



BIO BAT*

**Chemisch-biologische Oxidation
von C-organischen Schadstoffen**

**Biologisch-chemische Reduktion
von chlorierten Lösemitteln**

Stand: Jan 2011

* Bat (engl.) für Fledermaus: findet ihr Ziel auch im Dunkeln

I

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
1.1	Aufgabenstellung	1
1.1.1	Oxidierende Substanzen	1
1.1.2	Anaerobisierende Substanzen	2
2.	Zersetzung von Schadstoffen durch Oxidation	3
2.1	Wasserstoffperoxid	4
2.1.1	Wirkprinzip	4
2.1.2	Anwendungsbereich	5
2.1.3	Technische Anwendung	5
2.1.4	Sicherheitstechnik	6
2.2	Permanganate	8
2.2.1	Wirkprinzip	8
2.2.2	Anwendungsbereich	9
2.2.3	Technische Anwendung	9
2.2.4	Sicherheitstechnik	10
2.3	Ozon	12
2.3.1	Wirkprinzip	12
2.3.2	Anwendungsbereich	13
2.3.3	Technische Anwendung	13
2.3.4	Sicherheitstechnik	13
2.4	Feste Oxide	15
2.4.1	Wirkprinzip	15
2.4.2	Anwendungsbereich	15
2.4.3	Technische Anwendung	15
2.5	Nebenprodukte	16
2.5.1	Schädliche Nebenprodukte	16
2.5.2	Nützliche Nebenprodukte	16
2.6	Biologischer Reststoffabbau	17
2.6.1	Biologische Grundlagen	17
2.6.2	Anwendungsbereich	19
3.	Schadstoffabbau durch Anaerobisierung	20
3.1	Wirkprinzip	20
3.2	Auswahl des Anaerobisierungsmittels	23
3.3	Einbringen der Wirksubstanzen	23
4.	Das BioBat Sanierungssystem	24
4.1	Auswahl u. Vorbereitung der Oxidanz/des Anaerobisierungsmittels	26
4.2	Injektionsverfahren	27
4.2.1	Hydraulische Injektion in die ungesättigte Zone	28
4.2.2	Hydro-pneumatische Injektion in die ungesättigte Zone	29
4.2.3	Pneumatische Verhinderung von Austrägen	30
4.2.4	Hydraulische Verhinderung von Austrägen	33
4.2.5	Hydraulische Injektion in die gesättigte Zone	35
4.2.6	Hydro-pneumatische Injektion in die gesättigte Zone	37
4.2.7	Verhinderung von Verschleppungen und Emissionen	38
4.2.8	Kombination der Systeme	40
4.3	Sicherheitsvorkehrungen	42
5.	Referenzen	43

1. Einleitung

Zur Durchführung von in-situ Behandlungen im gesättigten und ungesättigten Boden wurden in der Vergangenheit hydraulische, pneumatische und biologische Methoden angewandt. Diese benötigen in der Regel geraume Zeit, um das gesetzte Sanierungsziel erreichen zu können.

Aus Laborsimulationen ist bekannt, daß starke chemische Oxidanzien in der Lage sind, die meisten organischen Schadstoffe anzugreifen und vollständig zu zersetzen. Dieser Prozess läuft im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren innerhalb kurzer Zeiträume ab.

Weiterhin zeigten Labor- und Feldversuche, daß sich durch Einstellen von streng anaeroben Verhältnissen, insbesondere leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe (LCKW) dechlorieren lassen und somit in harmlose Stoffe umzuwandeln sind. Die Anaerobisierung geschieht in der Praxis durch das Einbringen von biologisch gut abbaubaren Substanzen. Das System erlaubt, mit einfachen Mitteln, die Schadstoffquelle anzugreifen sowie die im Grundwasser gelösten Schadstoffe zu zersetzen.

1.1 Aufgabenstellung

1.1.1 Oxidierende Substanzen

Die Palette der oxidierenden Substanzen umfaßt eine Vielzahl von Chemikalien. Sie sind sämtlich in der Lage, organische Schadstoffe zu zersetzen und unterscheiden sich im Wesentlichen durch:

- ihren Aggregatzustand: fest – flüssig (löslich) – gasförmig
- ihre Oxidationskraft: schwach – mittel – stark
- ihre Reststoffe: keine – ungefährlich – gefährlich

In Abhängigkeit von der örtlichen Situation ist eine Auswahl des Oxidationsmittels sowie die Einbringmethode auszuwählen und zu dimensionieren. Kombinationen von Chemikalien und Injektionsverfahren sind dabei zu berücksichtigen.

Die wichtigste Voraussetzung für eine erfolgreiche Behandlung ist die möglichst vollständige Verteilung des Wirkstoffes im kontaminierten Bereich innerhalb der Dauer seiner Wirkung. Das bedeutet, daß die wichtigste Voraussetzung eine weitreichende und schnelle Injektion der Oxidanzien ist.

Ein geeignetes Monitoring sichert den Nachweis der Wirkung sowie die Kontrolle des Verbleibs der Restsubstanzen und der Abbauprodukte.

Da die Chemikalien unter Umständen explosive Gase freisetzen können, ist ggf. die Einhaltung von EX-Schutz Maßnahmen notwendig.

1.1.2 Anaerobisierende Substanzen

Die Palette der Substanzen, die zur Herstellung eines reduzierenden Milieus führen, ist ebenfalls sehr umfangreich. Die in der Praxis verwendbaren Substanzen unterscheiden sich generell wie folgt:

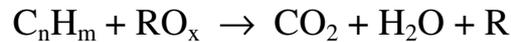
- Aggregatzustand: flüssig (löslich) – gasförmig
- Zusammensetzung: Einzelstoff – künstliche Mischung – natürliche Mischung
- Begleitstoffe: keine – wenige – viele

Auch diese Stoffe können nur dann ihre Wirkung entfalten, wenn sie in ausreichenden Konzentrationen, dispers verteilt mit den Kontaminanten zusammentreffen. Eine einfache Versickerung führt nur zu einer sehr langsamen Verteilung der Wirkstoffe. Eine strömungstechnisch unterstützte Methode der Injektion kann diesen Nachteil ausgleichen.

Die nachfolgende Ausarbeitung gibt einen Überblick über die verwendbaren oxidierenden und anaerobisierenden Chemikalien sowie über die möglichen Methoden ihrer Anwendung.

2. Zersetzung von Schadstoffen durch Oxidation

Die direkte chemische Oxidation organischer Stoffe läuft nach der folgenden Reaktionsgleichung ab:



wobei:

- C – Kohlenstoff
- H – Wasserstoff
- O – Sauerstoff
- R – einen Molekülrest

bedeutet.

Die Gleichung zeigt, daß als Abbauprodukte Kohlendioxid und Wasser entstehen. Weiterhin verbleiben ggf. unverbrauchte Reste des Oxidationsmittels.

Generell bietet die Chemie eine Vielzahl von oxidierenden Verbindungen an, die jedoch zum Teil nicht in die Umwelt gebracht werden können (z.B. Chromsäure H_2CrO_4).

Die Liste der für die Behandlung von Bodenkontaminationen einsetzbaren oxidierenden Substanzen umfaßt jedoch:

- Wasserstoffperoxid
- Permanganate
- Ozon

sowie

- feste Peroxide

Weitere Stoffe könnten angeführt werden, die jedoch aus den verschiedensten Gründen keine echte Alternative darstellen. Die nachfolgende Tabelle fasst die grundlegenden Informationen zusammen.

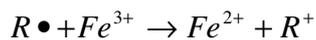
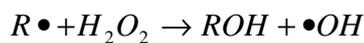
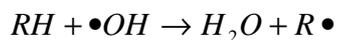
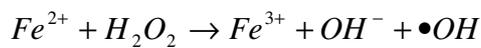
Name	Formel	norm. Zustand	in Wasser	Oxidat-Kraft	Chem. Wirkdauer
Wasserstoff-Peroxid	H_2O_2	flüssig	löslich	stark	Min/Std.
Kalium-Permanganat	$KMnO_4$	fest	löslich	mittel	Tage/Wo
Calcium-Permanganat	$CaMn_2O_8$	fest	löslich	mittel	Tage/Wo
Magnesium-Permanganat	$MnNaO_4$	fest	löslich	mittel	Tage/Wo
Kalium-Persulphat	$KaSO_8$	fest	löslich	mittel	Tage/Wo
Ozon	O_3	gas	löslich	stark	Min/Std.
Magnesium-Peroxid	MgO_2	Fest	unlöslich	gering	Wo/Mon
Calcium-Peroxid	CaO_2	fest	unlöslich	gering	Wo/Mon

2.1 Wasserstoffperoxid

2.1.1 Wirkprinzip

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) verfügt über ein sehr hohes Oxidationspotential und generiert einen schnellen Ablauf der Reaktionen. Es zersetzt sich unter Einwirkung von Katalysatoren und bildet dabei verschiedene sehr reaktive Produkte, sog. Radikale, die sich umgehend mit dem nächstgelegenen Bindungspartner vereinigen.

Einige typische Reaktionen der Radikalbildung sind nachfolgend dargestellt:



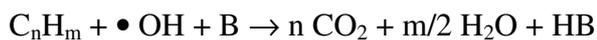
Dabei bedeuten:

Fe^{2+} - zweiwertiges Eisen als Katalysator (Fenton)

$\bullet OH$ - Radikal mit hohem Oxidationspotential

$R \bullet$ - Radikal-Reste mit ebenfalls hohem Oxidationspotential

Das entstandene OH-Radikal reagiert mit einem Kohlenwasserstoff nach der Formel:



Chlorierte Lösemittel zerfallen z.B. nach folgender Gleichung:



Übrig bleiben also Kohlendioxid und Wasser. Die bei der Radikalbildung verbliebenen überschüssigen Produkte verbinden sich mit freien Bindungspartnern (B) im Wasser. Wasserstoffperoxid verbraucht sich also rückstandsfrei, d.h. es hinterlässt nur Wasser und Reaktionsprodukte. Es bleiben keine Verfärbungen oder sonstige nachhaltige Nebeneffekte außerhalb der Oxidationswirkung zurück.

Die Reaktion läuft in aller Regel sehr schnell und unter Wärme- und Gasentwicklung ab. Das bedeutet, dass die Hauptreaktion innerhalb weniger Minuten und die Nachreaktionen nach einigen Stunden abgeschlossen sind. Die dann nicht verbrauchte H_2O_2 -Menge steht dem dann folgenden Bioprozeß (s.u.) als Sauerstoffquelle zur Verfügung.

Bedingt durch die heftige Reaktionskinetik ergibt sich im praktischen Einsatz die Notwendigkeit zur Durchführung geeigneter sicherheitstechnischer Vorkehrungen.

2.1.2 Anwendungsbereich

Aus der Literatur, die mit eigenen Untersuchungen reproduziert und bestätigt wurden, ist bekannt, daß die folgenden Substanzen mit H_2O_2 chemisch effizient zerstört werden können:

- + Mitteldestillate
- + Kerosin
- + Benzin Kohlenwasserstoffe
- + BTEX
- + MtBE
- + Phenole
- + PAKs
- + LCKWs (z.B. Per, Tri, cis, VC)

Weiterhin sollen

- PCBs
- Explosionsstoffe
- Pestizide

ebenfalls zersetzbar sein.

Außer den Zielsubstanzen oxidiert das H_2O_2 auch die übrigen zur Verfügung stehenden Bodeninhaltsstoffe. Zu diesen natürlicherweise vorkommenden Substanzen gehören insbesondere:

- Torfschichten und sonstige holzstämmige Materien
- Humus und sonstige junge natürliche Organika
- Anorganische Verbindungen wie
 - o Ammonium / Nitrit
 - o Schwefelverbindungen
 - o Eisenverbindungen
 - o sonstige Metallverbindungen

Aufgrund der hohen Oxidationskraft und des breiten Wirkungsspektrums kann Wasserstoffperoxid bei Mono- und Multi-Schadstoff Kontaminationen eingesetzt werden. Der belastete Bereich muß jedoch wegen der kurzen Wirkdauer des H_2O_2 strömungstechnisch schnell erreicht werden können.

2.1.3 Technische Anwendung

In der Praxis wendet man H_2O_2 in Verdünnungen zwischen 1 % und 15 % an. Eine erfolgreiche chemische Behandlung ist nur zu erwarten, wenn eine ausreichende Menge Peroxid schnell und intensiv mit dem Schadstoff in Kontakt gebracht werden kann. Die Menge an Oxidanz kann nur durch eine genügend hohe Konzentration in der Wirklösung sowie durch wiederholtes Einbringen gewährleistet werden. Problematisch ist aufgrund der kurzen Wirkdauer das Erreichen einer optimalen Verteilung. Diese muß durch ein geeignetes Verfahren sichergestellt werden. Die ggf. einsetzende Wärmeentwicklung kann sich negativ auf die unterirdischen Installationen (Brunnen, Drainagen) auswirken und diese verformen. Gasförmig freigesetzte Schadstoffe sind abzusaugen.

2.1.4 Sicherheitstechnik

H₂O₂ kann als Aerosol über die Atemwege oder als Flüssigkeit über die Haut in den Körper gelangen. An den Augen können bei hohen H₂O₂ – Konzentrationen irreversible Schäden eintreten. Bei kleinflächigem Hautkontakt entstehen weiße Stellen. Bei großflächigem Kontakt können Embolien eintreten. Die Inhalation von H₂O₂ führt zu erheblichen Reizungen an Nase, Kehlkopf und Atemtrakt. In der Lunge können sich Ödeme bilden.

Eine geeignete Schutzausrüstung sowie ein angemessenes Verhalten beim Umgang mit Wasserstoffperoxid sind also obligatorisch.

Wasserstoffperoxid steht in verschiedenen Konzentrationen mit unterschiedlichem Verhalten zur Verfügung. Zwar sind H₂O₂ – Lösungen selbst nicht brennbar, haben aber Einfluss auf brennbare Substanzen.

Brandgefahr durch H₂O₂		
H₂O₂ Lösung in Wasser	Reaktionskinetik	Effekte
> 60 %	sehr heftig	◆ kann brennbare Substanzen ohne Zündquelle entzünden
40 % – 60 %	heftig	◆ steigert die Feuergefahr ◆ fördert Brände mittelstark
20 % – 40 %	heftig	◆ steigert die Feuergefahr ◆ fördert Brände schwach

Aufgrund der extrem hohen Reaktivität kann es bei ausreichend hohen H₂O₂ -Konzentrationen im Kontakt mit anderen Stoffen zu verschiedenen Reaktionen kommen. Typische Effekte sind nachfolgend aufgelistet.

H₂O₂ - Reaktionen mit anderen Substanzen	
Effekt	Stoffe
Stark exotherm (Hitzeentwicklung)	◆ Messing, Zinkoxid ◆ Salpetersäure, Sulfide
Entzündungsgefahr Entzündliche Gase	◆ Eisenpulver, Holz, Textilien, Baumwollfasern ◆ Kohlepulver
Explosionsgefahr	◆ Aceton, Ethanol, Methanol, Öl
Stark exotherm Explosionsgefahr	◆ Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, ◆ Butanol, Ether ◆ Metalloxide, Metallpulver, poröse Stoffe (z. B. Kork), Staub
stark exotherm, Entstehung entzündlicher Gase	◆ Organische Lösemittel, brennbare Stoffe, organische Substanzen ◆ Aktivkohle ◆ Kalium-Permanganat, Calcium-Permanganat

Die Übersicht zeigt, daß beim Umgang mit H₂O₂ verschiedene Regeln einzuhalten sind. Bezogen auf die vorgesehene Anwendung sind folgende Anforderungen zu stellen:

H₂O₂ Sicherheitsvorschriften (Auszug)	
Bereich	Vorgabe
H ₂ O ₂ – Verdünnungen	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Stets mit der größtmöglichen Verdünnung arbeiten ◆ Möglichst Konzentrationen < 20 % einsetzen
Verwendete Materialien	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Bis 60 % H₂O₂ sind PE und PVC chemisch beständig ◆ Bei hohen Reaktionstemperaturen Stahl verwenden ◆ Ungeeignet sind Kupfer, Messing, Bronze
Lagerung (35 % H ₂ O ₂) nicht zusammen mit:	<ul style="list-style-type: none"> ◆ staubenden Substanzen (z.B. Lebensmittel, Futtermittel, Heu) ◆ entzündlichen Stoffen (z.B. Benzin, Diesel, Heizöl, Lösemittel, Lacke) ◆ gefährlichen Substanzen (z.B. ätzende Stoffe, Gifte) ◆ Druckgasen und Spraydosen
Persönliche Schutzausrüstung (PSA)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ geeignete Stiefel ◆ Chemikalienschutzanzug ◆ Helm ◆ Korbbrille, Schutzschirm ◆ Schutzhandschuhe ◆ Atemschutz, Fluchtmaske bereithalten ◆ Handreinigung und fetthaltige Hautpflegemittel
Sicherheitseinrichtungen	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Warnhinweise (Schilder, Kennzeichnungen) ◆ Feuerlöscher ◆ Notdusche, Augendusche ◆ Universalbinder ◆ Wasseranschluß mit Schlauch ◆ Absperrung des Arbeitsbereiches ◆ Abdeckung der Behandlungszone
Verbote im Arbeitsbereich	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Schweißen, Rauchen etc. ◆ Essen, Trinken ◆ Betreten durch nicht autorisierte Personen

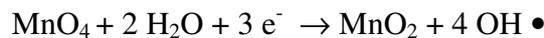
2.2 Permanganate

2.2.1 Wirkprinzip

Ein weniger starkes Oxidationsmittel sind Permanganate. Handelsüblich sind Kalium-Permanganat und Calcium-Permanganat.

