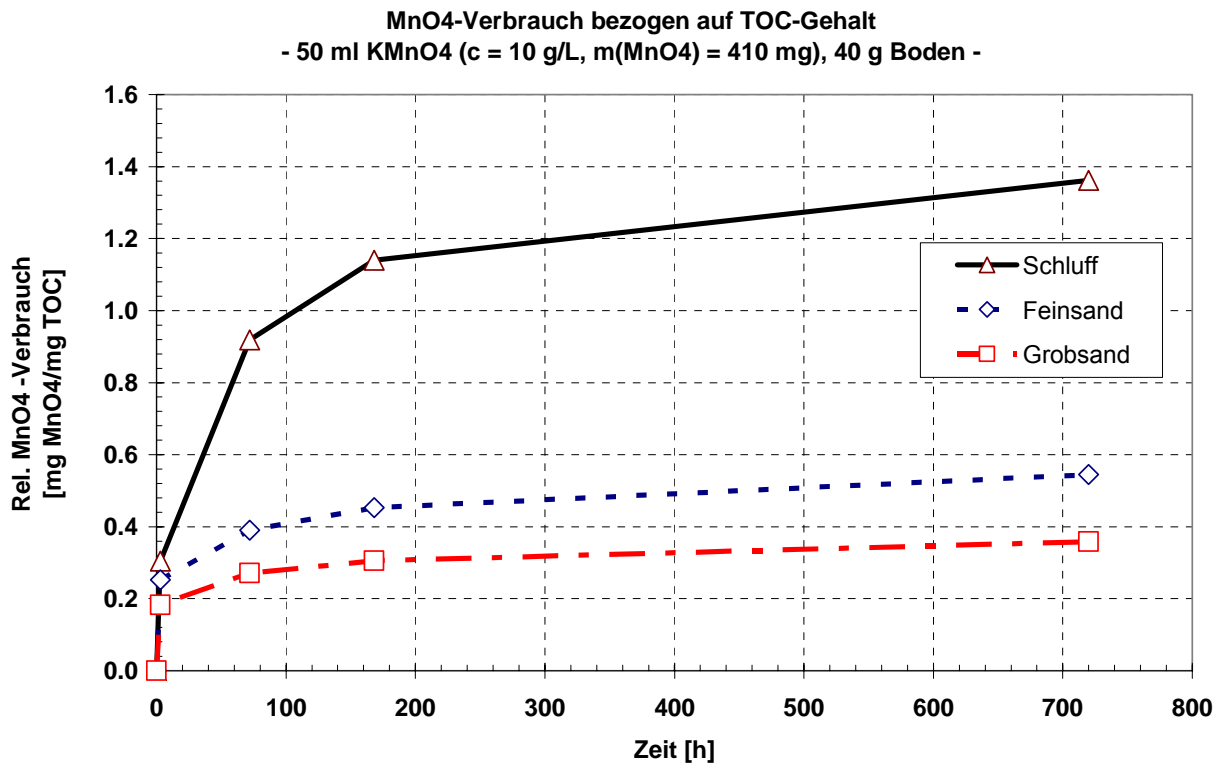


Abbildung 14 – NOD versch. Bodenmaterialien, KMnO₄, c=10g/L, Batch 1

5.1.5 Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Bodenmaterialien

Die Bestimmung einer einheitlichen Reaktionsgeschwindigkeit zur Berechnung des NOD ist unter dem Ansatz der vollständigen Oxidation des TOC nicht möglich. Eine Prüfung ergab sehr gute Korrelationskoeffizienten bei der numerischen Analyse zur Beschreibung der Reaktionskinetik mit einer Monod-Kinetik, jedoch erscheint der Ansatz einer Monod-Kinetik aufgrund der mangelnden Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes, bzw. eines Katalysator-Edukt-Komplexes als reaktionshemmende Ursache chemisch gesehen als unsinnig. Zudem erfordert die Berechnung des Permanganatverbrauchs ein numerisches Simulationsprogramm, das die Reaktion berechnet. Der Versuch, dies mit dem Simulationsprogramm PHREEQ-C zu modellieren

ren scheiterte an der Anfangskonzentration, da diese aufgrund der anzuwendenden Differenzialgleichungen invers modelliert werden muss.

Ein alternatives Konzept sieht die Berücksichtigung einer maximal oxidierbaren Masse die Einteilung des TOC in leicht oxidierbaren Kohlenstoff und eines schwer oxidierbaren Anteils vor. Als Reaktionsmechanismus wird eine Reaktion 1. Ordnung angesetzt. Der Anteil leicht oxidierbaren Kohlenstoffs (72 h-Wert) kann anhand der Verbrauchszahlen auf ca. 2 – 3 % des TOC für Sande und 5% - 6% im Falle schluffigen Materials abgeschätzt werden.

Der Verbrauch an Permanganat kann in Erweiterung von Gl. [14] unter Einbeziehung des gut, bzw. schlecht oxidierbaren Anteils (Index *s*, bzw. *g*) und Bezug auf die Anfangskonzentration (Index *0*) des TOC formuliert werden:

$$c(t) = c_s + c_g * e^{(-k * t)} = [MnO4](t) = [MnO4]_s + [MnO4]_g * e^{(-k * t)} \quad [Gl. 16]$$

mit $[MnO4]_s + [MnO4]_g = [MnO4]_0$ [Gl. 17]

Die numerische Regressionsanalyse mit der Software WinReg 3.2 (Dr. Jean Debord, Limoges, http://www.unilim.fr/pages_perso/jean.debord/winreg/winreg.htm) des auf die jeweilige Ausgangskonzentration normierten Verbrauchs an Permanganat über die Zeit (Abbildung 15) führt zu einer annähernd identischen Reaktionsrate für die Oxidation des gut abbaubaren TOC.

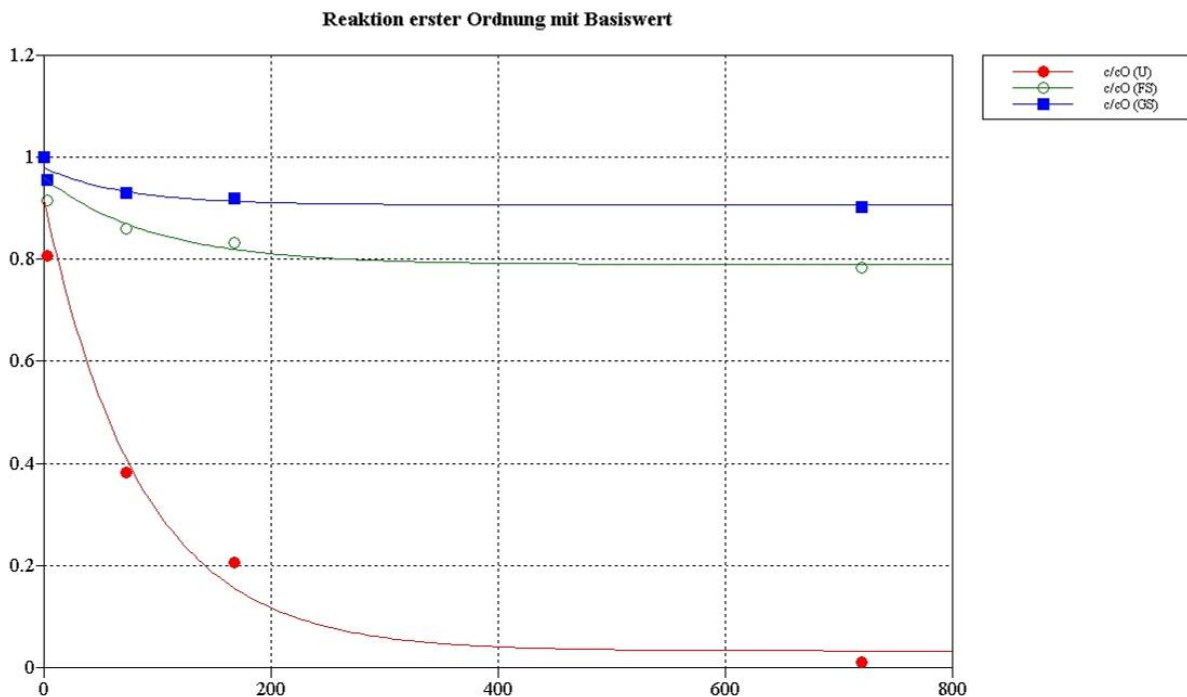


Abbildung 15 – Regressionsanalyse des Permanganatverbrauchs für versch. Böden, KMnO₄, c=10 g/L, Batch 1

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der numerischen Regression zusammengestellt.

Tabelle 12 – Zusammenstellung der Reaktionsgeschwindigkeit

	Feinsand	Grobsand	Schluff
$[\text{MnO}_4]_{\text{s}}/[\text{MnO}_4]_0$	0.7899	0.9069	0.0326
$[\text{MnO}_4]_{\text{g}}/[\text{MnO}_4]_0$	0.1698	0.0726	0.8842
$k [\text{h}^{-1}]$	0.0105	0.0142	0.0118
Korrelationskoeffizient R^2	0.9331	0.9119	0.9873

Zur Auslegung einer Feldanwendung ist eine standortspezifische Bestimmung der Reaktionsrate, insbesondere zur Bestimmung des schlecht und gut abbaubaren Anteils erforderlich. Anhand der erhaltenen kinetischen Daten kann der Verbrauch an Permanganat zur Oxidation der Bodenmatrix mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms extrapoliert werden.

5.2 Batch -Testreihe 2 – Konkurrenz NOD und CKW

Ziel dieser Versuchsreihe war es die Konkurrenz im Oxidationsmittelbedarf zwischen organischem Kohlenstoff im Boden und einer vorliegenden CKW-Kontamination (PCE in Phase) zu bestimmen.

Hierzu wurden parallel zwei Versuche durchgeführt: Feinsand mit KMnO_4 versetzt und zusätzlich Gläser mit Feinsand, der zuvor mit 400 μL PCE kontaminiert und anschließend mit KMnO_4 versetzt wurde. Durch den Vergleich dieser Versuche ist eine Abschätzung des real benötigten Permanganatbedarfs für beide Positionen möglich.

Abbildung 16 zeigt einen Vergleich des Permanganatverbrauchs für die oben genannten Versuche. Dabei ist der berechnete Bedarf des Permanganats durch den Schadstoff als rot gestrichelte Linie eingezeichnet. Für die eingesetzte Menge je Ansatz von 652 mg PCE sind dies ca. 560 mg MnO_4^- . Es ist deutlich zu erkennen, dass der Verbrauch größer ist als für den Schadstoff benötigt. Die Differenz lässt sich dem Boden zuschreiben. Im vorliegenden Fall waren dies ca. 55 mg. Im Experiment ohne Schadstoff wurden ebenfalls ca. 50 mg Permanganat durch den Boden verbraucht (blau gestrichelte Linie).

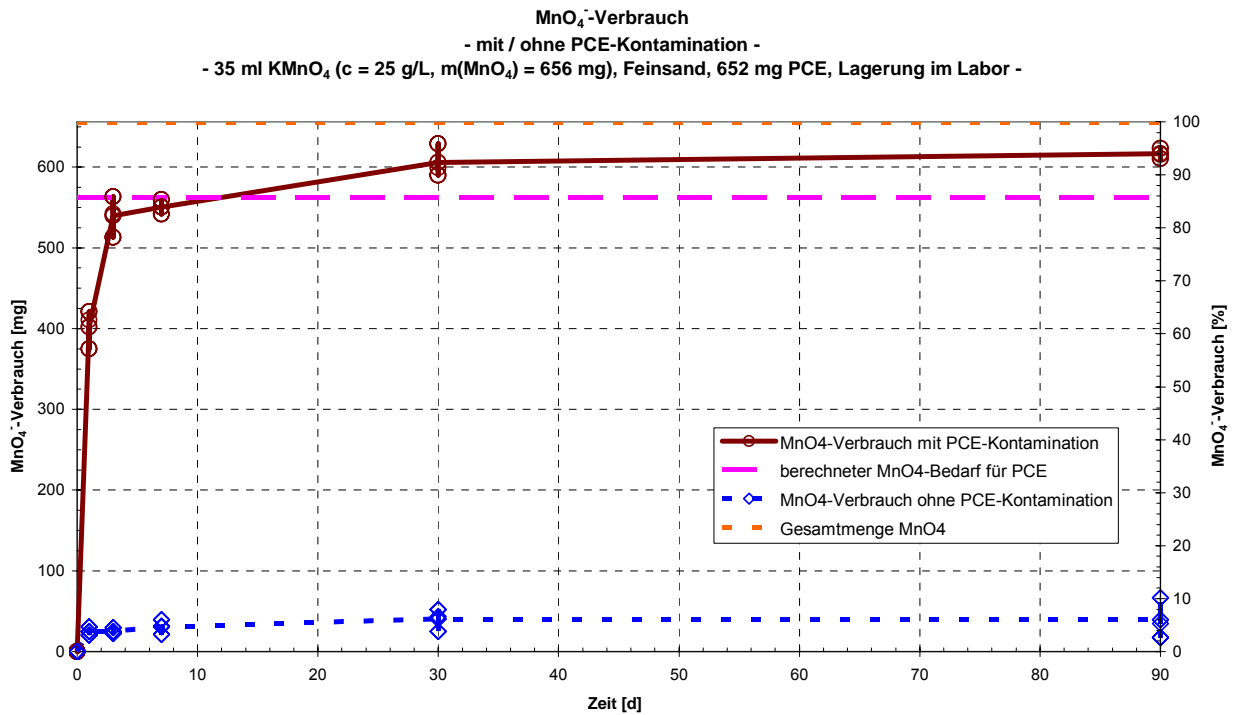


Abbildung 16 – Vergleich des MnO₄⁻-Verbrauchs, NOD und CKW Labor, Batch 2

Abbildung 17 zeigt den gleichen Vergleich für die Gläser, die im Kühlraum gelagert wurden. Der Permanganat-Verbrauch ist dabei insgesamt etwas geringer, die Ergebnisse aus den Experimenten mit und ohne Kontamination decken sich wieder sehr gut.

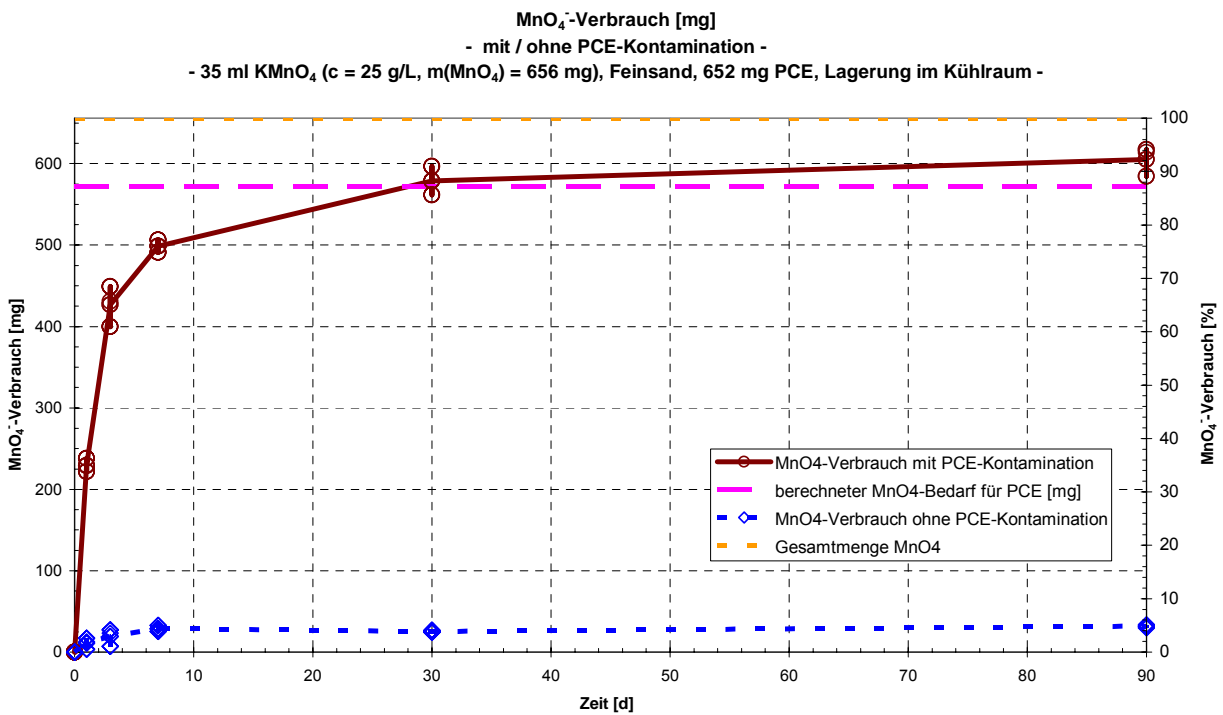


Abbildung 17 – Vergleich des MnO₄⁻-Verbrauchs, NOD und CKW Kühlraum, Batch 2

Ein Vergleich der Reaktionsraten mit dem Ansatz einer Reaktion 1. Ordnung entsprechend Gl.14 und 15 für die Oxidation des PCE (Bezug auf PCE-Konzentration) und des eingesetzten Feinsandes zeigt um einen Faktor 10 - 100 höhere Reaktionsraten für den Schadstoffabbau (Abbildung 18).

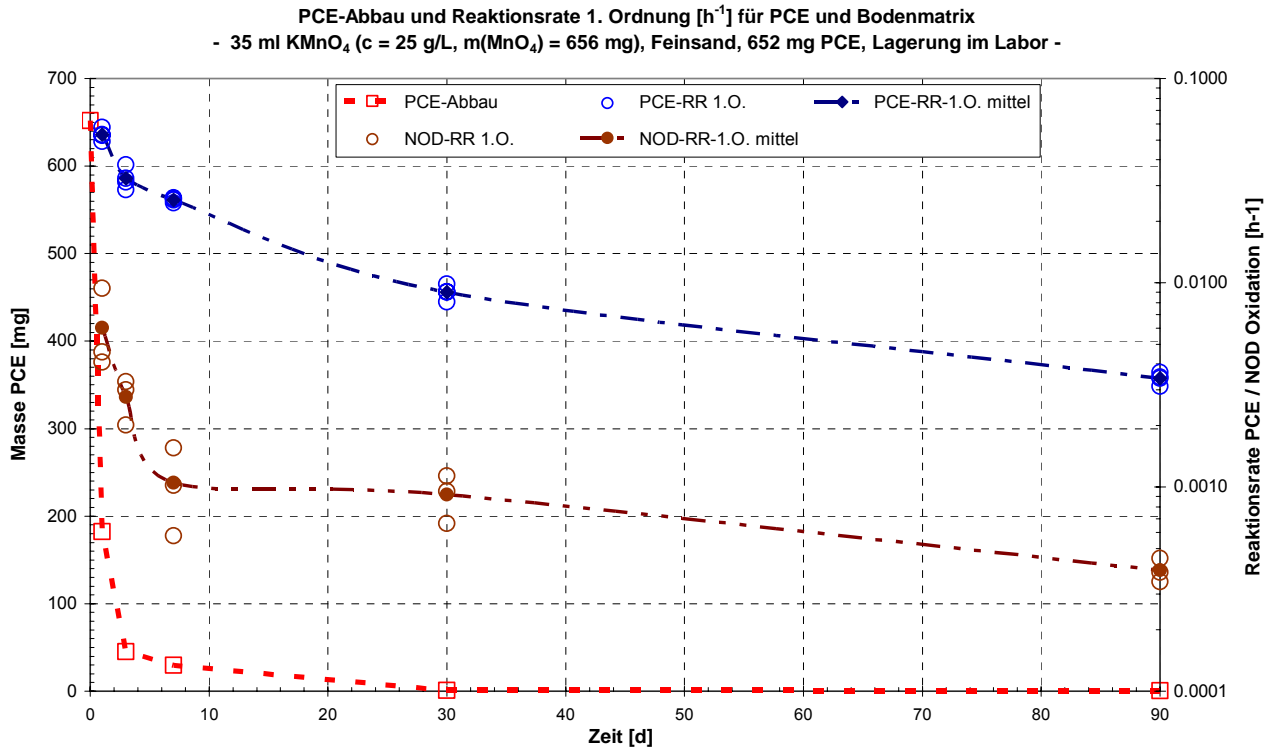


Abbildung 18 – PCE-Abbau und Reaktionsraten für PCE und Bodenmatrix, Batch 2

Die Reaktionsraten liegen anfänglich bei $0.05 h^{-1}$ und fallen nach 30 Tagen auf Werte um $0.009 h^{-1}$ ab, wenn bereits mehr als 99,8% des Schadstoffs oxidiert sind. Nach 3 Tagen Reaktionszeit ist bereits mehr als 90% der freien organischen Schadstoffmasse oxidiert.

Die Reaktionsrate der Oxidation der Bodenmatrix wurde auf die zeitlich verfügbare Konzentration an Permanganat bezogen, die nicht zur Oxidation des PCE verbraucht wurde. Die zeitliche Abnahme der Reaktionsrate zur Oxidation des Feinsandes und deren Werte entsprechen den Batch-Versuchen mit Feinsand ohne Kontamination (Abbildung 12 für hohe Permanganatkonzentrationen) und liegen nach 24 h Reaktionszeit bei $0.006 h^{-1}$, bzw. nach 30 Tagen bei $0.0009 h^{-1}$.

Der Großteil des Permanganats (ca. 90%) wurde für die Oxidation des Schadstoffs verbraucht (Abbildung 19). Bei Anwendungen mit Sanden spielt somit der NOD eine eher untergeordnete Rolle (ca. 8%). Bei bindigem Material, z.B. Schluff liegt dieser Verbrauch jedoch deutlich höher.

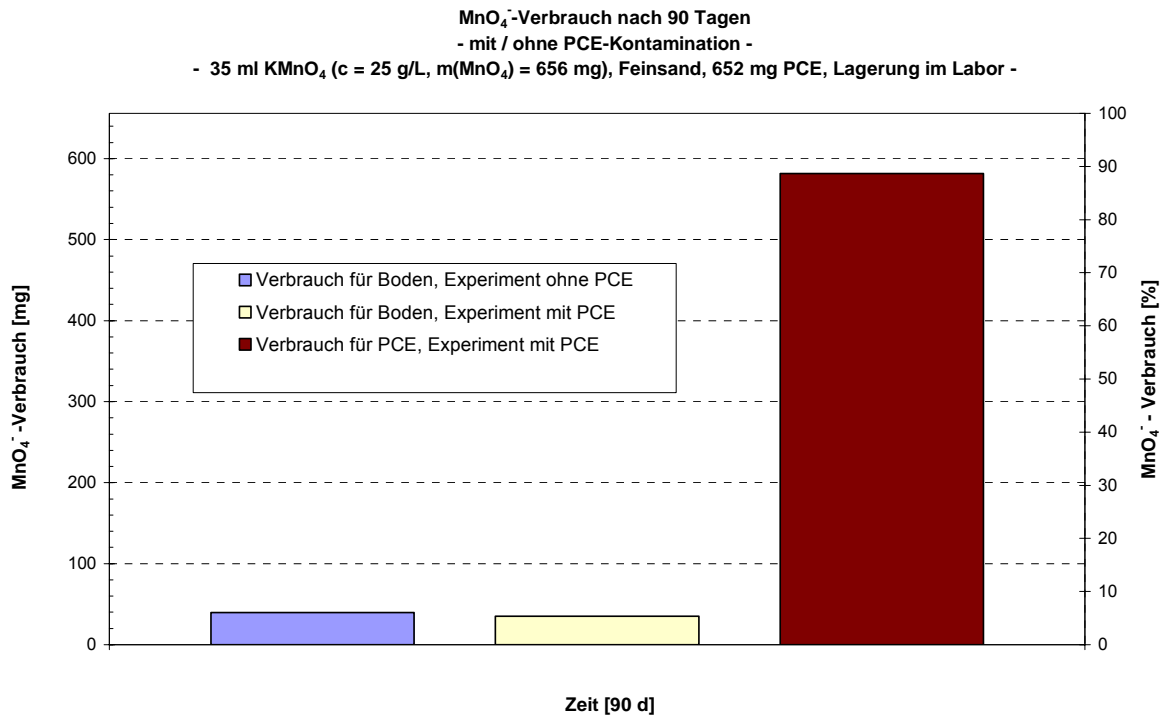


Abbildung 19 – Bilanz Permanganatverbrauch, Batch 2

Nach den vorliegenden Ergebnissen der ersten Batch-Versuchsreihe kann der Mehrverbrauch bis zu einem Faktor 10 betragen.

6 Ergebnisse Säulen-Versuche

6.1 Säulen -Testreihe 2 – Natural Oxygen Demand

6.1.2 Säule 5 (Feinsand, 1.0 g/L)

In diesem Versuch soll der Verbrauch an Oxidationsmittel durch das Bodenmaterial unter Strömungsbedingungen untersucht werden. Eine mit Feinsand gefüllte Säule wurde kontinuierlich von einer Kaliumpermanganat-Lösung durchströmt.

Vor dem Versuchsbeginn wurde ein Tracertest (Dirac-Stoß) zur Bestimmung der hydraulischen, bodenspezifischen Kennwerte: Dispersion D_L , Abstandsgeschwindigkeit v_a und effektive Porosität n_e durchgeführt. Dazu wurden mit einer Spritze 5 mL Uranin der Konzentration 10 mg/L in die Säule injiziert. Nach der Tracerinjektion wurde die Uraninkonzentration an der Probenahmestelle regelmäßig in Abständen von 60 s über ein Lichtleiterfluorometer mit Durchflussmesszelle bestimmt. Der Durchfluss betrug im Mittel 0.79 L/d, was einem Porenvolumen pro Tag entsprach. Die Auswertung erfolgte über zwei Methoden, dem Verteilungsansatz nach Gauß (anhand Kurvenform), sowie über eine eindimensionale analytische Lösung nach Barthel & Färber [44].

Tabelle 13 – Ergebnisse Tracerversuch, Säule 5

	Lösung über Summenkurve	Analytische Lösung
D_L [m^2/s]	6.1×10^{-08}	2.0×10^{-08}
v_a [m/s]	7.1×10^{-06}	7.0×10^{-06}
α_L [m]	0.0083	0.0029

Die Ergebnisse der berechneten und gemessenen Werte für die Abstandsgeschwindigkeit liegen kaum auseinander. Die ermittelten Dispersionskoeffizienten α_L unterscheiden sich um einen Faktor 3, was im Rahmen der Untersuchungsgenauigkeit liegt und dem beobachteten Tailing des Tracerdurchbruchs zugeordnet werden kann. Abbildung 20 zeigt die Durchbruchskurve des Tracers, die Kurvenform und eine analytische Lösung.

Aus der Abstandsgeschwindigkeit und dem spezifischem Durchfluss (Darcy-Geschwindigkeit v_f) kann die effektive Porosität n_e und mit dem Gesamtvolumen der Säule $V_{Säule}$ das effektive Porenvolumen $V_{P,e}$ bestimmt werden.

$$n_e = \frac{v_f}{v_a} \quad [18]$$

$$V_{P,e} = n_e \cdot V_{Säule} \quad [19]$$

Tabelle 14 – Effektive Porosität (aus Tracerversuch)

eff. Porosität n_e [-]	0.46
eff. Porenvolumen $V_{P,e}$ [L]	0.82

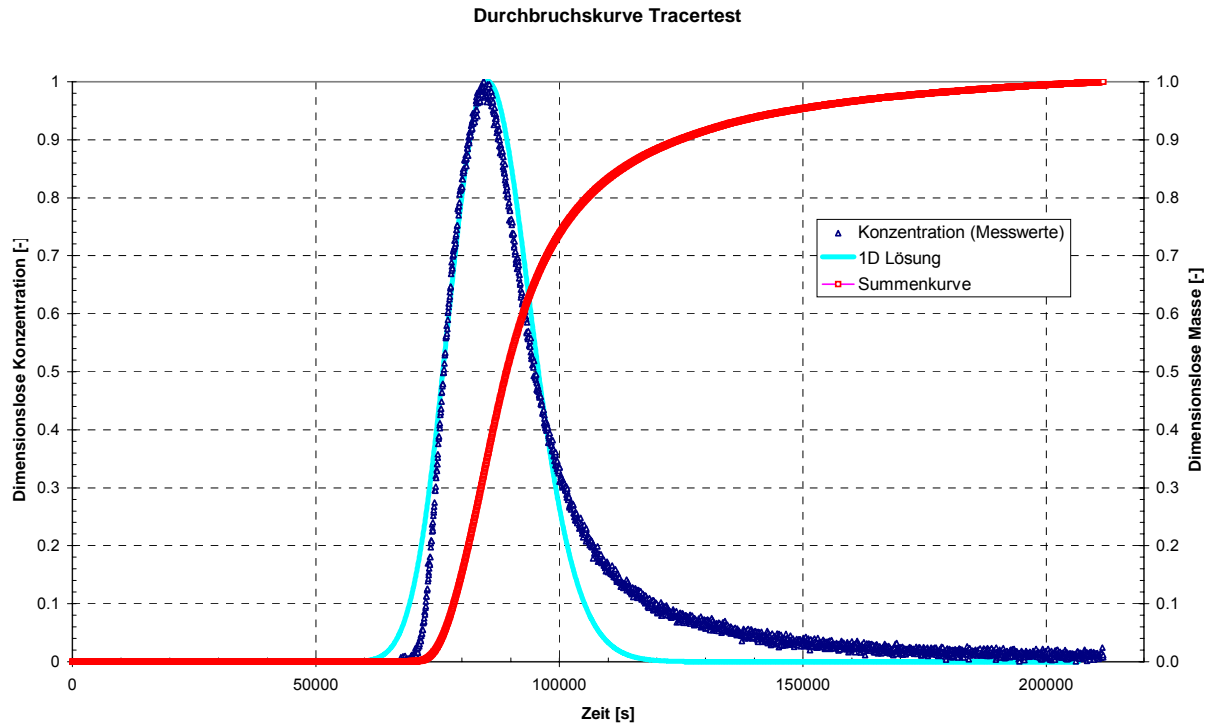


Abbildung 20 – Durchbruchskurve Tracertest, Säule 5

In dem darauf folgenden Säulenversuch 5 wurde als Oxidationsmittel Kaliumpermanganat mit der Konzentration von 1 g/L verwendet. Der Durchfluss lag bei etwa einem Porenvolumen täglich. Die Konzentration von $KMnO_4$ wurde täglich an der Probenahmestelle am Auslass der Säule bestimmt. Außerdem wurde der Verlauf von pH-Wert, Temperatur und Redox-Potenzial am Auslauf und am Zulauf der Säule bestimmt. Auch die $KMnO_4$ -Konzentration am Zulauf wurde regelmäßig gemessen. Durch Auslitern wurde täglich der Durchfluss bestimmt. Der Druckunterschied zwischen Säulenzulauf und dem oberen Ende der Säule wurde ebenfalls täglich am Piezometerstand abgelesen. Der Versuch wurde durchgeführt bis die Verbrauchsrate von $KMnO_4$ einen annähernd konstanten Wert annahm.

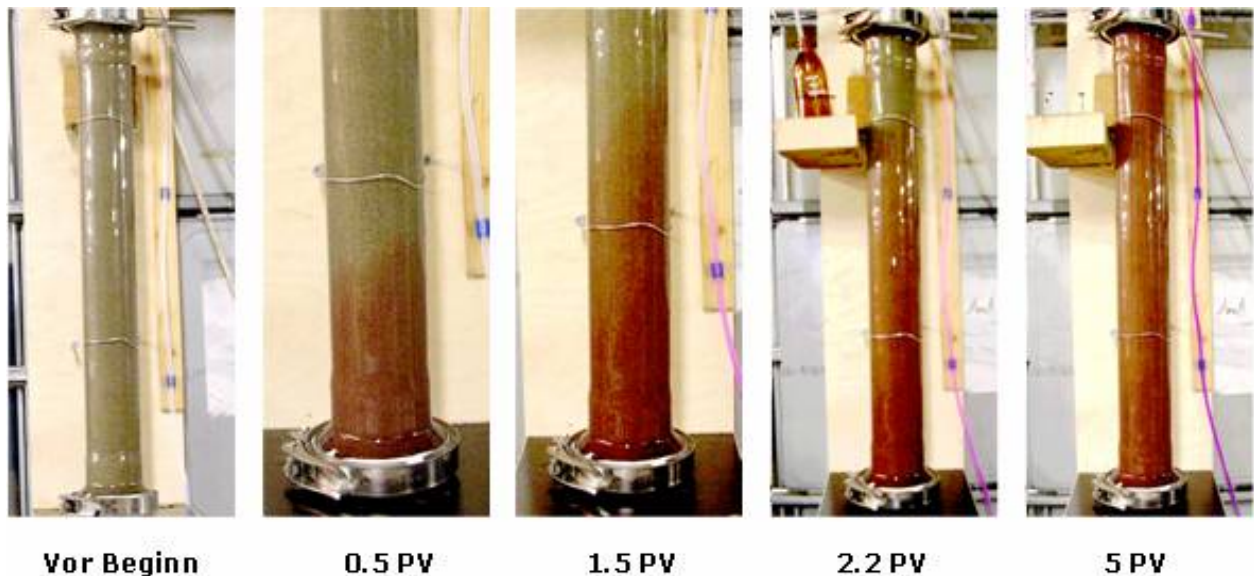


Abbildung 21 – Durchbruch $KMnO_4$, 1 g/L, Säule 5

Die Bilderfolge in Abbildung 21 zeigt den KMnO_4 -Durchbruch in der Säule. Nach etwa 3.5 Porenvolumen Durchfluss wurde Kaliumpermanganat am Säulenende detektiert. Die Retardation vom 3.5 kann den ablaufenden Reaktionsprozessen zugeordnet werden.

