

542 Chemische In-situ-Verfahren

Im Gegensatz zu den *Ex-situ*-Verfahren verbleiben bei der *In-situ*-Sanierung der kontaminierte Boden und im Wesentlichen auch das belastete Grundwasser in ihren standortspezifischen Lagerungsverhältnissen. Ein Aushub von belastetem Bodenmaterial und ein Heben von belastetem Grundwasser sind somit nicht erforderlich. *In-situ*-Verfahren können sich daher auch für die Sanierung von Flächen eignen, bei denen die Zugänglichkeit der kontaminierten Bodenbereiche aufgrund vorhandener Gebäude, Anlagen, Ver- und Entsorgungsleitungen u.ä. stark eingeschränkt ist. Auch eine Überbauung des Sanierungsareals ist nach Errichtung der Sanierungsinfrastruktur prinzipiell möglich.

In-situ-Verfahren können sowohl zur Behandlung der ungesättigten als auch der gesättigten Bodenzone eingesetzt werden und basieren darauf, dass Stoffe ohne ein Bewegen des Bodens oder ein Heben des Grundwassers biologisch, physikalisch oder chemisch behandelt werden, um sie aus dem Boden oder dem Grundwasser zu entfernen, in unschädliche Stoffe umzuwandeln oder deren Ausbreitung zu verhindern. In-situ-Verfahren in der gesättigten Zone haben in der Praxis eine wesentlich größere Bedeutung als Verfahren in der ungesättigten Zone.

Schadstoffe können im Grundwasserleiter durch Einleitung eines chemischen Oxidationsmittels abiotisch zerstört werden. Wesentliche Erfahrungen liegen mit den Oxidationsmitteln Fenton's Reagenz (Mischung aus H_2O_2 und Fe-II), Permanganatsalzen und Persulfatsalzen vor. Welcher Schadstoff von welchem Oxidationsmittel abgebaut wird, ist in nachfolgender Tabelle gezeigt (Quelle: EPA (2004): How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers, EPA 510/R-04/002. Office of Underground Storage Tanks, LFP-Projekt B 1.07: Auswertung von internationaler Fachliteratur und durchgeführten und laufenden Fällen mit In-situ-Anwendungen).

Schadstoff	Permanganat	Persulfat	Persulfat mit Katalysator	Fenton's Reagenz	Ozon
Alkane	-	-	+	+	+
Alkene	+	+	+	+	+
Benzol	-	+	+	+	+
Chlorphenole	+	-	+	+	+
Nitrophenole	-	-	-	?	?
PCE, TCE	+	+	+	+	+
Tetrachlorkohlenstoff	-	-	+/-	+/-	+/-
chlorierte Ethane	-	-	-	-	+
Toluol	+	+	+	+	+
Ethylbenzol	+	+	+	+	+
PAK	+	+	+	+	+
PCB	-	-	-	-	+?
MTBE	+	+/-	+	+	+

+ geeignet, +/- möglicherweise geeignet, - nicht geeignet

Der Abbauprozess erfolgt entweder über einfache Redoxreaktionen (im Wesentlichen Permanganat) oder über radikalisch wirkende Reaktionen. Für diese ist ein Aktivator (Initiierung der Radikalreaktion) erforderlich. Beim Fenton's Reagenz stellt Fe-II den Aktivator dar. Daher darf dieser erst kurz vor dem Start der Reaktion zugegeben werden. In der Praxis werden oft H_2O_2 und Fe-II-Lösungen alternierend infiltrierte. Um das Fe-II aktiv zu halten, wird der Grundwasserleiter vor der Injektion des Reagenz angesäuert. Alternativ kann Fe-II chelatiert werden (z.B. Eisencitrat). Fe-II dient auch beim Persulfat als Aktivator. Daneben kann Persulfat mit Hilfe einer Reihe weiterer Aktivatoren (Alkalinität, Hitze, H_2O_2 o.a.) aktiver werden. Die radikalisch wirkende Reaktion ist beendet, wenn gebildete Radikale sich zu nicht-radikalischen Verbindungen vereinigen oder durch sogenannte Radikalfänger (z.B. Chlorid oder Hydrogencarbonat in höheren Konzentrationen) abgefangen werden. Die Oxidation der Schadstoffe führt meist zu einer vollständigen Mineralisierung der Schadstoffe. Mitunter können Metabolite (messbar als erhöhte DOC-Konzentration) gebildet werden, welche aber mikrobiell leichter abbaubar sind.

Die Fentons Reaktion führt im Gegensatz zu den Reaktionen mit den restlichen Oxidationsmitteln zu einer starken Erwärmung des Grundwasserleiters. Dies in Verbindung mit der raschen Freisetzung molekularen Sauerstoffs führt zu einem Strippen leichtflüchtiger Schadstoffe in die ungesättigte Bodenzone. Daher ist beim Einsatz der Fentons Reaktion in der Regel ergänzend eine Bodenluftabsaugung erforderlich. Für die Injektionen sind Stahlpegel nicht zwingend erforderlich; da die Oxidationsmittel nur über eine vergleichsweise kurze Zeit (ISCO-Sanierungen sind oft innerhalb von einigen Monaten abgeschlossen) einwirken. Für längerfristige Behandlungen weisen Stahlpegel jedoch eine größere Haltbarkeit auf.

