

„All-in-One“-ISCO-Technologie zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen, BTEX und MTBE am Standort einer ehemaligen Tankstelle in Italien

Marisa Cruz, Alberto Leombruni, Michael Mueller, und Brant Smith (Evonik)

Einführung

Klozur® CR ist eine kombinierte Sanierungstechnologie, die auf einem speziell formulierten Gemisch aus Klozur® SP Natriumpersulfat und PermeOx® Ultra Kalziumperoxid beruht. Mit dieser einzigartigen Formulierung wird ein Kompletprodukt hergestellt, das sich für die Behandlung verunreinigter Ursprungszonen und Kontaminationsfahnen eignet. Klozur® CR fördert die Zerstörung von Kontaminanten im Grundwasserleiter über drei unterschiedliche Wirkungsmechanismen: i) chemische Oxidation (ISCO) unter Verwendung von aktiviertem Natriumpersulfat, ii) erweiterte aerobe Bioremediation mit Kalziumperoxid und iii) anaerobe Bioremediation mit residualen Sulfaten. Dieses Verfahren wurde an einem dicht besiedelten städtischen Standort in Norditalien erfolgreich eingesetzt. Der Standort war durch Altlasten verschiedener giftiger Verbindungen verunreinigt. Die Kraftstofflagerung der abgerissenen ehemaligen Tankstelle hatte dort zur Verunreinigung des Grundwassers geführt, unter anderem mit Kohlenwasserstoffen (C<12 ~ 2000 µg/L, Benzol (~ 500 µg/L), Ethylbenzol (~ 380 µg/L) und MTBE (~ 13000 µg/L). Im Abstand von 15 Monaten wurden zwei Injektionsanwendungen durchgeführt und dabei insgesamt 4800 kg Klozur® CR (in 25%-iger wässriger Lösung) in situ injiziert. Achtzehn Monate nach der ersten Anwendung hatte die Schadstoffkonzentration an allen Piezometer-Überwachungsstellen in der Behandlungszone Niveaus unterhalb der Sanierungsziele erreicht. Mineralölkohlenwasserstoffe (TPH) wurden um mehr als 80 Prozent reduziert, MTBE um mehr als 90 Prozent. Die Überwachungsdaten bestätigten eine nachhaltige Erhöhung des Redoxpotenzials (ORP) und des gelösten Sauerstoffs als notwendige Untergrundverhältnisse zur Unterstützung der Bodensanierung.

Die wissenschaftlichen Grundlagen von Klozur® CR

Klozur® CR mit dem selbstaktivierenden Klozur®-Persulfatoxidationsverfahren erzielt über die vom Kalziumperoxid erzeugte Alkalität einen pH-Wert im Bereich von 11. Darüber hinaus erzeugt das Kalziumperoxid langsam Wasserstoffperoxid, was die Peroxidaktivierung des Persulfats ermöglicht. Aktiviertes Persulfat mit einem hohen pH-Wert kann eine Vielzahl von Kontaminanten vernichten, darunter Mineralölkohlenwasserstoffe und chlorierte Lösungsmittel. Nach der anfänglichen chemischen Oxidationsphase setzt Klozur® CR infolge der langsamen Hydratation des technisierten Kalziumperoxids weiterhin bis zu einem Jahr lang Sauerstoff frei, der der aeroben Bioremediation als Elektronenrezeptor dient. Abwärtsdiffusion und -transport des Sauerstoffs unterstützen die Reduktion von Kontaminanten in Fahnenbereichen und behandeln BTEX, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Mineralölkohlenwasserstoffe. Infolge der Persulfatoxidation mit organischen Verbindungen können die erzeugten Sulfat-Ionen von sulfatreduzierenden Bakterien als Elektronenakzeptor unter anaeroben Bedingungen zur Zersetzung von BTEX, PAK und Mineralölkohlenwasserstoffen genutzt werden.

Beispiele für Anwendungsmethoden:

- Direktschubeinspritzung (Direct-Push-Verfahren)
- Bodenvermischung
- Direkte Anwendung bei Aushub

Fallstudie – Rahmenbedingungen

Eine Überprüfung der Daten aus dem Jahr 2017 legte nahe, dass an diesem Standort eine Fläche von insgesamt ca. 350 m² kontaminiert war (Abb. 1). Das Grundwasser vor Ort wurde zunächst in einer Tiefe von rund 3,8 Metern unter Terrain gemessen; es floss mit einer geringen Geschwindigkeit von ca. 4 Metern pro Jahr in nördliche Richtung.