Der Vergleich des Durchbruchverhaltens des konservativen Tracers Uranin mit Kaliumpermanganat (Abbildung 22) zeigt deutlich die Retardation des Oxidationsmittels. Das zeitlich gestreckte Einpendeln auf die Maximalkonzentration nach 18 Porenvolumen (PV) kann als Indiz für die Reaktion des Oxidationsmittels mit dem Boden gewertet werden.

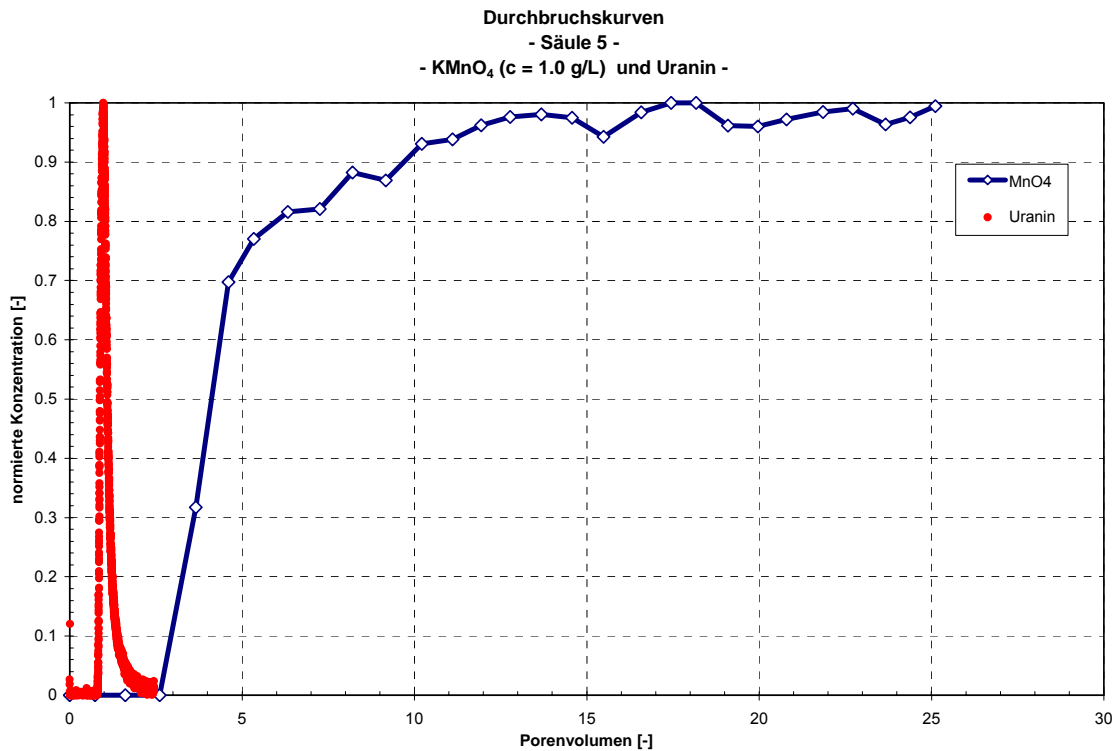


Abbildung 22 – Durchbruchskurven Uranin und KMnO_4 , 1 g/L, Säule 5

Abbildung 23 zeigt die Massenbilanz und Reaktionsrate des Oxidationsmittels. Die Reaktionsrate (Reaktion 1. Ordnung) wurde für das kontinuierliche, eindimensionale System nach [45] in Erweiterung von Gl. 14 und Gl. 15 um den Advektionsterm nach Gl. 18, bzw. 19 berechnet.

Reaktion erster Ordnung im bewegten System (durchströmte, eindimensionale Säule):

$$c(x) = c(x_0) \exp\left(-k \frac{(x-x_0)}{v_a}\right) \quad [\text{Gl. 18}]$$

mit
$$k = -\frac{v_a}{(x-x_0)} \ln \frac{c(x_0)}{c(x)} \quad [\text{h}^{-1}] \quad [\text{Gl. 19}]$$

Die Reaktionsrate bis Durchbruch des Permanganats wurde unter Ansatz einer konstanten Bewegung der Konzentrationsverteilung bei Durchbruch des Oxidationsmittels berechnet.

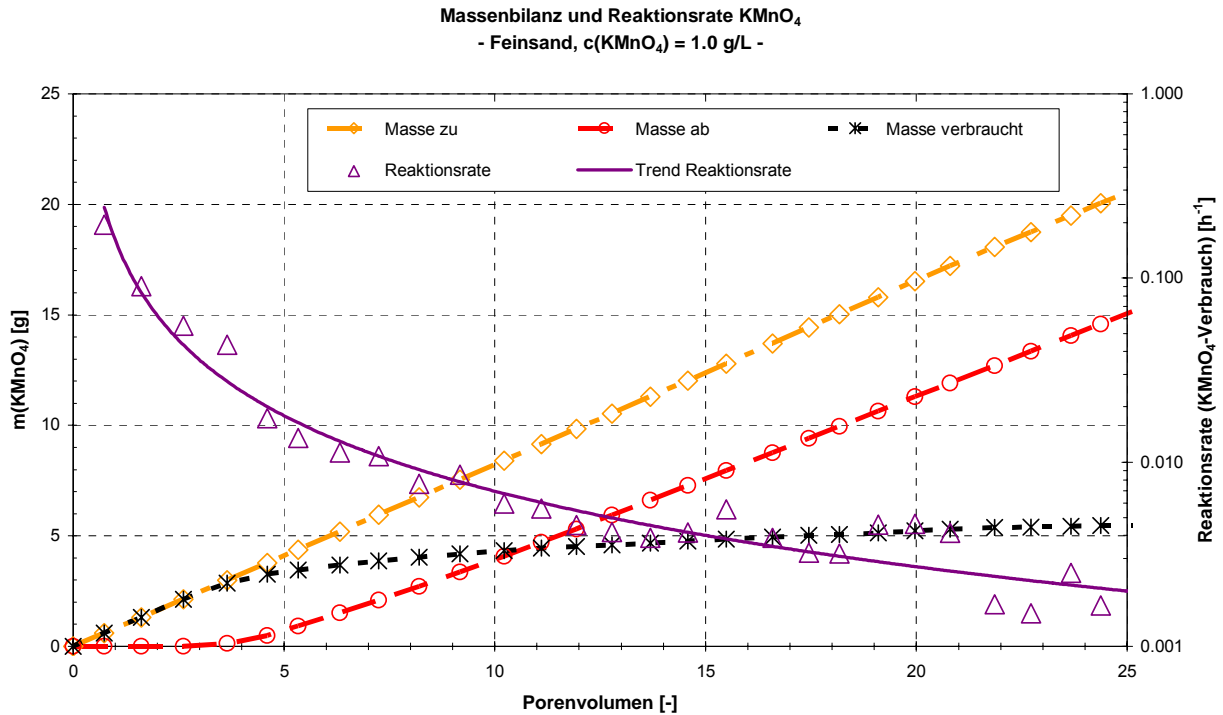


Abbildung 23 – Massenbilanz und Reaktionsrate KMnO_4 , 1 g/L, Säule 5

Die Reaktionsrate liegt analog den Batch-Versuchen zu Beginn sehr hoch, bis Durchbruch des Oxidationsmittels (3.5 PV) um 0.1 h^{-1} und fällt entsprechend dem Ansatz eines gut und schlecht oxidierbaren NOD-Anteils auf Werte um 0.0015 h^{-1} ab zu Ende der Untersuchung (25 PV, Verweilzeit ca. 26 h). Ein Vergleich mit den Werten aus den Batch-Versuchen mit Feinsand (Batch 1) und einer Konzentration von 1 g/L zeigt annähernd dieselben Werte.

Tabelle 15 – Vergleich der Reaktionsraten Permanganat für Feinsand (Säule 5 und Batch 1)

Versuchszeit:	Reaktionsgeschwindigkeit $k \text{ [h}^{-1}\text{]}$	
	Säule 5	Batch 1: 1.0 g/L KMnO_4
Versuchsbeginn	0.19	0.14
3 d (6.5 PV)	0.011	0.012
7d (10.5 PV)	0.006	0.007
30 d (> 25 PV)	0.0015	0.0023

Die Laboruntersuchung des Bodenmaterials ergab einen TOC-Anteil von 0.35 %, was einer Masse von 9.87 g C (entspricht 0.823 mol) in der Säule entspricht. Nach Gleichung 9 (C mit Oxidationsstufe ± 0) wären 130 g MnO_4^- nötig um den TOC-Anteil im Bodenmaterial vollständig zu oxidieren. Nach 25 durchflossenen Porenvolumen wurden allerdings nur 3.7 g MnO_4^- verbraucht. Damit konnten 0.28 g C (entsprechen 3 %) oxidiert werden. Unter der Annahme einer konstanten Reaktionsrate von 0.0015 h^{-1} müssten weitere 18 Jahre vergehen, um das Bodenmaterial vollständig zu oxidieren. Der in den Batch-Versuchen bestimmte gut oxidierbare Anteil (Tabelle 12) mit ca. 17% würde erst nach ca. 3 Jahren Durchströmung oxidiert sein.

Die Untersuchung des pH-Werts (Abbildung 24) zeigte zu Beginn eine Abnahme von pH 8.2 auf 7.4. Die Abnahme scheint mit der Reaktionsrate des Oxidationsmittels zu korrelieren. Nach

etwa 5 Porenvolumen Durchfluss stabilisierte sich der pH-Wert und lag durchgehend bei etwa 8, knapp unter dem Wert des Zulaufs. Aus dem Verhalten des pH-Werts können Rückschlüsse auf den im Boden vorliegenden Kohlenstoff gezogen werden. Kohlenstoff kann im Boden theoretisch Oxidationszahlen zwischen -IV und + IV einnehmen. Bei negativen Oxidationszahlen werden während der Oxidation OH⁻ freigesetzt und der pH-Wert steigt, wenn der Kohlenstoff eine Wertigkeit größer Null hat, dann entsteht ein H⁺ -Überschuss (pH-Wert sinkt). Die Abnahme des pH-Werts bei hoher Reaktionsrate zeigt daher, dass die Annahme von nullwertigem Kohlenstoff im Boden (Gleichung 9) nicht ganz zutreffend ist und von einer leicht positiven Oxidationsstufe ausgegangen werden muss.

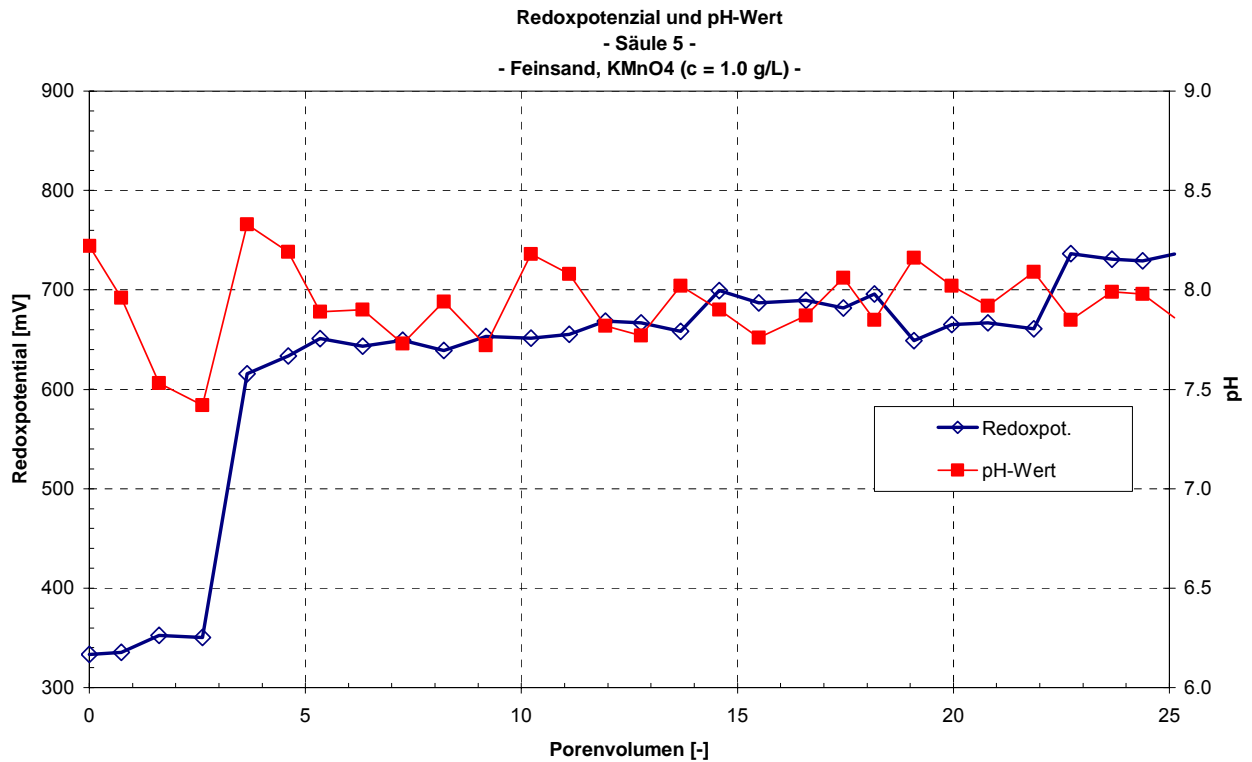


Abbildung 24 – Redoxpotenzial und pH-Wert, 1 g/L, Säule 5

Das Redoxpotenzial (Abbildung 24) lag während der ersten Versuchstage im Bereich von 350 mV. Mit dem Durchbruch des KMnO₄ an der Probenahmestelle steigt das Redoxpotenzial auf 600 mV, was etwa der im Zulauf gemessenen Spannung entspricht. Im weiteren Versuchsablauf wiesen die Potenziale kaum Unterschiede zueinander auf.

6.1.2 Säule 6 (Feinsand, 10 g/L)

Analog zu dem im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Versuch wurde ein weiterer Versuch mit einer 10 g/L KMnO_4 -Lösung durchgeführt.

Es wurde ein mittlerer Durchfluss von 0.73 L/d eingestellt, was 0.93 Porenvolumen am Tag entsprach. Der Durchbruch des KMnO_4 erfolgte bei der zehnfach höher konzentrierten Lösung deutlich früher. Schon nach 1 Porenvolumen wurde KMnO_4 mit einer Konzentration von 0.2 x Zugabekonzentration im Auslauf der Säule detektiert. Die Retardation kann auf ca. 1.13 (Abbildung 25) abgeschätzt werden.

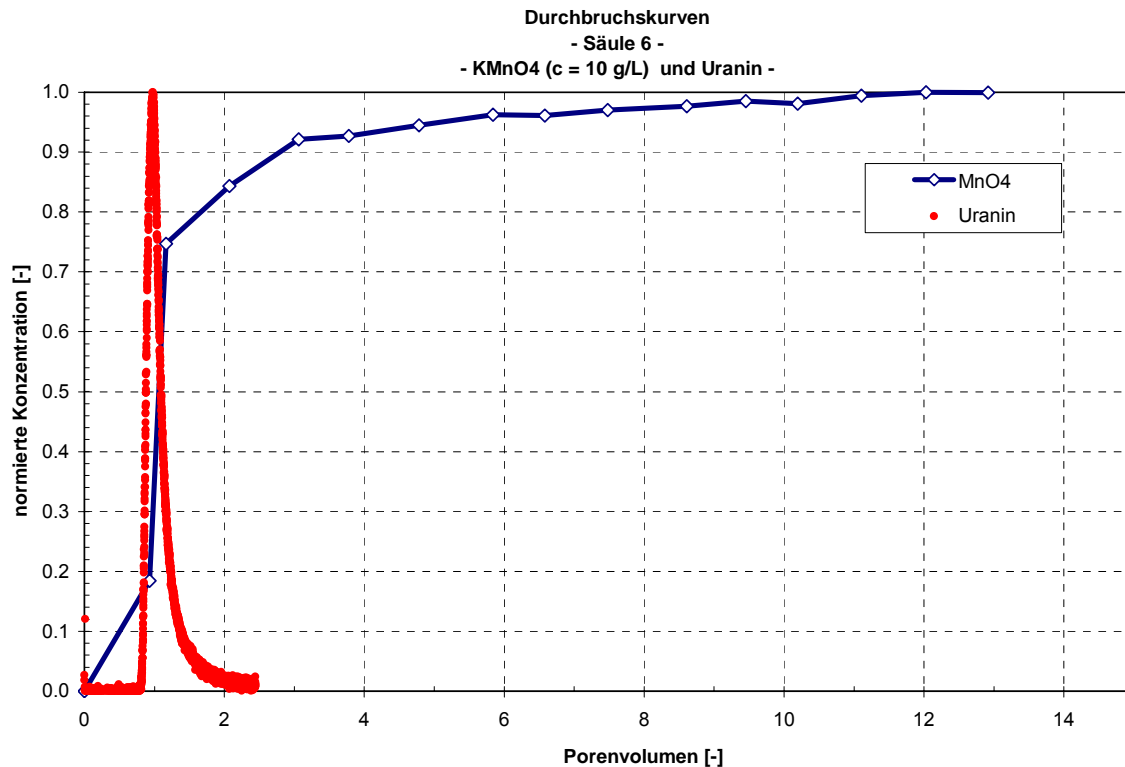


Abbildung 25 – Durchbruchskurven Uranin und KMnO_4 , 10 g/L, Säule 6

Der Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 26) bei hoher Permanganatkonzentration erfolgt analog der Zugabe mit 1 g/L. Insgesamt wurde entsprechend der verkürzten Versuchszeit 3.3 g MnO_4^- verbraucht. Die Reaktionsrate liegt auch bei hoher Konzentration im Bereich der Ergebnisse der Batch-Versuche für initiale Konzentrationen von 10 g/L KMnO_4 . Im Vergleich zur Versuchssäule 5 mit einer 1 g/L-konzentrierten Permanganatlösung liegen die Reaktionsraten um einen Faktor 10 niedriger: bis Durchbruch des Oxidationsmittels um 0.01 h^{-1} und entsprechend dem Ansatz eines gut und schlecht oxidierbaren NOD-Anteils um 0.00015 h^{-1} zu Ende der Untersuchung (15 PV, Verweilzeit ca. 26 h).

Die Massenbetrachtung liefert daher dieselben Ergebnisse wie in der Versuchssäule 5, die Zeiten zur Oxidation des organischen Kohlenstoffs liegen entsprechend der 10-fach höheren Zugabekonzentration um einen Faktor 10 kürzer.

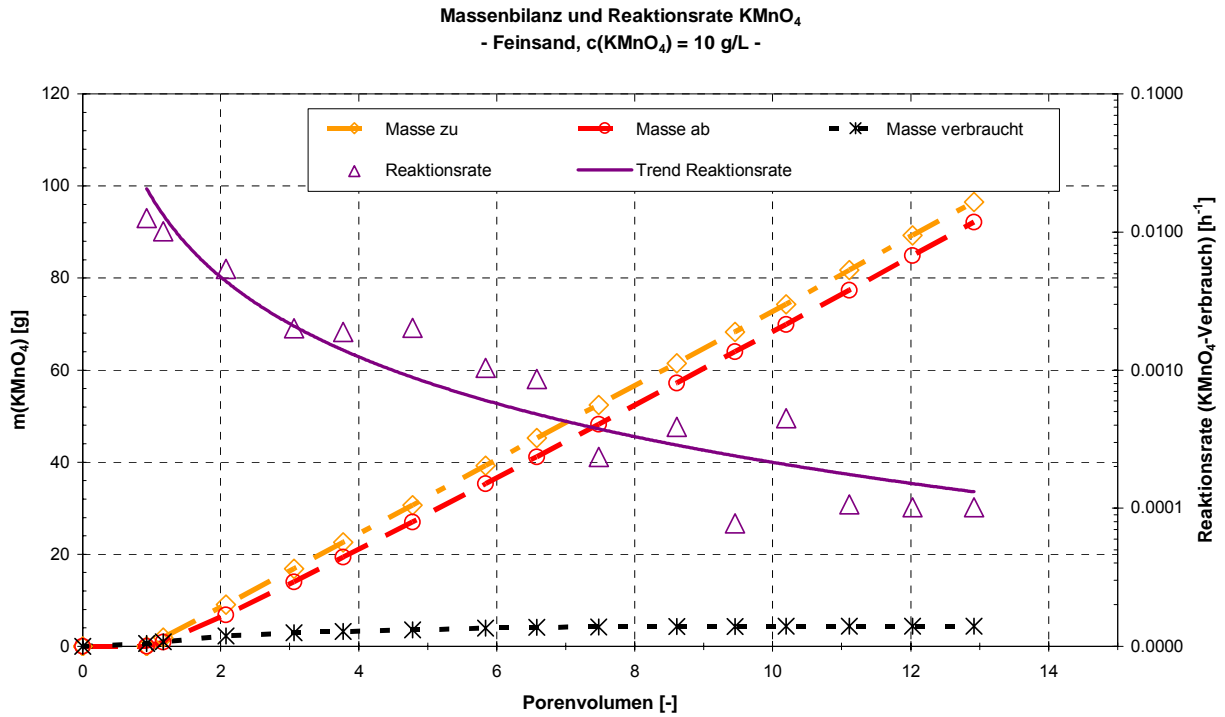


Abbildung 26 – Massenbilanz und Reaktionsrate $KMnO_4$, 10 g/L, Säule 6

Der Verlauf des pH-Werts zeigt bei der Zugabe von 10 g/L konzentrierter $KMnO_4$ -Lösung ein ähnliches Verhalten wie bei der Zugabe von Lösung der Konzentration 1 g/L (Abbildung 27).

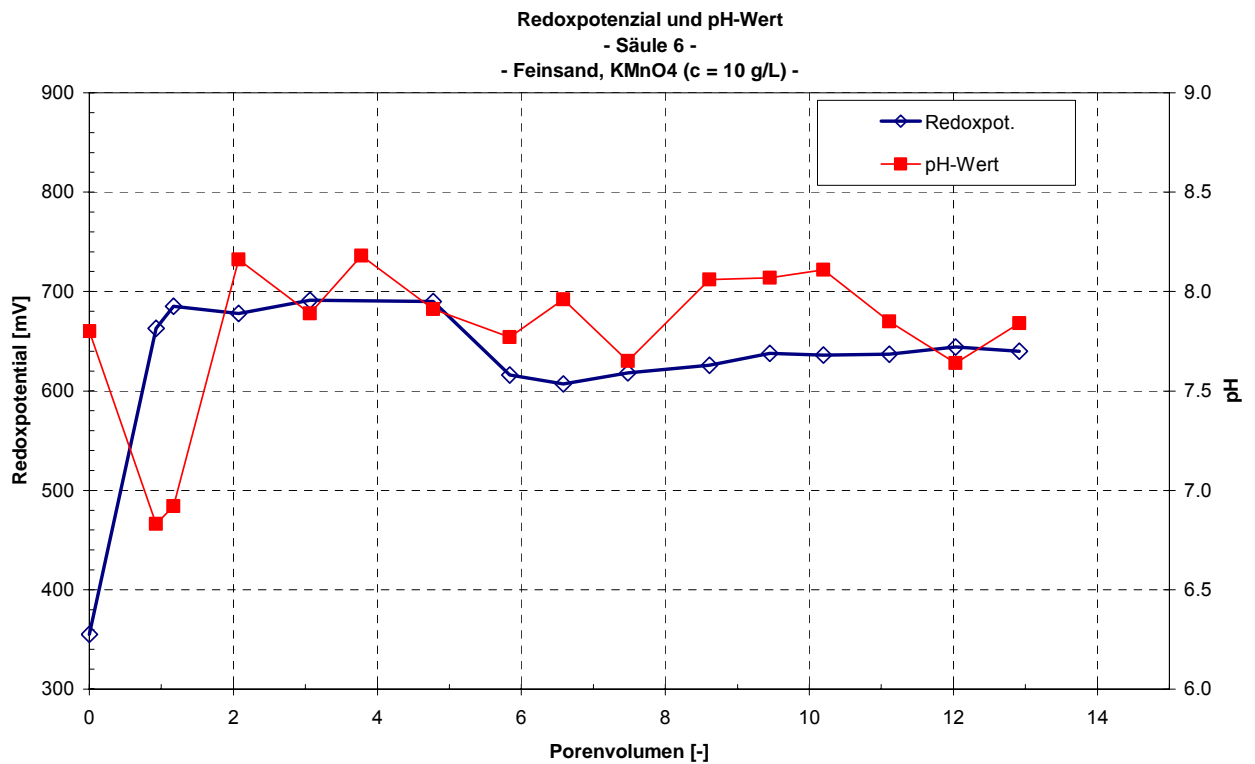


Abbildung 27 – Redoxpotenzial und pH-Wert, 10 g/L, Säule 6

Der pH-Wert sank kurzzeitig während der hohen Reaktionsrate von 7.8 auf 6.8 und schwankte dann um den Wert 8. Die Beobachtung aus dem ersten Versuch, dass der pH-Wert bei hoher Reaktionsrate sinkt, wird bekräftigt. Nach Oxidation des Anteils an organischen Kohlenstoffen mit einer Oxidationszahl kleiner, bzw. um 0 wird der restliche Kohlenstoff mit einer Oxidationszahl > 0 umgesetzt. Das Redoxpotenzial (Abbildung 27) stieg innerhalb eines durchflossenen Porenvolumens von 350 mV auf knapp 700 mV und wies von da an nahezu das gleiche Potenzial auf wie der Zulauf.

Tabelle 16 – Vergleich des NOD für Säule 5 und Säule 6

	1 g/L	10 g/L
TOC in Säule [g]	9.9	10.3
max. Verbrauch MnO_4^- [g]	130.5	135.8
tatsächlicher Verbrauch MnO_4^- [g]	3.6	3.3
Dauer der Oxidation [d]	26	14
Reaktionsrate bis Durchbruch Permanganat [h^{-1}]	0.1	0.01
Reaktionsrate nach 26 bzw. 14 Tagen [h^{-1}]	0.0015	0.00015
Verbrauch MnO_4^- [g/kg Boden]	1.27	1.12

Ein Vergleich der Versuche mit 1 g/L und 10 g/L konzentriertem Kaliumpermanganat zeigt, dass bei beiden Versuchen der Gesamtverbrauch an Oxidationsmittel etwa gleich groß war. Die Verbrauchsraten pro kg eingebauten Boden betragen 1.27 $\text{gMnO}_4^-/\text{kg}$ für die 1 g/L-Lösung und 1.12 $\text{gMnO}_4^-/\text{kg}$ für die 10 g/L-Lösung. In den Batch-Versuchen (Tabelle 11) wurden um 2.1 g MnO_4^-/kg Boden verbraucht. Dies untermauert die Durchführung von Batch-Versuchen zur konservativen Abschätzung des Verbrauchs an Permanganat zur Oxidation der Bodenmatrix.

6.2 Säulen -Testreihe 1 – Konkurrenz NOD und CKW

Ausführliche Säulenversuche wurden durchgeführt, um neben dem Verbrauch durch die Bodenmatrix ebenfalls Daten zur Reaktionskinetik von Permanganat mit einer CKW-Kontamination sowie die Konkurrenz der beiden Verbraucher zu untersuchen. Weiterhin wurden Effekte wie der Einfluss der Braunsteinbildung auf die hydraulische Durchlässigkeit und die Reaktionsrate betrachtet. Hierzu wurden wie in Kapitel 3.3.1 ausführlich erläutert insgesamt vier Säulenversuche durchgeführt.

Säule 1 wurde mit Grobsand befüllt, einer Mischung aus PCE und TCE (90% zu 10%) kontaminiert und anschließend mit Kaliumpermanganat saniert. Gleiches wurde für **Säule 2** durchgeführt, wobei die Säule mit Feinsand befüllt war. **Säule 3** war ebenfalls mit Feinsand befüllt, wurde jedoch permanent mit Wasser gespült, um einen Vergleich der Effizienz von In-Situ chemischer Oxidation mit einer hydraulischen Sanierung zu ermöglichen. Säule 4 schließlich war mit einem geschichteten System befüllt, wobei eine Kontamination in der Schluffschicht eingebracht wurde.

Vor Beginn jedes Versuches wurde ein Tracertest mit einem konservativen Tracer (Uranin) durchgeführt. Hieraus wurden die Parameter n_f , D_L , v_a und α_L bestimmt.

Die Ergebnisse der Tracertests sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17 – Ergebnisse Tracertests Säule 1-4

Tracertest		Säule 1 Grobsand	Säule 2 Feinsand	Säule 3 Referenz	Säule 4 Schluff
Kurvenform	D_L [m ² /s]	1.6E-07	1.3E-07	1.1E-07	1.7E-08
	v_a [m/s]	2.4E-05	1.6E-05	1.5E-05	2.6E-06
	α_L [m]	0.007	0.008	0.008	0.00655
	σ [m]	0.11	0.12	0.12	0.04
	$v_{t0,5}$	2.3E-05	1.5E-05	1.5E-05	2.3E-06
	v_{Dom}	2.4E-05	1.6E-05	1.6E-05	2.9E-06
	n_e	0.358	0.417	0.419	0.471

Analytisch 1D-eben	D_L [m ² /s]	1.0E-07	1.9E-08	2.5E-08	2.0E-08
	v_a [m/s]	2.4E-05	1.6E-05	1.6E-05	2.5E-06
	α_L [m]	0.0042	0.0012	0.0016	0.0080
	σ [m]	0.09	0.05	0.05	0.04

Der Versuchsablauf wurde für jede Säule durch verschiedene Phasen gekennzeichnet. Zunächst wurden die Säulen mit Wasser gespült um den maximalen Austrag einer hydraulischen Sanierung zu bestimmen. Anschließend wurde mit Kaliumpermanganat ($c = 1$ g/L) saniert. Im Verlauf der Versuche wurde diese Konzentration teilweise auf 2 g/L erhöht. Sanierungsziel war es im Säulenablauf eine Konzentration CKW kleiner 100 µg/L zu erreichen. Nachdem dieses Ziel erreicht war, wurde die Injektion gestoppt und weiter mit Wasser gespült um zu sehen, ob die Kontamination vollständig beseitigt wurde, oder, falls dies nicht der Fall war, den Rebound der Schadstoffe zu erfassen. Im weiteren Verlauf wurde sequentiell weiter mit Kaliumpermanganat und Wasser gespült bis die Kontamination komplett saniert war.

6.2.1 Säule 1 (Grobsand mit Kontamination)

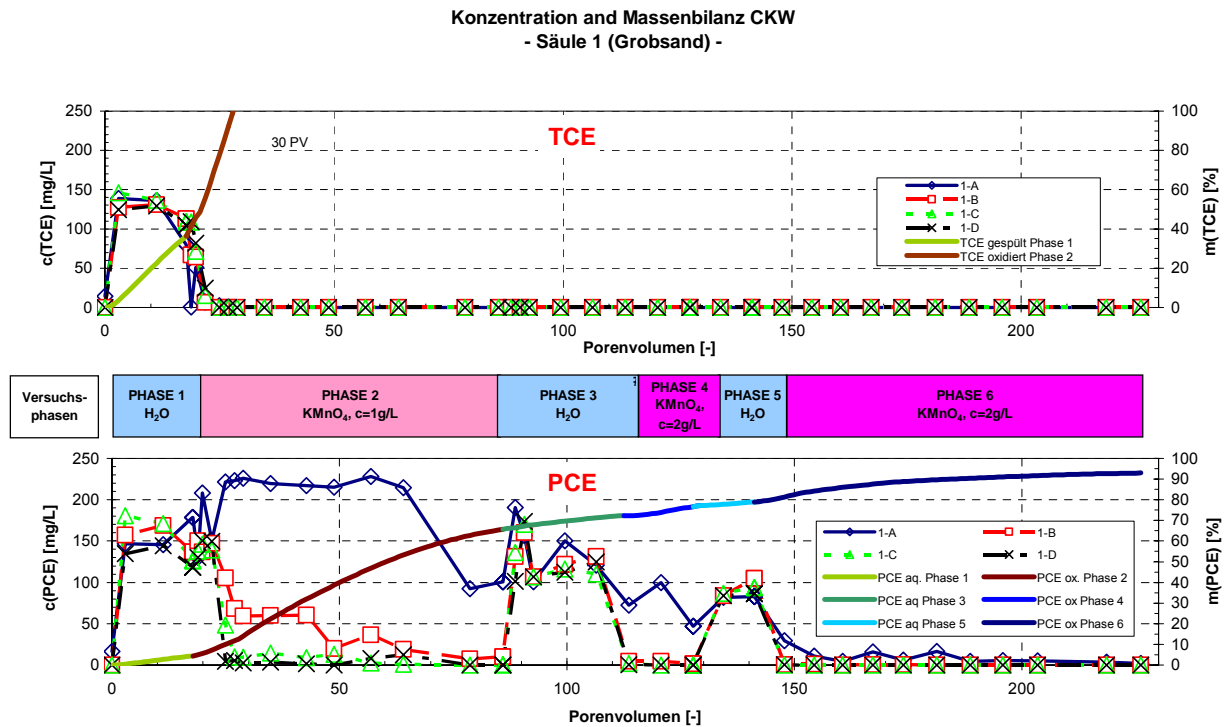


Abbildung 28 – Konzentration und Massenbilanz CKW, Säule 1

Abbildung 28 zeigt die Konzentrationsverläufe sowie die Massenbilanz der eingebrachten Kontamination für Säule 1. Bei Spülen mit Wasser (Phase 1) zeigt sich eine sehr hohe Ausgangskonzentration von 140 mg/L TCE bzw. 150 mg/L PCE.