Sie bilden im Wasser über geraume Zeit sehr reaktive Produkte, sog. Radikale, die sich umgehend mit dem nächstgelegenen Bindungspartner vereinigen.

Folgende typische Reaktionen laufen dabei ab:



Dabei bedeuten:

MnO_4 - gelöstes Permanganat

H_2O - Wasser

e^- - freie Elektronen

MnO_2 - Braunstein (fest)

$\text{OH} \bullet$ - Radikal mit hohem Oxidationspotential

Nach dem Einbringen der Permanganat-Verbindung in das Wasser bilden sich sofort Radikale, die dann eine Oxidation der Schadstoffe bewirken. Kohlenwasserstoffe zersetzen sich nach der Formel:



Chlorierte Lösemittel zerfallen typischer Weise gemäß dem nachfolgenden Beispiel:



Übrig bleiben also Kohlendioxid, Wasser und Braunstein. Die bei der Radikalbildung verbliebenen überschüssigen Produkte verbinden sich mit freien Bindungspartnern im Wasser.

Im Gegensatz zum Wasserstoffperoxid verläuft die Radikalbildung langsam und über einen Zeitraum von mehreren Tagen bis Wochen. Allerdings bildet sich als Nebenprodukt Braunstein. Das MnO_2 fällt aus und setzt sich in der Umgebung ab. Eine Gefahr geht von der Substanz nicht aus. Lediglich eine Reduzierung der Bodendurchlässigkeit kann die Folge sein.

Weiterhin ist anzumerken, daß die Permanganate eine lila Färbung aufweisen und diese auch zeitweise auf das Grundwasser übertragen.

2.2.2. Anwendungsbereich

Aufgrund der verminderten Oxidationskraft werden die typischen Bodenbelastungen zersetzt, aber in einem langsamen Prozeß. Die Literatur macht dazu teilweise widersprüchliche Aussagen, die auf unterschiedliche Untersuchungsansätze hinweisen.

- + Mitteldestillate
- + Kerosin
- + Benzin Kohlenwasserstoffe
- + BTEX
- + Phenole
- + PAKs
- + LCKWs (z.B. Per, Tri, cis, VC)

Auch die Permanganate führen zu sekundären Oxidationen im Grundwasser, insbesondere bei anorganischen Verbindungen wie

- Ammonium / Nitrit
- Schwefelverbindungen
- Eisenverbindungen
- sonstige Metallverbindungen

Die Oxidationsprodukte dieser Substanzen stehen dann als Sauerstoffquelle für den biologischen Abbau zur Verfügung.

Permanganate finden ihre Anwendung überwiegend in Fällen, bei denen die Schadstoffe z.B. durch Überbauung nur schwer zugänglich sind und nur auf hydraulischen Wegen zu erreichen sind. Weiterhin verringert die gegenüber Wasserstoffperoxid langsame Reaktionskinetik die Gefahr von Verpuffungen oder anderen heftigen Reaktionen.

2.2.3 Technische Anwendung

Im Gegensatz zu dem hoch reaktiven Wasserstoffperoxid entfalten Permanganate ihre Wirkung weniger heftig, dafür aber über einen längeren Zeitraum. Aus diesem Grunde wählt man Permanganate zur Behandlung von Schadstoffen, die nur nach Überwinden einer relevanten Strömungsstrecke zu erreichen sind. Eine langsame Versickerung ist hier möglich, da die Wirksamkeit der Stoffe ausreichend lange anhält. Um außerhalb der Haupt-Strömungskanäle liegende Schadstoffe zu erreichen, sind zusätzliche Maßnahmen erforderlich.

Limitierungen ergeben sich aus der nicht übermäßig großen Oxidationskraft, den die Durchlässigkeit des Bodens beeinträchtigenden festen Reststoffe (Braunstein) und der starken Verfärbung des Grundwassers.

In der Praxis wählt man Lösungen zwischen 0,01 % und 4 %. Als Aufschlammung kommen bis zu 50%ige Mischungen zu Einsatz.

2.2.4 Sicherheitstechnik

Permanganat ist eine violette kristallartige Substanz, die sich gut in Wasser löst. In den Körper kann es durch Einatmen von Aerosolen oder Stäuben oder durch Hautkontakt kommen. KMnO_4 als Kristall führt im Auge zu schweren Verätzungen, die irreversible Schäden anrichten. Das Einatmen von Stäuben oder Aerosol-Lösungen ruft Reizungen der Atemwege hervor. Bei Hautkontakt mit Permanganat-Lösungen entstehen vorübergehend braune Verfärbungen.

Auch hier ist eine geeignete Schutzausrüstung sowie ein angemessenes Verhalten Voraussetzung für die sichere Anwendung der Substanz.

Aufgrund der hohen Reaktivität kann es bei ausreichend hohen MnO_4 -Konzentrationen im Kontakt mit anderen Stoffen zu verschiedenen Reaktionen kommen. Typische Stoffgruppen sind nachfolgend aufgelistet.

MnO_4 - Reaktionen mit anderen Substanzen	
Effekt	Stoffe
Entzündungsgefahr Entzündliche Gase	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Ethanol, Ethylenglycol, Glycerin, ◆ brennbare Flüssigkeiten, Mineralwolle
Exotherme Reaktion Explosionsgefahr	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Essigsäure, Zucker
Stark exotherm Entzündungsgefahr Entstehung entzündlicher Gase	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Kohle ◆ Wasserstoffperoxid

Die Übersicht zeigt, daß auch im Umgang mit MnO_4 wichtige Regeln einzuhalten sind. Bezogen auf die vorgesehene Anwendung sind folgende Anforderungen zu stellen:

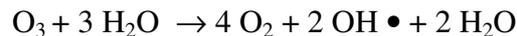
MnO_4 Sicherheitsvorschriften (Auszug)	
Bereich	Vorgabe
MnO_4 – Verdünnungen	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Stets mit der größtmöglichen Verdünnung arbeiten
Verwendete Materialien	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Bei starker Wärmeentwicklung Stahl einsetzen ◆ ungeeignet sind Kupfer, Zink
Lagerung nicht zusammen mit:	<ul style="list-style-type: none"> ◆ staubenden Substanzen (z.B. Lebensmittel, Futtermittel, Heu) ◆ entzündlichen Stoffen (z.B. Benzin, Diesel, Heizöl, Lösemittel, Lacke) ◆ gefährlichen Substanzen (z.B. ätzende Stoffe, Gifte) ◆ Druckgasen und Spraydosen

MnO₄ Sicherheitsvorschriften (Auszug)	
Bereich	Vorgabe
Persönliche Schutz- Ausrüstung (PSA)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ geeignete Stiefel ◆ Chemikalienschutzanzug (ggf. staubdicht) ◆ Helm ◆ Korbbrille ◆ Schutzhandschuhe ◆ Atemschutz, Fluchtmaske bereithalten ◆ Handreinigung und fetthaltige Hautpflegemittel
Sicherheitseinrichtungen	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Warnhinweise (Schilder, Kennzeichnungen) ◆ Feuerlöscher ◆ Notdusche, Augendusche ◆ Wasseranschluß mit Schlauch ◆ Absperrung des Arbeitsbereiches ◆ Abdeckung der Behandlungszone
Verbote im Arbeitsbereich	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Schweißen, Rauchen etc. ◆ Essen, Trinken ◆ Betreten durch nicht autorisierte Personen

2.3 Ozon

2.3.1 Wirkprinzip

Das gasförmige Ozon besteht aus 3 Sauerstoffatomen und entsteht aus Sauerstoff durch energiereiche UV-Strahlen mit Wellenlängen zwischen 185 nm und 219 nm. Es zerfällt im Wasser nach der Formel



Dabei bedeuten:

O_3 - gelöstes Ozon

$2 \text{H}_2\text{O}$ - Wasser

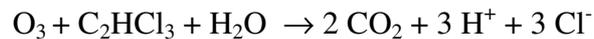
$\text{OH} \bullet$ - Radikal mit hohem Oxidationspotential

Nach dem Einbringen von Ozon in das Wasser bilden sich sofort Radikale, die dann zu einer Oxidation der Schadstoffe führen. Dieser Effekt dauert einige Minuten. Nach einigen Stunden ist der Zerfallsprozess abgeschlossen.

Kohlenwasserstoffe zersetzen sich unter Einfluss von Ozon nach der Formel:



Chlorierte Lösemittel zerfallen typischer Weise gemäß dem nachfolgenden Beispiel:



Die bei der Radikalbildung und der Oxidation verbliebenen überschüssigen Produkte verbinden sich mit freien Bindungspartnern im Wasser. Das Ozon selbst verbraucht sich also rückstandsfrei, d.h. es hinterlässt nur Wasser und seine Reaktionsprodukte. Es bleiben keine Verfärbungen oder sonstige nachhaltigen Nebeneffekte außerhalb der Oxidationswirkung zurück.

Die Reaktion läuft in aller Regel sehr schnell ab. Das bedeutet, dass die Reaktion innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist. Die nicht verbrauchten O_3 -Mengen müssen abgeführt und katalytisch (Nickel) unschädlich gemacht werden.

Bedingt durch die möglichen heftigen Reaktionen ergibt sich im praktischen Einsatz die Notwendigkeit von sicherheitstechnischen Vorkehrungen.

2.3.2. Anwendungsbereich

Aus der Literatur ist bekannt, daß die folgenden Substanzen mit Ozon chemisch zersetzt werden können:

- + Mitteldestillate
- + Kerosin
- + Benzin Kohlenwasserstoffe
- + BTEX
- + MtBE
- + Phenole
- + PAKs
- + LCKWs

2.3.3 Technische Anwendung

Ozon ist sehr instabil und muß vor Ort erzeugt werden. Das geschieht mit Hilfe eines Ozongenerators. Dieser verfügt über eine UV-Strahlen erzeugende Lampe, die in der vorbeigeführten Luft oder dem technischen Sauerstoff das reaktive Gas O₃ entstehen lässt.

Das Einbringen in den Boden zeigt viele Parallelen zum Airsparging mit kombinierter Bodenluftabsaugung. Das im Ozongenerator hergestellte O₃ wird der Injektionsluft bis zu einer Konzentration von 5% beigemischt.

Bevor Ozon seine Wirkung entfalten kann, muß es im Wasser gelöst werden, wo es Radikale bilden kann. Dieses führt zu einer Begrenzung der Wirksamkeit, insbesondere auf schwer abbaubare Substanzen. Für PAKs, die in der Bodenmatrix gebunden sind, wird ein nur geringer Abbau berichtet.

Es zeigt sich auch hier ein Verteilungsproblem. Da die Substanz nur dort wirken kann, wo sie auch hingelangt, werden besondere Anforderungen an die Einbringtechnologie gestellt.

Ozon kann nicht gelagert werden, muß also stets vor Ort erzeugt werden. Das Equipment dafür ist daher am Sanierungsstandort vorzuhalten und zu betreiben.

Überschüssiges, d.h. nicht vom Wasser aufgenommenes Ozon muß angesaugt und gebunden werden. Dieses erfolgt katalytisch oder adsorptiv.

2.3.4 Sicherheitstechnik

Ozon ist ein stechend riechendes Gas, welches sich bis zu 570 mg/ltr im Wasser löst. Da es in der Gasphase sehr instabil ist, zerfällt es leicht. Gefährliche Reaktionen, die zu Bränden führen, entstehen erst bei hohen Konzentrationen. Die untere Explosionsgrenze ist mit 9,5 Vol-% angegeben. Ozon ist schwerer als Luft und sammelt sich ggf. in Bodennähe an.

Es kann durch Einatmen in den Körper gelangen und zu Reizungen der Atemwege führen. Bei hohen Konzentrationen ist eine Schädigung der Lunge zu befürchten.

Auch hier ist eine geeignete Schutzausrüstung sowie ein angemessenes Verhalten Voraussetzung für eine sichere Anwendung der Substanz.

Aus Gründen des Gesundheitsschutzes sind auch im Umgang mit O₃ wichtige Regeln einzuhalten. Bezogen auf die vorgesehene Anwendung sind folgende Anforderungen zu stellen:

Ozon Sicherheitsvorschriften (Auszug)	
Bereich	Vorgabe
O ₃ – Verdünnungen	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Stets mit der größtmöglichen Verdünnung arbeiten
Persönliche Schutz-Ausrüstung (PSA)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Sicherheitsschuhe, Warnweste, Helm, Schutzhandschuhe ◆ Atemschutz, Fluchtmaske bereithalten ◆ Handreinigung und fetthaltige Hautpflegemittel
Sicherheitseinrichtungen	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Warnhinweise (Schilder, Kennzeichnungen) ◆ Feuerlöscher ◆ Absperrung des Arbeitsbereiches ◆ Abdeckung der Behandlungszone
Verbote im Arbeitsbereich	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Schweißen, Rauchen etc. ◆ Essen, Trinken ◆ Betreten durch nicht autorisierte Personen

2.4 Feste Peroxide

2.4.1 Wirkprinzip

Feste Peroxide werden als Magnesium-Peroxid (MgO_2) und Calcium-Peroxid (CaO_2) verwendet. Sie zerfallen allmählich im Wasser und geben Sauerstoff ab nach der Formel:



Dabei bedeuten:

- MgO_2 - Magnesiumperoxid
- H_2O - Wasser
- $Mg(OH)_2$ - Brucit (fest)
- O_2 - gelöster Sauerstoff

Das als Pulver vorliegende Peroxid wird entweder in Filterstrümpfen in Grundwasserbrunnen eingesetzt oder als Suspension direkt ins Erdreich injiziert. Hier nutzen die standorteigenen Bodenorganismen den frei werdenden Sauerstoff zum Schadstoffabbau. Eine direkte chemische Oxidation findet nur nachrangig statt.

Feste Peroxide finden ihre Anwendung überwiegend bei dem sog. „Unterstützten Natürlichen Abbau“, wo durch die über einen längeren Zeitraum abgegebenen Sauerstoffmoleküle ein mikrobieller Schadstoffabbau induziert wird. Die Methode wirkt fast ausschließlich auf die im Grundwasser gelösten Substanzen.

2.4.2. Anwendungsbereich

Aus der Literatur ist bekannt, daß die folgenden Kontaminationen durch „Unterstützten Natürlichen Abbau“ aus dem Grundwasser zu entfernen sind:

- + Mitteldestillate
- + Kerosin
- + Benzin Kohlenwasserstoffe
- + BTEX
- + MtBE
- + Phenole

Feste Peroxide können also im Nachgang zu einer chemischen Oxidation zur Unterstützung des anschließenden biologischen Restabbaus eingesetzt werden.

2.4.3 Technische Anwendung

Peroxide werden, abgefüllt in Filterstrümpfen, in Grundwasserbrunnen eingesetzt, wo sie dann den Sauerstoff abgeben. Alternativ dazu kann eine Aufschwemmung des Pulvers direkt in das Erdreich eingepresst werden. Das Einschwemmen oder Einpressen von Suspensionen ist mit einem hohen technischen Aufwand verbunden. Aufgrund der geringen Abgaberate von Sauerstoff sind chemische Oxidationen in relevantem Umfang nicht zu erwarten. Lediglich der biologische Abbau von organischen Schadstoffen im Grundwasser erfolgt. Die Auswirkung auf die im Bodengefüge adsorbierten Substanzen ist gering.