Beim Monitoring der Abbaureaktionen handelt es sich um übliche Leistungen aus den Bereichen Probennahme, Analytik.

Das Verfahren der *In-Situ* chemischen Oxidation (ISCO) berührt Benutzungstatbestände, die nach § 2 Wasserhaushaltsgesetz (WHG) eine Erlaubnis oder Bewilligung erfordern. Die Infiltration von Oxidationsmitteln zur Forcierung des chemischen Abbaus stellt eine Gewässerbenutzung i.S. des § 3 Abs. 1 Nr. 5 WHG dar. Gegebenenfalls ergibt sich auch eine Erlaubnispflicht durch das Bundesamt für Arzneimittelforschung (BfArM).

542.1 Bestimmung des Oxidationsmittelbedarfs in Laborversuchen

542.1.1 Leistungsbeschreibung (rechtliche/technische Grundlagen)

Zur Anwendung der ISCO-Verfahren gehören die Vorversuche im Labor, in denen die Wirksamkeit des Verfahrens überprüft und der Verbrauch an Oxidationsmittel zur Oxidation des Bodens (Soil Oxygen Demand; SOD) bestimmt werden. Der SOD ist ein wesentlicher Parameter zur Bestimmung der Kosteneffizienz des Verfahrens. Zudem kann die Wirksamkeit verschiedener Aktivatoren untersucht werden.

Für die Versuche können verfahrenstechnisch vergleichbare Batch-Versuche unter Verwendung von Boden und Grundwasser des zu sanierenden Standorts wie beim mikrobiellen Abbau (Kapitel 112.5) angewendet werden. In der Regel werden Batchversuche mit drei verschiedenen Konzentrationen der Oxidationsmittel angesetzt. Zu verschiedenen Zeitpunkten werden Wasserproben entnommen und auf den Gehalt an Schadstoffen und Restoxidationsmittel analysiert. Am Ende des Versuches ist auch die Feststoffphase (Boden) zu analysieren. Wird Fentons Reagenz verwendet, ist die analytische Bestimmung der Restkonzentration des Oxidationsmittels meist nicht sinnvoll. In Abhängigkeit der Oxidationsmittel variiert die Versuchsdauer von zwei Tagen (Fentons Reagenz) bis zu mehreren Wochen (Permanganat)

Meist ist es zudem erforderlich, das Verfahren in einem Pilotversuch am Standort zu erproben.

542.1.2 Kostenermittlung

Das Leistungsregister mit Positionen und Kostenangaben ist Bestandteil der internetbasierten Datenbank (LB 542).

weiterführende Leistungen:

LB 110.2	Probenahme
LB 112.5	Mikrobiologische Abbauprobversuche (Batch-Versuche)
LB 130	Chemisch-physikalische Analytik

542.1.3 Literatur

Held, T. (2014): In-situ-Verfahren zur Boden und Grundwassersanierung – Verfahren, Planung und Sanierungskontrolle. Wiley-VCH, Weinheim.

ITVA (2010): Innovative In-Situ-Verfahren, FA HI-13

LFP-Projekt B 1.07: Auswertung von internationaler Fachliteratur und durchgeführten und laufenden Fällen mit In-situ-Anwendungen

LFP-Projekt B 5.07: Auswertung von Fällen mit In-situ-Anwendungen in der gesättigten Zone bei der Altlastenbearbeitung – Teil 1

LFP-Projekt B 3.10: Auswertung von Fällen mit In-situ-Anwendungen in der gesättigten Zone bei der Altlastenbearbeitung - Teil 2

542.1.4 Information über Leistungsanbieter

Kompetente Fachunternehmen sind anhand einschlägiger Referenzen auszuwählen.

542.2 Oxidationsmittel (Substratkosten)

542.2.1 Leistungsbeschreibung (rechtliche/technische Grundlagen)

Die Oxidationsmittel liegen zum Teil als hochkonzentrierte Lösungen oder als Feststoffe (Sackware) vor. Wasserstoffperoxid ist nur als Lösung (meist 35 oder 50 Gew.-%) verfügbar. Die Lieferung erfolgt in IBCs (1 m³) oder im Tankwagen. Natriumpermanganat wird als Lösung (40 Gew.-%) bezogen. Da dieses Salz deutlich teurer ist als Kaliumpermanganat, kommt oft auch das K-Salz zum Einsatz. Nachteil ist die geringere Löslichkeit dieses Salzes sowie die zusätzlichen Aufwendungen für das Ansetzen der Lösung. Wegen der starken Oxidationswirkung der Chemikalien ist der Ansatz nur in einer geschlossenen Vorrichtung möglich. Hierzu wird die Sackware auf ein Gitter gelegt. Nach Öffnen des Sackes und schließen des Deckels über dem Gitterrost rieselt das Salz in einen Tank, in den Wasser in dem errechneten Volumen eingeleitet wird. Mit Hilfe von Rührwerken wird das Salz in Lösung gebracht und kann dann infiltriert werden. Auf die gleiche Weise wird auch das als Sackware beziehbare Persulfat angesetzt.