Die TCE Konzentration sank direkt nach Beginn der Permanganat-Injektion (Phase 2) rasch ab und erreicht den Sollwert von kleiner 100 µg/L. Der TCE-Schaden gilt bereits nach 30 Porenvolumen (davon wurden 12 PV Permanganat injiziert) als saniert. Die Massenbilanz wurde dabei aus der in Abbildung 29 gezeigten Chlorid-Bilanz, nach Abzug des im Zulaufwasser vorhandenen Chlorid (ca. 7-8 mg/L) stöchiometrisch errechnet.

Es dauerte wesentlich länger bis das Sanierungsziel auch für PCE erreicht wurde, ca. 80 Porenvolumen (50 PV KMnO₄). Insbesondere die Konzentrationen in der Quelle (Probenahmestelle 1-A) war zu diesem Zeitpunkt noch relativ hoch.

Nach Stopp der Permanganat-Injektion steigen die Konzentrationen rasch wieder bis ca. 110 mg/L an, bleiben jedoch unter dem Ausgangsniveau. Die Quelle wurde nur teilweise oxidiert. Die Schadstoffkonzentrationen sanken nach der zweiten Injektion von KMnO₄ wieder sehr rasch bis unter 100 µg/L, nach erneutem Injektionsstopp zeigt sich ein weiterer Rebound auf ca. 80 mg/L. Zu diesem Zeitpunkt waren ca. 90% der Quelle abgebaut. In der letzten Phase wurde bis zur Stagnation der Schadstoffoxidation wieder mit Permanganat gespült, die nach ca. 150 PV Permanganatlösung erreicht wurde.

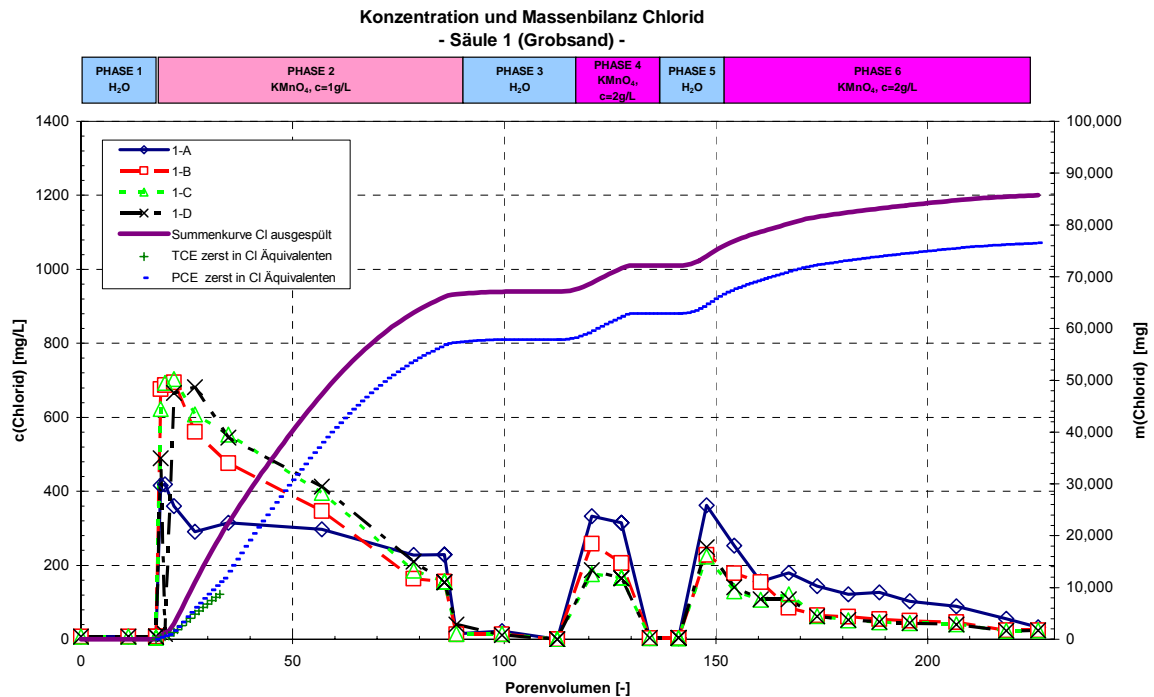


Abbildung 29 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid, Säule 1

Einen ähnlichen Verlauf wie die Schadstoffkonzentrationen kann man ebenfalls bei der Chlorid-Massenbilanz in Abbildung 29 erkennen. Anhand dieses Verlaufs kann man auf den Ablauf der Reaktion schließen. Es zeigt sich zunächst nach Injektionsbeginn ein sehr hohes Chlorid-Niveau von bis zu 700 mg/L, welches im Anschluss linear abfällt. Die Reaktion wird also im Laufe der Zeit gehemmt, voraussichtlich durch die Bildung von Braunstein und der damit verbundenen Abnahme der Kontaktfläche zwischen Oxidant und Schadstoff. Die erhaltenen Chlorid-Konzentrationen sind die Grundlage zur Berechnung des oxidierten Schadstoffs.

Abbildung 30 zeigt die zugehörige Permanganat-Massenbilanz. Als gestrichelte Linie wird hier der Gesamtverbrauch an MnO_4^- gezeigt, berechnet als die Differenz zwischen zugegebener (injizierter) Masse und der aus der Säule ausgespülten Masse. Die durchgezogene hellblaue Linie ist der Permanganat-Verbrauch durch die Kontamination berechnet aus der Chlorid-Massenbilanz. Die Differenz aus beiden Linien ist folglich der Verbrauch durch die Bodenmatrix. Es wird deutlich, dass der Anteil des Permanganat-Verbrauchs durch die Schadstoffe dominant war gegenüber dem Verbrauch durch die Bodenmatrix. Insgesamt wurden 116 g MnO_4^- verbraucht, davon 104 g für die Schadstoffe und 12 g für die Bodenmatrix. Dies bedeutet einen Verbrauch von 1.1 g MnO_4^- pro kg Boden, bzw. 0.43 g MnO_4^- pro g TOC und entspricht den Verbrauchszahlen aus den Batch-Versuchen (Batch 1): 0.95 g/kg MnO_4^- bzw. 0.35 g MnO_4^- pro g TOC.

Die Reaktionsrate der Schadstoffoxidation der PCE-Quelle zeigt analog den Batchversuchen initial hohe Werte um 0.1 h^{-1} , die in Folge der Belegung der Reaktionsoberfläche mit Braunstein logarithmisch abfällt (Phase 2).

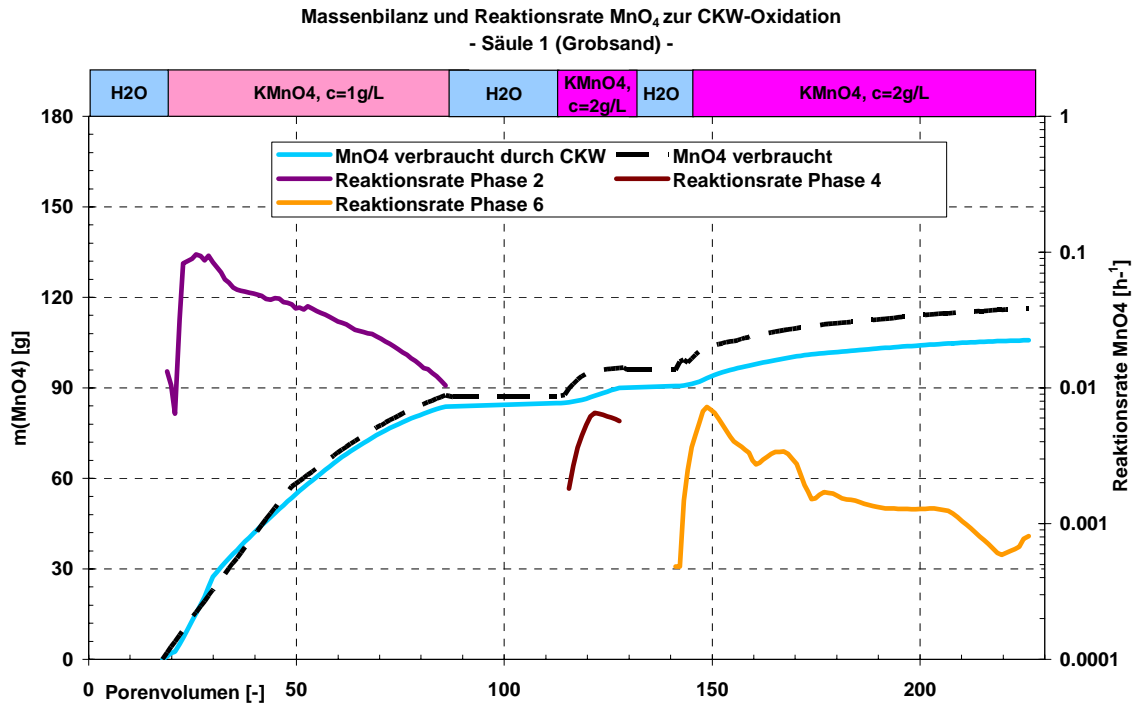


Abbildung 30 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO₄ zur PCE-Oxidation der Quelle, Säule 1

Die intermittierende Zugabe von Permanganat zeigt stets eine Startphase mit Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit auf Werte im Bereich des Endes der vorherigen Spülung. In Folge der Schadstoffoxidation mit Rückgang der vorliegenden Schadstoffmasse verringerte sich auch die jeweilige maximale Reaktionsrate der einzelnen Versuchsphasen 2, 4 und 6.

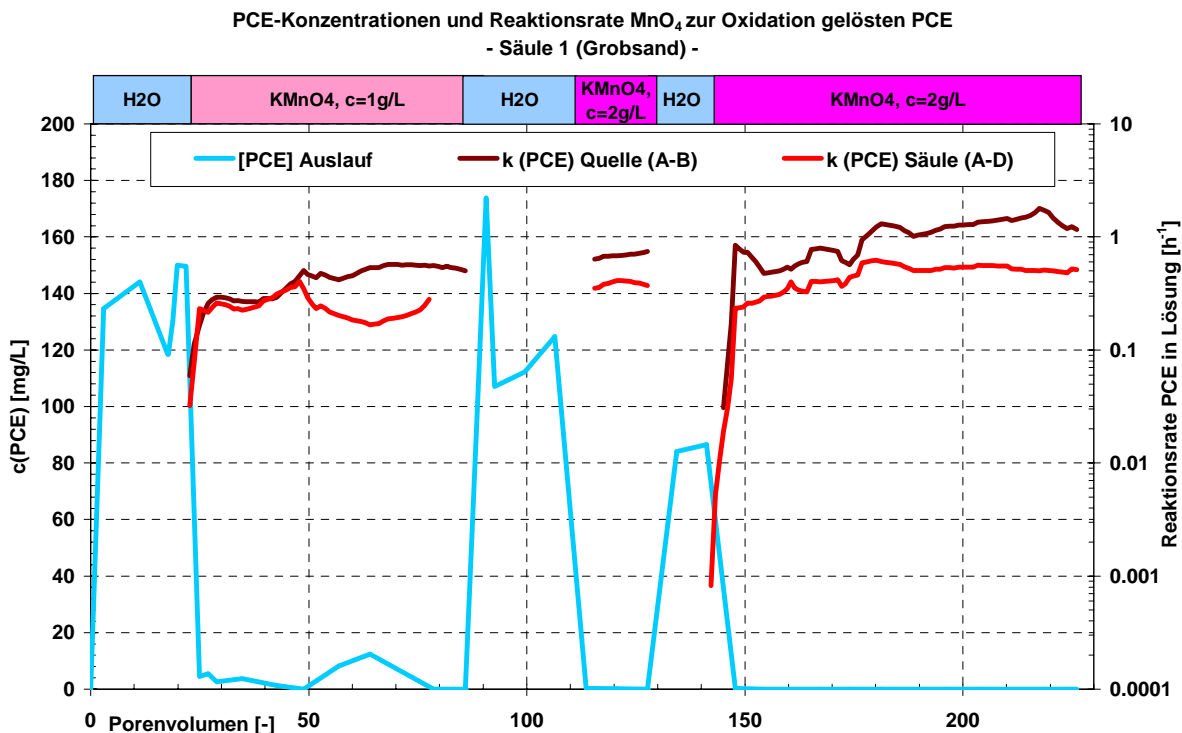


Abbildung 31 – PCE-Konzentration und Reaktionsrate MnO₄ zur Oxidation gelösten PCE, Säule 1

Betrachtet man die Reaktionsrate zur Oxidation der gelösten Schadstoffe (Abbildung 31) im Abstrom der Quelle (Probenahmestellen A und B, bzw. A und D), so zeigten alle Versuchphasen hohe und annähernd konstante Oxidationsvorgänge.

Für den Stoffumsatz an Manganat zur Oxidation der Schadstoffe bedeutet dies, dass zu Beginn jeder Permanganatzugabe hohe Umsätze erzielt werden. Eine intermittierende Zugabe von Permanganat ist zur Optimierung der Sanierungsleistung unter dem Aspekt der Kostenminimierung angeraten.

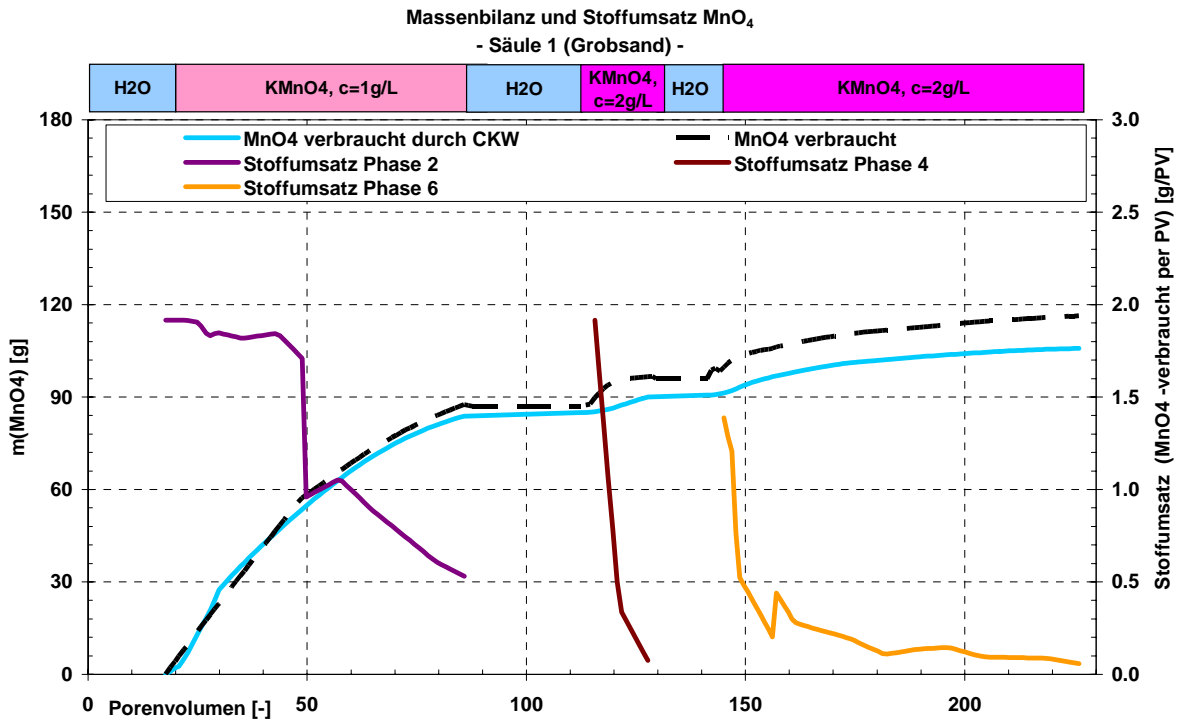


Abbildung 32 – Massenbilanz und Stoffumsatz MnO₄, Säule 1

Die hohen Reaktionsraten nach jeder H₂O-Spülung (Abbildung 32) lassen darauf schließen, dass die Kontaktfläche zwischen Schadstoff und Oxidant bei einer Wasserspülung wieder freigelegt wird, wodurch einerseits die Schadstoffemission wieder ansteigt, jedoch andererseits eine maximale Menge an gelöstem Schadstoff oxidiert werden kann. „Frischer“ Braunstein liegt in einer amorphen Form vor und kann bei ausreichendem Kontakt mit Wasser mit der Zeit in eine kristalline Form umgewandelt. Dadurch kommt es zu einer Volumenreduktion und „Freigabe“ diffusionsoffener Oberfläche. Eine Bestätigung dieser Vermutung zeigt Abbildung 33.

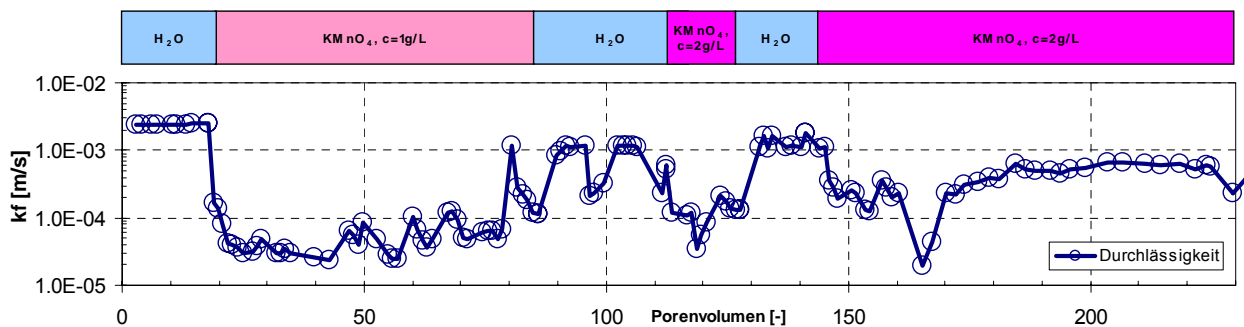


Abbildung 33 – Hydraulische Durchlässigkeit, Säule 1

Der Durchlässigkeitsbeiwert sank bei Injektion von Permanganat stark ab, stieg jedoch wieder an, sobald die Injektion gestoppt wurde.

In Abbildung 34 ist der Verlauf des pH-Wertes gezeigt. Der pH-Wert der verwendeten KMnO_4 -Lösung liegt ca. bei 8. Sobald die Lösung in die Säule injiziert wurde und in Kontakt mit den CKW kommt sank der pH-Wert auf Werte zwischen 6 und 7 ab, entsprechend den Gleichungen 5 und 9. Während der Wasserspülung war ein rasches Ansteigen des pH-Wertes auf leicht alkalische Werte zu beobachten.

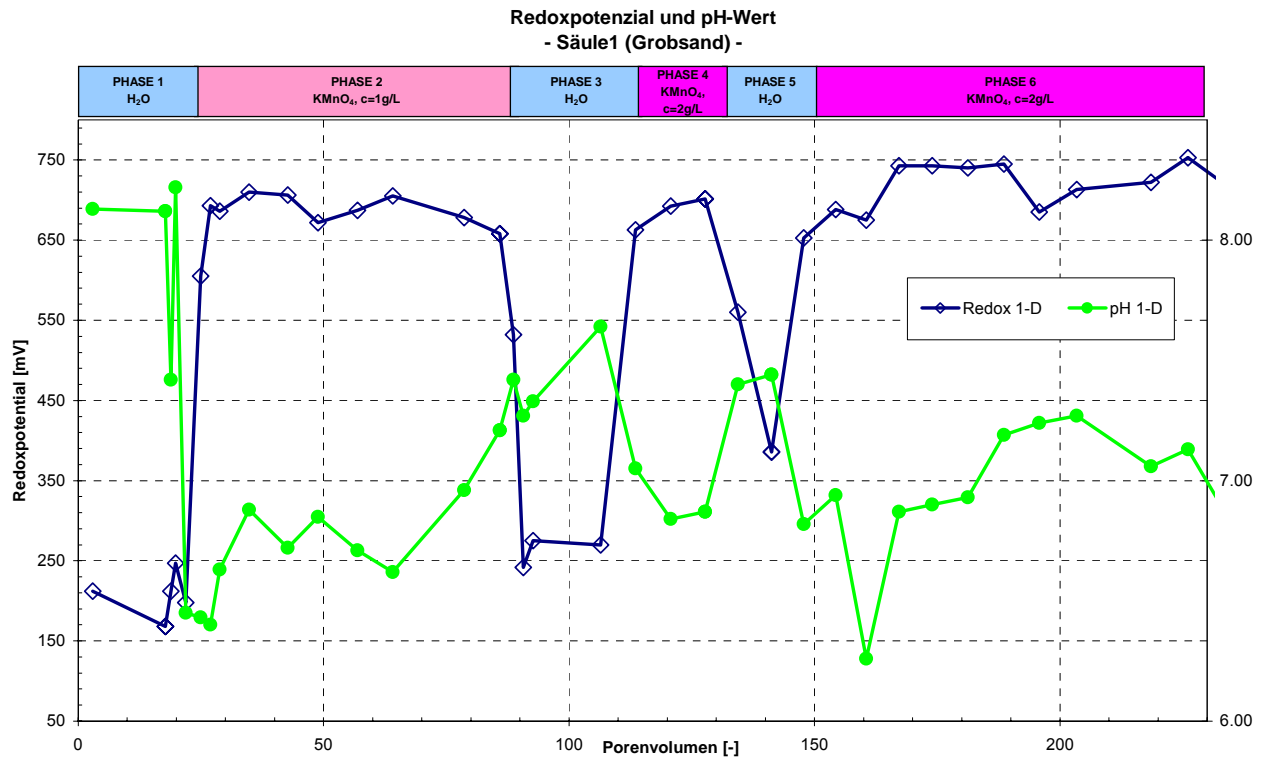


Abbildung 34 – Redoxpotenzial und pH-Wert, Auslauf Säule 1

Der Verlauf des Redoxpotenzials wird von der zugegebenen Permanganatlösung dominiert. In den Phasen 3 und 5 (Wasserspülung) normalisierte sich das Redoxpotenzial.

Tabelle 18 zeigt den Vergleich zwischen erwartetem und tatsächlichem Verbrauch von MnO_4^- für die organischen Bodenbestandteile sowie für PCE und TCE. Der Permanganat-Verbrauch durch die Kontamination berechnet sich aus der Chlorid-Massenbilanz. Der erwartete Verbrauch wurde dabei unter Verwendung der in Gleichungen 1, 2 und 5 gezeigten Verhältnisse berechnet. Der tatsächliche Verbrauch ist aus der Massenbilanz MnO_4^- zu ersehen.

Tabelle 18 – Bilanz Permanganatverbrauch, Säule 1

	CKW	TOC	Summe
Masse in Säule [g]	132.1	28.3	-
Theoretisch berechneter Verbrauch MnO_4^- [g]	137.5	374.5	512.0
tatsächlicher Verbrauch MnO_4^- [g]	105.8	12.2	116.3
Verbrauch MnO_4^- [g/kg Boden]	-	0.43	-

Die Erwartungswerte für die CKW wurden unter Berücksichtigung der hydraulisch ausgetragenen Masse von ca. 27 g CKW (47 % der TCE-Masse, bzw. 17% der PCE-Masse) mit einem

theoretischen Verbrauch von ca. 31 g MnO_4^- gut erfüllt. Im Falle des organischen Kohlenstoffs zeigt sich jedoch eine deutliche Diskrepanz zwischen Erwartung und Praxis. Erwartet wurde ein Verbrauch von 375 g MnO_4^- , verbraucht wurden lediglich 12.2 g (dies entspricht einem Verbrauch von 0.43 g MnO_4^- pro g C). Dies deckt sich jedoch mit den Ergebnissen der Batch-Versuche.

6.2.2 Säule 2 (Feinsand mit Kontamination)

Der Versuchsablauf bei Säule 2 war ähnlich dem von Säule 1, jedoch kam diesmal Feinsand als Bodenmaterial zum Einsatz. In diesem Versuch wurden jedoch nur 4 Phasen durchlaufen. Zunächst wurde mit Wasser gespült, dabei zeigte sich ein maximales Schadstoffniveau von 140 -150 mg/L. Anschließend wurde $KMnO_4$, $c = 1$ g/L injiziert. Bereits kurz nach Injektionsstart nimmt die Konzentration von TCE stark ab, nach ca. injizierten 24 PV ist dieser Schadstoff komplett saniert.

Nachdem sich für PCE nach ca. 75 Porenvolumen (65 injizierte PV $KMnO_4$) das Sanierungsziel noch nicht eingestellt hatte, wurde die Konzentration auf 2 g/L erhöht. Nach insgesamt 100 PV Injektion von Oxidationsmittel war auch der PCE Vorrat vollständig oxidiert. Abbildung 35 zeigt den Konzentrationsverlauf und die Massenbilanz der Schadstoffe.

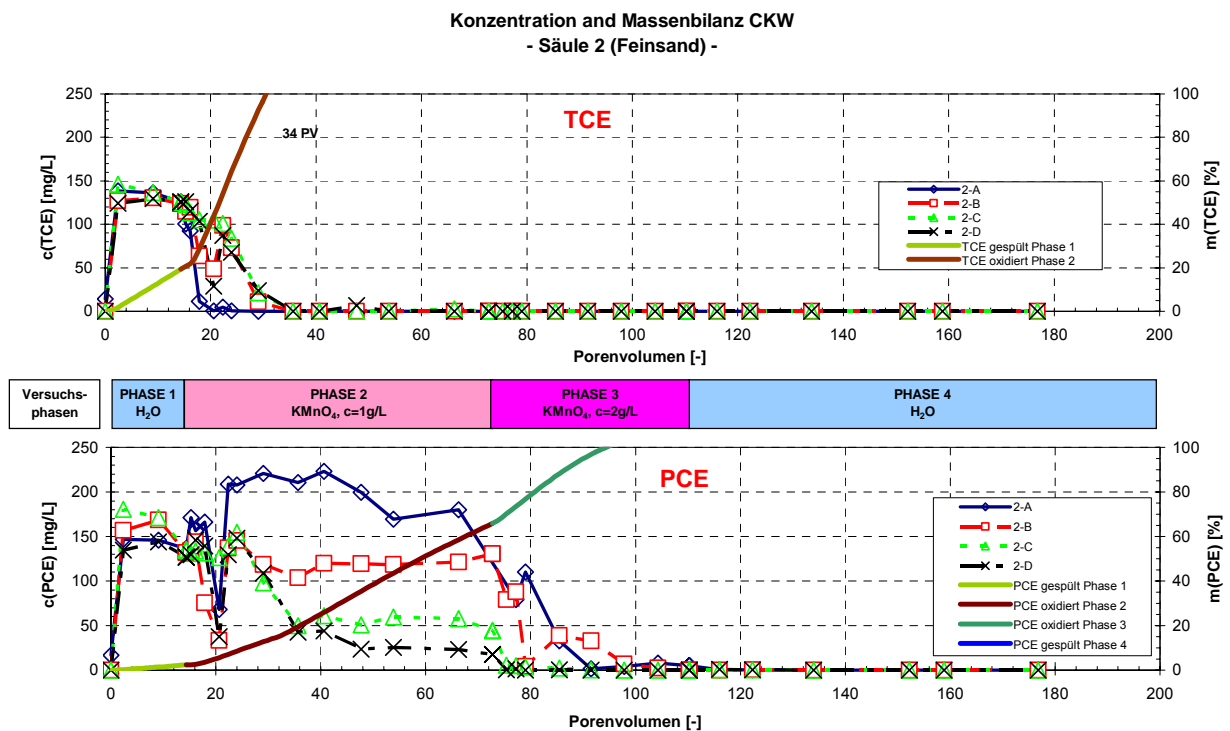


Abbildung 35 – Konzentration und Massenbilanz CKW, Säule 2

Während der Zugabe von 1 g/L $KMnO_4$ wurden im Durchschnitt ca. 800 mg/L Chlorid produziert, bei 2 g/L lag dieser Wert deutlich höher: bei ca. 1200 mg/L (Abbildung 36). Der Rückgang der Chloridwerte auf unter 7 mg/L nach ca. 110 PV bei fortgesetzter Injektion von $KMnO_4$ zeigt ein Ende des Schadstoffvorrats an.

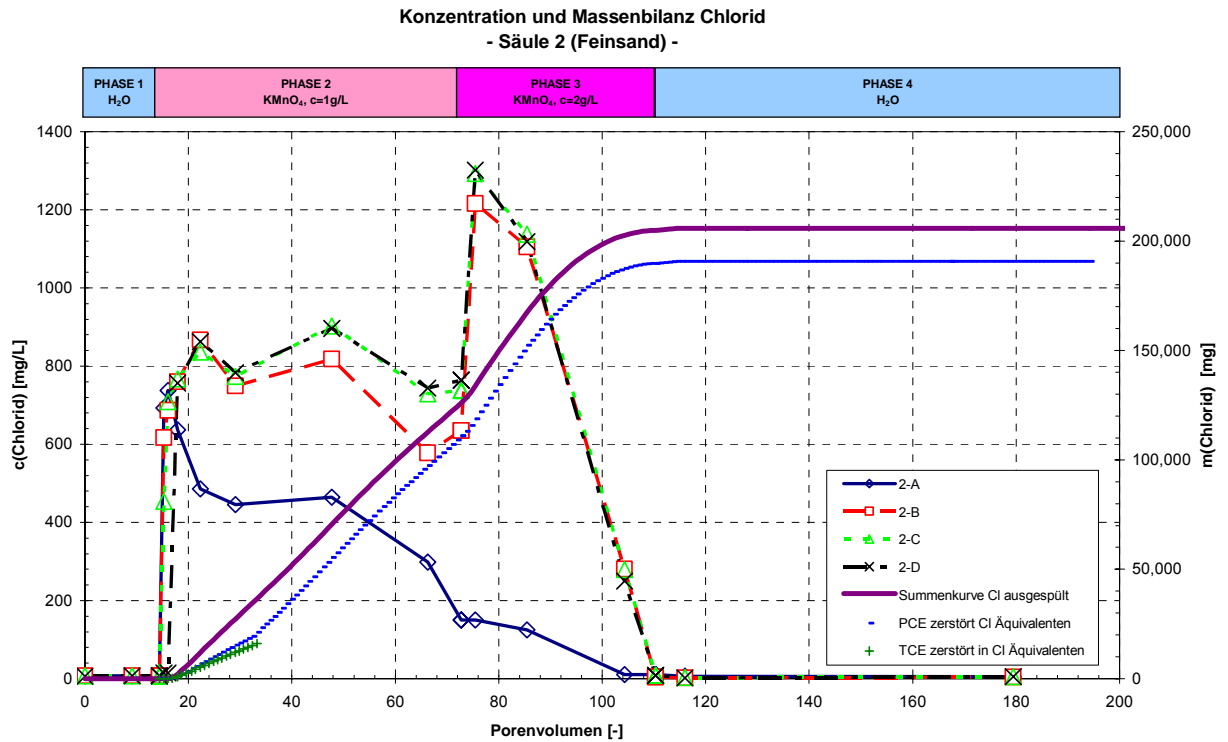


Abbildung 36 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid, Säule 2

Abbildung 37 zeigt die zugehörige MnO_4^- Massenbilanz sowie den Stoffumsatz während der Schadstoffoxidation. Analog zu Säulenversuch 1 fällt der Stoffumsatz nach Zugabe durch ausfallenden Braunstein ab. Der Stoffumsatz liegt für eine Konzentration von 2 g/L deutlich höher als im Falle von 1 g/L.