2.5 Nebenprodukte der Oxidation

2.5.1 Schädliche Nebenprodukte

Bisweilen wird die Vermutung geäußert, dass durch die chemische Oxidation unerwünschte Nebenprodukte entstehen, die möglicherweise eine höhere Toxizität aufweisen als die Ausgangsstoffe. Denkbar sind solche Effekte insbesondere bei der Zersetzung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und von chlorierten Verbindungen. Problematisch bei der Beantwortung der Frage ist die Definition möglicher unerwünschter Produkte. Da in der Regel ein komplexes Stoffgemisch zur Behandlung vorliegt und nach der chemischen Behandlung ein biologischer Prozeß einsetzt, sind die möglichen Produkte kaum zu prognostizieren.

Die Praxis lieferte bisher keinen Hinweis auf Problemstoffe nach der Behandlung. In kritischen Fällen kann ein Toxizitätstest (Leuchtbakterien, Daphnien, Pflanzen) als Summenparameter einen Nachweis der Unschädlichkeit erbringen.

Durch die starke Oxidationskraft der eingesetzten Wirkstoffe können anorganische Bodeninhaltsstoffe, darunter Chromsalze beeinflusst werden. Als schädliches Nebenprodukt kann dann 6-wertiges Chrom entstehen, dem eine toxische Wirkung nachgewiesen wurde. Bei entsprechendem Verdacht muß eine Voruntersuchung diesen nachteiligen Effekt ausschließen.

Weitere Probleme können durch den Eintrag von schädlichen Substanzen als Begleitstoffe der Wirklösung sowie durch die Mobilisierung von Schwermetallen während der Injektion und Reaktion auftreten. Es ist daher darauf zu achten, daß möglichst reine Oxidanzien verwendet werden und daß in einer Bodenanalyse das Risiko durch kritische Inhaltstoffe, wie z.B. Blei, Arsen, Cadmium bewertet wird.

2.5.2 Nützliche Nebenprodukte

Da die chemische Oxidation nicht spezifisch ist und somit auch auf andere Boden- und Grundwasserbestandteile wirkt, bilden sich günstigerweise auch Oxidationsprodukte, die anschließend einen biologischen Abbau begünstigen. Es entstehen insbesondere:

- ◆ Nitrat - aus Nitrit, Ammonium etc.
- ◆ Sulfat - aus Sulfit, Sulfid, Schwefelwasserstoff
- ◆ Eisenoxid - aus Eisen und teiloxydierten Eisenverbindungen
- ◆ Manganoxid - aus Mangan und teiloxydierten Manganverbindungen

Weiterhin findet sich in hohem Maße gelöster Sauerstoff im Bodenwasser.

Diese Substanzen können sämtlich von natürlichen Bodenorganismen genutzt werden, um einen weiteren Schadstoffabbau zu generieren. Solche Prozesse setzen in Abhängigkeit vom Zustand der Bodenflora nach der chemischen Behandlung kurzfristig oder nach einer Erholungsphase ein.

2.6 Biologischer Reststoffabbau

Durch die Injektion von chemisch oxidierenden Substanzen kommt es im Untergrund zur Anreicherung von Sauerstoffträgern. Dazu gehören insbesondere:

- ◆ Sauerstoff gelöst im Grundwasser oder in der Bodenfeuchte
- ◆ Nitrat, Suphat, Fe III als Oxidationsprodukte
- ◆ Wasserstoffperoxid als nicht verbrauchter Rest

Diese Substanzen können sämtlich von den natürlichen Bodenorganismen zum biologischen Schadstoffabbau genutzt werden, und zwar:

- ◆ Sauerstoff durch direkte Veratmung
- ◆ Nitrat, Suphat, Fe III durch biochemische Reduktion
- ◆ Wasserstoffperoxid durch Abspaltung von Sauerstoff durch Katalase¹ mit anschließender Veratmung

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, nach der Durchführung einer chemischen Oxidation die natürlicherweise vorhandenen, die hinzugekommenen und neu gebildeten Sauerstoffquellen zum biologischen Abbau der verbliebenen Restschadstoffe zu nutzen.

2.6.1 Biologische Grundlagen

Es ist bekannt, dass die natürlichen Bodenorganismen in der Lage sind, eine Vielzahl von organischen Schadstoffen im Boden biochemisch zu oxidieren. Zu der Palette gehören:

- + Mitteldestillate
- + Kerosin
- + Benzin Kohlenwasserstoffe
- + BTEX
- + MtBE
- + Phenole
- + PAKs (bis 4 Ringe)
- + Explosionsstoffe
- + LCKWs (z.B. Tri, cis, VC)

Die zur Oxidation notwendigen Sauerstoffquellen liegen in unterschiedlichen Mengen und Arten vor. Sie werden in folgender Reihenfolge genutzt:

- ◆ Wasserstoffperoxid (H₂O₂) ⇒ Bodenorganismen bilden das Enzym „Katalase“, welche H₂O₂ umwandelt in Wasser und Sauerstoff; letzterer wird von den Bodenorganismen genutzt
- ◆ Sauerstoff (O₂) ⇒ wird von den Bodenorganismen direkt verwertet
- ◆ Nitrat (NO₃) wird denitrifiziert zu N und O ⇒ Stickstoff wird frei, der Sauerstoff wird von den Bodenorganismen genutzt

¹ Katalase ist ein Enzym, welches von allen Bodenorganismen gebildet wird.

-
- ◆ Mangan IV (MnO_2) wird reduziert zu Mangan II, der freiwerdende Sauerstoff wird von den Bodenorganismen genutzt
 - ◆ Eisen III (Fe_2O_3) wird reduziert, der Sauerstoff wird von den Bodenorganismen genutzt
 - ◆ Sulfat (SO_4) wird aufgespalten und der Sauerstoff wird genutzt

Die mikrobiellen Abbauprozesse im Boden werden von einer Vielzahl von aeroben und fakultativ aeroben Bodenorganismen durchgeführt. Diese benötigen zusätzlich zu einer Sauerstoffquelle:

- * Nährsalze (Stickstoff, Phosphat usw.)
- * Feuchtigkeit
- * neutrale pH-Werte
- * günstige Temperaturen
- * genügend Zeit.

Biologische Prozesse führen durch die Oxidation und Umwandlung der Schadstoffe in:

- * $CO_2 + H_2O$
- * Biomasse
- * Huminstoffe

zu einem Abbau der Schadstoffe. Um die Umwandlungsprozesse zu beschleunigen, ist die Zugabe von Nährstoffen hilfreich. Die aus N-, P-Verbindungen bestehende Lösung muß an die Kontamination angepaßt werden.

Die Bodenfeuchte des ungesättigten Bereiches sollte so eingestellt werden, daß die Mikroorganismen, die in einem Wasserfilm leben, die Schadstoffe gut erreichen können.

Der pH-Wert des Bodens spielt eine wichtige Rolle und kann zwischen 6,0 und 8,0 variieren. Werte über 9,0 führen zu einem völligen Erliegen der Bioaktivität, Werte unter 6,0 vermindern die Wirksamkeit der Bodenbakterien.

Um einen zügigen Schadstoffabbau zu gewährleisten, muß eine Temperatur von mehr als 10° C vorliegen. Darunter kommen die Bioprozesse zum Erliegen. Optimal sind 20° bis 28° C. In der Folge einer exothermen chemischen Vorbehandlung, kann es zu einer Erwärmung des Bodens gekommen sein, die dem mikrobiellen Abbau zu Gute kommt.

Es ist bekannt, dass insbesondere der Einsatz von H_2O_2 in hohen Konzentrationen zu einer starken Dezimierung der Bodenpopulation führt. Genau wie die Schadstoffe werden auch die Zellwände der Bakterien angegriffen und zerstört. Die Praxis zeigt jedoch, dass auch nach einer intensiven chemischen Oxidation eine schnelle Regenerierung der Bodenflora eintritt. Spätestens nach 2 bis 3 Wochen ist die Populationsdichte annähernd auf dem Stand von vor der Behandlung. Die Zugabe von adaptierten Mikroorganismen kann in eiligen Fällen sinnvoll sein.

2.6.2 Anwendungsbereich

Eine biologische Nachbehandlung der Reststoffe bietet sich an, wenn

- ◆ die verbliebenen Schadstoffe biologisch abbaubar sind
- ◆ sie hydraulisch oder pneumatisch zu erreichen sind
- ◆ die Sanierungsziele noch nicht erreicht wurden

Diese Bedingungen werden häufig für BTEX oder MtBE erfüllt. Geringe, in der Bodenmatrix gebundene Mengen können dabei zu einer wiederholten Grundwasserbelastung führen, die eine Nachbehandlung erforderlich machen. Auch LCKWs und weitere organischen Verbindungen führen bisweilen zu diesem Effekt.

Nicht sinnvoll wäre die biologische Zusatzmaßnahme bei schwer oder gar nicht abbaubaren Stoffen wie PAK (> 4 Ringe), PCBs und langkettige Kohlenwasserstoffe (Asphalte).

3. Schadstoffabbau durch Anaerobisierung

3.1 Wirkprinzip

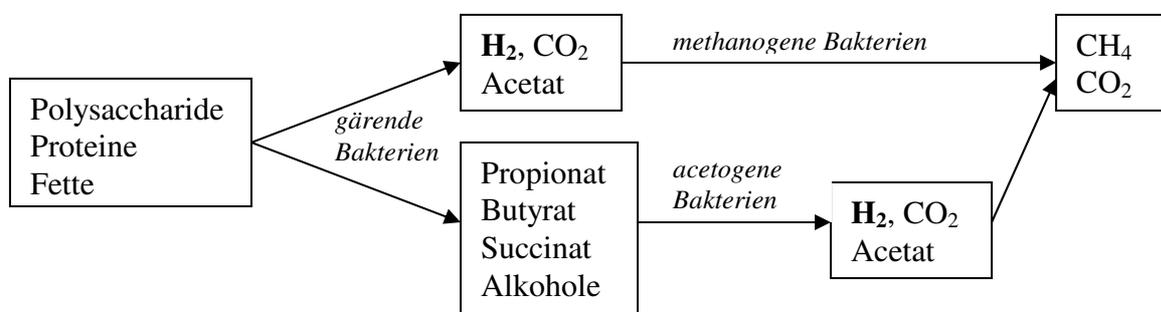
Anaerobe Prozesse verlaufen in der Regel recht langsam und unter sehr stringenten Randbedingungen. Gelangt ein stark C-haltiges Substrat in eine aerobe, feuchte oder nasse Bodenzone, so setzen zunächst aerobe Prozesse ein. Diese verwenden die gasförmig, gelöst oder chemisch gebundenen Sauerstoffquellen zur Oxidation der C-Quelle. Aktiv sind dabei zunächst die aeroben und fakultativ aeroben, natürlichen Bodenorganismen. Sobald die Sauerstoffquellen erschöpft sind und keine relevanten Mengen nachgeliefert werden, setzt eine Anaerobisierung ein. Diese Phase wird von anaeroben, natürlichen Bodenorganismen übernommen.

Sie benötigen für ihren Stoffwechsel

- ◆ strikte Abwesenheit von Sauerstoff
- ◆ günstige Temperaturen (opt. 37°C)
- ◆ neutrale pH-Werte

Aufgrund der gegenüber Aerobiern eingeschränkte Stoffwechselsysteme entwickeln sie sich langsam und reagieren auf Störungen der Umweltbedingungen sehr sensibel durch komplettes Einstellen ihrer Aktivität. Erhalten sich aber die für sie günstigen Bedingungen über einen langen Zeitraum, so wird die C-Quelle auch bei natürlichen Bodentemperaturen in Methan umgewandelt. Aus Kohlenwasserstoffen besonders aber aus Kohlehydraten wird aus diesem Weg CH₄ gebildet, welches sich in der ungesättigten Zone anreichert und explosive Gemische bilden kann. Dieser Effekt ist unerwünscht und führt zu erheblichem, zusätzlichem Aufwand.

Es ist bekannt, daß gärende Bakterien H₂ als Zwischenprodukt bilden. Als Substrate können unterschiedliche Rohstoffe dienen. Die nachfolgende Übersicht zeigt die zur Verfügung stehenden Abbauewege.



Die Skizze zeigt, daß aus einer Vielzahl einfacher Ausgangsstoffe über mehrere Abbauewege Wasserstoff (H₂) als Zwischenprodukt gebildet wird. Solche Kohlenhydrate stehen in den unterschiedlichsten Kombinationen und Polymerisationsgraden zur Verfügung. Um einen lang

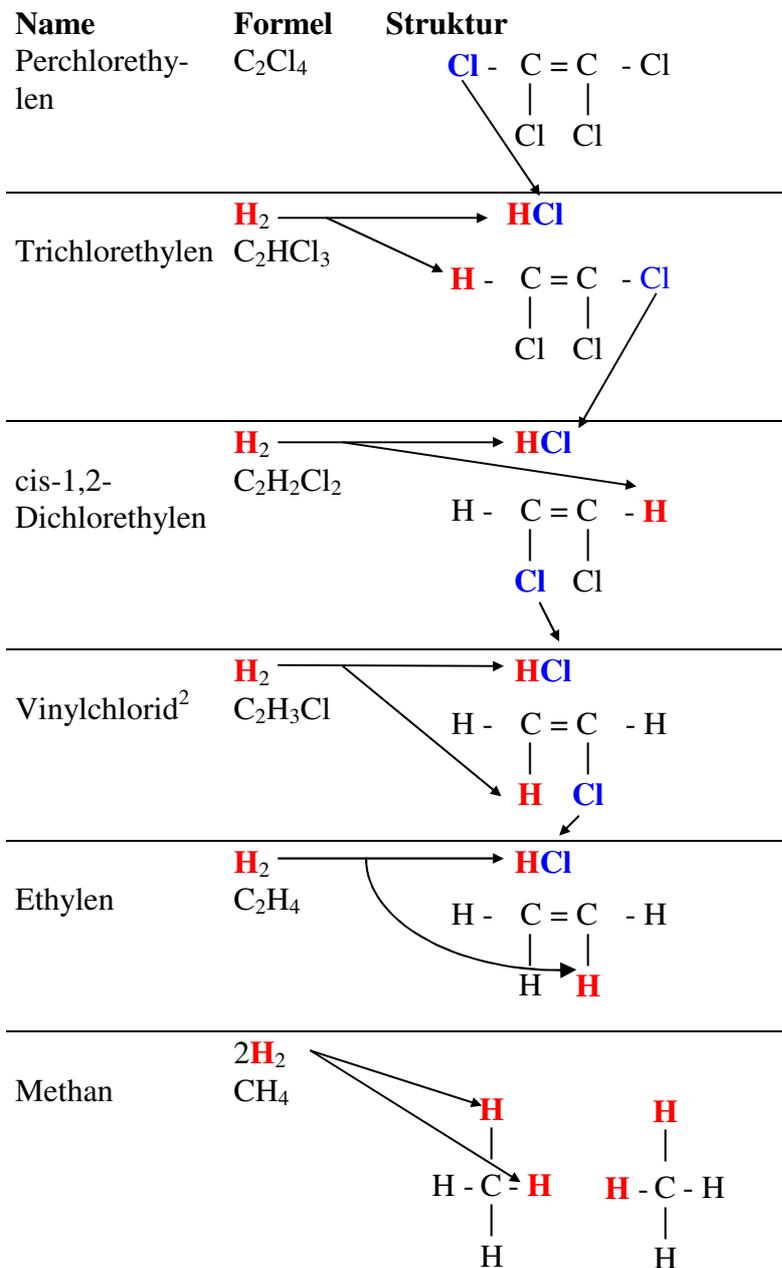
anhaltenden Effekt zu induzieren, sollten die Saccharide nicht in einer leicht zu vergärenden Form angeboten werden, da in diesem Fall die Säurebildung bevorzugt einsetzt und ein erhebliches Absinken des pH-Wertes zur Folge hat. Viel mehr ist es hier sinnvoll, komplexere Polysaccharide anzubieten, die gleichförmig und über einen langen Zeitraum hinweg zersetzt werden.