Abb. 1 Standort (Quelle: Google Earth)

Fallstudie – Verfahrensanwendung und Ergebnisse

Standortübersicht

Der gesättigte kontaminierte Boden wurde in einem vertikalen Intervall von 5 m zwischen einer Tiefe von 4 m und 9 m unter Terrain mit Klozur® CR behandelt. Der Boden bestand aus einer Aufschüttung (Schotter in einer sandigen Matrix) bis zu einer Tiefe von 3,5 m unter Terrain, weiter unter befanden sich schluffige Sande, sandiger Lehm und schluffige Tonlinsen mit einer effektiven Porosität in der gesättigten Zone von 15% und einer hydraulischen Leitfähigkeit von ca. 10-4 cm/Sekunde. Das Klozur® CR Verfahren wurde von den Entwicklungsingenieuren für die Grundwassersanierung ausgewählt, um nacheinander folgende Vorgänge zu fördern:

- Chemische Oxidation in situ (ISCO) mit alkalisch aktiviertem Natriumpersulfat
- Erweiterte aerobe Bioremediation basierend auf langsam freigesetzten Sauerstoff in bioverfügbarer Form (PermeOx® Ultra)
- Erweiterte anaerobe Bioremediation (anaerobe Oxidation) basierend auf der Wechselwirkung von Sulfat und residualen Kohlenwasserstoffen im Grundwasser

Die Sanierungsziele wurden mit einer branchenüblichen Risikoanalyse (AdR) entsprechend der standortspezifischen Risikoschwelkenkonzentrationen (CSR) ermittelt (Tabelle 1).

Tabelle 1 Sanierungsziele für die standortspezifische Risikoschwelkenkonzentrationen

Kontaminant	Sanierungsziel (CSR) (µg/L)
Benzol	18.24
Toluol	6.85
Ethylbenzol	53.04
P-Xylylene	2.31
Gesamtkohlenwasserstoffe	350 (*)
MTBE	74.66

CSR = CSC (Schwellenkonzentration der Verunreinigung D.Lgs.152/06)



Abb. 2 Raster der 18 Injektionspunkte (rot) und der 4 Überwachungsstellen (grün) zusammen mit der Richtung der Kontaminationsfahne (Flap SN)

Anwendung im Vollmaßstab

Es wurden zwei Injektionsvorgänge durchgeführt: Beim ersten im Februar 2018 wurden 2380 kg Klozur® CR verwendet, beim zweiten im April 2019 2400 kg. Das Klozur® CR wurde als 25%-iges Aufschlammgemisch über 18 Injektionspunkte eingebracht (Abb. 2), die als Gitter regelmäßiger Dreiecke von rd. 5 m Seitenlänge (Einflussbereich ~ 2,5 m) im Bereich der Quellzone verteilt waren. Die Dicke der gesättigten Behandlungszone betrug 5 m, zwischen Tiefen von 9 m und 4 m unter Terrain (Bottom-up-Anwendung mit Injektionsschritten ungefähr alle 30 cm). Wie aus Abb. 3 hervorgeht, waren weniger als 18 Monate nach der ersten Injektion von Klozur® CR die Sanierungsziele an allen in der Behandlungszone vorhandenen wesentlichen Piezometer-Überwachungsstellen erreicht, ohne dass das Kontaminationsniveau anschließend wieder anstieg. Das belegt, dass die Schadstoffmasse wirksam und vollständig abgebaut wurde.

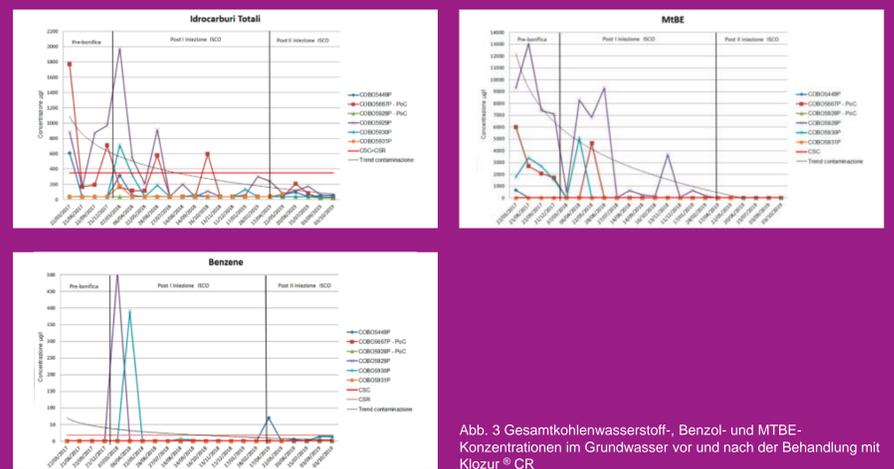


Abb. 3 Gesamtkohlenwasserstoff-, Benzol- und MTBE-Konzentrationen im Grundwasser vor und nach der Behandlung mit Klozur® CR

Fazit

- Weniger als 18 Monate nach Abschluss der Injektionen in der gesättigten Zone zeigten die Messdaten aller in der Behandlungszone vorhandenen Piezometer einen raschen Rückgang der TPH- und MTBE-Konzentrationen. Somit wurden alle regulatorischen Zielvorgaben erreicht.
- Ein neuerlicher Anstieg der Kontaminationsphänomene wurde im Anschluss nicht beobachtet, was die vollständige Zersetzung der vorhandenen Schadstoffmasse belegt.
- An allen Überwachungsstellen in der Behandlungszone waren ein Anstieg des Redoxpotenzials (ORP) sowie höhere Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff zu beobachten. Diese Daten bestätigen, dass Klozur® CR die Parameter, die zur Beseitigung der an diesem Standort ermittelten Schadstoffe erforderlich sind, wirksam erzeugen und aufrechterhalten kann.

Kontakte:

Marisa Cruz

Evonik Operations GmbH

Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Germany

Telefon: +49 151-58040348

Email: marisa.cruz@evonik.com

Website:

https://active-oxygens.evonik.com/de