Die benötigten weiteren Chemikalien wie Säuren oder Eisencitrat werden als Lösungen oder ebenfalls als Feststoff in Sackware bezogen. Beispielsweise kann aus Eisenchlorid und Zitronensäure das Eisencitrat vor Ort hergestellt und gelöst werden.

542.2.2 Kostenermittlung

Ergänzend zu den Kosten für die Vorversuche und die großtechnische Umsetzung mit den erforderlichen Oxidationsmitteln sind Kosten für den Verbrauch von Strom und Wasser zu berücksichtigen.

Das Leistungsregister mit Positionen und Kostenangaben ist Bestandteil der internetbasierten Datenbank (LB 542).

weiterführende Leistungen:

LB 543.2 Vorbereiten der Stellfläche, Heranführen der Versorgungsleitungen

542.2.3 Literatur

Held, T., (2014), In-situ-Verfahren zur Boden und Grundwassersanierung – Verfahren, Planung und Sanierungskontrolle. Wiley-VCH, Weinheim.

ITVA (2010) Arbeitshilfe In-situ-Verfahren

LFP-Projekt B 1.07: Auswertung von internationaler Fachliteratur und durchgeführten und laufenden Fällen mit In-situ-Anwendungen

LFP-Projekt B 5.07: Auswertung von Fällen mit In-situ-Anwendungen in der gesättigten Zone bei der Altlastenbearbeitung – Teil 1

LFP-Projekt B 3.10: Auswertung von Fällen mit In-situ-Anwendungen in der gesättigten Zone bei der Altlastenbearbeitung - Teil 2

542.2.4 Information über Leistungsanbieter

Kompetente Fachunternehmen sind anhand einschlägiger Referenzen auszuwählen.

542.3 Injektionsanlage und Durchführung der Injektionen

542.3.1 Leistungsbeschreibung (rechtliche/technische Grundlagen)

Im einfachsten Fall wird die Ansetzvorrichtung (Kapitel 542.2.1) mit dem Infiltrationsbrunnen verbunden und die Oxidationsmittellösung im freien Zulauf den Brunnen zugeführt. Es empfiehlt sich, den Brunnenkopf mit der Zuleitung zu verschrauben oder mittels Packer abzudichten, um ein Überlaufen des Brunnens zu vermeiden. Um den Injektionsdruck zu erhöhen kann eine Injektionspumpe verwendet werden. Diese muss gegenüber den verwendeten Reagenzien beständig sein. Zusätzlich muss am Brunnenkopf ein Manometer installiert sein, um den zulässigen Infiltrationsdruck zu steuern und zu überwachen.

Werden zusätzliche weitere Stoffe (Aktivatoren) infiltriert, so ist eine komplexere Anlage erforderlich, die die volumenproportionale Zumischung der Aktivatoren zum Oxidationsmittel steuern. Auch dann, wenn mehrere Brunnen gleichzeitig beaufschlagt werden, ist eine solche Anlage erforderlich.

Wird Fentons Reagenz infiltriert, so findet die Vermischung des Aktivators mit dem Reagenz erst kurz vor Einlauf in den Injektionsbrunnen statt. Zudem sind weitere Messeinrichtungen erforderlich, die die sichere Handhabung des hochkonzentrierten Wasserstoffperoxids garantieren.

Die Injektion der Oxidationsmittel erfolgt aus Gründen der Sicherheit und des Arbeitsschutzes nicht vollautomatisch. Zwar ist eine Anlage nötig zur Bereitstellung der jeweiligen Lösungen, die Injektion selbst ist jedoch manuell zu steuern.

Die Infiltration von Fentons Reagenz muss mit einer Bodenluftabsaugung kombiniert werden.

542.3.2 Kostenermittlung

Neben den für die in Kap. 542.3.2.1 dargestellten Einrichtungen und deren Einsatz anfallenden Kosten sind Kosten für den Verbrauch von Strom und Wasser zu berücksichtigen. Für die Kalkulation wird davon ausgegangen, dass die Brunnen über „fliegend“ verlegte Leitungen an die Infiltrationsanlage angeschlossen werden. Weitere Kosten entstehen durch die analytische Überwachung des Verfahrens.

Das Leistungsregister mit Positionen und Kostenangaben ist Bestandteil der internetbasierten Datenbank (LB 543).

weiterführende Leistungen:

LB 240 Brunnenbau

LB 510 Behandlung von Bodenluft, Deponiegas und Abluft

LB 110.2	Probenahme
LB 130	Chemisch-physikalische Analytik

542.3.3 Literatur

Held, T., (2014), In-situ-Verfahren zur Boden und Grundwassersanierung – Verfahren, Planung und Sanierungskontrolle. Wiley-VCH, Weinheim.

ITVA, (2010), Innovative In-Situ-Verfahren, FA HI-13

542.3.4 Information über Leistungsanbieter

Kompetente Fachunternehmen sind anhand einschlägiger Referenzen auszuwählen.