Labortests und Feldversuche bestätigten die Möglichkeit, das intermediäre Produkt H_2 zum biologischen Abbau von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) einzusetzen.

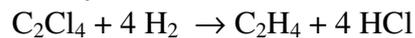
Die dafür benötigten anaeroben und fakultativ anaeroben Mikroorganismen befinden sich ubiquitär in kontaminiertem Erdreich. Sie nutzen natürlich vorhandene oder aktiv zugeführte C- und H-haltige Substrate zum Abbau der LCKWs.

Es findet eine stufenweise Dechlorierung statt. Anaerob erzeugter, freier Wasserstoff (H_2) wird genutzt, um Chlor-Atome abzuspalten und daraus HCl (Salzsäure) zu bilden. Der freiwerdende Bindungsplatz am Schadstoffmolekül wird von einem anderen Wasserstoffatom besetzt.

Daraus entsteht die folgende Zersetzungskette.



Die Dechlorierung von Perchlorethylen kann also zu der Formel:



zusammengefasst werden.

Es findet eine weitere anaerobe Zersetzung des Ethylens zu Methan statt. Methan liegt dann als anaerob nicht weiter abbaubares Endprodukt vor.

² VC, Ethylen und Methan sind biologisch aerob abbaubar und können mit einer Oxidationsmethode beseitigt werden

Die Darstellung zeigt, daß

- ◆ zur Dechlorierung eine Wasserstoffquelle benötigt wird,
- ◆ zur vollständigen Dechlorierung durchgängig strikt anaerobe Bedingungen eingehalten werden müssen,
- ◆ die gebildete Salzsäure (HCl) zu einem Absinken des pH-Wertes bei pufferarmem Wasser führen kann.

Die Darstellung zeigt auch, daß die zentrale Bedeutung einer Wasserstoffquelle. Unter natürlichen Bedingungen können anaerobe Bodenorganismen, den Wasserstoff aus:

- ◆ natürlichen Kohlenstoffverbindungen (z.B. Torf)
- ◆ organischen Nebenkontaminationen (z.B. Kohlenwasserstoffe)
- ◆ Biomasse (z.B. natürliche Bodenflora)

gewinnen.

Die Versorgung mit Wasserstoff stellt im ungestörten System den limitierenden Faktor dar.

Dieser natürliche Effekt kann durch das aktive Einbringen von reduzierenden Substanzen verstärkt und gesteuert werden. In der Praxis haben sich Flüssigkeiten bewährt, die in Wasser verdünnt eingebracht werden. Folgende Substanzen bieten sich dabei an:

- ◆ (überschüssige) organische Gemische aus der Lebensmittelindustrie
 - Melasse
 - Molke
 - sonstige organische Gemische
- ◆ Zubereitungen aus definierten Einzelstoffen
 - Glucose, Saccarose etc.
 - Cellulose-Verbindungen
 - pflanzliche Öle
 - Levan, Xanthan
 - sonstige Zuckerpolymere

Eine Standardsubstanz hat sich bisher noch nicht herausgestellt. In einigen Fällen kommt aber Melasse zum Einsatz.

3.2 Auswahl des Anaerobisierungsmittels

Die Auswahl der in der Praxis angewandten C-Quellen erfolgt auf der Basis der örtlichen Gegebenheiten, der behördlichen Anforderungen sowie der jeweiligen Verfügbarkeit.

Die organischen Gemische aus der Lebensmittelindustrie empfehlen sich u.a. aus folgenden Gründen:

- ◆ physiologisch natürliche Zusammensetzung aus C-Quelle und Düngemittel (N, P)
- ◆ günstige Kosten
- ◆ gute Verfügbarkeit
- ◆ erste praktische Erfahrungen vorhanden

Nachteilig an diesen Mixturen sind:

- ◆ die nicht bekannte genaue Zusammensetzung der Mischung
- ◆ die nicht auszuschließenden Schwankungen in ihrer Zusammensetzung
- ◆ die sich daraus ergebende schwierige Festlegung der sinnvollen Dosiermenge
- ◆ der nicht analytisch verfolgbare Abbaukinetik der injizierten Masse
- ◆ erhebliche Farbstoffanteile (Melasse), die zu einer nachhaltigen Verfärbung des Bodens und des Grundwassers führen können
- ◆ die schwer abzuschätzende Bildung von Nebenprodukten

Der Einsatz von Zubereitungen aus definierten Einzelsubstanzen zeigte sich in der Praxis ebenfalls erfolgreich. Folgende Gründe sprechen für die Auswahl solcher Stoffe:

- ◆ die definierte Zusammensetzung der Substanz
- ◆ genaue Berechenbarkeit der benötigten Menge
- ◆ die konstante Qualität
- ◆ die gute analytische Verfolgbarkeit der Verwertung
- ◆ die Farblosigkeit

Nachteilig sind

- ◆ die erhöhten Kosten
- ◆ der Bedarf an zusätzlichen N- und P-Quellen

3.3 Einbringen der Wirksubstanzen

Die bisher üblichen Verfahren basieren auf der einfachen Versickerung der Wirklösung unter der Annahme, daß sie im Untergrund einen ähnlichen Weg nehmen wie die eingetragenen Schadstoffe. Im Grundwasser verhalten sich die Anaerobisierungsmittel jedoch anders als LCKWs. Während die überwiegend aus Kohlehydraten bestehenden Gemische gut wasserlöslich sind, tauchen chlorierte Substanzen mindestens bis zum Stauer ab und kontaminieren von hier aus das Grundwasser. Das unten dargestellte BioBat-Verfahren kann die Wirkung des Anaerobisierungsmittels optimieren und die einzubringende Menge auf ein Minimum reduzieren. Dieses geschieht durch das gezielte Inizieren der Wirksubstanz in die „hot spots“ und die so bewirkte Bildung von großvolumigen Depots. Diese Depots werden dann vom Grundwasser durchströmt und bilden die Quellzone der H₂-Produktion.

4. Das BioBat-Sanierungs-System

Das BioBat System ist ein Verfahren zum hoch-effizienten chemisch-biologischen Abbau von Schadstoffen im gesättigten und ungesättigten Boden sowie im Kapillarsaum. Es nutzt im ersten Schritt die chemische Wirkung verschiedener Oxidanzien, insbesondere von Wasserstoffperoxid und Kalium-Permanganat in Sonderfällen auch Ozon und Kalium-Persulphat sowie von Anaerobisierungsmitteln bestehend aus natürlich oder synthetisch zusammengesetzten C-Quellen.

Durch die speziell auf den Einsatzfall ausgerichteten Kombibrunnen und die bei Bedarf pneumatisch unterstützte Injektionsmethode wird eine bestmögliche Verteilung im Untergrund bei einer insbesondere an die Wirkdauer der Oxidanzien angepassten Fließzeit erreicht.

Die Injektionen werden so oft wie erforderlich mit unterschiedlichen Konzentrationen der Wirklösung wiederholt.

In den meisten Fällen erfolgt eine Grundwasserförderung mit Reinigung und Re-Injektion zum Schutz des Abstroms gegen Verschleppung sowie bei Bedarf eine Absaugung und Reinigung der Bodenluft zur Vermeidung von explosiblen Konzentrationen und gasförmigen Emissionen.

Zur Bestätigung der Wirksamkeit und zur weiteren Anpassung des Verfahrens werden Grundwasserproben auf ihren Wirkstoff- und Schadstoffgehalt und Bodenproben auf den Schadstoffgehalt untersucht.

Im Anschluß an die Injektion folgt der biologische Abbau, welcher einerseits die direkten Sauerstoffquellen, Reste von H_2O_2 , gelöster Sauerstoff oder die indirekten Sauerstoffquellen Nitrat, Sulphat etc. nutzen, oder andererseits die durch die anaerobe H_2 -Bildung induzierten Schadstoffabbau in Gang setzt.

Zur genauen Anpassung der Systemvarianten an die jeweilige Aufgabenstellung werden folgende Schritte durchlaufen:

1. **Auswertung der vorhandenen Unterlagen** (Hist. Recherche, Erkundung, Analysen) zur Bewertung
 - a. der generellen Anwendbarkeit des Systems
 - b. des Umfangs der notwendigen Systemelemente
 - c. der Erfolgsaussichten
2. Durchführung einer **Laborsimulation**, zur
 - a. Auswahl des geeigneten Oxidationsmittels/Anaerobisierungsmittels
 - b. Bestätigung der Anwendbarkeit
 - c. ggf. Ausschluß der Bildung toxischer Nebenprodukte
 - d. Abschätzung der Anzahl notwendiger Injektionen
 - e. Anpassung der unterschiedlichen Konzentrationen der Wirklösung
 - f. Bestätigung der Erfolgsaussichten
 - g. Abschätzung der Kosten

3. Ausführung eines **Feldversuchs** (bei komplexen Aufgaben oder Großprojekten) zur
 - a. Anpassung der Injektionsbrunnen und der Injektionstechnik
 - b. Bestätigung der Durchführbarkeit
 - c. Funktionsprüfung der Sicherungstechnik (Grundwasser, Bodenluft)
 - d. Angleichung der Erfolgsüberwachung
 - e. Überprüfung der sicherheitstechnischen Einrichtungen

4. **Detailplanung** der Durchführung als Grundlage für
 - a. Anträge und Genehmigungen
 - b. die endgültige Angebotsbewertung
 - c. die Bewertung der Sicherheitstechnik

5. **Durchführung** der Maßnahme
 - a. Installation der Brunnen und Lanzen
 - b. Antransport und Installation der Geräte
 - i. Injektionsanlage
 - ii. Absauganlage
 - iii. Grundwasserbehandlungsanlage
 - c. Installation der sicherheitstechnischen Einrichtungen
 - i. Absperrungen
 - ii. Fernüberwachung
 - iii. On-line Messgeräte
 - d. Durchführung der Injektionen
 - e. Weiterbetrieb der Grundwasserbehandlungsanlage
 - f. Entnahme und Analyse von Proben (Boden, Wasser, Luft)
 - g. Bedarfsgemäße Wiederholung der Injektionen
 - h. Demontage und Abtransport der Installationen

Die nachfolgende Beschreibung stellt mehrere Varianten des BioBat Verfahrens^{**} dar.

^{**} Die innovativen Elemente des Verfahrens sind zum Patent angemeldet.

4.1 Auswahl und Vorbereitung der Oxidanz/des Anaerobisierungsmittels

Auf der Basis von wissenschaftlichen Grundlagen, von Laborsimulationen und eigenen praktischen Erfahrungen erfolgt zunächst die Auswahl der Oxidanz bzw. des Anaerobisierungsmittels. Dabei haben folgende Kriterien Einfluss auf die Entscheidung:

- ◆ die Abbaubarkeit des Schadstoffes durch das Wirkmittel
- ◆ das Vorhandensein von Aktivatoren, Katalysatoren oder Hilfsstoffen
- ◆ die Position des Schadstoffes im Untergrund und damit seine Erreichbarkeit
- ◆ die Sicherbarkeit des Grundwasserabstroms
- ◆ die Überprüfbarkeit der Wirkung
- ◆ die Tolerierbarkeit von Reststoffen, Restgehalten und Nebenprodukten
- ◆ die zeitlichen Vorgaben
- ◆ die biologischen Erfordernisse zum Abbau der Schadstoffe
- ◆ die sicherheitstechnischen Vorkehrungen
- ◆ das Kosten : Nutzen - Verhältnis

Nach der Auswahl des geeigneten Oxidationsmittels / Anaerobisierungsmittels erfolgt die Festlegung der Mengen und Konzentrationen seiner Dosierung. Dabei spielen folgende Kriterien eine Rolle:

- ◆ die Art der Schadstoffe und die Effizienz des Oxidationsmittels / Anaerobisierungsmittels
- ◆ die Schadstoffkonzentration im Boden
- ◆ die angestrebten Restgehalte im Boden
- ◆ das Injektionsverfahren
- ◆ die biologischen Randbedingungen
- ◆ die Sicherheitstechnik
- ◆ die Terminvorgaben
- ◆ die Kosten

Liegen die chemisch-biologischen Parameter fest, wird die Technologie der Injektion bestimmt. Dabei sind folgende Parameter von entscheidender Bedeutung:

- ◆ die Wirkdauer des Oxidationsmittels / Anaerobisierungsmittels
- ◆ die Lage der Schadstoffe im oder oberhalb des Grundwassers
- ◆ die Erreichbarkeit der Schadstoffe
- ◆ die Bildung gasförmiger Emissionen
- ◆ die mögliche Wiederholungshäufigkeit der Injektion
- ◆ die zeitlichen Erfordernisse
- ◆ die Kosten

Aus vielen Tests und Pilotprojekten ist bekannt, daß die Verteilung der Wirkstoffe im Untergrund und somit ihr Transport zum Schadstoff für den Erfolg der Behandlung von entscheidender Bedeutung ist. Aus diesem Grund ist eine möglichst effiziente und genau an die Erfordernisse angepasste Injektionstechnik unbedingt notwendig.

Das BioBat – System ermöglicht durch die Vielseitigkeit der Injektionsmethoden und die genaue Anpassung der unterstützenden Verfahrenselemente eine optimale Einbringung und Verteilung der Wirksubstanzen.

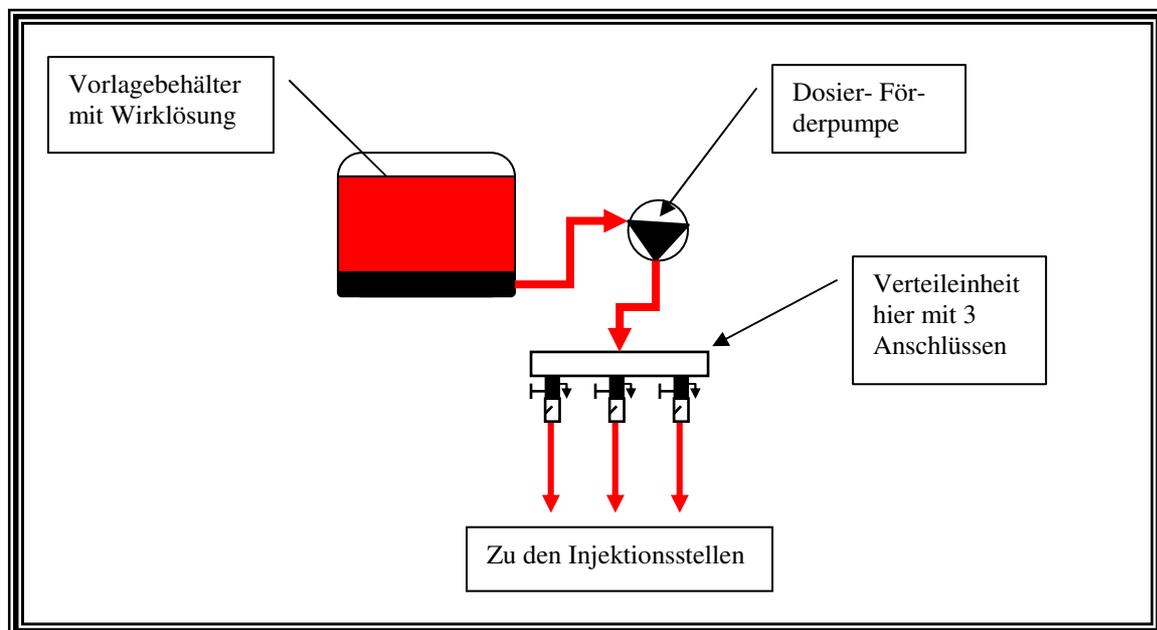
Diese Elemente des Verfahrens werden nachfolgend beschrieben