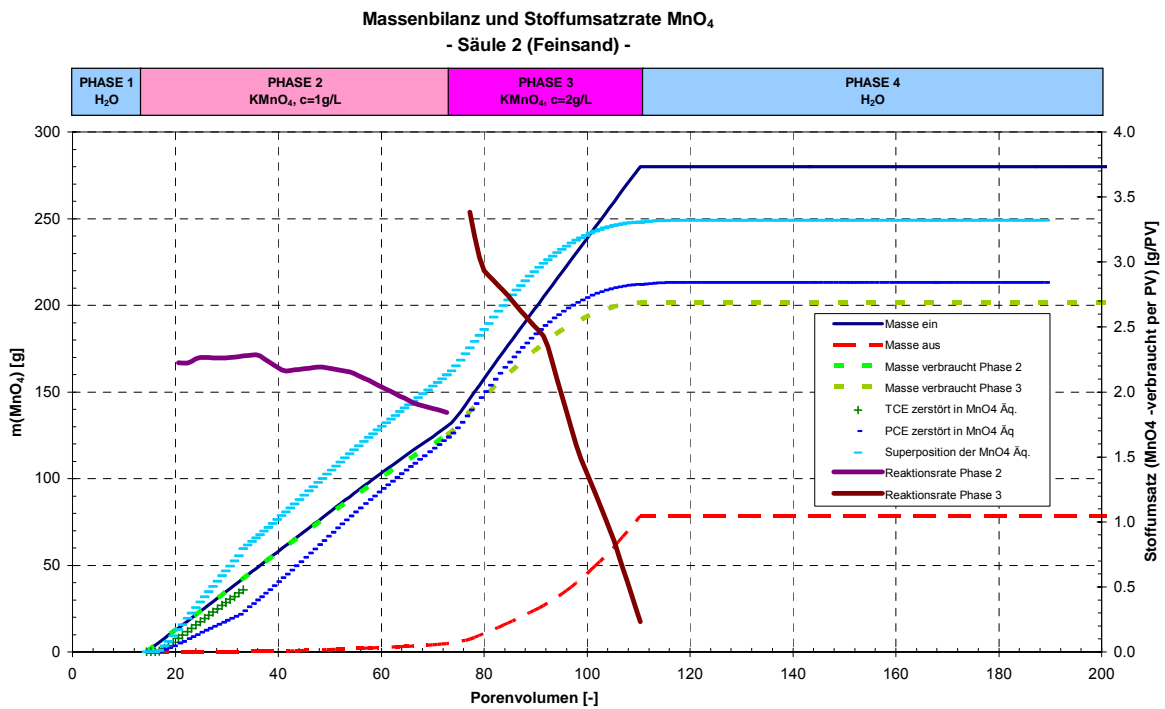


Abbildung 37 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO_4^- , Säule 2

Der Verbrauch an Oxidationsmittel für die Bodenmatrix lässt sich anhand der Messdaten nicht eindeutig bestimmen, da die theoretisch für die Oxidation der vorhandenen Schadstoffe benötigte Menge an MnO_4^- höher ist als die tatsächlich verbrauchte Menge. Es wurden ca. 210 g MnO_4^- verbraucht, während rechnerisch 250 g benötigt worden wären. Eine mögliche Erklärung könnte in Fehlmessungen der Chloridanalysen liegen und eine zu hohe oxidierte Masse an Schadstoff suggerieren. Nach Analyse des ausgebauten Bodens zu Versuchsende konnte diese These aufgrund mangelnden Schadstoffs nicht bestätigt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in Fehlmessungen der Permanganatkonzentrationen. Dies konnte jedoch anhand von Rückstellproben gleichfalls nicht bestätigt werden.

Die hydraulische Durchlässigkeit (Abbildung 38) zeigt ein deutliches Absinken um ca. 95%. Anders als in Säule 1 beobachtet steigt die Durchlässigkeit bei Spülung mit Wasser nicht wieder an. Im Gegensatz zum Grobsand könnte der sich gebildete kristalline Braunstein in den engeren Poren des Feinsands stecken bleiben und eingelagert werden und die Poren verengen. Derselbe Effekt konnte im Schluff (Säule 4) beobachtet werden.

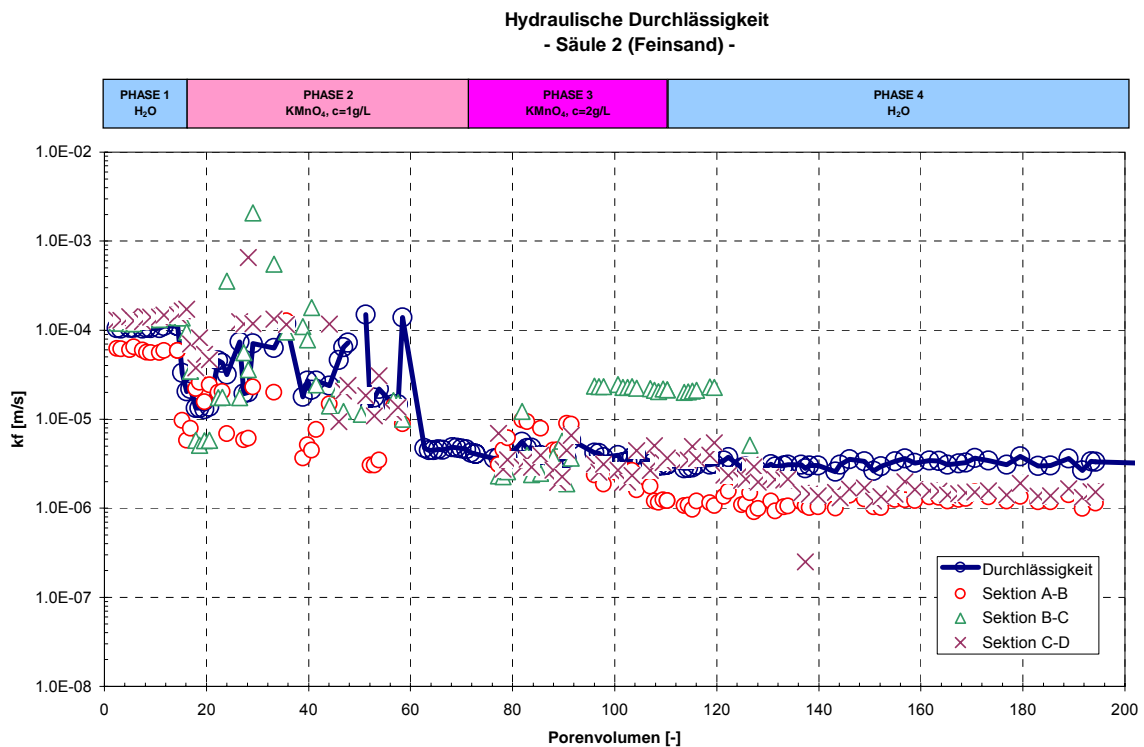


Abbildung 38 – Hydraulische Durchlässigkeit, Säule 2

Das Redoxpotenzial und der pH-Wert (Abbildung 39) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei Säule 1.

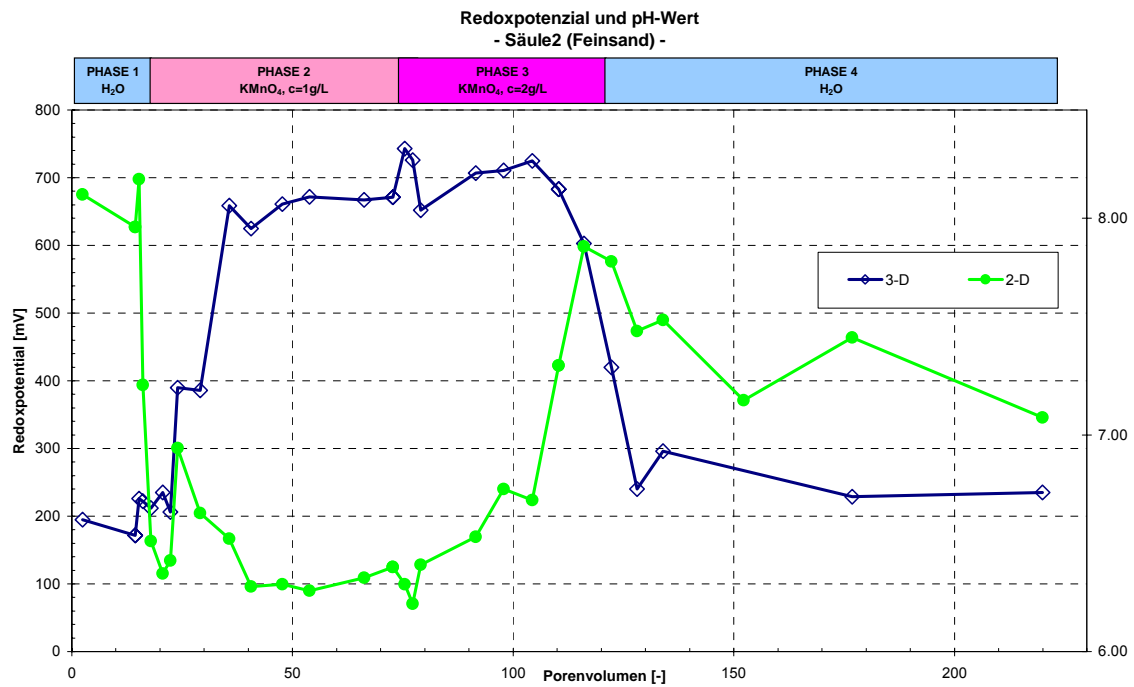


Abbildung 39 – Redoxpotenzial und pH-Wert, Säule 2

Die Bilanz des Permanganatverbrauchs (Tabelle 19) zeigen, dass die Sollwerte für den Verbrauch für die Schadstoffe annähernd erreicht wurden, jedoch ist aufgrund der unschlüssigen MnO_4^- Massenbilanz dem Boden kein Verbrauch zugeordnet worden. Dies steht im Widerspruch zu allen bisherigen Ergebnissen.

Tabelle 19 – Bilanz Permanganatverbrauch, Säule 2

	CKW	TOC	Summe
Masse in Säule [g]	269.3	38.4	-
Theoretisch berechneter Verbrauch MnO_4^- [g]	280.4	507.2	787.6
tatsächlicher Verbrauch MnO_4^- [g]	248.8	-	248.8
Verbrauch MnO_4^- [g/kg Boden]	-	-	-

6.2.3 Säule 3 (Feinsand- Referenz)

Säule 3 wurde dauerhaft mit Wasser gespült um eine hydraulischen Sanierung mit einer Sanierung durch In-Situ chemischer Oxidation zu vergleichen. Befüllt war die Säule mit Feinsand. Abbildung 40 zeigt, dass die TCE Kontamination nach 75 Porenvolumen vollständig ausgespült wurde. Bei Säule 2 war ein Versiegen der TCE Quelle bereits nach 34 PV (10 PV Wasser, 24 PV KMnO_4) der Fall. Nach 170 PV sind insgesamt 23 % des PCE Vorrats hydraulisch saniert. Ein kompletter Umsatz des PCE wurde bei Säule 2 nach 110 PV (10 PV Wasser, 100 PV KMnO_4) erreicht.

Unter dem sehr optimistisch abgeschätzten Ansatz einer linearen Abnahme der PCE-Konzentration würden weitere 340 PV benötigt, um das PCE zu entfernen. Insgesamt läge der Zeitbedarf dann bei 515 PV für eine hydraulische Sanierung. Da die Lösungsprozesse in der Regel entsprechend dem 1. Fick'schen Gesetz verlaufen, kann realistischerweise die doppelte Zeitdauer angesetzt werden, also ca. 1000 PV.

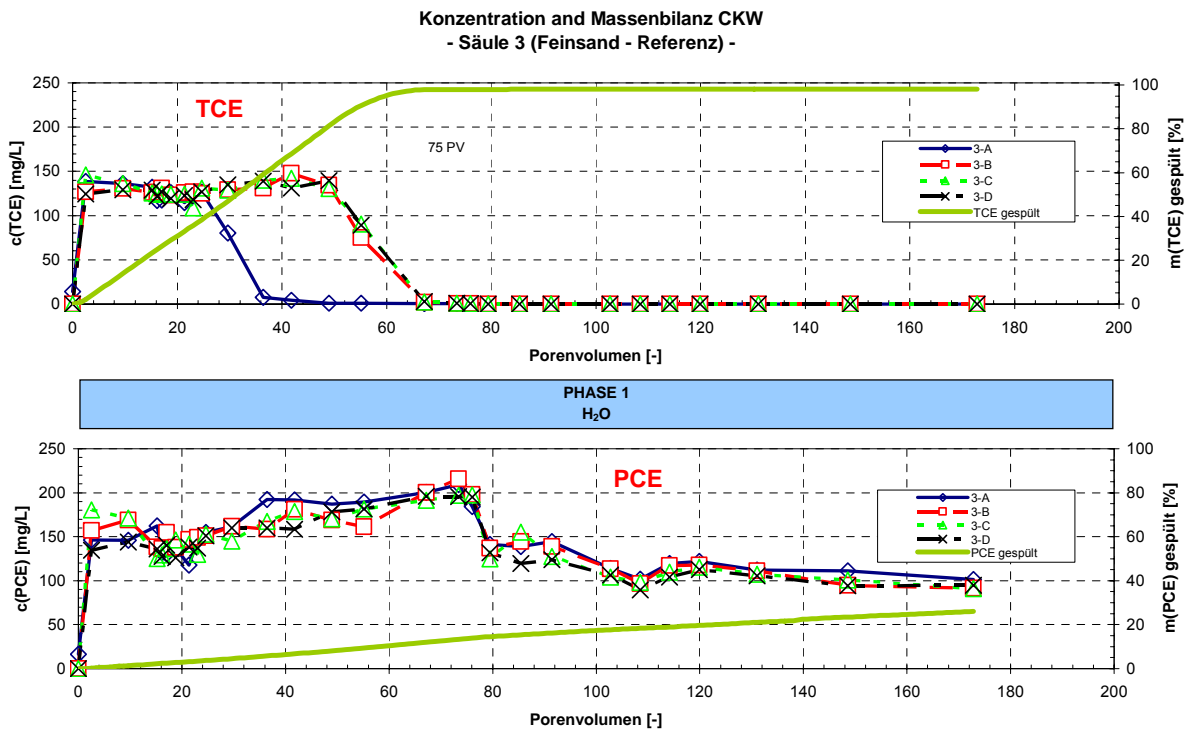


Abbildung 40 – Konzentration und Massenbilanz CKW, Säule 3

6.2.4 Säule 4 (Schluff mit Kontamination)

In Säule 4 wurde ein geschichtetes System aus Grobsand, Feinsand und Schluff eingebaut. Die Kontamination aus PCE und TCE wurde dabei in die mittig liegende Schluffschicht eingebracht.

Der Versuch wurde in 5 Phasen untergliedert. Zunächst wurde mit Wasser gespült, wobei sich ein Plateau von 100 mg/L TCE und 150 mg/L PCE ergab (Abbildung 41).

Nach Beginn der Injektion von $KMnO_4$ sank die Schadstoffkonzentration TCE rasch ab und nach ca. 9 Porenvolumen war die TCE Kontamination vollständig oxidiert. Ähnlich zu Säule 2 war eine Konzentration von 1 g/L $KMnO_4$ nicht ausreichend um das Sanierungsziel von 100 $\mu g/L$ für PCE zu erreichen. Deshalb wurde in Phase 3 die Konzentration auf 2 g/L erhöht, um eine vollständige Oxidation der Schadstoffe zu erzielen.

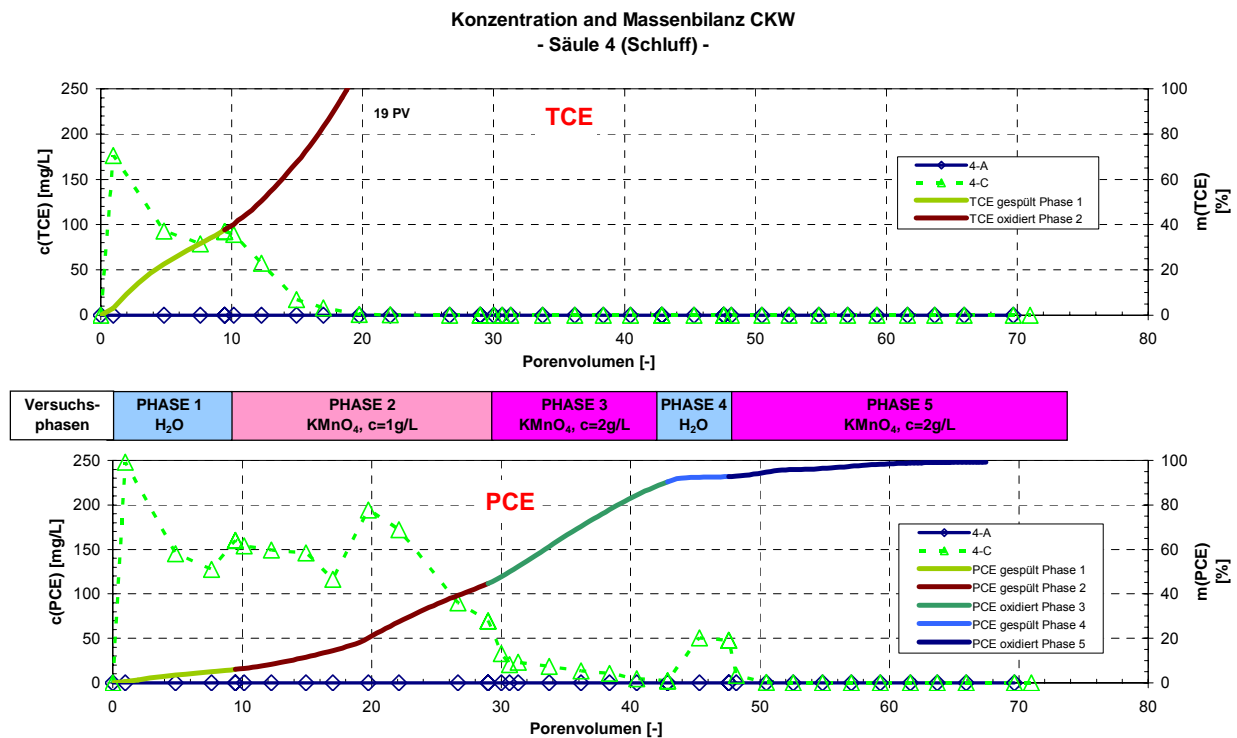


Abbildung 41 – Konzentration und Massenbilanz CKW, Säule 4

Die in Abbildung 42 gezeigte Konzentration und Massenbilanz von Chlorid ist ähnlich zu interpretieren wie im Versuch mit Säule 1. Nach Injektion von $KMnO_4$ mit 1 g/L Konzentration bildet sich ein Chloridniveau von ca. 500 mg/L aus. Nach Erhöhung der Konzentration auf 2 g/L erhöht sich das Chloridniveau auf 800 mg/L und ging nachdem die Kontaminationsquelle versiegt war auf Zulaufkonzentrationen zurück.

Konzentration und Massenbilanz Chlorid
- Säule 4 (Schluff) -

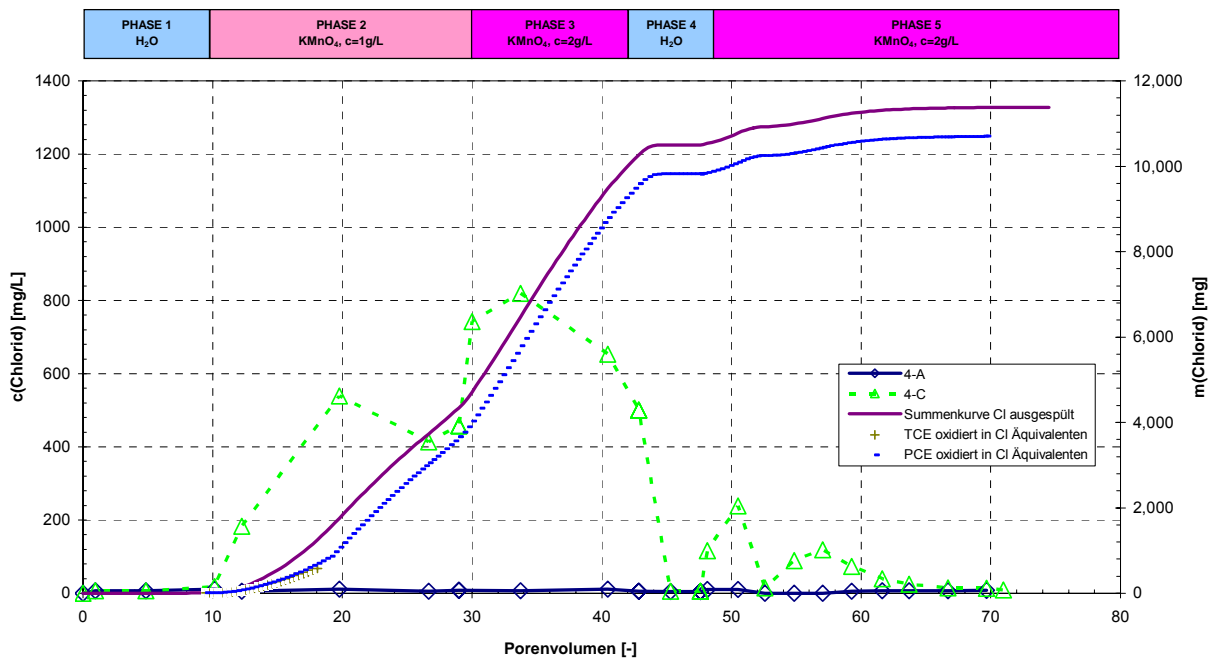


Abbildung 42 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid, Säule 4

Die Massenbilanz von MnO_4^- (Abbildung 43) sowie der Stoffumsatz entspricht den Ergebnissen für den Grobsand (Säule 1), bzw. denjenigen für Feinsand (Säule 2).

Massenbilanz und Stoffumsatzrate MnO_4^-
- Säule 4 (Schluff) -

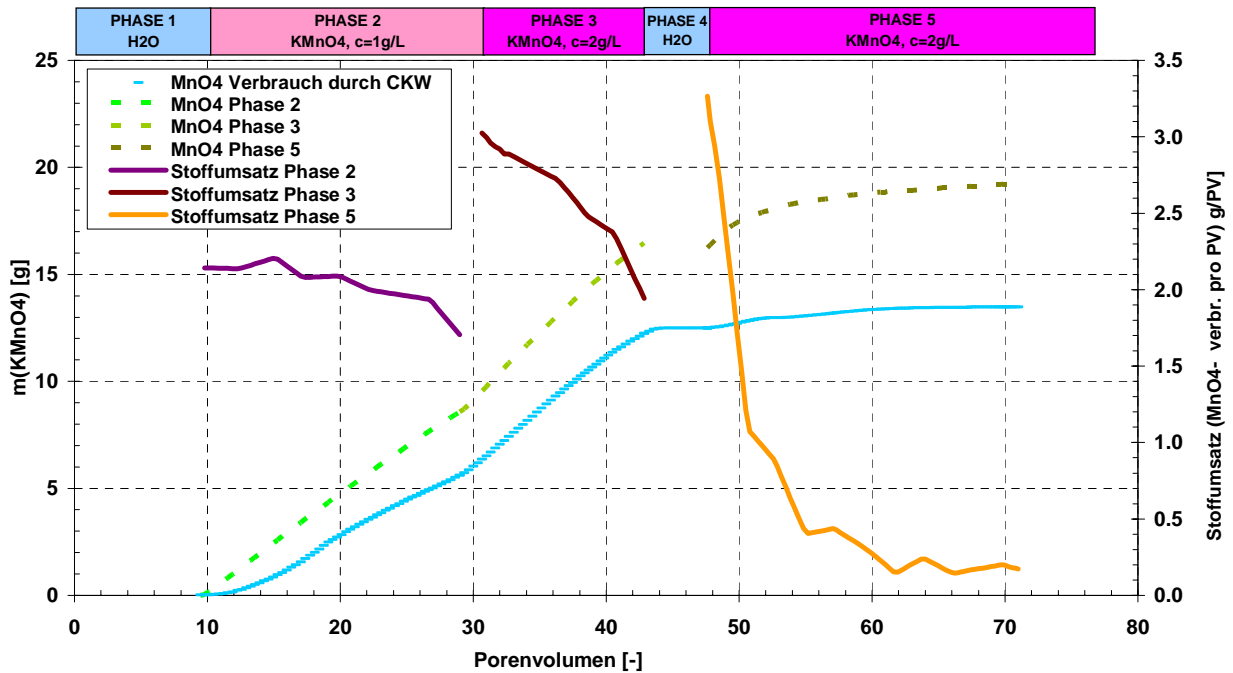
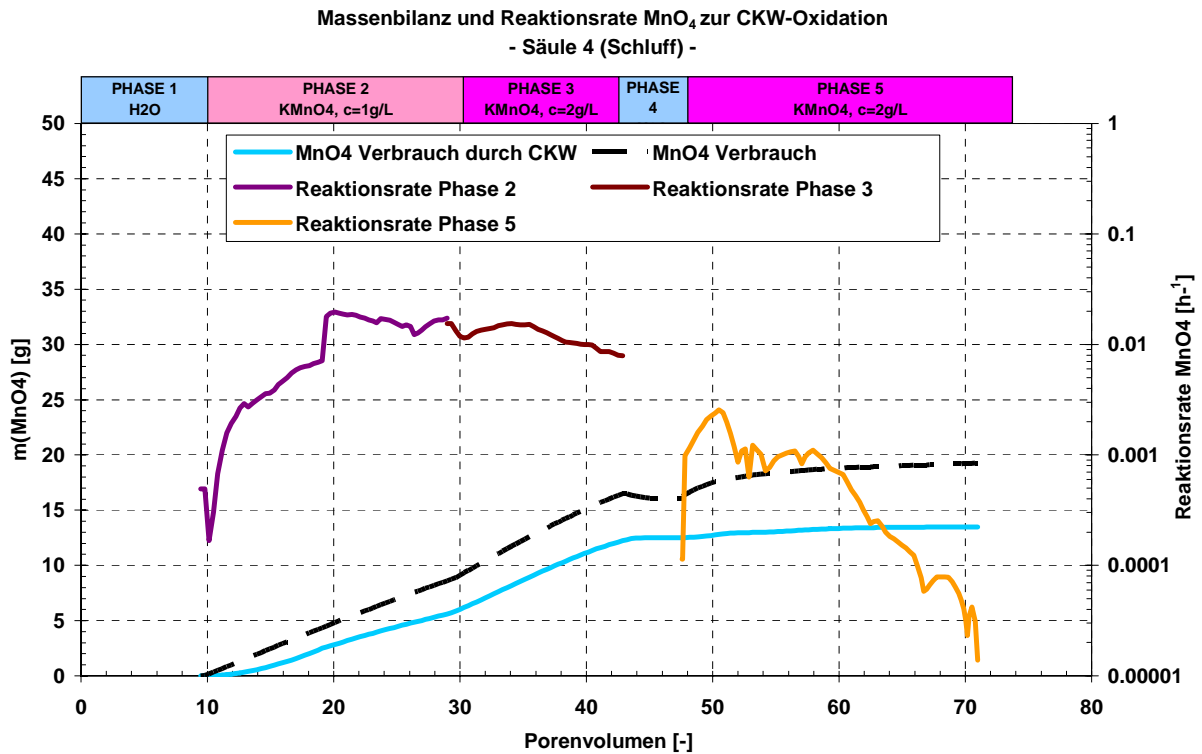


Abbildung 43 – Massenbilanz und Stoffumsatz MnO_4^- , Säule 4

Abbildung 44 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO_4^- , Säule 4

Betrachtet man die Reaktionsraten (Abbildung 44), so liegen diese etwa doppelt so hoch wie bei den Untersuchungen mit Grobsand. Die „Startphase“ mit Anstieg der Reaktionsrate dauert vergleichsweise lange und ist auf die geringe Durchlässigkeit des Schluffs zurück zu führen. Im Gegensatz zum gut durchlässigen Grobsand bleibt die Reaktionsrate über lange Zeit konstant und fällt erst mit zunehmender Oxidation der Quelle ab. Bei bindigem Material liegt die Vermutung nahe, dass infolge der geringen Porenweite der ausfallende Braunstein keine deckende Schicht zwischen Kontaminant und Oxidationsmittel aufbaut.

Insgesamt wurden in Säule 4 19 g MnO_4^- verbraucht, davon 13.5 g für die Schadstoffe, 5.5 g für die Bodenmatrix. Dies bedeutet einen durchschnittlichen Verbrauch von 2.0 g MnO_4^- je kg Boden, bzw. 0.64 g MnO_4^- pro g TOC. Dieser Wert setzt sich zusammen aus dem Verbrauch aller in der Säule 4 vorhandenen Schichten – Grobsand, Feinsand und Schluff.

Unter dem Ansatz einer gleichmäßigen Oxidation der unterschiedlichen Böden und einem Verbrauch von 1.1 g MnO_4^- pro kg Boden, bzw. 0.43 g MnO_4^- pro g TOC für den Grobsand (ca. 80 % der Masse in Säule 4) entsprechend den Ergebnissen aus Säule 1, so ergibt sich für den Schluff ein Verbrauch von 7 g MnO_4^- pro kg Boden, bzw. 1.1 g MnO_4^- pro g TOC. In den Batch-Versuchen wurden vergleichbare Werte mit 9.9 g MnO_4^- pro kg Boden, bzw. 1.3 g MnO_4^- pro g TOC bestimmt. Der hohe Verbrauch an Permanganat für die Bodenmatrix muss bei der Auslegung einer Feldsanierung berücksichtigt werden.

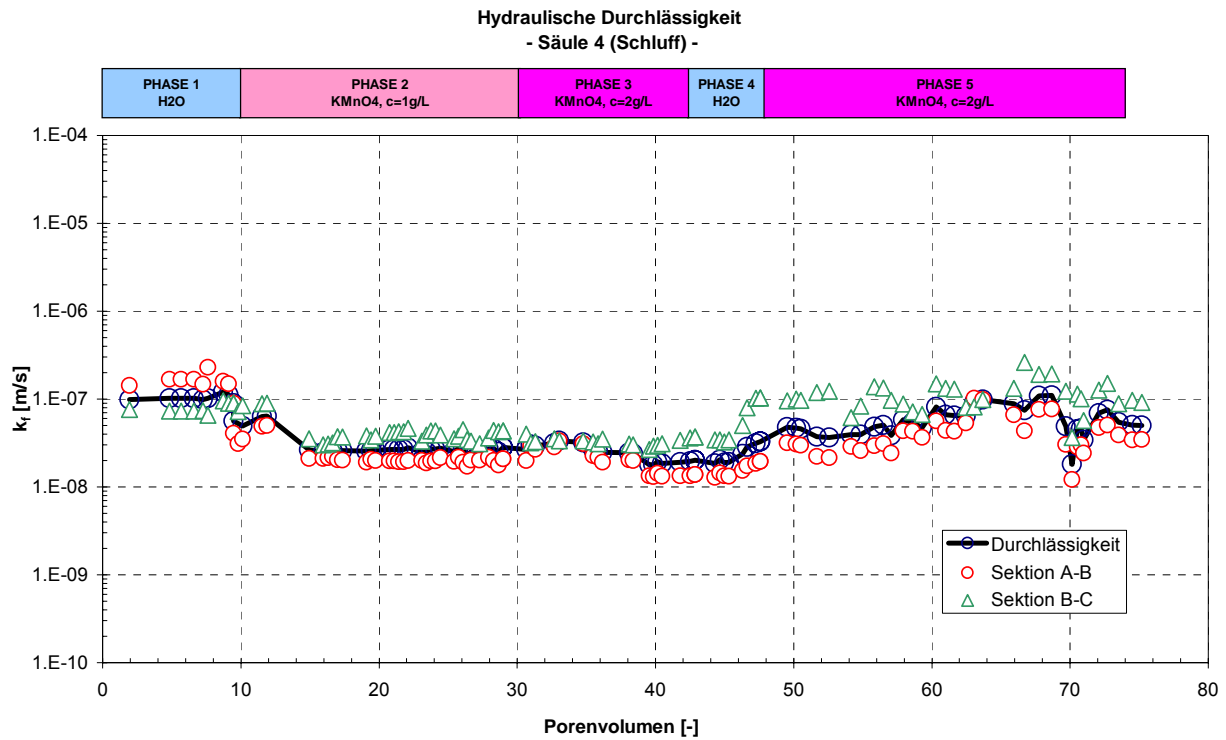


Abbildung 45 – Hydraulische Durchlässigkeit, Säule 4

Die hydraulische Durchlässigkeit zeigt bei Säule 4 nur geringe Fluktuation (Abbildung 45) und eine geringe Abnahme um einen Faktor 2 und bestätigt die Vermutung, dass es nicht zur Ausbildung einer zusammenhängenden Schicht aus Braunstein kommt, der die Poren verstopfen kann.