4.2 Injektionsverfahren

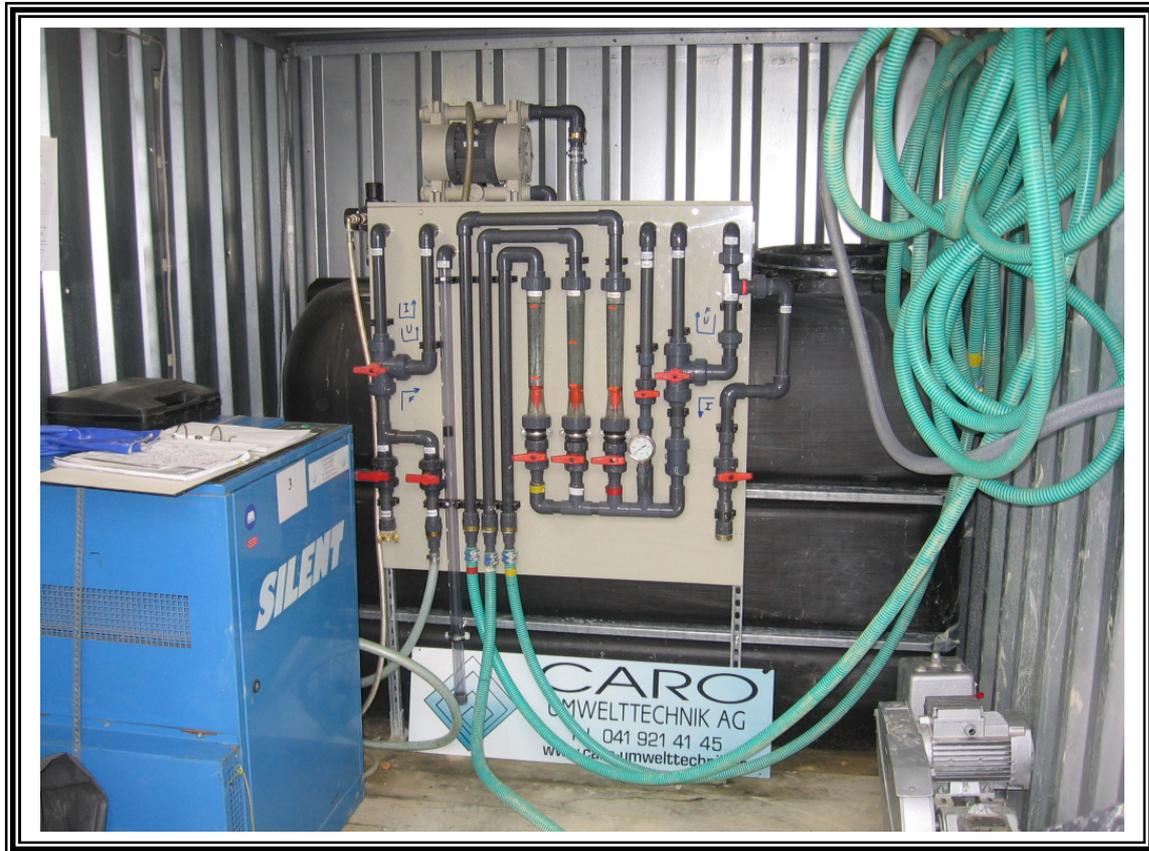
Zum Einbringen der Wirklösungen setzt man eine Dosier-Pumpeinrichtung ein. Sie besteht aus einem Vorlagebehälter mit Mischeinrichtung, einer Dosier-Förderpumpe und einer Verteileinheit.

Im Vorlagebehälter stellt man die gewünschte Injektionslösung her und hält sie zur Verwendung bereit. Die Dosier-Förderpumpe wird über die Verteileinheit und Verbindungsschläuche mit den Injektionseinrichtungen verbunden. Durch das manuelle Öffnen bzw. Schließen der Ventile an den jeweiligen Strängen erfolgt die Steuerung des Injektionsvorganges.

Die nachfolgende Skizze stellt die Dosier-Pumpeinrichtung dar.



Das folgende Foto zeigt eine solche Anlage bereit zum Einsatz.



4.2.1 Hydraulische Injektion in die ungesättigte Zone

Die hydraulische Injektion nutzt die Schwerkraft sowie einen mittels Pumpe aufgebauten Vordruck, um Wirklösungen in den Untergrund einzubringen. Diese Methode bietet sich immer an, wenn:

- ◆ die Oxidationslösung eine lange Wirkzeit hat und ausreichend Zeit zum Erreichen der kontaminierten Zone besteht
- ◆ der Untergrund ausreichend permeabel ist und die Lösung schnell aufnimmt
- ◆ ein flächiges Ausbringen ausführbar ist und die Lösung umgehend versickert
- ◆ im Grundwasser eine hohe Strömungsgeschwindigkeit vorliegt oder erzeugt werden kann
- ◆ die Schadstoffe innerhalb der Wirkdauer des Oxidationsmittels zu erreichen sind

Der Eintrag in den ungesättigten Bereich kann über unterschiedliche Systeme erfolgen. Dazu gehören:

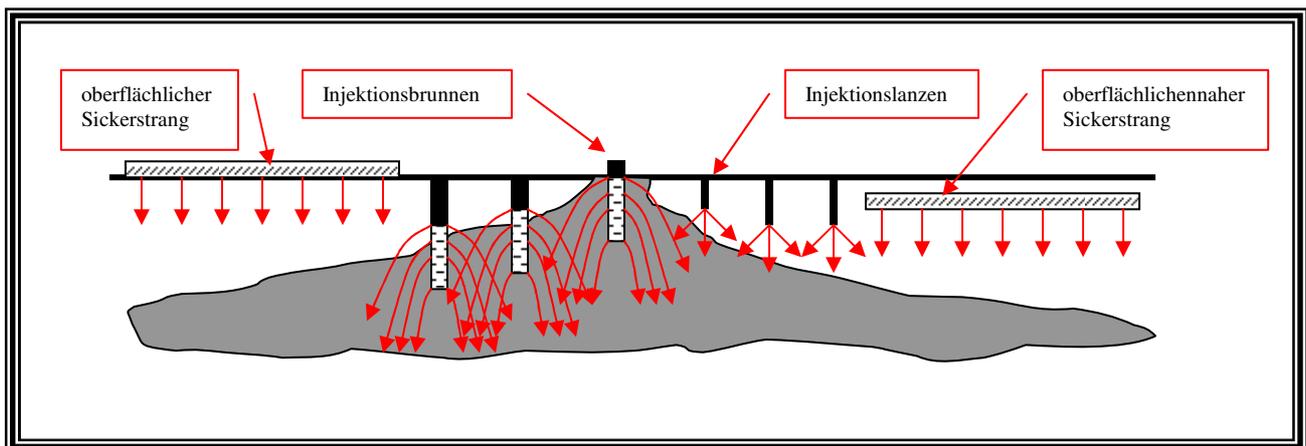
- ◆ oberflächlich verlegte Sickerstränge
- ◆ oberflächennah installierte Sickerstränge

- ◆ druckbeaufschlagte Injektionslanzen
- ◆ drucklose Sickerbrunnen

Welches System jeweils zum Einsatz kommt ist überwiegend abhängig von:

- ◆ der Zugänglichkeit der Oberfläche
- ◆ dem Vorhandensein von Fundamenten und undurchlässigen Schichten
- ◆ dem Aufbau des Untergrundes
- ◆ der Struktur des Bodens
- ◆ dem Flurabstand der Kontamination
- ◆ der Art der Kontamination
- ◆ dem Grad der Kontamination
- ◆ der Schichtstärke der Belastung
- ◆ den hydrogeologischen Gegebenheiten

Die nachfolgende Skizze zeigt mehrere Möglichkeiten der Wirklösungsinjektion in den ungesättigten Bereich.



Die eingebrachte Wirklösung versickert, angetrieben durch die Schwerkraft, gebremst durch die Bodenstruktur und ggf. abgelenkt durch undurchlässige Schichten im Untergrund. Die Wirkung des Oxidationsmittels setzt sofort ein. Das Anaerobisierungsmittel beginnt zunächst mit der Verwertung der vorhandenen Sauerstoffquellen und startet dann die Dechlorierung der LCKWs.

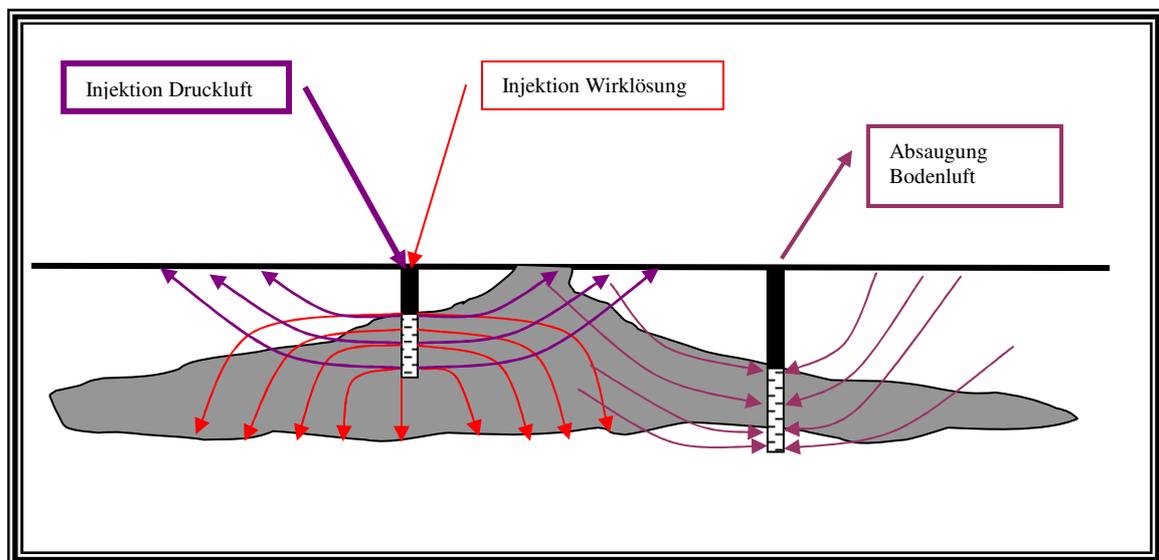
4.2.2 Hydro-pneumatische Injektion in die ungesättigte Zone

Die oben beschriebene Methode erlaubt keine Einflussnahme auf den Volumenstrom an injizierter Wirklösung. Die sich natürlicherweise einstellenden Versickerungsraten limitieren die Eintragsmengen.

Zur Steigerung der Eintragsmengen kann eine pneumatische Unterstützung vorgenommen werden. Dazu wird ein starker Drucklüfter an einen oder mehrere Injektionsbrunnen angeschlossen und eingeschaltet. Dem Luftstrom wird dann stoßweise oder kontinuierlich Wirklö-

sung zugesetzt. Diese verteilt sich zusammen mit der Luft in den Bodenporen über eine deutlich größere Fläche. Unterstützt werden kann diese Maßnahme noch durch peripher angeordnete Saugbrunnen, die zu einer weiteren Vergrößerung des Wirkradius führen.

Die nachfolgende Skizze zeigt diese Anordnung.



Die Darstellungen zeigen, daß

- ◆ eine schwerkraftgetriebene oder unterstützte Injektion zu einer gleichmäßigen Verteilung der Wirklösung in der ungesättigten Bodenzone führen kann
- ◆ unterschiedliche Installationen verwendet werden können
- ◆ unerwünschte Austräge auftreten können und ggf. verhindert werden müssen

4.2.3 Pneumatische Verhinderung von Austrägen

Durch die Injektion von Wirklösungen in den ungesättigten Boden können sich folgende typischen Effekte bemerkbar machen:

- ◆ Zersetzung der Schadstoffe
- ◆ Mobilisierung und Elution von Schadstoffen und Nebenprodukten
- ◆ Verdampfung von Schadstoffen

Durch die Eluierung und Verdampfung kann es zu einem unerwünschten Abtransport von Schadstoffen kommen, der verhindert werden muß. Dieses kann geschehen durch:

- ◆ Absaugung von Bodenluft aus dem ungesättigten Bereich
- ◆ Intensivabsaugung von Bodenluft und Bodenwasser aus dem ungesättigten Bereich
- ◆ Hydraulischer Schutz des Grundwassers

Diese Methoden werden nachfolgend dargestellt.

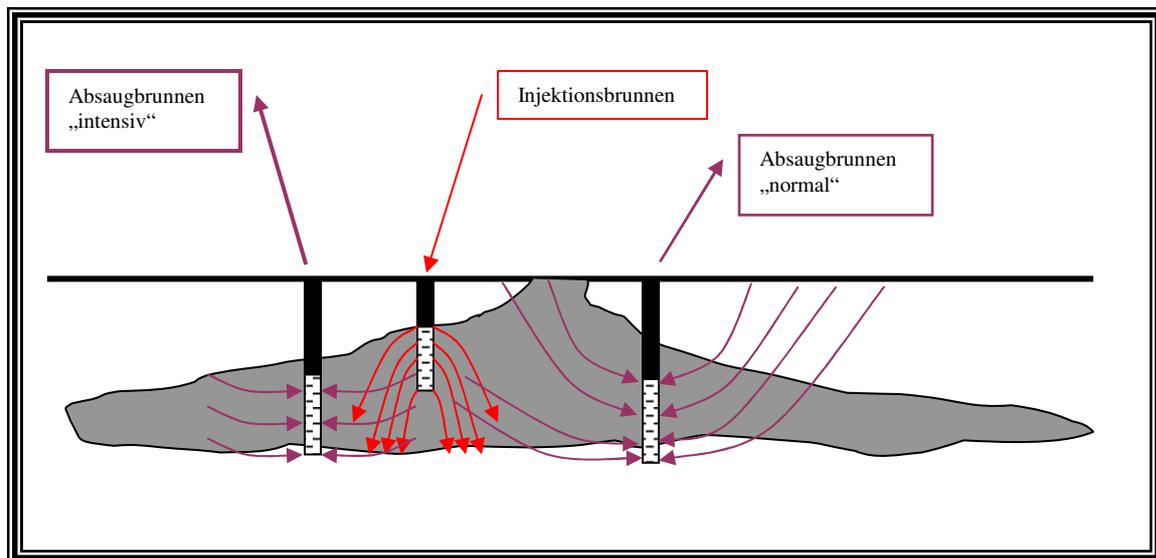
Das Absaugen der Bodenluft muß exakt an die jeweiligen Bedingungen angepasst werden. Zu berücksichtigen sind dabei:

- ◆ die Art und Konzentration des Schadstoffes
- ◆ die Art und Konzentration der injizierten Wirklösung
- ◆ die Anzahl an vorangegangenen Injektionen
- ◆ die Bodenart und der Bodenaufbau
- ◆ der Flurabstand des Grundwassers

Falls keine erhebliche Gefährdung des Grundwassers zu befürchten ist, so kann eine „normale“ Bodenluftabsaugung vorgesehen werden. Dabei kommen Absaugbrunnen zum Einsatz, die in einer Entfernung von bis zu 10 m von der Injektionsstelle entfernt sein können und im unteren Teil verfiltert sind. Die mit ihnen verbundene Absauganlage soll eine Leistung besitzen, die einen Volumenstrom von 30 bis 50 m³/h je Brunnen erlaubt. Bei besonders flüchtigen Schadstoffen, die durch die Behandlung hohe, entzündliche Konzentrationen bilden können, sind EX-Schutz Vorschriften zu beachten.

Zur Vermeidung starker vertikaler Verschleppungen kann eine „intensive“ Bodenluftabsaugung vorgenommen werden. Die Saugbrunnen werden dann in einer deutlich geringeren Entfernung zur Injektionsstelle (bis zu 5 m) eingebracht und mit einer deutlich höheren Luftleistung (bis zu 150 m³/h) abgesaugt. Die höhere Luftleistung sorgt für eine kräftige Luftströmung im Untergrund, die in der Lage ist, auch Flüssigkeiten mitzureißen. Mit ihr werden die injizierten oder versickerten Wirklösungen flächig durch die Bodenmatrix geführt und teilweise sogar wieder an die Erdoberfläche zurückgebracht. So kann eine verbesserte Verteilung im Erdreich, in jedem Fall aber eine minimierte vertikale Verschleppung erreicht werden. Auch hier sind die EX-Schutz Vorschriften anzuwenden, falls eine entsprechende Gefahr besteht.

Die folgende Skizze zeigt die entsprechende Anordnung der unterirdischen Einrichtungen und mögliche Luftströmungen in Erdreich.



Bedingt durch die z.T. intensive Reaktionswirkung der injizierten Substanzen kann die abgeseugte Bodenluft erhebliche Mengen an Fremdstoffen enthalten. Dazu gehören:

- ◆ flüchtige Schadstoffe, z.B. MKW, BTEX, MtBE, LCKW, VC, Lösemittel
- ◆ Aerosole und Kondensate mit o.g. Schadstoffen
- ◆ Wirkstoffreste z.B. Sauerstoff, Ozon

Weiterhin treten ggf. auf

- ◆ erhöhte Temperaturen
- ◆ schwallartiger Anfall der Stoffe
- ◆ explosionsgefährdende Konzentrationen

Zur Vermeidung von Emissionen und zur Verhinderung von Verpuffungen oder sonstigen gefährlichen Situationen wird in der Regel eine Absauganlage installiert. Diese kann u.a. folgende Bauelemente beinhalten:

- ◆ Wasserabscheider
- ◆ Spezial-Sauglüfter
- ◆ Aktivkohlefilter
- ◆ EX-Schutz Einrichtungen
- ◆ Zusatzlüfter



Das nebenstehende Bild zeigt eine typische Absauganlage in einsatzbereitem Zustand.

4.2.4 Hydraulische Verhinderung von Austrägen

In vielen Fällen kann nur eine hydraulische Sicherung den Schutz des Grundwassers gegen schädliche Veränderungen gewährleisten. Dieses ist beispielsweise der Fall, wenn

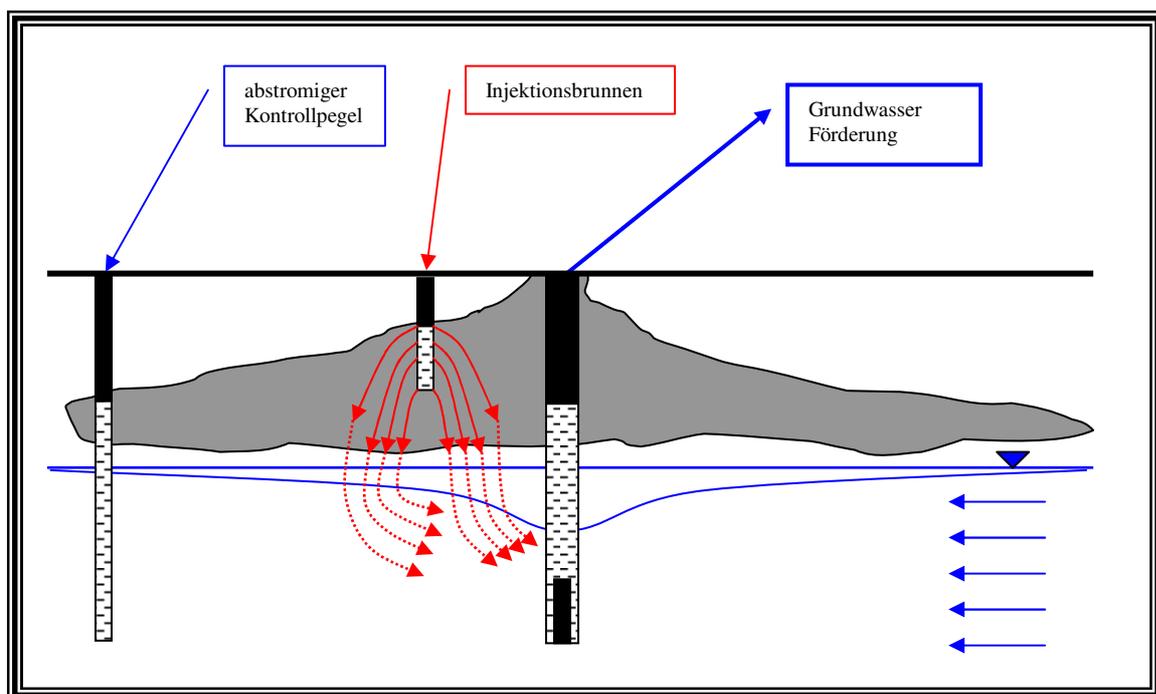
- ◆ der Grundwasserspiegel sehr dicht an der Untergrenze der Bodenkontamination liegt
- ◆ das Grundwasser besonders intensiv zu schützen ist (z.B. Brauchwassernutzung)
- ◆ eine unkontrollierte Verschleppung anders nicht auszuschließen ist

Als zusätzliche oder separate Schutzmaßnahme muß in solchen Fällen eine hydraulische Sicherungsmaßnahme durchgeführt werden. Üblicherweise geschieht das mit Hilfe eines Brun- nens (Ø z.B. 4“) oder über Vakuumlanzen. Diese werden im Schadenszentrum oder abstromig platziert und mit einer Fördereinrichtung versehen. Der Grundwasserspiegel sinkt durch den Betrieb ab und verhindert Verschleppungen und Austräge von Wirklösung, Schadstoffen und unerwünschten Abbauprodukten.

Die Behandlungsanlage muß so ausgelegt sein, daß die Belastung des Grundwassers so weit wie erforderlich entfernt und eine Wiederversickerung oder Einleitung ermöglicht wird. Sie wird so lange betrieben, bis keine intolerablen Schadstoffkonzentrationen mehr auftreten. Dies kann deutlich über die aktive Behandlungsdauer hinausgehen.

Überwachungspegel im Abstrom erlauben eine Kontrolle der Wirksamkeit der Maßnahme.

Die nachfolgende Skizze zeigt eine mögliche Anordnung des Abwehrbrunnens und eines Kontrollpegels.



Das aus dem Abwehrbrunnen geförderte Grundwasser kann bedingt durch die Injektion der Wirkstoffe erhebliche Mengen an Fremdstoffen enthalten. Dazu gehören:

- ◆ freie Schadstoffe (MKW, Lösemittel etc.)
- ◆ gelöste Schadstoffe (MKW, BTEX, MtBE, PAK, LCKW, VC etc.)
- ◆ Wirkstoffreste (Säuren, H₂O₂, Sauerstoff, Permanganat, Ozon, Melasse, etc.)
- ◆ sonstiges (feinkörnige Bodenfraktionen, Ocker, Ausfällungen)

Zur Entfernung dieser Substanzen kann eine komplexe Aufbereitungsanlage notwendig werden. Diese kann u.a. folgende Bauelemente beinhalten:

- ◆ Spezial-Förderpumpen
- ◆ Neutralisationsanlagen
- ◆ Sedimenter / Leichtflüssigkeitsabscheider
- ◆ Kiesfilter / Beutelfilter
- ◆ Flotationsanlage / Stripper
- ◆ Aktivkohlefilter / SM-Adsorberfilter

Das nachfolgende Bild zeigt eine typische Wasseraufbereitungsanlage in einsatzbereitem Zustand.



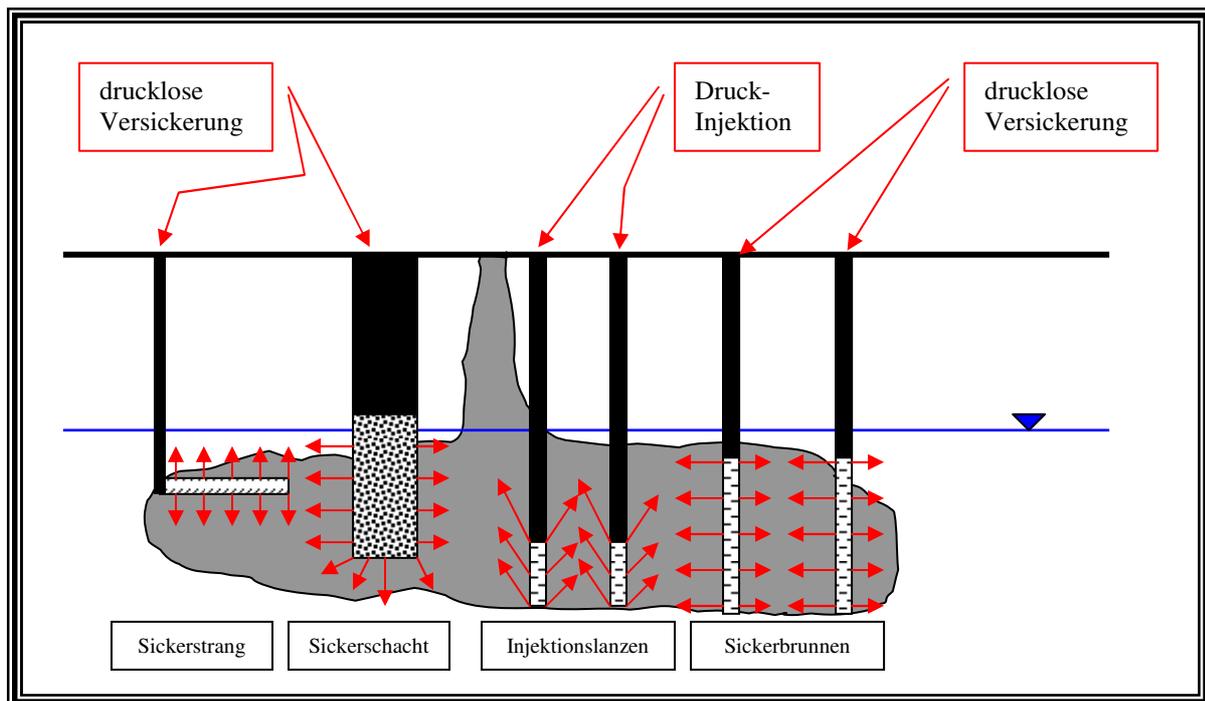
4.2.5 Hydraulische Injektion in die gesättigte Zone

Eine besondere Herausforderung stellt die Injektion von Wirkstoffen in die gesättigte Bodenzone dar. Das hier anstehende Grundwasser lässt in der Regel nur eine relativ langsame Ausbreitung der Oxidanzien bzw. Anaerobisierungsmittel zu. Diese muß also eine genügend lange Wirkdauer aufweisen, um ihren Wirkungsort erreichen zu können.

Die hydraulische Injektion von Wirklösungen kann erfolgen über:

- ◆ Sickerbrunnen
- ◆ Sickerschächte
- ◆ Sickerdrainagen
- ◆ Injektionslanzen

Die nachfolgende Skizze gibt einen Überblick über die Platzierung und Wirkung der einzelnen Elemente.



Die drucklos wirkenden Systeme haben den Vorteil, mit geringem Aufwand auszukommen, benötigen jedoch oft viel Zeit zum Einbringen einer relevanten Menge an Wirkstoff und können nur bei sehr gut durchlässigen Böden eingesetzt werden. Sie eignen sich in der Regel nur für langsam wirkende Substanzen wie Kalium-Permanganat oder Anaerobisierungsmittel.

Die Druckinjektion erlaubt ein höheres Injektionsvolumen, muß jedoch sehr vorsichtig gehandhabt werden. Da sich die eingepresste Flüssigkeit aus hydrostatischen Gründen überwiegend nach oben ausbreitet, kann es schnell zum Überstauen des Injektionsbereiches und in der Folge zum eruptiven Ausstoß der Wirklösung kommen.

Die nachfolgenden Bildern zeigen eine Injektionsanlage im mobilen Einsatz.

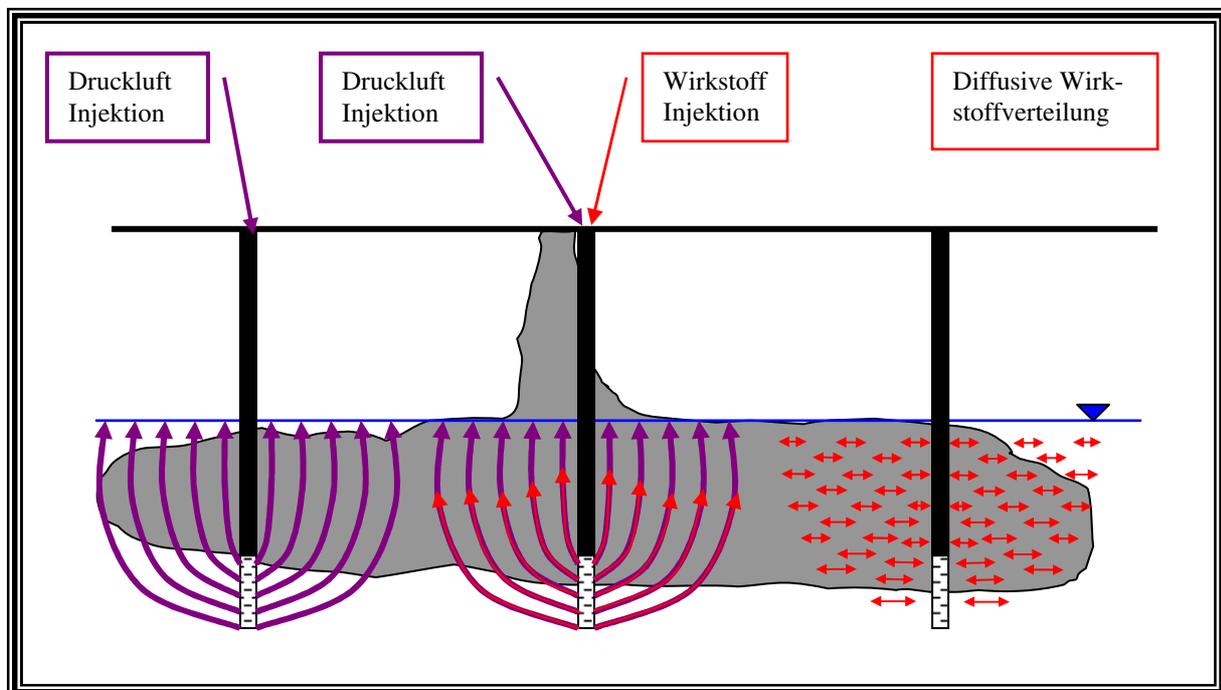


4.2.6 Hydro-pneumatische Injektion in die gesättigte Zone

Zur Beschleunigung und Ausweitung der Injektionswirkung kann eine pneumatische Unterstützung vorgenommen werden. Diese basiert auf dem Einpressen von Druckluft mit anschließender Wirkstoffinjektion.

Durch die Injektion von Druckluft in geeignete Lanzen werden zunächst die zuvor gesättigten Porenräume mit Luft ausgefüllt. Die dann nachgeführte Wirklösung erreicht den Porenraum innerhalb kürzester Zeit und kann die anschließend kurzen Strömungswege schnell überwinden.

Die nachfolgende Skizze zeigt das Wirkprinzip.



Die Wirkstoffinjektion kann erfolgen:

- ◆ synchron, d.h. während der Druckluftinjektion
- ◆ zeitversetzt, d.h. unmittelbar nach Abschalten der Druckluftinjektion
- ◆ kontinuierlich, d.h. als kleiner oder mittlerer Strom
- ◆ stoßartig, d.h. als kurzer, großvolumiger Wirkstoffstrom

Die Methoden können in Abhängigkeit von den örtlichen Gegebenheiten und dem Behandlungsfortschritt der Reihe nach und wiederholt zum Einsatz kommen.

Das System verbessert in erheblichem Umfang die Verteilung der Wirkstoffe, was insbesondere bei kurzlebigen Substanzen wie z.B. H_2O_2 von Vorteil ist. Auf der anderen Seite erhöhen sich jedoch der technische Aufwand sowie das emissionstechnische und das sicherheitstechnische Risiko. Entsprechende Vorkehrungen müssen getroffen werden.