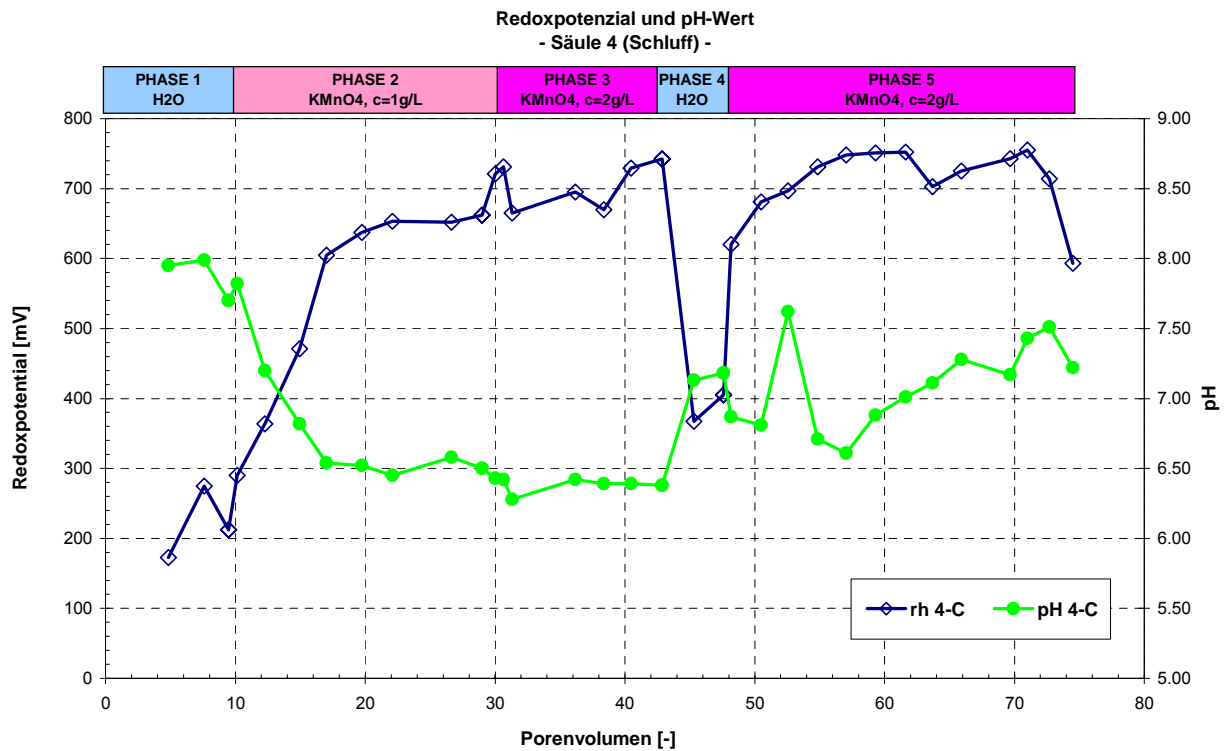


Abbildung 46 – Redoxpotenzial und pH-Wert, Säule 4

Der pH-Wert und das Redoxpotenzial (Abbildung 46) verhalten sich ebenfalls wie in den zuvor diskutierten Versuchen.

Tabelle 20 zeigt den Vergleich zwischen erwartetem und tatsächlichem Verbrauch von MnO_4^- für die organischen Bodenbestandteile sowie für PCE und TCE. Der Permanganat-Verbrauch durch die Kontamination berechnet sich aus der Chlorid-Massenbilanz. Die Erwartungswerte für die CKW wurden relativ gut erfüllt. Im Falle des organischen Kohlenstoffs zeigt sich jedoch eine deutliche Diskrepanz. Erwartet war für die gesamte Säule ein Verbrauch von 82 g, tatsächlich wurden 5.7 g MnO_4^- verbraucht, entsprechend 0.64 g MnO_4^- pro g organischem Kohlenstoff. Für den Schluffanteil liegt die Diskrepanz vergleichbar hoch, das Niveau ist jedoch mit 7 g/kg Boden sehr hoch.

Tabelle 20 – Bilanz Permanganatverbrauch, Säule 4

	CKW	TOC	Summe	Schluff
Masse in Säule [g]	16.3	6.2	-	-
Theoretisch berechneter Verbrauch MnO_4^- [g]	17.7	82.2	99.9	38.5
tatsächlicher Verbrauch MnO_4^- [g]	13.5	5.7	19.2	3.2
Verbrauch MnO_4^- [g/kg Boden]	-	2.0		7.0

7 Ergebnisse Küvettenversuch

Der Küvettenversuch bildet aufgrund der zweidimensionalen Strömungsverhältnisse mit einem geschichteten Aquiferaufbau die natürlichen Verhältnisse besser nach als die Säulenversuche mit erzwungener Durchströmung der kontaminierten Bereiche. Bedingt durch den Versuchsaufbau, können Effekte wie Dichteströmungen oder mangelnde hydraulische Erschließung von kontaminierten Bereichen aufgrund der geringeren relativen Permeabilität beobachtet und analysiert werden.

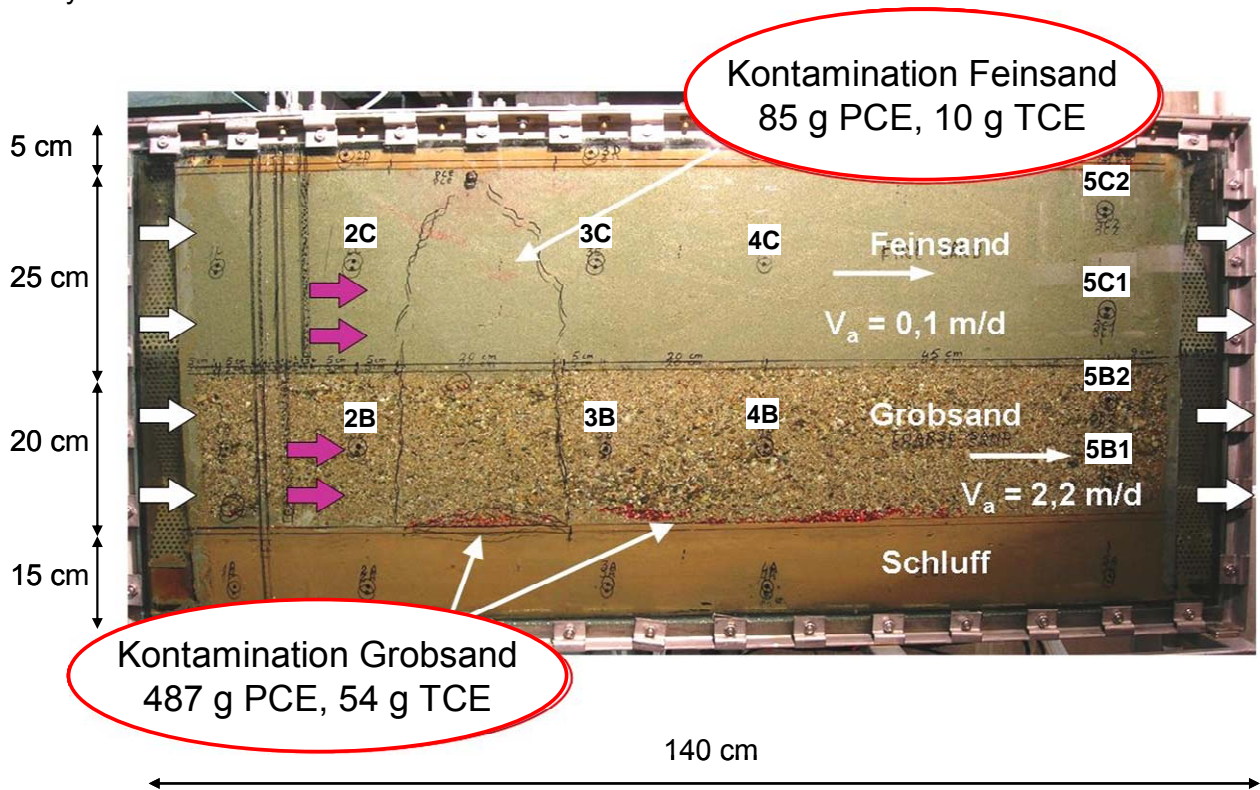


Abbildung 47 – Aufbau Küvettenversuch mit Schadstoffverteilung

Die Grundwasserströmung wurde durch zwei Überlaufbehälter bereitgestellt. Die Höhendifferenz zwischen den Behältern wurde dabei über den Versuchsablauf konstant gehalten. Durch die Bildung von Braunstein und die damit verbundene Verschlechterung der hydraulischen Durchlässigkeit ging der Durchfluss im Laufe des Experiments linear zurück (siehe Abbildung 48). Zu Beginn wurde der Durchfluss auf ca. 1 Porenvolumen pro Tag eingestellt. Nach 90 Tagen sank dieser Wert auf ca. 0.5 PV pro Tag ab.

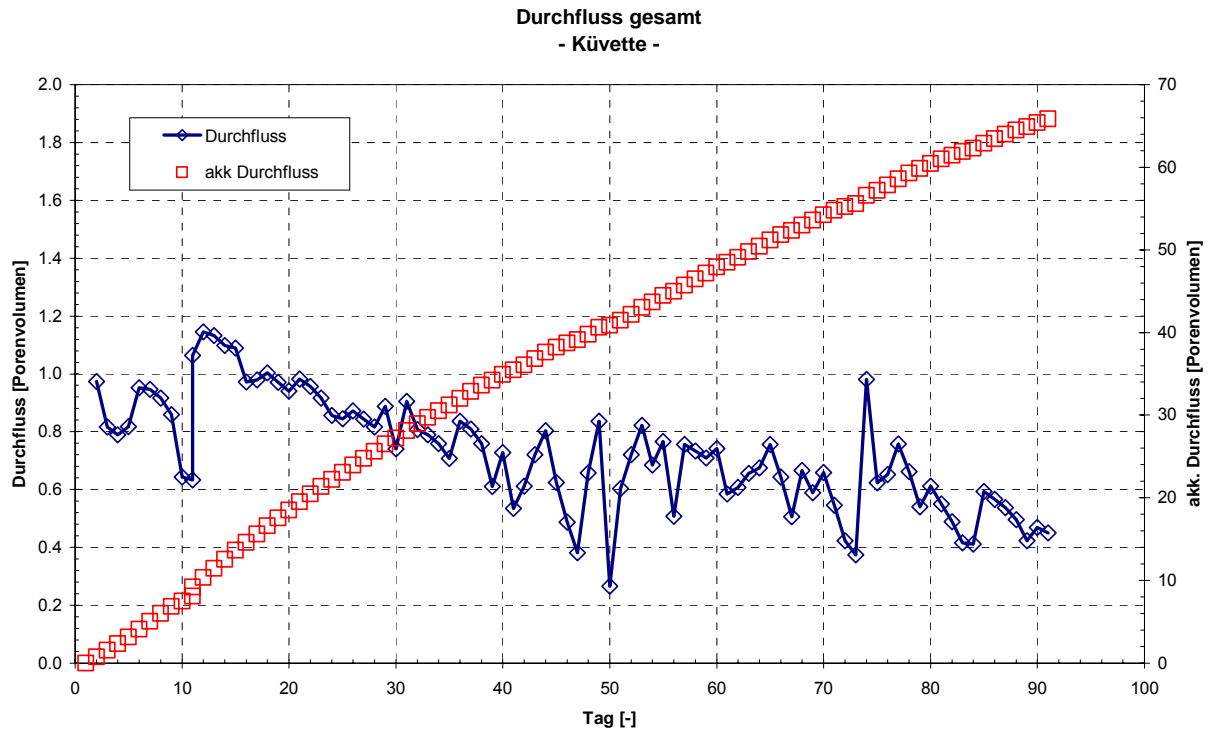


Abbildung 48 – Durchfluss, Küvette

Bei Versuchsdurchführung ergaben sich Probleme, die starken Einfluss auf die Auswertung haben und die Interpretation der Ergebnisse komplizieren und deren Aussagefähigkeit mindern:

1. Dichteströmung des Oxidationsmittels

Das Oxidationsmittel (KMnO_4 mit einer Konzentration von 10 g/L) wurde über zwei Infiltrationsstellen selektiv in die Grob- sowie in die Feinsandschicht gegeben, so dass sich nach Mischung mit dem Grundwasser in jeder Schicht eine Konzentration von 1 g/L einstellte. Dabei ergab sich das Problem, dass durch den vorhandenen Dichteeffekt (Dichte des Oxidationsmittels ca. 1.01 kg/L) eine vollständige Durchmischung von Oxidationsmittel und Grundwasser nicht erfolgte. Die an den Probenahmestellen gemessenen Konzentrationen sind nicht repräsentativ für den ganzen Querschnitt. Weiterhin, ebenfalls von der höheren Dichte der injizierten Lösung verursacht, sank KMnO_4 von der oben liegenden Feinsandschicht in die untere Grobsandschicht ab. Dies kompliziert die Interpretation der Ergebnisse, entspricht jedoch den in der Natur anzutreffenden Verhältnissen.

2. Vertikale Verfrachtung der Schadstoffe

Ein weiteres Bilanzproblem ergibt sich durch die Zugabe der Kontamination, die entsprechend der an Standorten anzutreffenden Schadstoffausbreitung (residuale Sättigung mit gefangenen Schadstofftröpfchen) durchgeführt wurde. Es wurde durch ein T-förmiges Infiltrationsstück, welches im oberen Bereich der Feinsandschicht liegt, eine Mischung von PCE/TCE infiltriert. Dabei wurde ein Teil des Schadstoffs in den Poren des Feinsandes gefangen, der grösste Anteil sank in die weiter unten liegende Grobsandschicht ab. Eine genaue Bestimmung dieser nach unten getragenen Schadstoffmenge war nicht möglich und konnte nur anhand der Schadstoffausbreitung visuell und über die Analyseergebnisse der Schadstoffkonzentrationen an den einzelnen Probenahmestellen abgeschätzt werden. Die Zugabe des Schadstoffs in die Grob-

sandschicht erfolgte zur Simulation eines Schadstoffpools über eine Infiltrationslanze, der Schadstoff konnte sich auf der darunter liegenden Schluffschicht ausbreiten.

Die Ergebnisse aus dem Küvettenversuch werden in zwei Teilen präsentiert. Zunächst werden die Bilanzen der Grobsandschicht, anschließend die Ergebnisse der Feinsandschicht gezeigt.

7.1 Ergebnisse Küvette - Grobsand

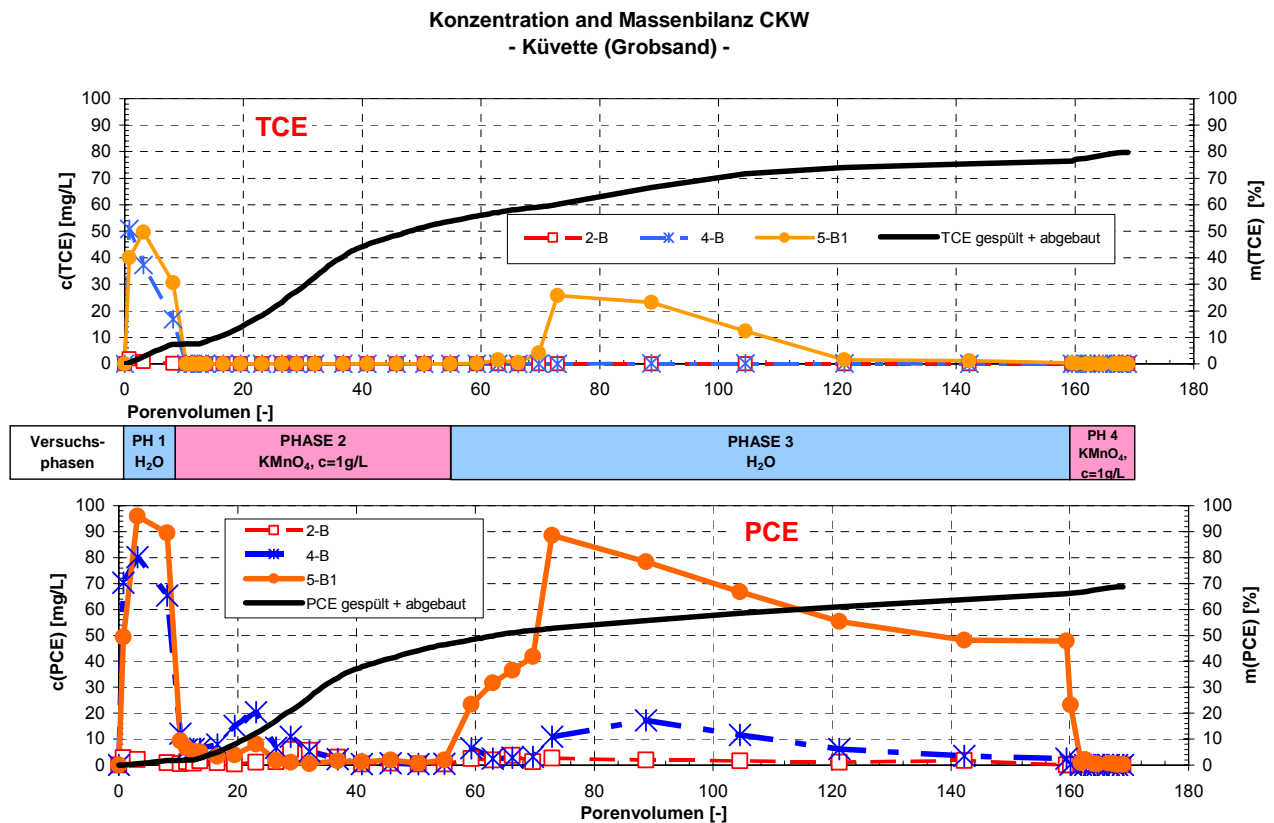


Abbildung 49 – Konzentration und Massenbilanz CKW Grobsand, Küvette

Die Konzentrationsverläufe und die Massenbilanz der Schadstoffe für die Grobsandschicht sind in Abbildung 49 dargestellt. Die Probenahmestelle 2-B liegt oberstromig der Schadstoffquelle, 4-B liegt ca. 35 cm unterstromig der Schadstoffinfiltrationsstelle und die Probenahmestelle 5-B1 liegt oberhalb der Schluffschicht im Auslaufbereich der Küvette. Aufgrund des Ausbreitungsverhaltens der Schadstoffe wurde die Annahme getroffen, dass ca. 70% des in den Feinsand infiltrierten Schadstoffs in die unterliegende Grobsandschicht durchgesickert ist (**Abbildung 47**).

Nach Spülen mit entgastem Wasser (insgesamt 10 PV) stellte sich entsprechend den Säulenversuchen ein hohes Schadstoffniveau von ca. 40 mg/L für TCE und 80 mg/L für PCE ein. Nach Zugabe von Oxidationsmittel sank die TCE-Konzentration sehr schnell unter das Sanierungsziel von 100 µg/L. Bei PCE dauerte es wesentlich länger: ca. 45 Porenvolumen wurden benötigt um dieses Ziel zu erreichen. Nach ca. 55 PV wurde die Zugabe von Permanganat gestoppt und die Konzentrationen an PCE und TCE stiegen auf Werte im Bereich der initialen Emission an. Zu diesem Zeitpunkt waren ca. 50 % der PCE-Kontamination und ca. 60% der TCE-Kontamination oxidiert, bzw. ausgespült. Nach weiteren 80 Porenvolumen Grundwasserdurchströmung sanken die Werte für das emittierte TCE unterhalb 100 µg/L ab, während PCE noch weiterhin mit hohen

Konzentrationen emittiert wurde. Während einer weiteren Permanganatzugabe (Zugabekonzentration 2 g/L) sanken analog der ersten Zugabe innerhalb weniger Porenvolumen die PCE-Konzentrationen unterhalb 100 µg/L. Es konnte bis zum Versuchsabbruch weitere 5 % der PCE-Masse entfernt werden. Insgesamt wurden mit Zugabe von Permanganat über mehr als 65 Porenvolumen lediglich 71% der Schadstoffmasse des Pools (70% der PCE-Masse und 80% der TCE-Masse) unter kontrollierten hydraulischen Bedingungen entfernt werden.

Anhand der Chloridbilanz (Abbildung 50) wird ersichtlich, dass die untere Probenahmestelle im Grobsand (5-B1) mit Abstand die höchsten Chloridkonzentrationen aufweist (bis zu 350 mg/L) während alle anderen Probenahmestellen Werte von 100 mg/L nicht überschreiten. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion mit dem auf der Schluffschicht aufgebrauchten Schadstoffpool sehr stark ist. Aufgrund der Lage von Probenahmestelle 5-B1 können die Chloridwerte und damit der CKW-Umsatz im Bereich knapp über der Schluffschicht noch höher sein. In den Versuchssäulen konnten bei erzwungener Durchströmung der Schadstoffquelle Konzentrationen von maximal 700 mg/L Chlorid gemessen werden.

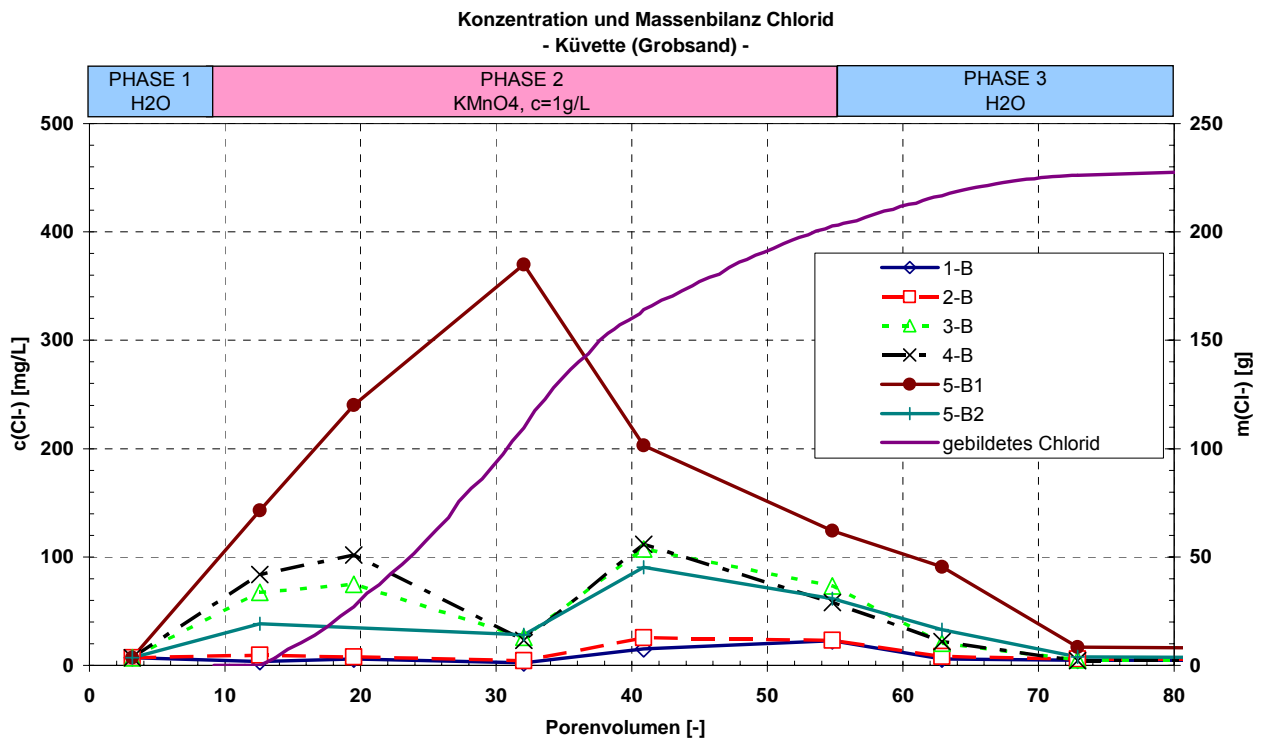


Abbildung 50 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid Grobsand, Küvette

Die Massenbilanz und Reaktionsrate des Oxidationsmittels sind in Abbildung 51 dargestellt. Insgesamt wurden ca. 510 g Permanganat bis zum Ende der ersten Permanganatzugabe verbraucht. Der Rückgang der Verbrauchskurve nach Ende der Permanganatzugabe resultiert aus dem Absinken von Permanganatlösung aus der aufliegenden Feinsandschicht (s. auch Abbildung 61) mit Durchbruch an der Probenahmestelle 5-B2. Die Abstandsgeschwindigkeit in der Feinsandschicht ist wesentlich geringer als in der Grobsandschicht, die absinkende Permanganatlösung benötigt daher länger bis die Messstellen 5-B erreicht werden.

Etwa 40% des MnO_4^- wurde bis zum Ende der ersten Permanganatzugabe durch die Bodenmatrix verbraucht (210 g), ca. 300 g wurden zur Schadstoffoxidation verbraucht (Abbildung 51). Der Verbrauch für die Bodenmatrix ist mit 6.3 g/kg Boden im Vergleich zu den Säulenversuchen (ca. 1 g/kg Boden) hoch und spiegelt die natürlich anzutreffenden Verhältnisse bei langen

Applikationszeiten wider. Als messtechnisch nicht erfassbare „Permanganatsenke“ kann der obere Bereich der unteren Schluffschicht mit einem hohen spezifischen NOD (ca. 7 g/kg Boden) angesehen werden. Visuell war die Bildung von Braunstein erkennbar (Abbildung 61 u. Abbildung 62).

Die Reaktionsrate zeigt analog zu den Säulenversuchen eine zunächst leichte Zunahme mit anschließendem Abfallen infolge der Belegung der Reaktionsfläche mit Braunstein. Die Reaktionsrate liegt im Vergleich zu den Werten in den Säulenversuchen mit Grobsand zu Beginn der Zugabe etwas niedriger (max. 0.03 h^{-1} in Küvette, 0.1 h^{-1} in Säule), pendelt sich zum Ende der Zugabe infolge der Ausbildung der Braunsteinschicht auf denselben Wert ein (0.001 h^{-1}). Während der zweiten Spülung mit Permanganat in die Grobsandschicht wurde entsprechend der verringerten Schadstoffmasse und der mit Braunstein belegten Reaktionsfläche eine geringe Reaktionsrate bestimmt. Durch die fortschreitende Belegung mit Braunstein reduziert sich die niedrige Reaktionsrate um einen Faktor 7 innerhalb von 10 Porenvolumen.

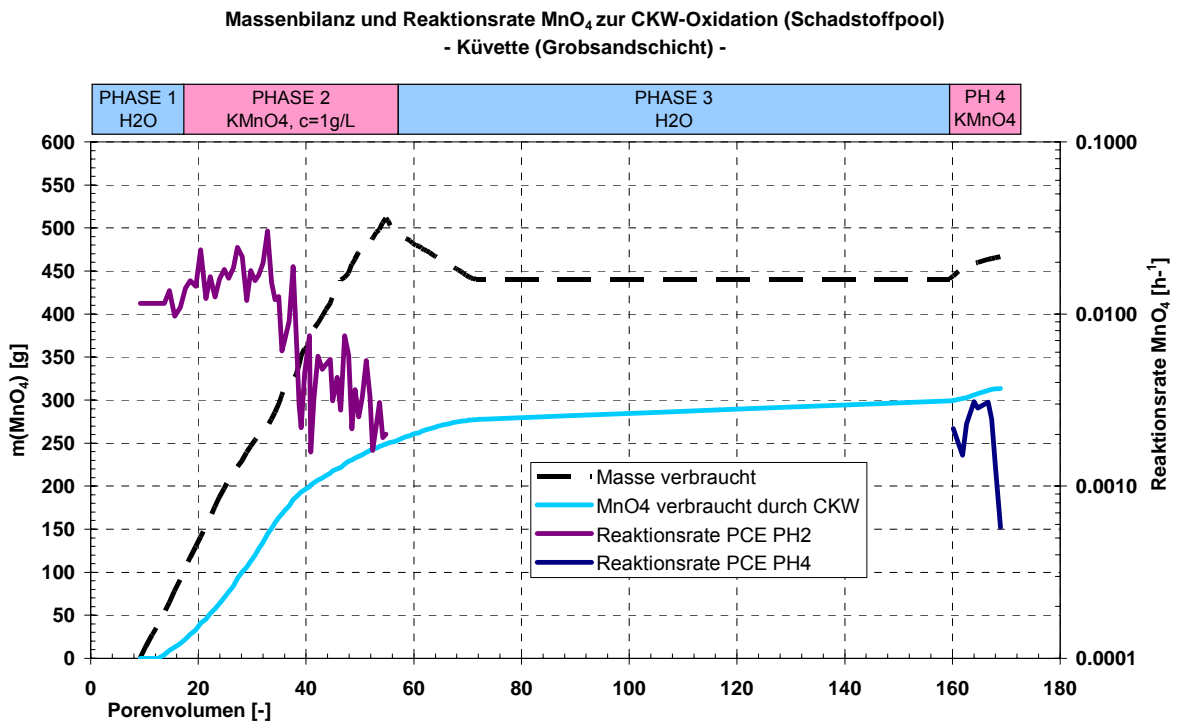


Abbildung 51 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO_4^- Grobsand, Küvette

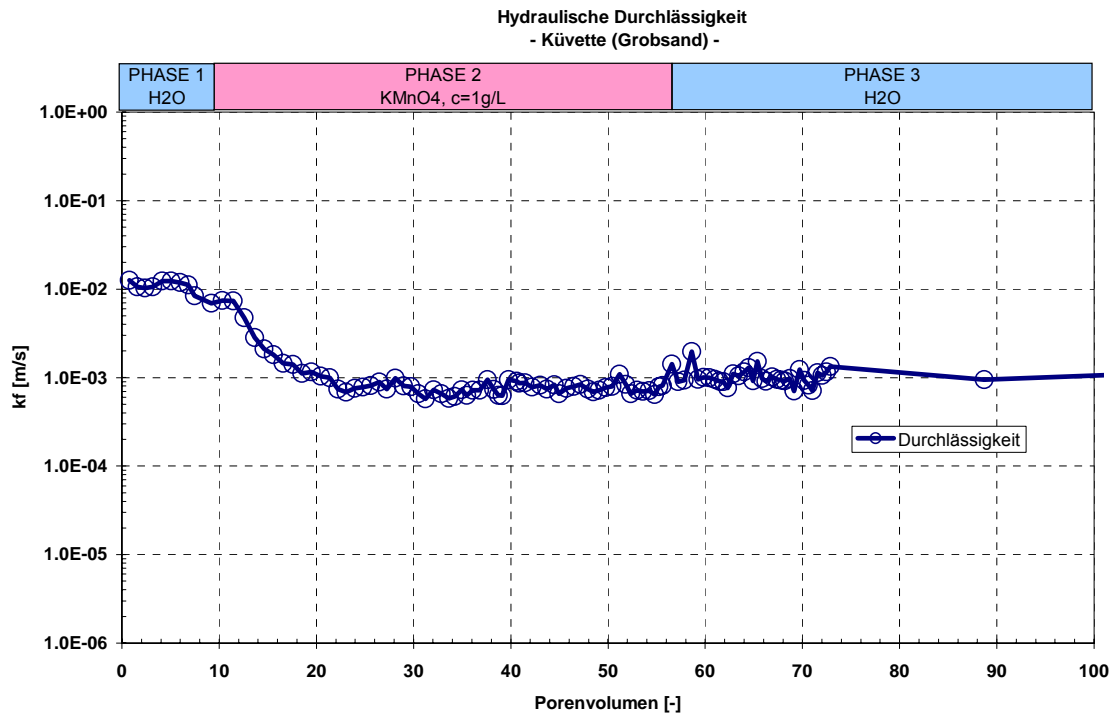


Abbildung 52 – Hydraulische Durchlässigkeit Grobsand, Küvette

Die hydraulische Durchlässigkeit (Abbildung 52) nimmt aufgrund der Braunsteinausfällung um eine Größenordnung ab. Dies liegt in derselben Größenordnung des Rückgangs der hydraulischen Leitfähigkeit der Säulenversuche. Aufgrund der Schadstofflage und der Bildung von Braunstein auf der Pooloberfläche war eine Verbesserung der Durchlässigkeit während der Wasserspülung nicht zu erwarten, da im Vergleich zu den Säulenversuchen keine Zwangsdurchströmung des Schadstoffpools erfolgt.