4.2.7 Verhinderung von Verschleppungen und Emissionen

Durch die Injektion von Druckluft und Wirklösung können auftreten:

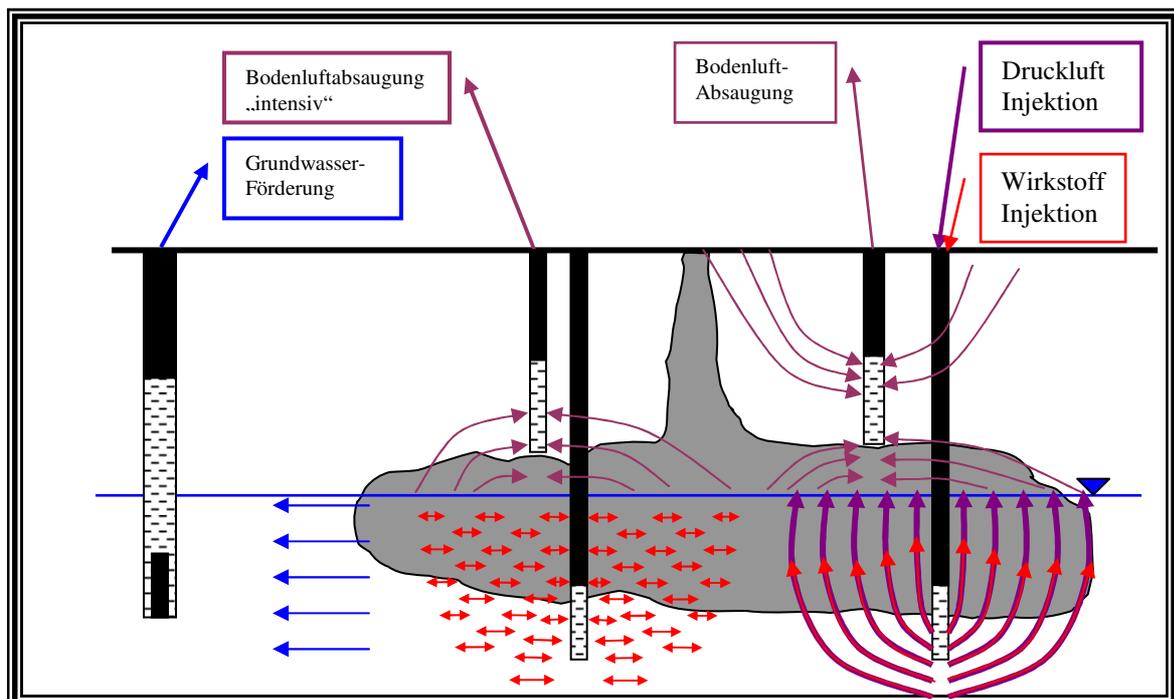
- ◆ Ausgasungen in die ungesättigte Bodenzone durch
 - Stripp-Effekte
 - Verdampfung von Schadstoffen durch die Oxidationswärme
 - Austreiben von Schadstoffen durch Gasbildung (z.B. CO₂, O₂)
- ◆ Eluierung in das Grundwasser durch
 - Airsparging Effekte
 - Lösung von Schadstoffen durch den Oxidationsprozeß
 - Steigerung der Löslichkeit durch Temperaturerhöhung
 - Bildung von löslichen Reaktionsprodukten

Das bedeutet, daß sowohl im Grundwasserabstrom als auch in der ungesättigten Bodenzone entsprechende Abwehrmaßnahmen installiert werden müssen.

Der Verschleppung durch das Grundwasser wird in der Regel durch die Installation eines oder mehrerer zentralen oder abstromigen Abwehrbrunnen entgegengewirkt. Eine Wasseraufbereitungsanlage sorgt für eine ausreichende Aufbereitung des geförderten, belasteten Grundwassers. Sie muß in jedem Einzelfall an die ankommenden Inhaltsstoffe angepasst sein und die zu erfüllenden Ablaufwerte zu jeder Zeit einhalten.

Die gasförmigen Emissionen fängt man möglichst schon unmittelbar oberhalb des Grundwasserspiegels ab. Dieses geschieht üblicherweise über Absaugbrunnen, die an oder nahe der Injektionsstelle eingebracht werden.

Eine typische Anordnung ist in der nachfolgenden Skizze dargestellt.



Sowohl die Grundwasserförderung und Klärung als auch die Bodenluftabsaugung und Reinigung müssen an den jeweiligen Standort angepasst werden.

Das aus einem oder mehreren zentralen oder abstromigen Brunnen geförderte Wasser gelangt in eine meist mehrstufige Aufbereitungsanlage, wo sich die Fremdstoffe abtrennen. Eine Wiederversickerung oder eine Einleitstelle nimmt es anschließend auf.

Die Bodenluft wird mit einer mittleren oder hohen Saugleistung extrahiert und mit einer zweckmäßigen Technik aufbereitet. Da sich in manchem Fall explosive Gemische bilden können, müssen die einschlägigen Vorschriften zur Anwendung kommen.



Die Bilder zeigen eine Bodenluftabsaugung in EX-geschützter Bauweise sowie eine Wasseraufbereitung im Einsatz.



4.2.8 Kombination der Systeme

Die in der Praxis zu behandelnden Bodenkontaminationen betreffen oft nicht nur den ungesättigten oder den gesättigten Untergrund sondern betrifft beide Bereiche. Entsprechend müssen die Installationen auch auf beide Zonen wirken. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei dem Kapillarsaum, der zumindest bei nicht oder nur geringfügig schwankendem Grundwasserspiegel eine besondere Herausforderung darstellt.

Effizient und kostengünstig können **Kombibrunnen** installiert und genutzt werden. Sie werden in 2“ oder 3“ ausgelegt und besitzen 2 bis 3 über separate Anschlusschläuche ansteuerbare, durch Trennscheiben unterteilte Filterzonen:

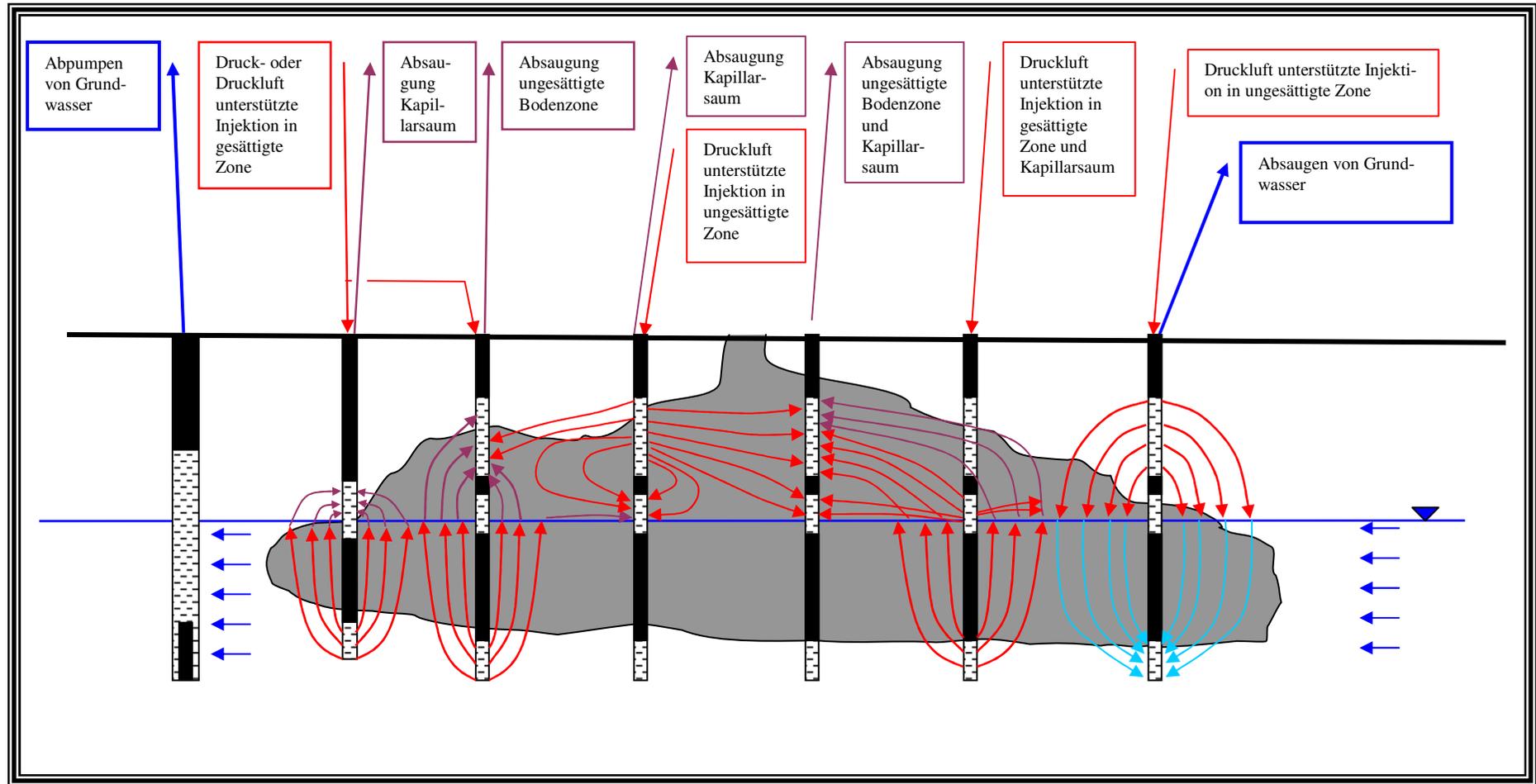
1. im ungesättigten Bereich zur
 - Versickerung von Wirklösung
 - druckluftunterstützte Injektion von Wirklösung
 - zur Absaugung von Bodenluft aus dem ungesättigten Bereich

2. im Kapillarsaum zur
 - Versickerung von Wirklösung
 - druckluftunterstützte Injektion von Wirklösung
 - Absaugung von Bodenluft aus dem Kapillarsaum
 - Abschlüpfung von aufschwimmendem freiem Produkt

3. im gesättigten Boden (unterhalb der Kontamination) zur
 - Injektion von Druckluft zwecks Airsparging
 - Druckinjektion von Wirklösung
 - druckluftunterstützte Injektion von Wirklösung
 - Vakuumabförderung von belastetem Grundwasser

Die Liste zeigt die Vielfalt der Einsatz- und Verwendungsmöglichkeiten der Kombibrunnen sowohl bei der Anwendung einer herkömmlichen Sanierungsmethode insbesondere aber beim hier vorgestellten BioBat-Verfahren.

Die nachfolgende Skizze zeigt eine Reihe typischer Anwendungen.



4.3 Sicherheitsvorkehrungen

Bedingt Durch die Injektion der zum Teil sehr reaktiven Oxidanzien kann es im Untergrund zu erheblichen chemischen Effekten kommen, die zu sicherheitstechnisch relevanten Auswirkungen führen können. Besonders das sehr reaktionsfreudige H_2O_2 kann eine Reihe von kritischen Zuständen hervorrufen. Dazu gehören:

- ◆ hohe Temperaturen im Kern der Reaktion
- ◆ hohe Konzentrationen an freiem gasförmigem Sauerstoff
- ◆ starke Desorptionseffekte und Austrag in die ungesättigte Bodenzone

Um Gefährdungen oder gar Unfälle durch diese Effekte auszuschließen, bedarf es einer entsprechenden Vorbereitung. Neben den ohnehin vorgeschriebenen Warn- und Sicherungsmaßnahmen werden folgende Zusatzmaßnahmen ergriffen:

1. Anlagentechnische Vorbereitung

- Verhinderung der offenen Handhabung von Reagenzien durch Vakuumbefüllung
- Verwendung von speziellen Sicherheitsarmaturen und Chemiepumpen
- Verwendung von EX-geschützten Sauglüftern
- Sicherung der Injektionsstellen mit einer adsorbierenden Plane

2. Organisatorische Vorbereitungen

- Erstellung einer Gefährdungsbeurteilung
- Durchführung von Laborsimulationen und Feldversuchen
- Überwachung der Injektionszone während der Maßnahmen
- Aufstellung der Injektionsanlage in ausreichendem Sicherheitsabstand
- Spezialausbildung des Betriebspersonals
- Obligatorische Ausrüstung mit zusätzlicher PSA
- Einsatz der Reagenzien ausschließlich in zuvor getesteten Konzentrationen und Zusammensetzungen
- Einsatz der Technik nur an geeigneten Standorten

3. Überwachungstechnische Vorbereitungen

- Überwachung der Injektion durch Kameras
- Steuerung der Injektion durch Sensoren in Brunnen und Saugleitungen
- Steuerung des Gesamtprozesses durch ein umfangreiches Analysenprogramm

Aufgrund dieser Vorkehrungen ist es möglich, trotz eines relevanten Gefährdungspotentials eine sichere Sanierung von Kontaminationen in Boden und Grundwasser durchzuführen.

5. Referenzen

Die nachfolgende Liste gibt einen Überblick über bisher bearbeitete typische Projekte.

Nr	Standort	Schadstoff	Wirkstoff	Ziel	Projekt
1	ehem. Tanklager	KW, BTEX	H ₂ O ₂	Entfernung von Restbelastungen aus Grundwasser	abgeschlossen
2	Tankstelle	BTEX	KMnO ₄	Entfernung von abströmenden Schadstoffen	in Durchführung
3	Tankstelle	BTEX	H ₂ O ₂	Entfernung der Bodenkontamination im Seitenstrom	abgeschlossen
4	ehem. Tankstelle	MtBE	H ₂ O ₂	Entfernung der Bodenkontamination unterhalb des Neubaus	abgeschlossen
5	Tankstelle	BTEX	H ₂ O ₂	Entfernung der Bodenkontamination im Waschbereich	abgeschlossen
6	Chemisches Werk	VC	KMnO ₄	Entfernung einer Restkontamination im Grundwasser	abgeschlossen
7	Holzverarbeitung	PAK	H ₂ O ₂	Entfernung einer Kontamination in der ungesättigten Zone	Feldversuch
8	ehem. Tanklager	KW, BTEX	H ₂ O ₂	Großflächige Entfernung von Kontaminationen im gesättigten und ungesättigten Boden	Feldversuch
9	Parkplatz	KW, MtBE	H ₂ O ₂	Entfernung einer kleinräumigen Verunreinigung	abgeschlossen
10	Chem. Reinigung	LCKW	CMC	Entfernung einer Restkontamination im Grundwasser	Feldversuch
11	Autohaus	KW	KMnO ₄	Entfernung einer kleinräumigen Verunreinigung	abgeschlossen
12	Tankstelle	BTEX	MgO ₂	Entfernung einer Restbelastung im Grundwasser	abgeschlossen
13	ehem. Tankstelle	KW, BTEX	MgO ₂	Entfernung einer Restbelastung im Grundwasser	abgeschlossen
14	Chemisches Werk	LCKW	Kohlehydrate	Entfernung einer Kontamination im Boden	Simulation

ANHANG

Erfahrungen aus der Praxis

Fallbeispiele

Anwendung des BioBat Systems mit H₂O₂ in der Praxis

Die praktische Anwendung von H₂O₂ Injektionen mit dem BioBat System ergab inzwischen eine Reihe von Erfahrungen, die nachfolgend zusammengefasst dargestellt werden sollen.

Planung und Ablauf eines Projektes

Aufgrund der komplexen Abläufe bei einer H₂O₂ – BioBat – Behandlung wird in der Regel ein Vorgehen in 3 Schritten bevorzugt:

1. Schritt: Laborsimulation

Dabei werden anhand von möglichst frisch entnommenen Proben Tests in verschiedenen Konstellationen vorgenommen. Dabei wird festgestellt

- ob ein Dekontaminationseffekt eintritt
- ob heftige, exotherme Reaktionen auftreten und ab welcher Konzentration sie erfolgt
- ob und welche sicherheitstechnische Schutzmaßnahmen nötig sind
- ab welcher Verdünnung eine zufrieden stellende Wirkung einsetzt
- wie oft die Injektion wiederholt werden muss
- ob eine Erhöhung der Konzentration bei den Folgebehandlungen die Effizienz steigert
- ob Katalysatoren eingesetzt werden müssen
- ob Nebenreaktionen wie z.B. Polymerbildungen erfolgen.

2. Schritt: Feldversuch

Bei flächig ausgedehnten Projekten liefert ein Feldversuch wichtige Informationen über die zu erwartenden Effekte in der ungestörten Bodenmatrix. In Sonderfällen kann ein Technikumsversuch unter Anwendung einer größeren Bodenmenge z.B. in einem Container erfolgen. Als Ergebnisse sind zu erwarten:

- Bestätigung der Ergebnisse der Laborsimulation
- Anpassung der unterirdischen Installationen
- Anpassung der hydraulischen und pneumatischen Nebenanlagen
- Anwendung der sicherheitstechnischen Schutzmaßnahmen
- Überprüfung der nachgängig einsetzenden biologischen Abbauprozesse

3. Schritt: Sanierung

Die Behandlung findet unter Verwendung der Erkenntnisse aus den vorausgegangenen Arbeiten statt. Folgende wichtige Fakten sind unbedingt zu beachten:

- Einhaltung der sicherheitstechnischen Vorgaben.
- > Da bei der Injektion heftige Reaktionen erfolgen können, müssen die Schutzvorkehrungen unbedingt eingehalten werden. Die direkt mit dem Produkt hantierenden Personen tragen die entsprechende Sicherheitskleidung und Schutzausrüstungen.
- > Die Materialien und Verbindungsarmaturen sind an die verwendeten Konzentrationen anzupassen und entsprechend zu sichern
- > Unterirdische und erdnah vorhandene Installationen müssen in geeigneter Weise geschützt oder gesichert werden
- > Die Injektionslanzen sind ggf. gegen eruptives Austreten von Wirklösung zu schützen

-
- > Während der Injektion muss ein Sicherheitsabstand eingehalten werden; eine Videoüberwachung erlaubt eine Fernüberwachung.
 - > Kontrolle und Überwachung der sich einstellenden Sanierungseffekte durch die Entnahme von Wasserproben bzw. Bodenproben.
 - > Anpassung der Maßnahmen nach Auswertung der Ergebnisse
 - > Einleiten der biologischen Abbaueffekte nach Beendigung der chemisch-oxidativen Behandlung

Diese Vorgehensweise erlaubt die Durchführung einer innovativen und komplexen in-situ Sanierung unter Umgehung großer technischer und finanzieller Risiken.