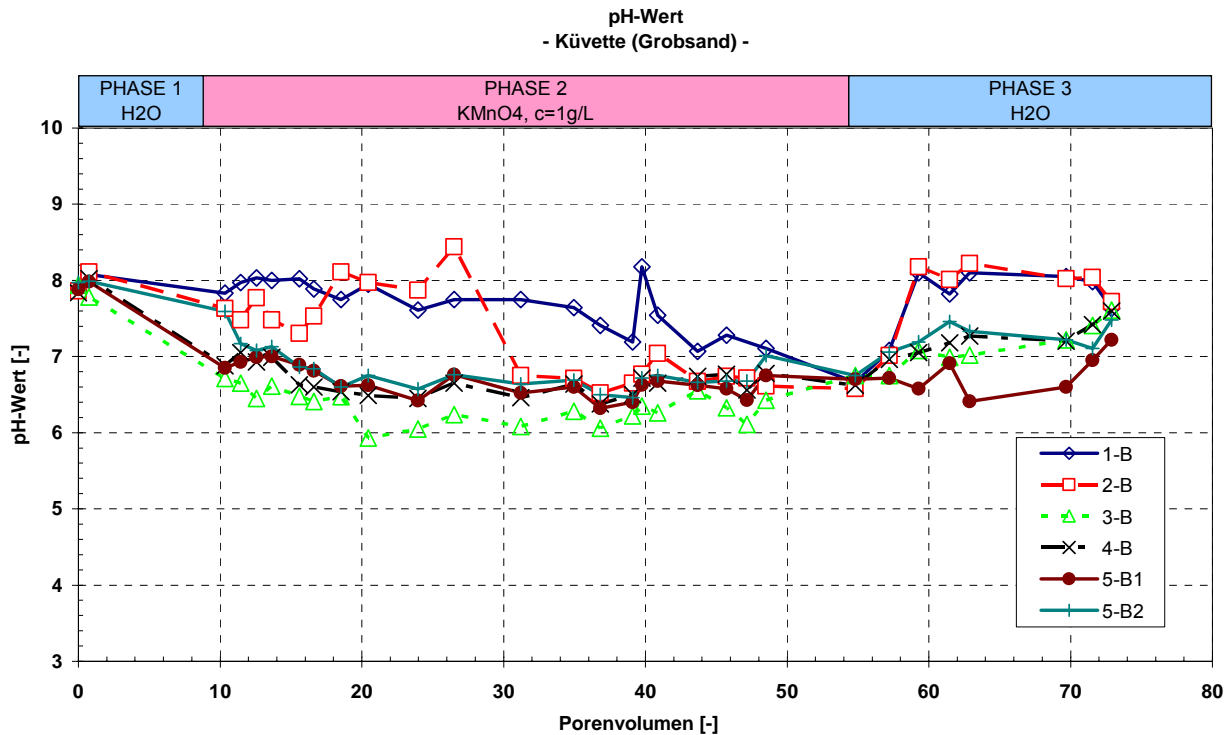


Abbildung 53 – pH-Wert Grobsand, Küvette

Der pH-Wert und das Redoxpotenzial (Abbildung 53 und Abbildung 54) zeigen infolge des Oxidationsprozesses einen ähnlichen Verlauf wie bei den Säulenversuchen. Der pH-Wert sinkt von Werten zwischen 7 und 8 um eine Größenordnung ab.

Das starke Absinken des pH-Werts an der Messstelle 3-B deutet auf eine starke Reaktivität, sowie das Vorliegen von Schadstofftropfen im Infiltrationsbereich hin. Entsprechend der Nähe der Messstelle 5-B1 zum Schadstoffpool, bzw. dem dichtebedingten Absinken der Permanganatlösung liegt auch hier der pH-Wert nach Ende der Zugabe vergleichsweise niedrig. Dieses Verhalten könnte auch als mögliches „Nachoxidieren“ von Schadstoff über die Brauneisenschicht (Mn(IV) zu Mn(II)) gedeutet werden, jedoch beeinflusst auch die aus dem Feinsand absinkende Permanganatlösung die Interpretation.

Das Absinken kann auch anhand des hohen Redoxpotenzials (Abbildung 54) verdeutlicht werden: auch nach Ende der Zugabe ist ein hohes Oxidationspotenzial an 5-B1 und in geringerem Masse an 5-B2 erkennbar. Insgesamt steigt das Potenzial analog den Säulenversuchen von 300 mV auf 700 mV während der Permanganatzugabe an.

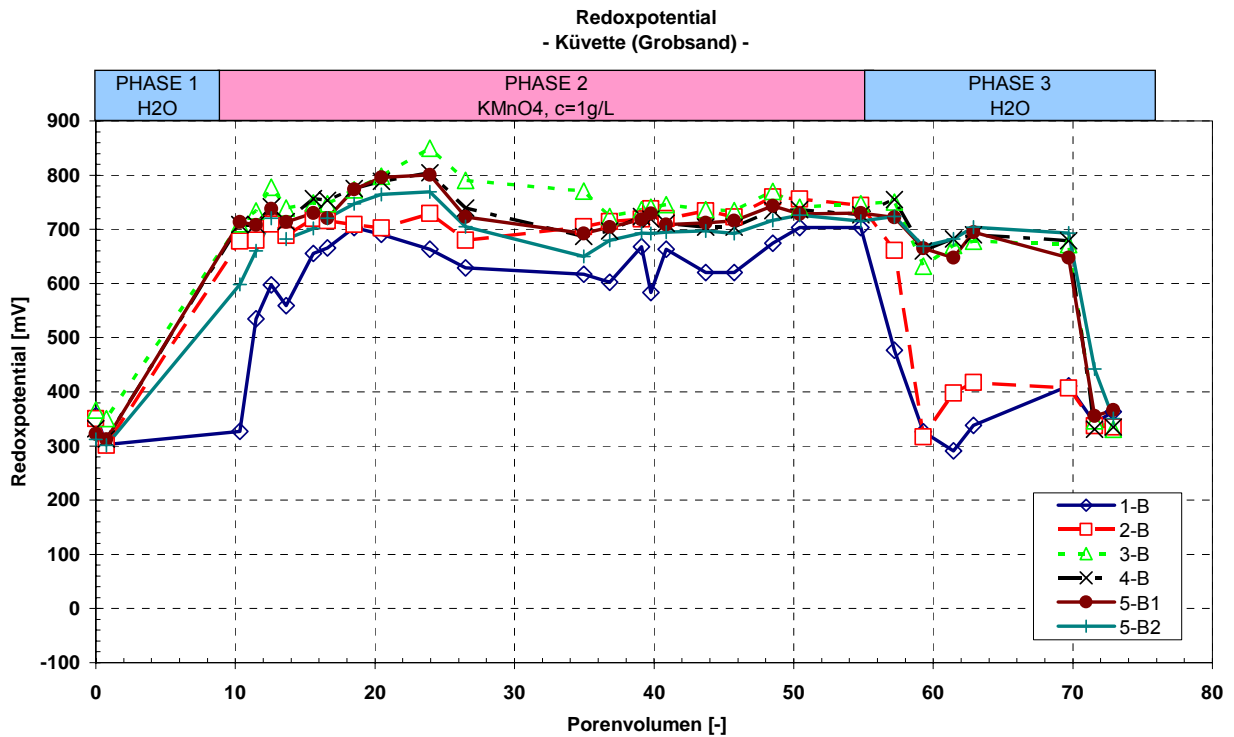


Abbildung 54 – Redoxpotenzial Grobsand, Küvette

Tabelle 21 zeigt die Bilanz des Permanganatverbrauchs in der Grobsandschicht zum Ende der ersten Permanganatpflung. Der Verbrauch für die Schadstoffe wurde über die Chloridbilanz berechnet und in MnO_4^- -Äquivalente umgerechnet. Der Anteil des Verbrauchs durch den Boden ist in diesem Fall wesentlich höher als in den Säulenversuchen und verdeutlicht die Bedeutung der Bestimmung des NOD zur Dimensionierung einer Feldanwendung.

Tabelle 21 – Bilanz Permanganatverbrauch, Grobsand, Küvette

	CKW	TOC	Summe
Masse in Schicht [g]	541.2	83.75	-
Theoretisch berechneter Verbrauch MnO_4^- [g]	422.4	834.0	1256.4
tatsächlicher Verbrauch MnO_4^- [g]	298.9	212.5	511.4
Verbrauch MnO_4^- [g/kg Boden]	-	6.3	-

7.2 Ergebnisse Küvette - Feinsand

Die Ergebnisse der Feinsandschicht sind infolge des Absinkens der Schadstoffe und der Permanganatlösung erheblich schwieriger zu interpretieren als für den Grobsand. Die Abstandsgeschwindigkeit in der Feinsandschicht ist um einen Faktor 10 – 15 geringer als in der Grobsandschicht. Die effektive Anzahl Porenvolumen für die Feinsandschicht ist daher annähernd um diesen Faktor geringer als für die Grobsandschicht. Die Darstellungen sind entsprechend relativiert und auf das tatsächliche Porenvolumen in dieser Schicht bezogen.

Abbildung 55 zeigt die Konzentrationsverläufe und Massenbilanz der Schadstoffe. Entsprechend der geringeren Anzahl Porenvolumen im Vergleich zur Grobsandschicht erreichten die in der Grundströmung gelösten CKW noch nicht den Auslaufbereich der Feinsandschicht (Messstelle 5-C2) bevor mit der Zugabe von Permanganat begonnen wurde. Nach Injektion von $KMnO_4$ gehen die Konzentrationen von TCE (Messstelle 4-C) zeitnah zurück. Für PCE erfolgt der Rückgang zeitlich verzögert (Messstelle 4-C) und ist an der im Auslaufbereich befindlichen Messstelle 5-C2 kaum messbar. Dies ist zum einen damit zu erklären, dass eine gewisse Menge des Permanganats durch den Boden verbraucht wird, zum anderen sinkt der Großteil des Permanganats infolge des Dichteunterschieds (1.001 – 1.005 kg/L) in die untere Grobsandschicht ab. Die Schadstoffe liegen sehr fein verteilt im Feinsand vor. Der durch die Reaktion entstehende Braunstein bildet eine Barriere, die das Abdriften des Permanganats nach unten noch verstärkt. Dieser Effekt ist deutlich in Abbildung 61 zu sehen.

Nach den aktuellen Berechnungen wurden daher nur ca. 50% des TCE Vorrats aufgebraucht, PCE wurde nur zu ca. 40% oxidiert.

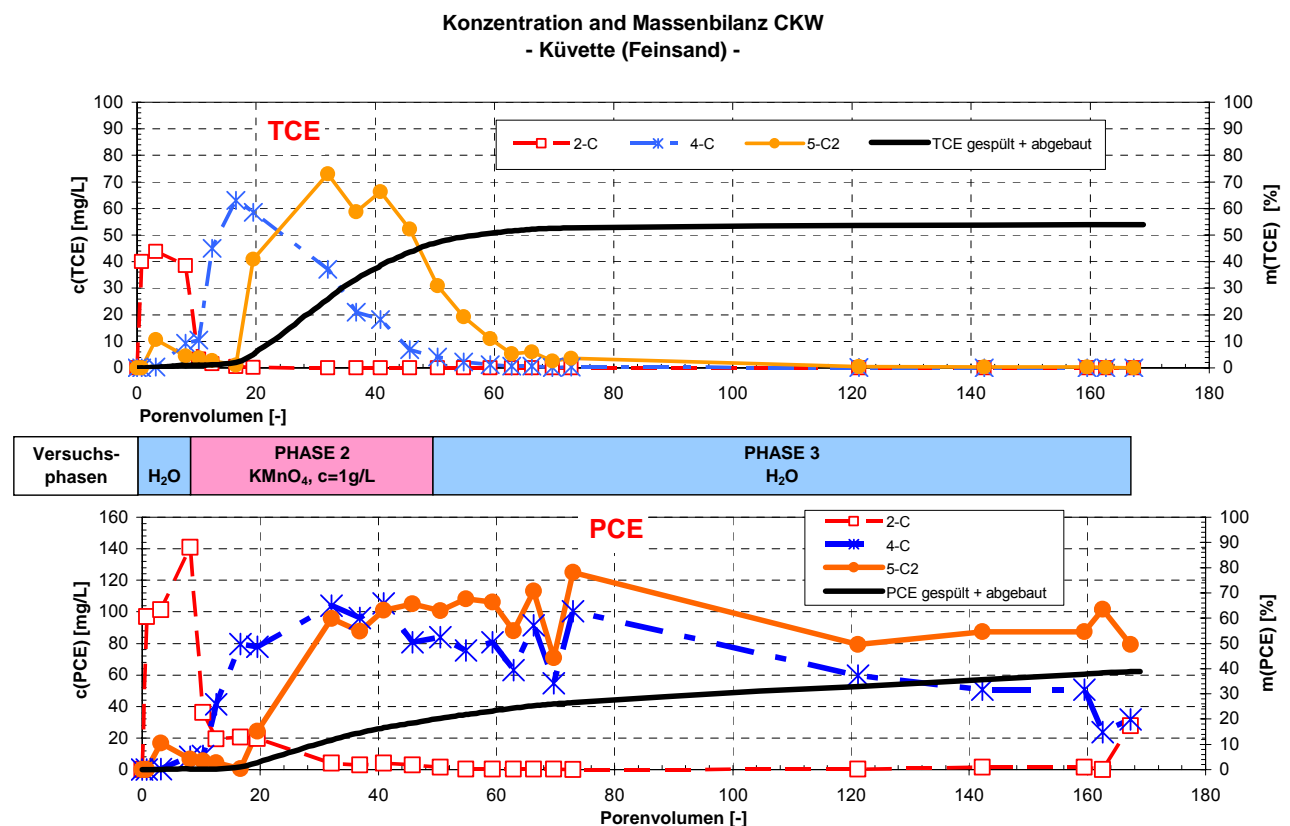


Abbildung 55 – Konzentration und Massenbilanz CKW Feinsand, Küvette

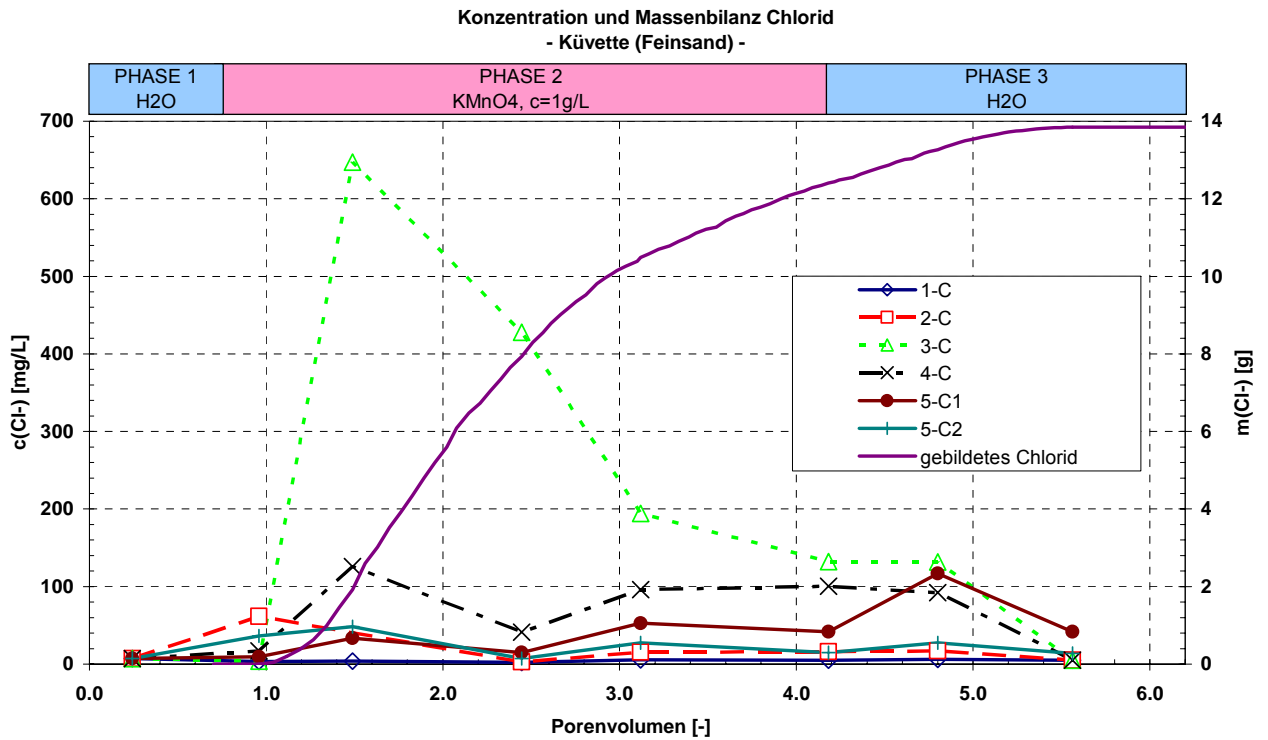


Abbildung 56 – Konzentration und Massenbilanz Chlorid Feinsand, Küvette

Die Chloridbilanz in Abbildung 56 zeigt niedrige Werte für die Probenahmeebenen 4 und 5. Lediglich Ebene 3 zeigt hohe Chloridwerte. Die Messstelle liegt im Infiltrationsbereich der Kontaminanten. Die weiter unterstomig gelegene Messstelle 4-C zeigt geringe Werte und belegt, dass die Permanganatlösung dichtebe gründet in die Grobsandschicht strömt.

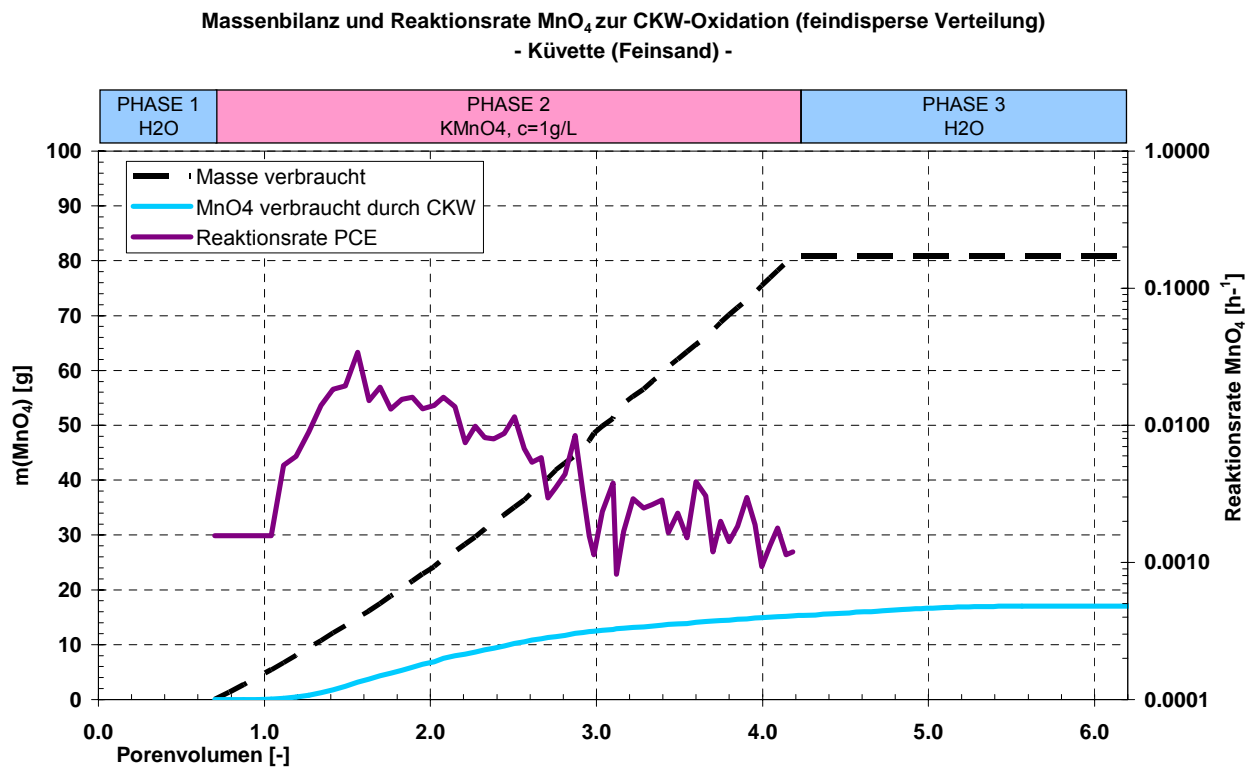


Abbildung 57 – Massenbilanz und Reaktionsrate MnO_4^- Feinsand, Küvette

Die Permanganat-Massenbilanz ist entsprechend dem Dichteströmungsverhalten schwierig zu erstellen und zu interpretieren. Als „Verlust in die Grobsandschicht“ wurde entsprechend den Verweilzeiten die Menge ausgehend von der nach Ende der Permanganatzugabe gemessenen Menge von 50 g MnO_4^- auf 80 g extrapoliert. Für die Bestimmung der Reaktionsrate ergeben sich infolge der Bestimmung der Rate anhand des gebildeten Chlorids mit Konzentrationen im mg-Bereich (geringer Dichteeinfluss) kaum Probleme. Anhand der Chloridmenge wird auch die verbrauchte Menge Permanganat zur Oxidation der CKW (Abbildung 57) berechnet. Sowohl das Verhalten als auch die Zahlenwerte für die Reaktionsrate liegt für den Feinsand in guter Übereinstimmung mit den Werten für den Grobsand. Da die feindisperse Schadstoffverteilung die Reaktion begünstigt, liegen die Werte für den Feinsand auch leicht höher.

Ein vergleichsweise geringer Teil des Permanganats wird zur Oxidation der Schadstoffe (ca. 18 g von insgesamt 128 g) benötigt. Die Masse wurde über die Chloridbilanz berechnet. Der abschätzend berechnete Verbrauch an Permanganat zur Oxidation der Bodenmatrix liegt bei 1.6 g/kg Boden und im Bereich der Werte für Feinsand (Säule 4: 1.3 g MnO_4^- pro kg Boden und Säule 5: 1.1 g/kg), bzw. der Batchversuch mit Feinsand (2.2 g/kg).

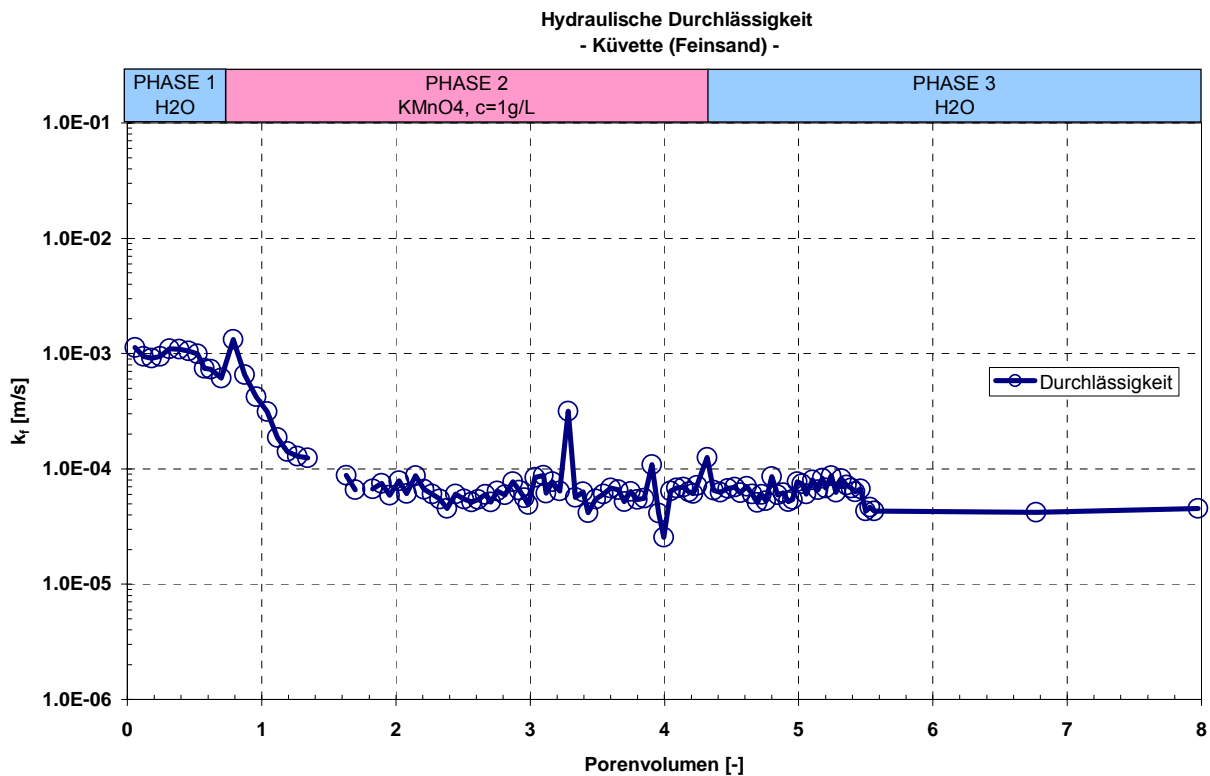


Abbildung 58 – Hydraulische Durchlässigkeit Feinsand, Küvette

Ähnlich der Grobsandschicht wurde die Durchlässigkeit um eine Größenordnung durch die Braunsteinbildung reduziert. Die Durchlässigkeit sank für den Feinsand etwas mehr, was durch den fein verteilten Schadstoff begründet werden kann (Abbildung 58).

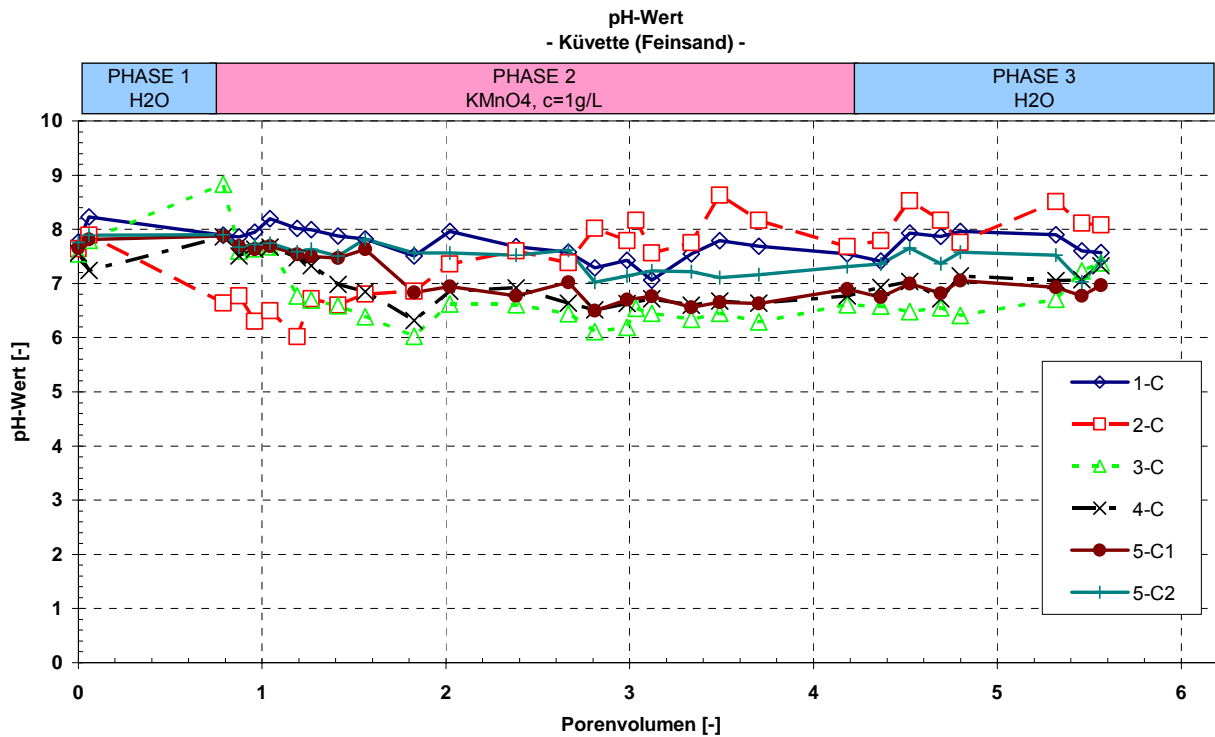


Abbildung 59 – pH-Wert Feinsand, Küvette

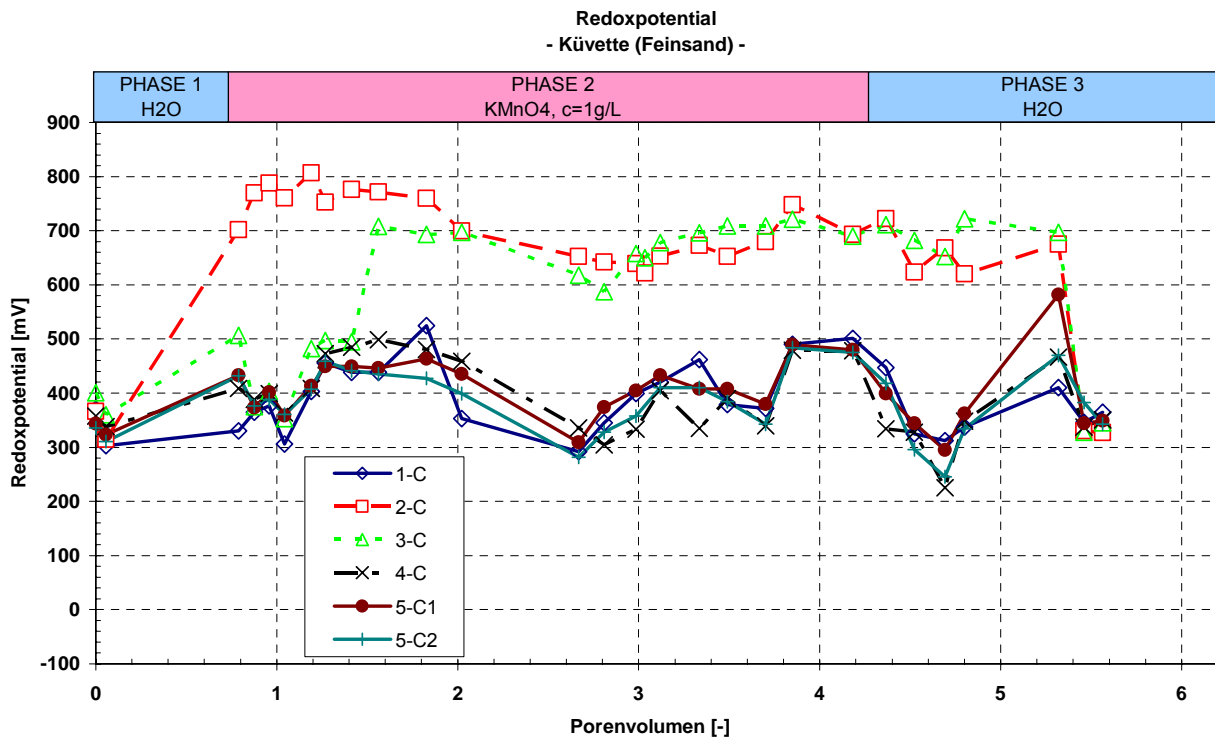


Abbildung 60 – Redoxpotenzial Feinsand, Küvette

Die Änderungen im pH-Wert und im Redoxpotenzial (Abbildung 59 und Abbildung 60) fallen aufgrund des im Vergleich zum Grobsand geringen Schadstoffanteils weniger deutlich aus. Ein deutlicher Anstieg des Potenzials und Absinken des pH-Werts ist an den Messstellen im Bereich der Permanganatzugabe (2-C) und der Schadstoffinfiltration (3-C) zu erkennen.

Die abschließende Massenbilanz für den Permanganatverbrauch (Tabelle 22) für die Feinsandschicht zeigt ein ähnliches Bild wie die der Grobsandschicht, jedoch mit geringerem relativem Verbrauch. Der Verbrauch durch die Bodenmatrix ist erneut sehr hoch im Vergleich zu dem Verbrauch für die Schadstoffe.

Da die Ergebnisse sich im Bereich der durchgeführten Untersuchungen -Batch- und Säulenversuche- bewegen, sollte eine Interpretation der Ergebnisse auch unter den geschilderten, in natürlichen Systemen gleichfalls auftretenden Dichteproblemen möglich sein.

Tabelle 22 – Bilanz Permanganatverbrauch, Feinsand, Küvette

	CKW	TOC	Summe
Masse in Schicht [g]	96.0	138.3	-
Theoretisch berechneter Verbrauch MnO_4^- [g]	74.9	1376.8	1451.7
tatsächlicher Verbrauch MnO_4^- [g]	17.0	63.9	80.9
Verbrauch MnO_4^- [g/kg Boden]	-	1.6	-

7.3 Ergebnisse Küvette – visuelle Beobachtungen

Die Versuche in der Küvette bieten die Möglichkeit, die Ausbreitung der Permanganatlösung, die Braunsteinbildung und auch die Schadstoffausbreitung visuell beurteilen zu können.