Überwachung des Sanierungserfolges

Zur Kontrolle der Wirkung können sowohl Wasserproben als auch Bodenproben herangezogen werden.

Da das belastete Erdreich als Quelle der Grundwasserkontamination fungiert, bieten Bodenproben die beste Informationsquelle. Die meist mittels Rammkernsondierung gewonnenen Muster werden auf ihren Restgehalt an Schadstoffen untersucht. Zusätzlich können Nebenprodukte der Oxidation ermittelt werden. Bei Bedarf kann eine Untersuchung der Bodenflora wichtige Informationen liefern. Zur Probenahme dienen in der Regel eine oder mehrere möglichst repräsentative Zonen im Schadenszentrum oder anderen zweckmäßigen Stellen.

Falls Bodenproben nicht zu entnehmen sind, können ersatzweise oder zusätzlich Wasserproben herangezogen werden. Diese liefern Informationen über die bestehende Mobilisierbarkeit der Schadstoffe sowie über die Restmenge an Wirklösung. Auch hier kann eine Untersuchung der Flora Rückschlüsse auf die vorhandene mikrobielle Aktivität liefern. Das zur Prüfung herangezogene Grundwasser sollte vorzugsweise aus dem Schadenszentrum stammen. Sollte das nicht möglich sein, sind abstromige Brunnen zu bevorzugen. Proben werden sinnvollerweise einige Stunden nach der Injektion sowie mehrere Wochen später entnommen.

Praktische Erfahrungen

Folgende Erkenntnisse wurden aus den bisher mit H₂O₂ vorgenommenen Behandlungen gewonnen und dienen als Grundlage für die weiteren Maßnahmen.

1. Erwärmung des Grundwassers

Während einer Injektion an einem hochgradig mit Kohlenwasserstoffen belasteten Standort wurden in unmittelbarer Nähe zur Lanze eine Temperatur von über 30°C gemessen. Diese Aufheizung war auf die starke, exotherme Reaktion mit dem Schadstoff zurückzuführen. In einem ca. 7 m entfernten Förderbrunnen war der Anstieg der Temperatur erkennbar, aber deutlich abgeschwächt.

Das bedeutet, dass die thermische Wirkung im gesättigten Bereich räumlich sehr begrenzt ist.

2. **Ausbreitung der H₂O₂-haltigen Wirklösung**

Der Transport von Wasserstoffperoxid im Untergrund spielt aufgrund seiner relativ geringen Wirkdauer von „nur ein paar Stunden“ eine wichtige Rolle. Eine ungestützte Injektion liefert nur geringe Reichweiten. Die Anwendung des BioBat Prozesses zeigte in einem sandigen Grundwasserleiter einen Wirkradius von mehr als 7 m. Nachgewiesen wurde dieses durch die Erfassung des H₂O₂ Gehaltes in einem Kontrollpegel.
3. **Rebound-Effekt**

Nach der erfolgreichen Behandlung eines BTEX-haltigen Grundwasserleiters wiesen die wenige Wochen danach entnommenen Wasserproben keine Schadstoffe mehr auf. Die im Rahmen des weiteren Monitorings vermessenen Grundwasserproben ließen jedoch wieder einen relevanten Anstieg der gelösten Schadstoffe erkennen. Solche Rebound-Effekte werden durch das Verdrängen und Wiedereinströmen von belastetem Grundwasser oder von einer nicht vollständigen Zerstörung der Schadstoffe im gesättigten Boden erklärt. Eine Wiederholung der Behandlung ggf. auf einem erweiterten Behandlungsfeld bietet sich als sinnvolle Maßnahme zur Entfernung der Restkontamination an. Die Wichtigkeit einer guten vertikalen und lateralen Eingrenzung der Schadstoffausbreitung sei an dieser Stelle betont, um Rebound-Effekte zu verhindern oder zu minimieren.
4. **Einfluss von H₂O₂ auf die Bodenflora**

Im Rahmen eines Feldversuches wurde neben dem Abbau der Schadstoffe auch das Verhalten der Bodenflora betrachtet. Eine unmittelbar nach der Injektion entnommene Bodenprobe wies eine starke Dezimierung der Population auf, in der etwa 2 Wochen danach gezogene Bodenprobe stand wieder die gleiche Keimzahl wie zuvor zur Verfügung. Ob eine Änderung in der Zusammensetzung der Population zustande gekommen war, ließ sich nicht sagen, da lediglich die Gesamtkeimzahl ermittelt wurde.
5. **Nebenprodukte**

Das Thema schädlicher Nebenprodukte kam in den bisher durchgeführten Projekten nicht zur Sprache. Bei der Einführung der biologischen Bodenbehandlung in die Praxis wurden diverse Forschungen bezüglich der Metabolismusprodukte bei aerob behandelten Böden unternommen und ohne schwerwiegenden Befund abgeschlossen. Da die H₂O₂ Behandlung ebenfalls einen oxidativen Prozess darstellt, sind keine ernsthaften Bedenken bekannt, die die Entstehung von Problemstoffen bei typischen Altlasten erwarten lassen. Weiters dazu ist in Kap. 2.5.1 beschrieben.
6. **Verhinderung von gasförmigen Emissionen**

Bei der Injektion von Wasserstoffperoxid kommt es regelmäßig zur Bildung von Reaktionsgasen, die sich im Boden ausbreiten. Da diese in aller Regel belastet sind, müssen sie abgesaugt werden. Die Konzentration an brennbaren Substanzen ist standortabhängig und kann bis in den EX-Bereich ansteigen. Das bedeutet, dass eine EX-Zonierung erforderlich ist und die Absauganlage mit der entsprechenden Schutzeinrichtung versehen sein muss.
7. **Verhinderung von Austrägen über das Grundwasser**

Durch die Injektion von Luft bei gleichzeitiger Zugabe der hoch reaktiven Substanz H₂O₂ entstehen im Untergrund erhebliche Turbulenzen, die zu einem Schadstoffaustrag in Rich-

tung Grundwasser führen können. Ein Abwehrbrunnen sollte daher stets entweder im Zentrum oder abstromig zum Injektionsbereich installiert und mit ausreichender Förderleistung betrieben werden. Eine einfache Filtration beispielsweise über ein Kiesfilter mit nachgeschalteter Aktivkohlestufe ist in der Regel ausreichend.

8. Behördliche Genehmigung von Sanierungen

Da nachgewiesen werden kann, dass Wasserstoffperoxid selbst keine schädlichen Reststoffe hinterlässt sondern zu Wasser und Sauerstoff zerfällt, sind von dieser Seite keine unüberwindlichen Genehmigungshemmnisse zu erwarten. Bei der Planung des Sanierungsablaufs ist aber Wert auf die aktive Verhinderung von Emissionen und Schadstoffausträgen zu legen. Hier muss eine ausreichende Sicherheit bestehen, die Verschleppung von Kontaminanten zu unterbinden. Ein schrittweiser Prozess mit Laborsimulation, Feldversuch und Sanierung erleichtert der Behörde eine abgestufte Zustimmung.

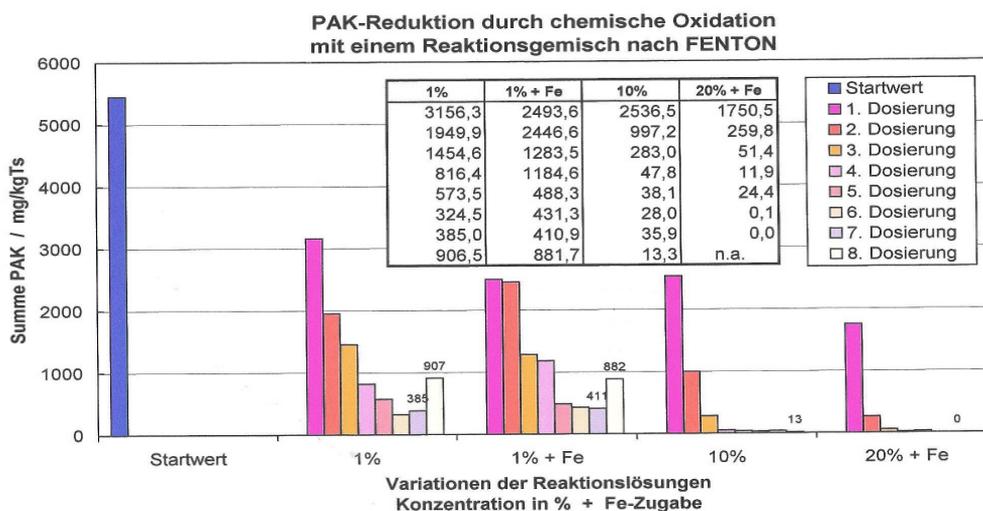
Behandlung von PAK belastetem Boden mit H₂O₂

Auf einem ehemaligen Chemiestandort in ■■■■■ wurde eine Kontamination des Bodens und des Grundwassers mit PAK vorgefunden. Die Schadstoffanalysen zeigten im Boden PAK Gehalte von bis zu 6.000 mg/kg mit einem Schwerpunkt bei den drei- und vier-ringigen Verbindungen. Die Kontamination lag im gesättigten Bereich und reichte bis in eine Tiefe von 7 m uGOK. Der Boden erwies sich als sandig-kiesig mit Anteilen an Steinen. Das Grundwasser wurde in einer Tiefe von 4 m angetroffen mit einer mäßigen Strömungsgeschwindigkeit in gleich bleibender Richtung.

Da das Gelände bebaut war und als Gewerbestandort genutzt wurde, kam ein Bodenaushub nicht in Betracht.

Im Rahmen einer Vorstudie wurden die möglichen Verfahren untersucht und zum Teil in Vorversuchen getestet. Als eingeführte Methode wurde zunächst ein biologisches in-situ Verfahren erprobt. Aufgrund der Lage der Schadstoffe in der gesättigten Bodenzone zeigte sich aber ein schleppender Abbauprozess, der in der Praxis über einen sehr langen Zeitraum betrieben werden müsste. In Ergänzung zu dieser Methode sollte das BioBat Verfahren angewandt werden. Dieses kann unter Nutzung der vorhandenen unterirdischen Installationen und Zuführleitungen betrieben werden.

Eine Laborsimulation sollte zeigen, ob eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgreich sein kann. Dazu wurde Probenmaterial aus dem Schadstoffherd mit verschiedenen H₂O₂-haltigen Reaktionslösungen versetzt, homogen vermischt und nach dem Ende der Reaktion analysiert. Die Ergebnisse sind nachfolgend grafisch dargestellt.



Die Befunde können wie folgt dargelegt werden:

- Bei der 1%igen Wirklösung kam es zu einer moderaten Abbaureaktionen, die nicht zu einer starken Gasentwicklung führte; die Reaktionen bei den höheren Wirkstoffkonzentrationen waren deutlich heftiger und ließen einen Gasaustritt erkennen.
- Bereits eine 1%ige Lösung liefert einen guten Schadstoffabbau, der kaum geringer ist als ein 10%ige Ansatz; lediglich die 20%ige Lösung führte zu einem merklich besseren Resultat, ließ aber wesentlich heftigere Reaktion erkennen.
- Der Zusatz eines eisenhaltigen Katalysators (nach Fenton) verbesserte den Effekt der 1%igen Wirklösung bei der ersten Behandlung erkennbar. Bei den folgenden Ansätzen zeigte der Katalysator jedoch keine markante zusätzliche Wirkung.
- Bei geringer werdenden Konzentrationen zeigen höhere Wirkkonzentrationen bessere Effekte. So zeigt die 10%ige Lösung nach der 3. Behandlung bereits Restbelastungen unter 50 mg PAK/kg.
- Bei Verwendung der 20%igen Lösung ließ sich der Restgehalt an PAK bis unter die Nachweisgrenze drücken.

Für den vorliegenden Fall ließen sich folgende Empfehlungen ableiten:

- Zu Beginn der Behandlung sollten Konzentration von 1% bis 1,5% H₂O₂ nicht überschritten werden, um eine gute Wirkung ohne die Gefahr von Verpuffungen zu induzieren
- Die Zugabe von Katalysatoren, zumindest bei den ersten Injektionen ist sinnvoll, um den Wirkungsgrad zu verbessern
- Bei abnehmenden Restgehalten ist die Steigerung der Konzentration der Wirklösung zu empfehlen, um eine gute Abbauraten zu erhalten.

Die Maßnahme wird zurzeit durchgeführt.

Behandlung von BTEX belastetem Grundwasser mit H₂O₂

An eine Tankstelle in ■■■■■■■■■■■■ wurde eine Kontamination des Bodens und des Grundwassers mit BTEX vorgefunden. Ein abstromiger Pegel wies wiederholt erhöhte BTEX Gehalte auf. Da ein Aushub nicht erlaubt war, musste eine in-situ Maßnahme eingesetzt werden.

Bei den Installationsarbeiten wurde das Grundwasser in einer Tiefe von 1,8 m uGOK angetroffen. Der Boden war durchweg sandig. Die organoleptische Ansprache ließ eine Ausbreitung der Aromate bis etwa 2 m uGOK erkennen.

Im Rahmen der ersten Injektionskampagne wurde die Wirklösung in 1,5 und 3,5 %iger Verdünnung mit Hilfe des BioBat Verfahrens eingebracht. Die anschließend entnommenen Wasserproben zeigten im Labor keinerlei Verunreinigungen mit Benzin-Kohlenwasserstoffen mehr. Das nachfolgende Monitoring bestätigte zunächst diesen Befund, wies aber mehrere Monate nach der Maßnahme erneut BTEX Belastungen oberhalb der Unbedenklichkeitsgrenze aus. Dieser „re-bound“-Effekt wurde auf eine nicht vollständige Erfassung der im Boden adsorbierten Schadstoffe zurückgeführt. Aus diesem Grunde erfolgte eine weitere Injektionsmaßnahme.

Die zweite Injektionskampagne erfolgte mit einer 3,5 und einer 5%igen Wirklösungen. Der Injektionsbereich wurde durch zusätzliche Lanzen erweitert, so dass zuvor unbehandelte Zonen nun auch einbezogen waren. Die Wasserproben zeigten nach der Injektion keine organoleptische Auffälligkeiten. Das Monitoring dauert an und lässt bislang keinen Reboundeffekt erkennen.

Behandlung von LCKW belastetem Grundwasser mit H₂O₂

Auf einem geschlossenen Chemiestandort in ■■■■■■■■■■ wurde eine Kontamination des Bodens und des Grundwassers mit chlorierten Lösemitteln vorgefunden. Die Schadstoffanalysen zeigten im Grundwasser LCKW Gehalte von bis zu 1.000 µg/ltr mit einem Schwerpunkt bei den cis und VC. Der Grundwasserspiegel stand bei 3 bis 4 m an. Der Boden wies eine sandige Struktur auf. Eine in Betrieb befindliche Abstomsicherung verhinderte den Ausstrom von Schadstoffen.

Im Rahmen einer Vorstudie wurden Laborsimulationen und ein Feldversuch durchgeführt. Da eine Fläche betroffen war, die baldmöglichst verkauft werden sollte, entschied man sich für eine oxidative Lösung unter Einsatz von H₂O₂.

Eine Laborsimulation zeigte, dass sämtliche LCKWs rasch von Wasserstoffperoxid auch bei relativ geringen Konzentrationen zersetzt wird. Sogar die geringen Restmengen von Perchloräthylen ließen sich zersetzen.

Im Gegensatz zu anaeroben Systemen stellte sich innerhalb kürzester Frist eine weitestgehende Entfernung der Schadstoffe im Wasser dar.

Anschließend wurde ein Feldversuch konzipiert und zur Genehmigung vorgelegt. Die Umsetzung wird zur Zeit vorbereitet.