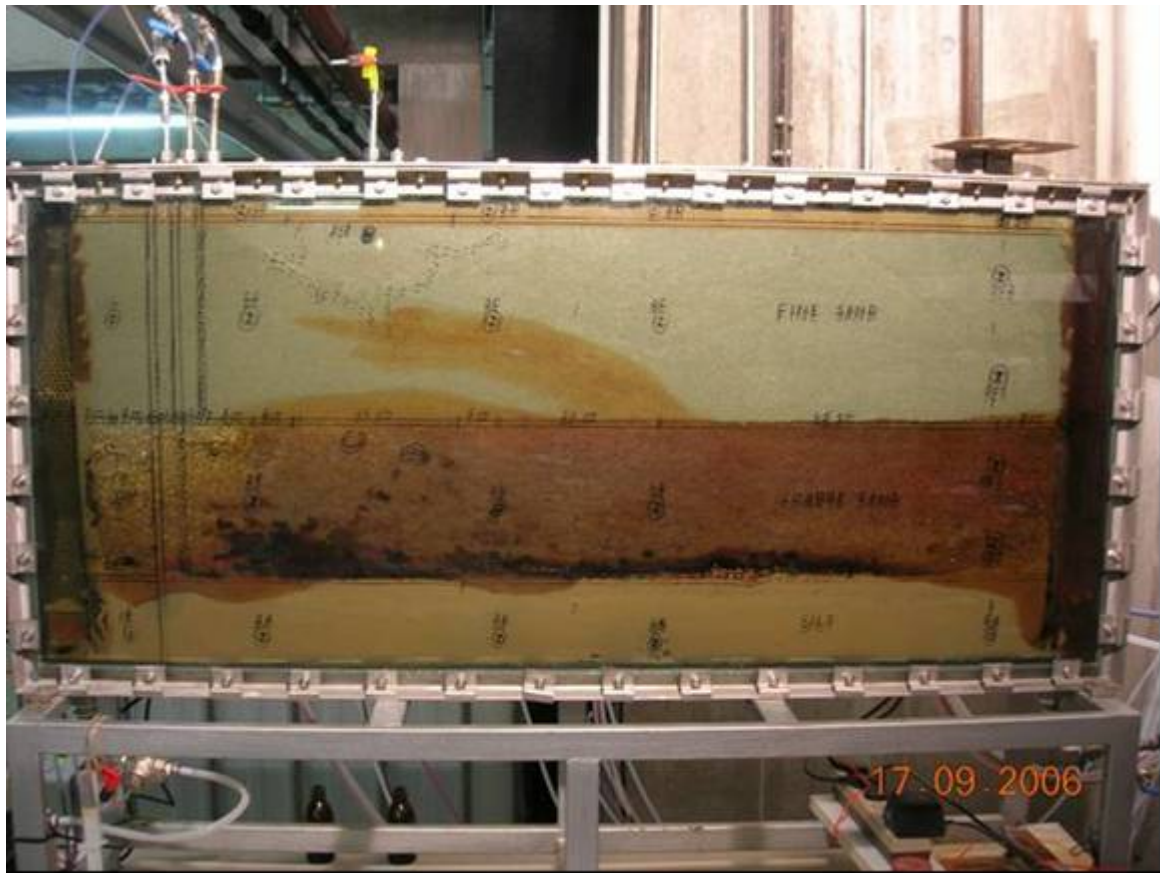


Abbildung 61 – Braunsteinausfällung und Abdriften des KMnO_4 im Feinsand, Küvette

Die Küvette ist nach Beendigung der KMnO_4 -Injektion in Abbildung 61 dargestellt. Überschüssiges Permanganat wurde bereits durch die angelegte Grundwasserströmung ausgespült. Die Braunsteinbildung auf der Schluffschicht ist deutlich zu erkennen. Weiterhin hat sich die komplette Grobsandschicht leicht braun gefärbt. Dies deutet auf eine Reaktion des Permanganats mit den organischen Bestandteilen der Bodenmatrix hin. Deutlich ist auch zu sehen, dass das in den Feinsand infiltrierte Permanganat in die Grobsandschicht abfließt. Die Intrusion von Permanganat in die unten liegende Schluffschicht ist in Bereichen, in denen kein Schadstoffpool vorliegt deutlich zu erkennen. Permanganat, das in Kontakt mit der unterliegenden Schluffschicht kommt diffundiert in diese Schicht und es bildet sich durch die Reaktion mit den organischen Bodenbestandteilen die ausgeprägte Braunfärbung.

In Abbildung 62 und Abbildung 63 ist die Braunsteinbildung um den auf der Schluffschicht liegenden CKW-Pool zu erkennen. Der Braunstein bildet eine Schicht um die Schadstoffe herum, die die Oxidation behindert (Faktor 10 im Rückgang der Reaktionsrate).



Abbildung 62 – Braunsteinbildung um CKW-Pool, Küvette



Abbildung 63 – Braunsteinbildung um CKW-Pool, Detail, Küvette

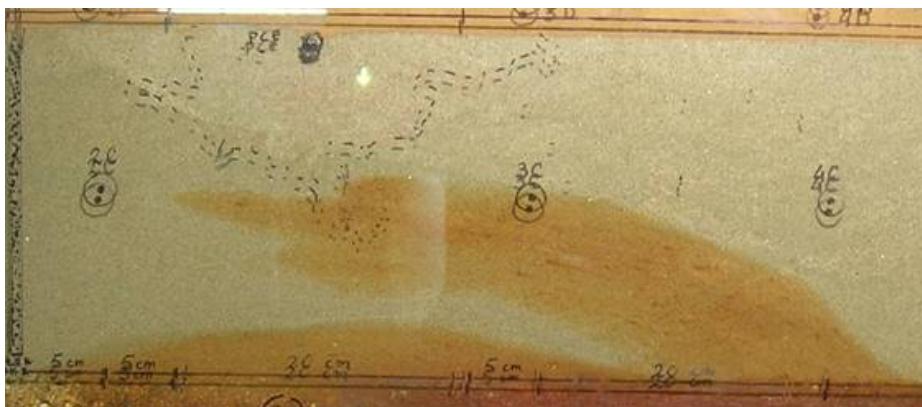


Abbildung 64 – Braunsteinbildung Feinsand, Detail, Küvette

In nachfolgender Bilderserie ist die Ausbreitung der KMnO_4 -Lösung in der Küvette über einen Zeitraum von insgesamt vier Tage hinweg dokumentiert. Das infiltrierte Permanganat mit einer Konzentration von 10 g/L mischt sich nicht homogen über die komplette Schicht hinweg ein, sondern fließt dichtebezüglich hauptsächlich auf der unten liegenden Schluffschicht. Es ist ein

direkter Kontakt mit dem Schadstoffpool gewährleistet. In Folge dispersiver Prozesse verteilt sich nach mehreren Porenvolumen die Lösung über die gesamte Höhe.

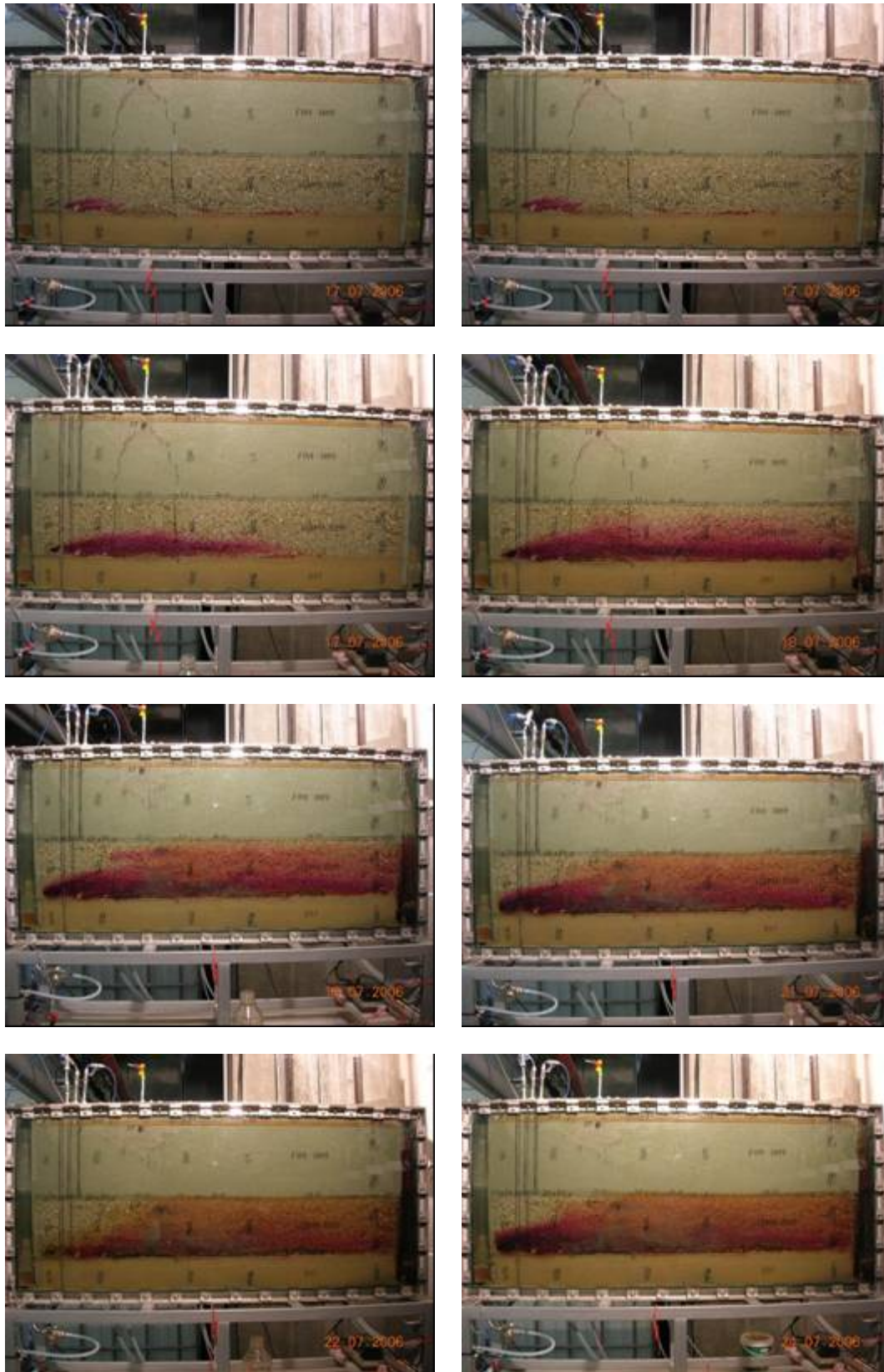


Abbildung 65 – Ausbreitung der KMnO₄-Lösung, Küvette

8 Ergebnisse der numerischen Modellierung

Im Rahmen der Machbarkeitsstudie waren folgende numerische Simulationen vorgesehen:

- a. Modellierung der Zugabe von Permanganat in ein eindimensionales Modell (Versuchssäulen) mit Beurteilung des hydrochemischen Einflusses und des Permanganatverbrauchs durch die Bodenmatrix und den Schadstoff mit Hilfe des numerischen Simulationsprogrammes PHREEQ-C anhand der gewonnenen Daten aus den Batch-Versuchen und Vergleich mit den tatsächlichen Ergebnissen.
- b. Modellierung und Verifizierung des Küvettenexperiments mit einem dreidimensionalen Strömungs-, Transport- und Reaktionsmodell (GMS 6.0©) anhand der mittels einem Tracertest gewonnenen Strömungs- und Stofftransportdaten aus der Küvette. Die in den Säulenversuchen gewonnenen Daten zur Reaktionsrate sollten zur Simulation der Schadstoffoxidation eingesetzt werden.

Aufgrund modellspezifischer Schwierigkeiten zur Simulation der Reaktion von Permanganat mit der Bodenmatrix und somit auch mit dem Schadstoff wurde vom Einsatz von PHREEQ-C Abstand genommen. Die Ergebnisse der numerischen Simulationen zur Überprüfung der Eignung des numerischen Programms PHREEQ-C werden nachfolgend dargestellt. Die eigentlichen chemischen Prozesse können mit dem Multi-Parameter-Modell nicht sinnvoll nachgebildet werden. Da das Simulationsprogramm chemische Prozesse anhand der thermodynamischen Eigenschaften der Lösungen unter Gleichgewichtsbedingungen berechnet, zerfällt die eingesetzte Permanganatlösung instantan und „oxidiert“ alle übrigen Stoffe. Da jedoch in der Realität ein derartiger Zerfall nur in Zeiträumen von mehreren Monaten abläuft - in keinem der Referenzversuche mit Laufzeiten größer 3 Monaten konnte ein Zerfall bestimmt werden - erscheint der Einsatz von PHREEQ-C als ungeeignet.

Das alternativ einzusetzende numerische Modell MODFLOW (GMS 6.0©) berechnet die chemischen Prozesse entsprechend den kinetischen Daten, also zeitabhängig und ist daher zur Modellierung der Säulenversuche einsetzbar. Von einer Modellierung der Küvette wurde aufgrund des erheblichen Zeit- und Arbeitsaufwands der experimentellen Arbeiten und den erheblichen Problemen mit Definition der Schadstofflage und -menge, sowie den Dichteströmungen Abstand genommen. Eine numerische Simulation ist in einem gesonderten Forschungsauftrag, bzw. im Rahmen der Dimensionierung einer Pilotstudie vorgesehen und sinnvoll.

8.1 Numerische Simulation von ISCO mit PHREEQ-C

Die durchgeführten Versuche zur Sanierung mittels „In situ Chemical Oxidation“ sollten mit dem Programm PHREEQ-C numerisch modelliert werden. Die Software ermöglicht eine Modellierung von chemischen Prozessen. Dabei können sowohl Gleichgewichtsreaktionen als auch kinetische Reaktionen berechnet werden.

In einem ersten Schritt wurden die Batchversuche als Gleichgewichtsreaktionen modelliert. Mit den beobachteten Reaktionsraten aus den Versuchen sollten im zweiten Schritt dann kinetische Reaktionen berechnet werden. Nach erfolgreicher Abbildung der Batchversuche sollten die 1D-Säulenversuche modelliert werden.

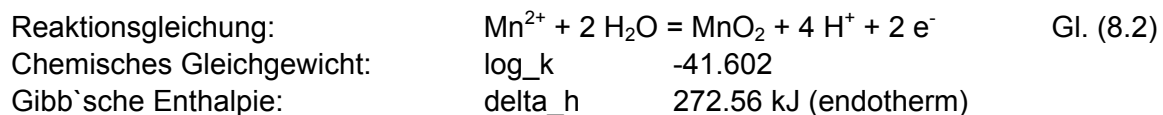
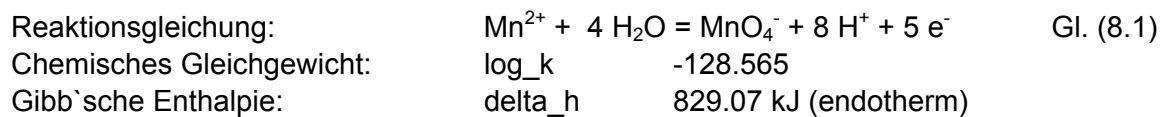
Eine Modellierung der chemischen Prozesse ermöglicht auch Nebenreaktionen und Nebenprodukte zu identifizieren. Eine Analyse der Wasser- und Bodenzusammensetzung liefert hierfür die erforderlichen Eingabedaten. Ziel der Gleichgewichtsmodellierung war die Batchversuche

möglichst gut abzubilden und einen besseren Überblick über die ablaufenden Reaktionen zu bekommen, um schließlich Vorhersagen für den Verbrauch an Oxidationsmittel bei der ISCO-Sanierung machen zu können.

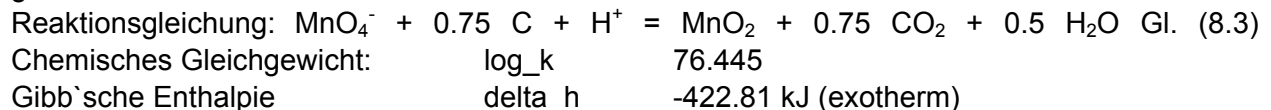
8.1.1 Gleichgewichtsreaktionen

Database-File

Im Database-File von PHREEQ-C müssen alle Chemikalien und alle Reaktionen definiert werden. Für jedes Element wird eine primäre Spezies definiert, aus der dann weitere sekundäre Spezies definiert werden können. Die Definition von Stoffen erfolgt über eine Formationsgleichung. In der in PHREEQ-C implementierten Stoff- und Reaktionsdatendatei ist Mn^{2+} die primäre Spezies für Mangan. Permanganat (MnO_4^-) und Braunstein (MnO_2) sind nicht definiert, daher wurden die Spezies entsprechend deren chemischer Bildung formuliert und der Datenbank hinzugefügt:



Darüber hinaus wurde die Reduktionsgleichung des Permanganats zu Mangandioxid unter Oxidation von Kohlenstoff definiert. In einem ersten Schritt wurde nullwertiger Kohlenstoff angenommen:



Berechnungen

Mit diesen Definitionen wurden numerische Simulationsläufe durchgeführt. In den ersten Simulationen wurde Permanganat in Wasser „gelöst“ und das Gleichgewicht der erhaltenen „Sanierungslösung“ bestimmt. Die Inhaltsstoffe des verwendeten Wassers (Trinkwasser VEGAS) sind:

Tabelle 23 – Zusammensetzung Trinkwasser VEGAS

Zusammensetzung des Wassers		
pH	7.9	
pe	11.68	
Ca^{2+}	1.2E-3	mol/L
Mg^{3+}	3.3E-4	mol/L
Na^+	2.0E-4	mol/L
K^+	3.3E-5	mol/L
Cl^-	1.5E-4	mol/L
NO_3^-	7.4E-5	mol/L
SO_4^{2-}	3.5E-4	mol/L
B^-	1.7E-6	mol/L

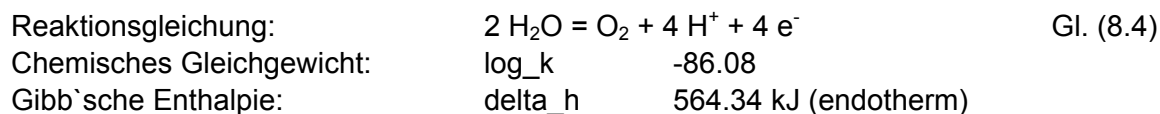
Zusammensetzung des Wassers		
F ⁻	4.2E-6	mol/L
Fe ²⁺	7.9E-8	mol/L

Es wurden 2 g/L Kaliumpermanganat zugegeben (entsprechen bei 1.68E-2 mol/L). Es stellte sich folgende Gleichgewichtslösung ein:

Tabelle 24 – Zusammensetzung der Permanganatlösung

Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung		
pH	12.32	
pe	9.15	
Mn ²⁺	1.34E-29	mol/L
MnO ₂	1.68e-02	mol/L
MnO ₄ ⁻	1.62e-16	mol/L

Unter drastischem pH-Wert Anstieg zerfiel das Permanganat zu MnO₂. Gleichzeitig zeigte sich ein Anstieg des Sauerstoffs (O₂) von 7.17E-10 mol/L auf 2.52E-02 mol/L. Dabei dient in Wasser (H₂O) gebundener Sauerstoff als Elektronenakzeptor und Sauerstoff (O₂) entsteht nach folgender Gleichung:



Der Ablauf dieser Reaktion konnte in den Versuchen nicht beobachtet werden. Die Reaktion passiert extrem langsam und ist nicht relevant. Um den Zerfall des Permanganats auf diesem Wege zu verhindern, wurden die Formationsreaktionen im Database-File verändert. Als primäre Manganspezies wurde Permanganat (MnO₄⁻) definiert. Über die Redoxgleichung mit Kohlenstoff wurde dann MnO₂ erklärt (siehe Gl. (8.3)). Ohne die Definition weiterer Reaktionen ist die Reduktion von Permanganat zu Braunstein daher an nullwertigen Kohlenstoff gebunden.

Die erneute Berechnung des Gleichgewichtszustandes führte wiederum zu einer starken Erhöhung des pH-Wertes und der Bildung von MnO₂. Da in der Reaktion kein Kohlenstoff vorhanden war, kann dies in der definierten Lösung so nicht passieren. Zur Verdeutlichung und um jede Beeinflussung durch andere Reaktionen zu unterbinden, wurde eine Berechnung durchgeführt, in der lediglich Kaliumpermanganat in Wasser gegeben wurde. Aus dem Database-File wurden alle überflüssigen Reaktionen und Definitionen entfernt.

Wiederum zerfällt das Permanganat zu Sauerstoff und Braunstein (Tabelle 25). Letztlich kann dieser Reaktionsablauf nur unter massiver Veränderung der thermodynamischen Daten, bzw. „Wegnahme“ der Bildung, bzw. dem Zerfall von Wasser (Gl. 8.4) in der Datenbank unterbunden werden. Dies ist physikalisch und chemisch gesehen unsinnig und nicht realitätsnah. Auf einen weiteren Einsatz des Simulationsprogramms PHREEQ-C zur Gleichgewichtsberechnung wurde daher verzichtet.

Tabelle 25 – Numerische Simulation ohne Nebenreaktionen

Zusammensetzung vor Berechnung		
pH	7.9	
pe	11.68	
MnO ₂	0.0	mol/L
MnO ₄ ⁻	2.0E-2	mol/L
O ₂	3.13E-05	mol/L

Zusammensetzung nach Berechnung		
pH	12.41	
pe	9.08	
MnO ₂	2.0E-2	mol/L
MnO ₄ ⁻	2.71E-16	mol/L
O ₂	1.50E-02	mol/L

Eine Alternative bietet die Berechnung der Reaktionen unter Einsatz von Reaktionsgeschwindigkeiten, um den Zerfall von Permanganat zu unterbinden. Entsprechende Berechnungen wurden erfolgreich durchgeführt. Jedoch muss dann für alle im wässrigen Medium ablaufenden Reaktionen neben den thermodynamischen Daten auch der spezifische Reaktionstyp und die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit in das Programm implementiert werden. Dies ist nicht zielgerichtet und sehr aufwändig.

8.2 Numerische Simulation von ISCO mit GMS 6.0©

Nach Bestimmung der Reaktionsart und der Geschwindigkeit in den Batchversuchen (Tabelle 12) und den relevanten hydraulischen und Stofftransportdaten (Dispersion, hydraulische Leitfähigkeit) aus den Säulen- und Tracerversuchen (Tabelle 17) wurde ein eindimensionales Modell zur Simulation:

- des Verbrauchs an Permanganat durch die organische Bodenmatrix,
- des Verbrauchs an Permanganat zur Oxidation der PCE-Quelle und der organischen Matrix der Sanierungszeit und des Sanierungsablaufs

unter Nutzung der numerischen Software GMS 6.0© erstellt.

Vergleichend sind in Abbildung 66 die visuellen Ergebnisse des Säulenversuchs 5, Feinsand ohne Kontamination und den Ergebnissen des numerischen Modellaufbaus nebeneinandergestellt.

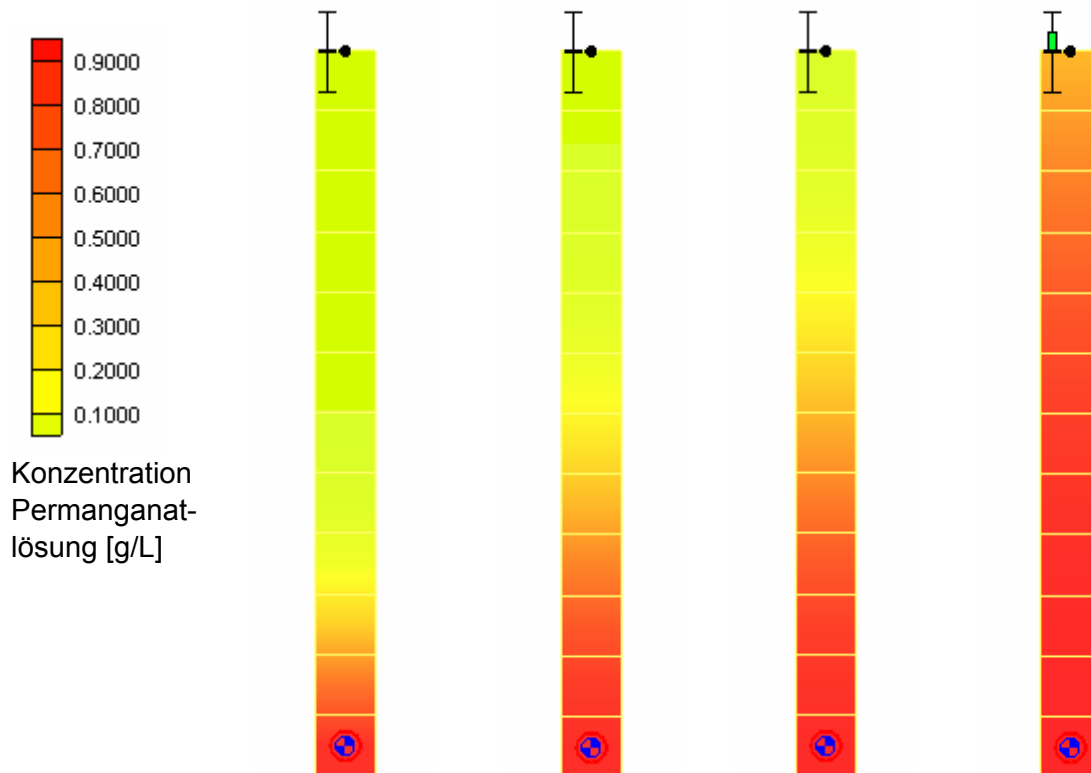
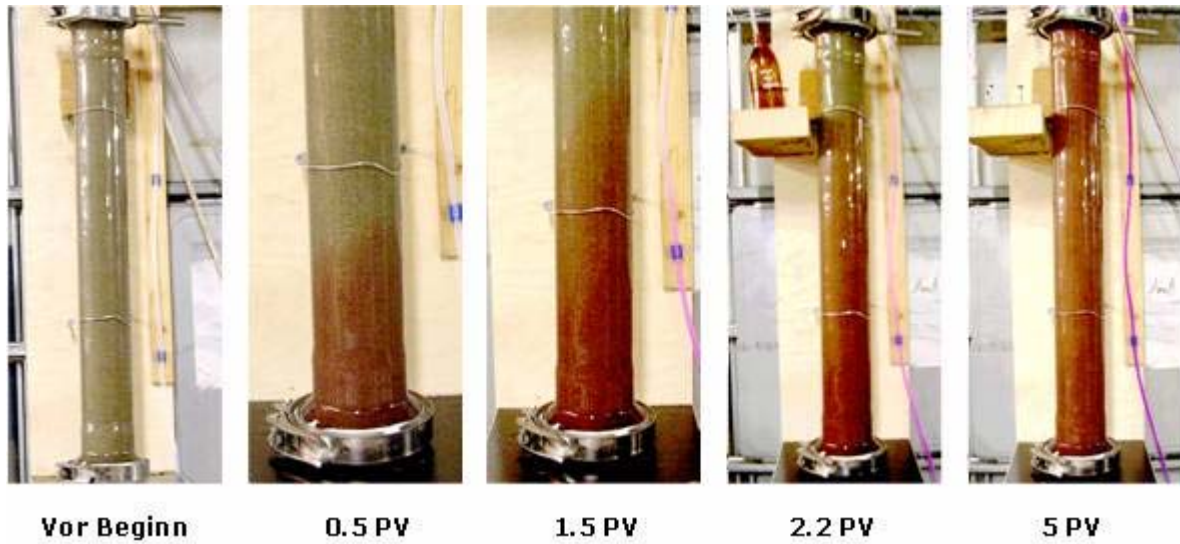


Abbildung 66 – Vergleich Durchbruchverhalten Permanganat, Feinsand Säule 5 und numerisches Modell

Vergleich des Permanganatverbrauchs durch die Bodenmatrix

Die Berechnung erfolgte mit dem Reaktions- und Transportmodell MT3DMS, Simulationspaket im Softwarepaket GMS© mit den Ansätzen für die Reaktionsgeschwindigkeit:

- Reaktionsrate entsprechend Batchversuche mit verschiedenen Böden, Tabelle 12
- Verbrauch für gut und schlecht oxidierbaren TOC des Bodens

Da das verfügbare numerische Reaktionsmodell keine Angabe eines sorbierten Anteils Kohlenstoff zulässt, wurde über einen Doppelkontinuumansatz mit Sorptions- und Reaktionsanteil der Anteil gut oxidierbaren organischen Kohlenstoffs auf der Bodenmatrix festgelegt. Der nunmehr fixierte Anteil C_{org} wurde mit der in den Batch-Versuchen bestimmten Reaktionsrate (numerische Regressionsanalyse) unter Durchströmung des numerischen Modells mit den beiden unterschiedlichen Konzentrationen entsprechend Säulenversuch 5 und 6 (Feinsand) oxidiert.

Die Ergebnisse (Abbildung 67) zeigen eine gute Übereinstimmung der numerischen Simulation mit den erhaltenen Versuchsergebnissen. Auf eine Anpassung der Parameter über räumliche Variation der Reaktionsrate oder des sorbierten Anteils wurde verzichtet, obgleich die Befüllung der Versuchssäulen Varianzen im Bereich von $\pm 10\%$ aufweisen können.

Systematisch überschätzt das numerische Modell zunächst den Verbrauch an Permanganat, berechnet jedoch nach wenigen Porenvolumen Werte, die den gemessenen Werten entsprechen.

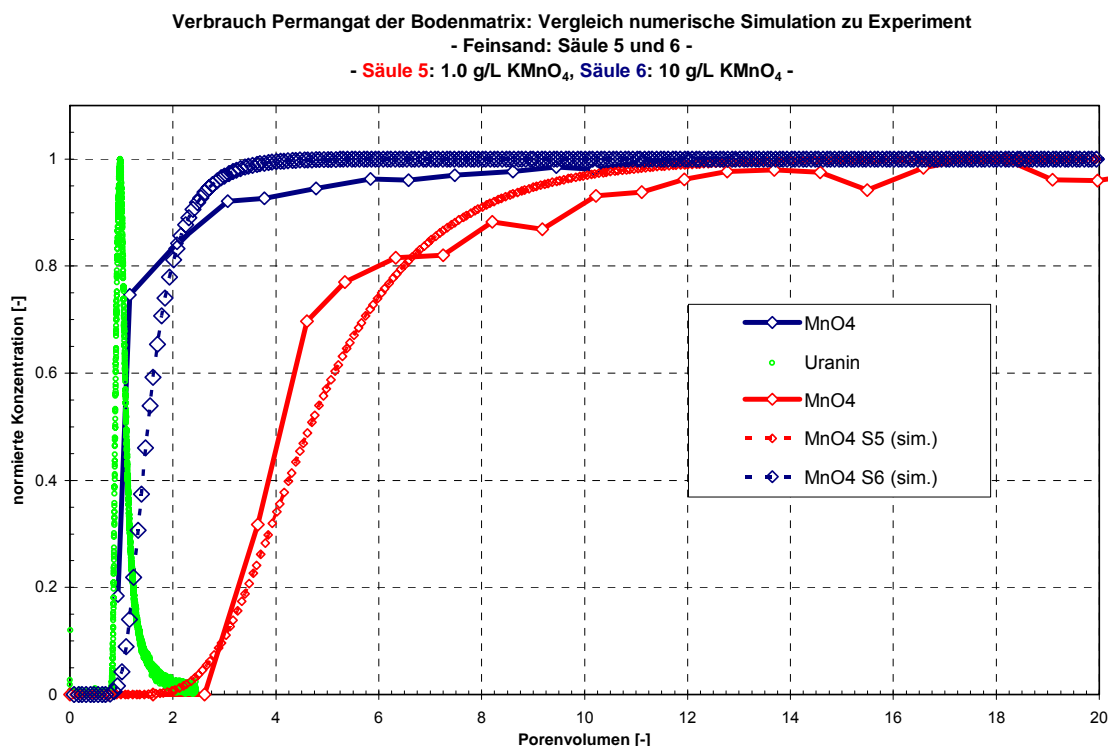


Abbildung 67 – Vergleich Durchbruchverhalten Permanganat, Säule 5 und 6 mit Simulation

Permanganatverbrauch durch die Bodenmatrix und Oxidation des Schadstoffs PCE

Die Simulation des Verbrauchs an Kaliumpermanganat für die Oxidation der organischen Bodenmatrix und des Schadstoffs PCE erfolgte für die Säule 1: Grobsand mit PCE kontaminiert, Kap. 6.2.1. Analog den Berechnungen zum Permanganatverbrauch der organischen Bodenmatrix wurden die Reaktionsraten festgelegt nach:

- Reaktionsrate organischer Anteil der Bodenmatrix entsprechend Batchversuche mit verschiedenen Böden, Tabelle 12,
- Ansatz mit Verbrauch Permanganat für gut und schlecht oxidierbaren TOC des Bodens (Kap. 5.1.5),
- Reaktionsrate für PCE-Oxidation entsprechend Batch-Versuche mit Feinsand (Kap. 5.2), bzw. anhand der Versuchsergebnisse mit Säule 1: Reaktionsrate 0.1 h^{-1} .

Zur Abbildung der Reaktionsbedingungen in der Versuchssäule wurde wiederum der Doppelkontinuumansatz mit Sorptions- und Reaktionsanteil für den Anteil gut oxidierbaren organischen Kohlenstoffs auf der Bodenmatrix und den vollständig oxidierbaren Anteil des Schadstoffs festgelegt.

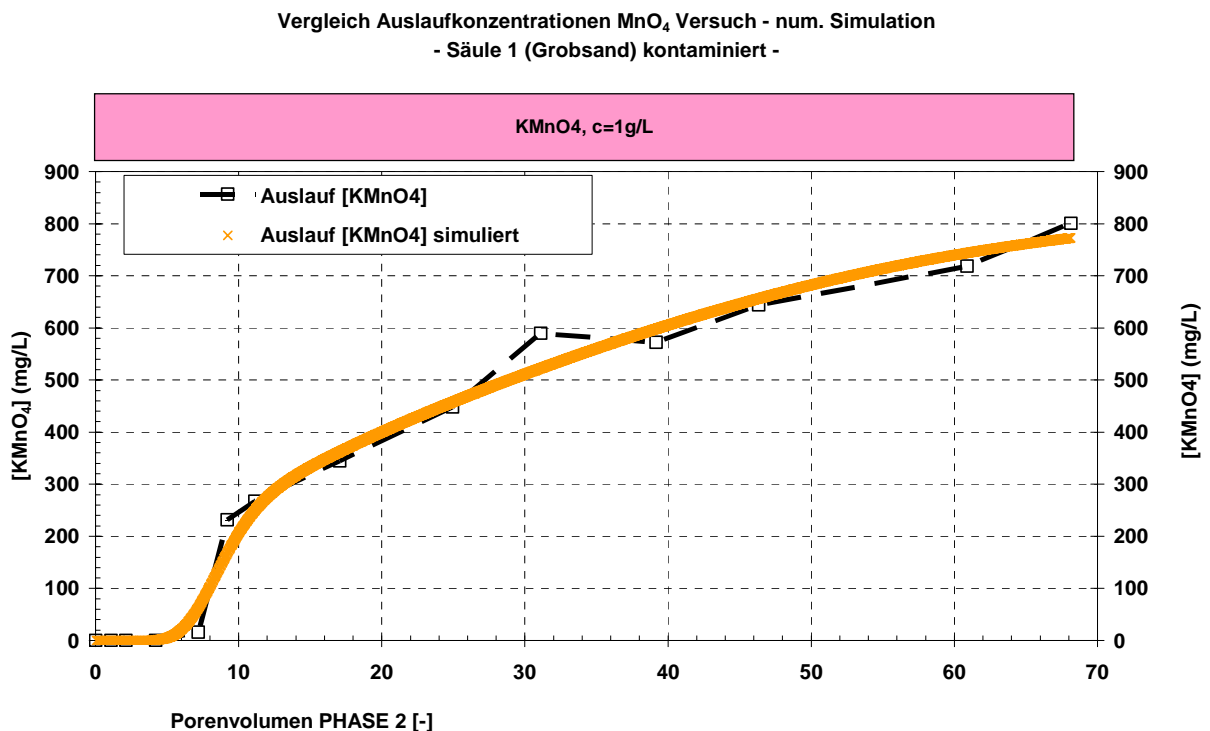


Abbildung 68 – Vergleich Durchbruchverhalten Permanganat, Säule 1 mit numerischer Simulation

Da es sich um eine gekoppelte Reaktion hinsichtlich des Bedarfs an Permanganat handelt und das Simulationsprogramm dies programmintern nicht berücksichtigen kann, wurde zunächst der Bedarf der Bodenmatrix bestimmt und die Durchbruchkurve des Oxidationsmittels im Auslauf der Säule simuliert. Das überschüssige Permanganat wurde im zweiten Simulationslauf modellintern durch Schaffung einer Senke aus dem Bilanzraum entfernt. Im dritten Simulationslauf wurde die Zugabekonzentration an Permanganat zur Oxidation des Schadstoffs (2. Spezies) entsprechend dem Verlauf an der Senke korrigiert, um die für die Oxidation des PCE verfügbare Menge an Permanganat bereit zu stellen.

Da PCE jedoch bevorzugt oxidiert wird, s. Kap. 5.2, ist die obige Methode als „worst-case“ für die Oxidation des Schadstoffs anzusehen. Dies hat insofern seine Berechtigung, als dass der Rückgang der Reaktionsrate zur Oxidation der Schadstoffe entsprechend Abbildung 30 im numerischen Modell nicht berücksichtigt werden kann.

Obgleich obige Annahmen getroffen wurden, zeigt der simulierte Verlauf der Kaliumpermanganat-Konzentration im Auslauf der Säule 1 (Abbildung 68) eine gute Übereinstimmung mit den erhaltenen Versuchsergebnissen. Dies betrifft sowohl den Beginn des Permanganatdurchbruchs, den Konzentrationsverlauf und die Endkonzentration bei Ausschalten der Permanganatzugabe.

Der oben geschriebene Algorithmus zur Berechnung des Permanganatverbrauchs zur Oxidation mehrerer Stoffe ist für größere, zwei- und dreidimensionale Modelle technisch möglich, jedoch sehr aufwändig. Insofern sollte überprüft werden, ob alternative Simulationsprogramme eine direkte Koppelung zulassen. Alternativ hierzu könnte der Source Code von MT3DMS editiert und umgeschrieben werden. Dies war im Rahmen der Machbarkeitsstudie sowohl zeitlich als auch finanziell nicht umsetzbar.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie wurde der Einsatz von Permanganat zur Oxidation von Mischkontaminationen aus Trichlorethen (TCE) und Perchlorethen (PCE) in Batchversuchen, Säulenversuchen und einem Küvettenversuch vergleichend für verschiedene Bodenarten (Schluff, Feinsand und Grobsand) untersucht. Insbesondere auf die Auswirkung und den Verbrauch von Permanganat zur Oxidation des im Boden anzutreffenden natürlichen organischen Material, die Veränderungen der hydraulischen Durchlässigkeit durch die reaktionsimmanente Bildung von Braunstein, sowie deren Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zur Oxidation der Schadstoffe wurde besonderes Gewicht gelegt. Entsprechend den Arbeitspaketen und den nach Stand der Technik offenen Fragen lassen sich die Ergebnisse zusammenfassen:

- Existieren **Unterschiede** im Oxidationsverhalten von **Natrium- und Kaliumpermanganat**?

Die Frage wurde im Rahmen der **Batch-Versuche** geklärt. Umgerechnet auf die Wirksubstanz Permanganat konnte **kein Unterschied** im Verbrauch zwischen **Kalium- und Natriumpermanganat** festgestellt werden. Für die Sanierungspraxis ist die Handhabbarkeit zu berücksichtigen. NaMnO_4 steht als 40 %-ige wässrige Lösung zur Verfügung, während KMnO_4 in Pulverform verkauft wird und eine maximale Löslichkeit von 70 g/L in Wasser besitzt. Der verfahrens- und sicherheitstechnische Vorteil des Einsatzes von Natriumpermanganat schlägt sich allerdings in einem höheren Preis nieder (je kg Wirkstoff ca. 30% höherer Preis).

- Wie hängt der Verbrauch an Oxidationsmittel mit dem **Gehalt an organischem Kohlenstoff** im Boden zusammen?
- Wie hoch ist der **Langzeitverbrauch der Bodenmatrix** an Oxidationsmittel?

Die Fragen konnten im Rahmen der **Batch- und Säulenversuche** geklärt werden. Die **organische Materie** (NOM) im Boden hat einen **nicht zu vernachlässigenden Einfluss** auf die bei einer Sanierung benötigte Menge an Oxidant.

Je nach Bodenart werden unterschiedliche Mengen an Permanganat verbraucht. Neben einem Zusammenhang mit dem TOC-Gehalt im Boden ist für **bindige Böden** mit einem **deutlich höheren Verbrauch** an Permanganat zu rechnen. Als Faustzahl kann zur Vordimensionierung der Sanierung mit hoher Unsicherheit von einem NOD [g MnO_4^- je g TOC] von 0.6 - 0.7 für sandige Böden, bzw. 1.8 – 2.0 für bindige Böden ausgegangen werden. Effektiv bedeutet dies einen Bedarf von 1- 1.5 g MnO_4^- je kg Boden für sandige Böden, bzw. 7 g/kg für bindiges Material. Eine **standortspezifische Bestimmung des NOD in Batch-Tests** ist in jedem Fall **erforderlich**. Die Ergebnisse der Säulenversuche zum NOD decken sich mit den Batch-Versuchen.

Die Oxidation des Bodenmaterials kann mit einer **Reaktion quasi-1. Ordnung** beschrieben werden, wobei für jede Bodenart **ein spezifischer Anteil gut oxidierbaren und schlecht oxidierbaren Kohlenstoffs** zu berücksichtigen ist. Die erforderlichen Parameter können im Rahmen der Batch-Versuche bestimmt werden und zur Abschätzung des Verbrauchs kann ein Tabellenkalkulationsprogramm eingesetzt werden. Der Anteil leicht oxidierbaren Kohlenstoffs (72 h-Wert) kann anhand der Verbrauchszahlen auf ca. 2 – 3 % des TOC für Sande und 5% - 6% im Falle schluffigen Materials abgeschätzt werden.

Grundsätzlich läuft für jeden Boden die Oxidation des NOM nach demselben Muster ab: Zu Beginn ist der Hintergrundverbrauch zunächst sehr hoch, sinkt aber im Anschluss rasch ab, um ein annähernd konstantes Niveau zu erreichen, welches selbst nach Monaten noch vorliegt.

- Wie verhält sich die **Konkurrenz** in Bezug auf Oxidationsmittelbedarf **zwischen Schadstoff und Bodenmatrix**? (Inwieweit wird der Verbrauch durch den natürlichen Kohlenstoffgehalt des Bodens dominiert?)

Die Frage konnte im Rahmen der Batch- und Säulenversuche (Säule 1, 4, 5 und 6) geklärt werden. In den vergleichenden Batch-Versuchen lagen die **Reaktionsraten** mit dem Ansatz einer Reaktion 1. Ordnung für die **Oxidation des PCE** und des eingesetzten Feinsandes **um einen Faktor 10 - 100 höher als für die Oxidation der Bodenmatrix**. Die Reaktionsrate des PCE liegt anfänglich bei 0.5 h^{-1} und fällt nach 30 Tagen auf Werte um 0.009 h^{-1} ab, wenn bereits mehr als 99,8% des Schadstoffs oxidiert ist. Die Werte konnten in den Säulenversuchen mit Reaktionsraten um 0.1 h^{-1} bestätigt werden. Entsprechend dem Ansatz einer Kinetik 1. Ordnung benötigt man bei Verzehnfachung der Permanganatkonzentration auch nur 1/10 der Zeit zur Oxidation der Bodenmatrix (Säule 5 und 6) bei Reaktionsraten um 0.01 h^{-1} . Grundsätzlich wurde in allen Säulenversuchen maximal 25% der Permanganatmasse durch den Boden verbraucht, wobei die Schadstoffkonzentrationen sehr hoch waren (ca. 12 g/kg Boden) und **die CKW bevorzugt oxidiert** wurden.

- Wie groß ist der Einfluss der **Braunsteinbildung** auf die hydraulische Leitfähigkeit und die Oxidationsrate bei Verwendung von Permanganaten?

In den Säulen- und dem Küvettenversuch konnte ein **deutlicher Einfluss der Braunsteinbildung** auf die hydraulische Leitfähigkeit und die Oxidationsleistung nachgewiesen werden (Säule 1, 2, 4 und Küvette). Die hydraulische Leitfähigkeit fällt je nach Bodenart um einen Faktor 2 bis 20. Im hydraulisch für eine Feldanwendung repräsentativen System der Küvette lag die Minderung für das sandige Bodenmaterial bei einem Faktor 10. In schluffigem Material ist der Rückgang wesentlich geringer (Faktor 2).

Nur für den eingesetzten Grobsand konnte bei **intermittierender Spülung mit Wasser** eine Verbesserung der hydraulischen Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Die chemische Rücklösung des ausgefallenen Braunsteins über organische Säuren (Oxalsäure) konnte gezeigt werden, jedoch sind die erforderlichen Mengen erheblich (ca. 10 g/kg Boden) und sowohl wasserrechtlich als auch wirtschaftlich uninteressant.

Die **Reaktionsraten und der Stoffumsatz** zur Schadstoffoxidation verringert sich durch die Bildung der Braunsteinschicht um einen Faktor 10 – 100 je nach Art der Schadstoffverteilung (residual oder Pool) und ist deutlich erkennbar. Für die im Wasser gelösten Schadstoffe konnte kein Rückgang der Reaktionsrate bestimmt werden.

- Wie stark ist der zu erwartende **Rebound-Effekt** nach Beendigung der Injektion des Oxidationsmittels ?

Sofort nach Beendigung der Permanganatzugabe (Säule 1, 2, 4 und Küvette) stiegen die Schadstoffkonzentrationen wieder an. Das Niveau des Anstiegs entspricht der im Boden verbliebenen Masse an Schadstoff und deren Verteilung: hohe Sättigungen des Bodens mit Schadstoffen erzeugen entsprechend hohe Sättigungen in der Lösung.

Das **Sanierungsende** beim Einsatz von Chemischer Oxidation kann **nicht an einem Rück-**

gang der wässrigen Schadstoffkonzentrationen in Überwachungsbrunnen unterstromig der Quelle während der Anwendung von ISCO festgemacht werden. Stattdessen muss die Maßnahme bis zum Versiegen der Quelle weitergeführt werden. Der Rebound ist dabei die zu beobachtende Größe in Zeiten nach Ausschalten der Permanganat-Zugabe. Zur Kostenreduktion und Überwachung des Sanierungserfolgs (Rebound-Monitoring) im Rahmen einer Feldanwendung hat sich eine **intermittierende Zugabe** von Permanganat als optimal erwiesen.

- Welche Sanierungsleistungen sind in einer Feldanwendung zu erwarten?

Eine **vollständige Oxidation** der Schadstoffe erfolgt selbst unter kontrolliert hydraulischen eindimensionalen Bedingungen in den Säulenversuchen nur **mit großen Einsatzmengen an Permanganat** und Spülung von mehr als 100 Porenvolumen Permanganatlösung. Bei geringeren Schadstoffmengen im Bereich von mg/kg Boden verkürzt sich die Sanierungszeit erheblich. Es konnte beobachtet werden, dass die Reaktionsraten zur Oxidation von PCE im Schluff erheblich höher als im sandigen Boden sind.

Der direkte Vergleich mit einer „hydraulischen Sanierung“ in den Säulenversuchen (Säule 3 zu Säule 2) zeigt, dass die Sanierungszeit in Falle des TCE maximal auf die Hälfte reduziert werden kann. Im Falle des **PCE** lag die **Zeitersparnis** bei einem **Faktor 10** infolge der geringeren Löslichkeit des PCE. Schnellere Sanierungszeiten für ISCO können durch Einsatz von höher konzentrierten Permanganatlösungen (2 g/L anstelle 1 g/L) erzielt werden, jedoch bedeutet dies auch einen erhöhten Verbrauch durch die organische Bodenmatrix und infolge der schnelleren Braunsteinbildung auch höhere spezifische Kosten.

Die Entfernung von **Schadstoffpools** (Grobsandschicht, Küvettenversuch) gestaltet sich infolge der sich bildenden Braunsteinschicht als **schwierig** und konnte mit über 65 PV Spülvolumen nicht vollständig gereinigt werden (80% TCE, 70% PCE). Entsprechend der Skalenproblematik (1-D -> 2-D -> 3D) besteht insbesondere bei Feldanwendungen die Gefahr, dass die **Schadensquelle aufgrund der Braunsteinbildung nicht vollkommen durchströmt** und oxidiert werden kann und die Sanierungslösung die Quelle umströmt. Die Untersuchungen in der Küvette haben gezeigt, dass in Folge der Dichte der infiltrierten Permanganatlösung mit einem **Absinken des Oxidationsmittels** bei Einsatz von **Lösungen > 2 g/L** zu rechnen ist. Dies muss beim Design der Maßnahme berücksichtigt werden und führt letztlich zu hohen Infiltrationsströmen. Diese Konzentration auch hinsichtlich der **wasserrechtlichen Genehmigungsfähigkeit** nicht überschritten werden.

Eine Grundwasserhaltung ist aufgrund der hohen Anzahl erforderlicher Porenvolumen unterstromig der Schadstoffquelle erforderlich. Die hierdurch entnommene Permanganatlösung kann oberstromig zur Kostenoptimierung wieder eingeleitet werden.

10 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen der gegenseitigen Information und des Wissensaustauschs fanden Treffen mit Züblin Umwelttechnik und der BW Chemie GmbH, Bitterfeld-Wolfen statt.

11 Beitrag der Ergebnisse zu den Zielen des Förderprogramms des Zuwendungsgebers

Das untersuchte Verfahren bietet die Möglichkeit einer vergleichsweise zeitnahen Sanierung von Standorten, die mit chlorierten Kohlenwasserstoffen in hohen Konzentrationen (Schadensquelle) kontaminiert sind. Insofern werden Möglichkeiten zum aktiven Schutz der Umwelt, insbesondere der in den nächsten Jahren knapper werdenden Ressource Grundwasser aufgezeigt. Insbesondere wurde eine Methode aufgezeigt: Batch-Versuche mit temporärer aktiver Durchmischung, die Grundlagen zu einer fundierten Auslegung der grundwasserschützenden Maßnahme führt.

12 Voraussichtlicher Nutzen und praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen

Der ungewünschte Bedarf an Oxidationsmittel für Nebenreaktionen bei ICSO ist geringer als theoretisch berechnet. Es existiert ein leicht und schwer oxidierbarer Anteil. Bei bindigen Böden ist der leicht oxidierbare Anteil sehr hoch, so dass hier von einem erheblichen Mehrbedarf ausgegangen werden kann. Der Bedarf muss einzelfallspezifisch ermittelt werden und liegt je nach Bodenmaterial zwischen 1 – 10 g Permanganat je kg Boden.

Im Verlauf der Studie wurde eine im Vergleich zu den derzeitigen Methoden einfach handhabbare Methode entwickelt, um den Bedarf an Oxidationsmittel des am Standort anzutreffenden Bodenmaterials zu bestimmen: Batch-Tests mit temporärer Durchmischung. Mit Hilfe eines numerischen Regressionsverfahrens können sowohl der kurzfristige, wie langfristige Bedarf bestimmt werden und unter Einsatz eines Tabellenkalkulationsprogramms die Einsatzmengen am Standort extrapoliert werden. Insofern werden neben einer deutlichen Kostenreduktion in der Sanierungsvorplanung auch einfache Methoden zur Dimensionierung den interessierten Sanierungsfirmen und Ingenieurbüros im Bereich der Altlastensanierung zur Verfügung gestellt.

Die Untersuchungen haben des Weiteren gezeigt, dass innovative Technologien zwar schon im Feldmaßstab eingesetzt werden, jedoch selbst unter verhältnismäßig einfachen „Sanierungsszenarien“ nicht den gewünschten Erfolg einer vollständigen Oxidation der Schadstoffe erbringen.

Für künftige Feldanwendungen ist es angeraten, bereits im Vorfeld der Planungen die Methode der intermittierenden Zugabe von Kaliumpermanganat einzuplanen, um kosten- und zeiteffektiv den Schadensherd zu reinigen. Bei der Auswahl des Oxidationsmittels sind die geringeren Kosten von Kaliumpermanganat im Vergleich zu Natriumpermanganat zu berücksichtigen. Allerdings dürften überschlägig gerechnet die verfahrens- und sicherheitstechnischen Vorteile den Preisunterschied bis zu einer Einsatzmenge von ca. 10 t ausgleichen. Mit einer empfohlenen Einsatzkonzentration von 2 g/L kann den unerwünschten Dichteströmungseffekten und den wasserrechtlichen Bedenken entgegengetreten werden.

Ein direkter Nutzen der Arbeiten ist auf den Personenkreis beschränkt, der innovative Technologien zur Lösung massiver Grundwasserprobleme einsetzen wird.

13 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen.

Zurzeit sind uns keine weiteren Fortschritte bekannt.

14 Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

Hetzer S., Klaas N., Trötschler O., (2006): Machbarkeitsstudie zum Einsatz von chemischer Oxidation (ISCO) zur Sanierung von CKW-Kontaminationen –Ergebnisse aus Batch- und Säulenversuchen, VEGAS-Statuskolloquium 2006, pp. 95 – 107, Eds. Braun, Koschitzky, Stuhmann, Heft 150, Stuttgart: Institut für Wasserbau, 2006, ISBN 3-933761-53-0

Hetzer S., Klaas N., Trötschler O., (2006): Einsatz von chemischer Oxidation (ISCO) zur Sanierung von CKW-Kontaminationen – Ergebnisse aus VEGAS-Laborversuchen – UM Baden-Württemberg, Dienstbesprechung Altlasten, Pfedelbach, 25/26. Oktober 2006

15 Literatur

- [1] Abranovic, D. and Renn, T.; 2004. Pilot Test of Deep Aquifer Permanganate Treatment. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [2] Bjerg, P.L. et al.; 2004. In Situ Chemical Oxidation of Natural Matter By Potassium Permanganate. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [3] Blickle, F.W. et al.; 2004. Performance Evaluation of Chemical Oxidation Treatment of Chlorinated Groundwater Plumes. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [4] Brown, R.A. et al.; 2004. Response to Naturally Occuring Organic Material: Permanganate Versus Persulfate. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [5] Christensen, J.S. et al. ; 2004. Permanganate Oxidation of PCE: Laboratory Testing and Design Considerations. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [6] Clayton, W.S. et al.; 2004. In Situ Oxidation: Quantifying the Good, the Bad and the Ugly. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [7] Clayton, W.S.; 1998. Ozone and Contaminant Transport during In Situ Ozonation. Conference proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey CA, USA.
- [8] Cline, S.R.; Denton, D.L.; Giaquinto, J.M. and McCracken, M.K.; 1999. Laboratory Evaluation of In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. Test Area North, Operable Unit 1-07B, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Volume One - Main Text and Appendices A, and B, DOE;
<http://www.osti.gov/dublincore/gpo/servlets/purl/8068-R46CMA/webviewable/8068.pdf>
- [9] Crimi, M.L. and Siegrist, R.L.; 2004. Impact of Reaction Conditions on MnO₂ Genesis during Permanganate Oxidation. Journal of Environmental Engineering, Vol. 130, No. 5.
- [10] Edel, H.-G. et al.; 2004. In-situ-chemische Oxidation (ISCO), Einsatz eines neuartigen Verfahrens zur Sanierung eines LCKW-Grundwasserschadens, Teil 1. In Altlasten Spektrum 5/2004, pp. 251-258, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- [11] Edel, H.-G., et al. ; 2004. In-situ-chemische Oxidation (ISCO), Einsatz eines neuartigen Verfahrens zur Sanierung eines LCKW-Grundwasserschadens, Teil 2. Altlasten Spektrum 5/2004, 281–285, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- [12] Fernandes, L. et al. ; 2004. Wellfield Protection Using Permanganate to Remediate Chlorinated Hydrocarbon Plume. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.

- [13] Gates, D.D.; Siegrist, R.L. and Cline, S.R.; 1995. Chemical Oxidation of Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds in Soil. 88th Annual Meeting and Exhibition. Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, pp. 95-TP66.03.
- [14] Gfell, M.J., et al.; 2004. Field-Scale TCE Oxidation in Sedimentary Bedrock Using Permanganate with Bromide Tracer. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [15] Goehlert, R. et al.; 2004. Pilot ISCO Subsequent Aggressive Source Elimination. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [16] Gonullu, T. and Farquhar, G.; 1989. Oxidation to remove TCE from soil. Department of Civil Engineering, University of Waterloo, unpublished manuscript, Available at: <http://civil.uwaterloo.ca/groundwater/oxlitrev.html>
- [17] Greenburg, D. et al.; 2004. Oxidant Demand Analyses, Field Pilot Tests and Permanganate Consumption Kinetics. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [18] Hood, E.D. et al., 2004. Oxidant Fate and Mobility: Controlling Factors and Estimation Methods. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.
- [19] ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council); 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. 2nd e. ISCO-2, Washington, D.C., Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team; Available on the Internet at <http://itrcweb.org>
- [20] Keijzer, T. et al.; 2004. Implementation of In-Situ Remediation Techniques: Encountered Conditions and Problems During ISCO Projects. In: Barczewski, B. et al. (Hrsg.) Vegas-Statuskolloquium 2004, 05. Oktober, Stuttgart: Institut für Wasserbau, 2004, pp.71 - 77 ISBN 3-933761-35-2.
- [21] Li, X.D. and Schwartz, F.W.; 2000. Efficiency Problems Related to Permanganate Oxidation Schemes in Wickramanayake. In: Gavaskar, A.R., Chen, A.S.C. Eds., Chemical Oxidation and Reactive Barriers: The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle Press, Columbus, OH, pp. 41–48.
- [22] Li, X.D. and Schwartz, F.D.; 2004. DNAPL remediation with in situ chemical oxidation using potassium permanganate. Part I. Mineralogy of Mn oxide and its dissolution in organic acids. Journal of Contaminant Hydrology 68, 39-53.
- [23] Li, X.D. and Schwartz, F.D.; 2004. DNAPL remediation with in situ chemical oxidation using potassium permanganate. Part II. Increasing removal efficiency by dissolving Mn oxide precipitates. Journal of Contaminant Hydrology 68, 269-287.
- [24] Li, X.D. and Schwartz, F.D.; 2004. DNAPL mass transfer and permeability reduction during in situ chemical oxidation with permanganate. Geophysical research letters, Vol. 31.
- [25] MacKinnon, L.K. and Thomson, N.R.; 2002. Laboratory-scale in situ chemical oxidation of a perchlorethylene pool using permanganate. Journal of Contaminant Hydrology 56, 49-74.

- [26] Martin, M.Z. et al.; 2002. In Situ Oxidation Through Lance Permeation at Portsmouth Gaseous Diffusion Plant (PORTS). Report, U.S. Department of Energy (ORNL/TM-2002/272), <http://www.ornl.gov/~webworks/cppr/y2001/rpt/115641.pdf>
- [27] Mathew, D.N.; 2001. Geochemical Reactions Resulting From In Situ Oxidation of PCE-DNAPL by KMnO_4 in a Sandy Aquifer. *Environmental Science and Technology* 35, No. 6, pp. 1266-1275.
- [28] Muck, M.T. et al.; 1998. A Field-Scale Test of In Situ Chemical Oxidation Through Recirculation. Report, U.S. Department of Energy (ORNL/TM-13531), <http://www.osti.gov/dublincore/gpo/servlets/purl/296856-4MGUIP/webviewable/296856.pdf>
- [29] Mumford, et al.; 2005. Bench-Scale Investigation of Permanganate Natural Oxygen Demand Kinetics, *Environmental Science and Technology* 39 (8).
- [30] Pilotvorhaben zur in-situ Sanierung im Kamp-Lintfort. 2004. In AAV-Jahresbericht 2003/2004, pp.28-29.
- [31] Quick-N-Easy Dry Cleaner, Wichita, KS, USA und San Fransisco Bay, CA, USA in [10].
- [32] Reis, J.C. and Acock, A M.; 1994. Permeability reduction models for the precipitation of inorganic solids in Berea sandstone. *In-Situ* 18 3, 347–368.
- [33] Schroth, M.H., Oostrom, M., Wietsma, T.W., and Istok, J.D.; 2001. In-Situ Oxidation of Trichloroethene by Permanganate: Effects on Porous Medium Hydraulic Properties. *Journal of Contaminant Hydrology* 50, pp. 79-98.
- [34] Schnarr, M., Truax, C., Farquhar, G., Hood, E., Gonullu, T., Stickney, B., 1998. Laboratory and Controlled Field Experiments Using Potassium Permanganate to remediate Trichloroethylene and Perchloroethylene DNAPLs in Porous Media. *Journal of Contaminant Hydrology* 29, pp. 205-224.
- [35] Schwartz, F.W.; 2003. Permanganate Treatment in Reactive Barriers and Source Zone Flooding Schemes. DOE, http://www.osti.gov/em52/final_reports/73745.pdf
- [36] Urynowicz, M.A. and Siegrist, R.L.; 2000. Chemical degradation of TCE DNAPL by Permanganate in Wickramanayake. In: G.B., Gavaskar, A.R., Chen, A.S.C. Eds., *Chemical Oxidation and Reactive Barriers: The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Battelle Press, Columbus, OH, pp. 75-82.
- [37] US-EPA; 1998; Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation. U.S. Army Cold Regions Research & Engineering Laboratory, Hanover, NH, USA, Canadian Forces Base Borden, Ontario, Canada, Kansas City Plant, Kansas City, MO, USA, Portsmouth Gaseous Diffusion Plant, Piketon, OH in US-EPA Bericht (EPA 542-R-98-008), <http://www.epa.gov/tio/download/remed/chemox.pdf>.
- [38] Werner, P.G.; 2004. A Comparison of Full Scale Chemical Oxidation Programs For Remediation of Tetrachloroethene. Abstracts D7 in: *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference*, May 24–27th, Monterey, CA, USA.

[39] Westergaard, C. et al.; 2004. Permanganate Oxidation of PCE in Moraine Clay. Abstracts D7 in: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, May 24–27th, Monterey, CA, USA.

[40] Yan, Y.E. and Schwartz, F.W.; 1999. Oxidative Degradation and Kinetics of Chlorinated Ethylenes by Potassium Permanganate. Journal of Contaminant Hydrology 37, pp. 343–365.

[41] Yan, Y.E. and Schwartz, F.W.; 2000. Kinetics and Mechanisms for TCE Oxidation by Permanganate. Environmental Science and Technology, Vol. 34, No. 12, 2535-2541.

[42] Yin, Y. and Allan, H.E.; 1999. Technology Evaluation Report TE99-01: In Situ Chemical Treatment. <http://gwrtac.org/pdf/inchem.pdf>

[43] Zusammenstellung der zitierten Feldanwendungen:

4) U.S. Army Cold Regions Research & Engineering Laboratory, Hanover, NH, 1999. Pilot scale, teils erfolgreich, Druckinjektion erforderlich, um die Kontamination zu erschließen, Quellensanierung.

5) Canadian Forces Base Borden, Ontario, Canada, 1998. Feldanwendung, effektiv, Grundwasser- und Quellensanierung, sandiger Aquifer.

6) Kansas City Plant, Kansas City, MO, USA, 1997. Feldanwendung, Demonstrationsprojekt, mixed-in-soil Technology, effektiv (ca. 65%-ige Reduzierung der Masse in Kontaminationsquelle).

7) Portsmouth Gaseous Diffusion Plant, Piketon, OH. Horizontalbrunnen, Muck et al (1998), Pilotanwendung, Probleme der Aquifererschließung, Verteilung des Permanganats, nur erfolgreich, wo Oxidationsmittel in Kontakt mit PCE kam (Sande).

8) Quick-N-Easy Dry Cleaner, Wichita, KS, USA, 1999. Feldsanierung, effektiv, Probleme mit Einflußradius, starker Rebound-Effekt, 2 x Injektion erforderlich, Nutzung nur als Industriegelände, MNA-Bedarf.

9) San Francisco Bay, CA, 2000. Fünf Schadstoffquellen, 4 x Einsatz von KMnO_4 , nur einmal effektiv.

10) Palo Alto, CA, Pilotanwendung, 2000: ineffektiv.

11) Santa Clara, CA, Feldsanierung, 2000, ineffektiv.

12) Menlo Park, CA, Pilotanwendung, ineffektiv.

13) Sunny Vale, CA, Pilotanwendung, 2000. Sehr effektiv. Probleme mit Versorgung und Ausbreitung des Permanganats, nur ein Standort (d) war sandig und die Applikation erfolgreich

14) Versar Inc., Springfield, Virginia, 2003. Feldsanierung, residuale CKW und Grundwasserkontamination, erfolgreich, zunächst Fenton's Reagenz (nicht erfolgreich), danach NaMnO_4 , keine Angaben zu Problemen.

- 15) County of Funen, Dänemark, 2002.
Feldsanierung, in-soil-mixing, ineffektiv, Probleme mit gleichmässiger Verteilung des gelösten NaMnO_4 , nur gut durchlässiger Bereich gereinigt, Rebound-Effekt.
- 16) Port of Portland, OR, USA, 2002.
Feldsanierung, KMnO_4 zur Fahnsanierung, in oberem Bereich 88%-ige Reduzierung, unterer Aquifer ineffektiv, da zu geringe Menge Oxidationsmittel.
- 17) ERM, Arizona, 2002.
Pilotanwendung „Deep Aquifer“ erfolgreich, jedoch mit Rebound, da nur Teilfläche behandelt wurde; Probleme: Rebound und Nicht-Oxidation von DCA und PCA.
- 18) Ohmaha Pilot Test 2002.
Kernzone der Kontamination (Grundwasser um 2 mg/l), Zentrum der Fahne effektiv gereinigt, Reduktion GW-Konzentrationen um 99%; nach 1 Jahr Rebound; da Teilfläche saniert wurde, war Rebound zu erwarten.
- 19) Boston, MA, 2002.
Fahnsanierung, gleichmässige Verteilung, Radius ca. 6 m, effizient, jedoch erst nach nochmaliger Injektion im Außenbereich der „Quelle“.
- 20) Superfound Site, New Hampshire, 2003.
Quellensanierung, Pilotanwendung, sehr erfolgreich, jedoch Rebound (26 mg/l -> 1 µg/l -> 65 µg/l), keine Angaben zu Problemen.
- 21) NAS Pensacola, FL (Fenton's Reagenz), 1999. Feldanwendung, sehr effektiv.
- [44] Barthel, Färber: Skript Field Course Hydrogeology 2003, WAREM, Universität Stuttgart
- [45] Olaf A. Cirpka, Vorlesungsskript 2004, Ausbreitungs- und Transportvorgänge in Strömungen II, Stoff- und Wärmetransport in natürlichen Hydrosystemen, Universität Stuttgart