

Sanierung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) in der wassergesättigten Bodenzone mittels In-situ Chemischer Oxidation (ISCO-Verfahren) auf dem Betriebsgelände einer Industriebrache



Auftraggeber: Mittelständisches Bau- und Umweltunternehmen
Planung: R & H Umwelt GmbH, Nürnberg
Ausführung: R & H Umwelt GmbH, Nürnberg
Ausführungszeitraum: seit September 2007
Aufgabe: **ENA (Enhanced Natural Attenuation)**
 Unterstützung des natürlichen chemischen oxidativen Abbaus von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) in der wassergesättigten Bodenzone
Lösung: Infiltration des Oxidationsmittels **Kaliumpermanganat**

Historie zum Schadensfall

Bei dem Sanierungsgelände handelt es sich um eine Industriebrache mit einer Fläche von rund 80.000 m² im Südwesten Nürnbergs.

Seit 1917 diente der Industriestandort der Metallverarbeitung, insbesondere der Herstellung von Rohren, Blei-, Zinn- und Aluminiumtuben, Patronenhülsen, Kunststoffverpackungen, etc. Der Umgang mit leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) führte in mehreren Bereichen zu einer beträchtlichen Verunreinigung des Bodens.

Intensive Altlastenerkundungen seit 1989 erbrachten maximale LHKW-Konzentrationen in der Bodenluft von rd. 15.000 mg/m³ und im Grundwasser von rund 140 mg/l.

Von 1992 bis 2001 erfolgten in verschiedenen Bereichen des Sanierungsgeländes kombinierte Bodenluft- und Grundwassersanierungsmaßnahmen, durch welche insgesamt ca. 23 Tonnen LHKW aus dem Untergrund ausgetragen werden konnten.

Nach Abschluss eines öffentlich-rechtlichen Sanierungsvertrages zwischen dem Grundstückseigentümer, der Stadt Nürnberg und einem mittelständischen Bau- und Umweltunternehmen wurde die LHKW-Sanierung seit 2004 unter der gutachterlichen Überwachung der R & H fortgesetzt.

Seit Wiederaufnahme der Sanierungsmaßnahmen (Bodenluftabsaugung und pump & treat an insgesamt 16 Bodenluft- bzw. Grundwassermessstellen) durch die R & H Umwelt GmbH im Jahr 2004 konnten insgesamt weitere 7,8 Tonnen LHKW aus dem Untergrund ausgetragen werden.

Die Grundwasserbelastung ist bei höheren Fördermengen mittlerweile auf ca. 8 - 40 mg/l zurückgegangen.

Geologie, Hydrogeologie

Im Untergrund des Geländes steht klüftig poröser Blasensandstein an, der von geringmächtigen anthropogenen Auffüllungen überdeckt wird.

Anhand von Aufschlussbohrungen, Rammkernsondierungen, Grundwassermessstellen und Baggerschürfen ist der Bodenaufbau wie folgt zu beschreiben:

Tiefe unter Geländeoberkante	Mächtigkeit	geologische Einstufung
0 bis max. 1 Meter	0 – 1 Meter	anthropogene Auffüllung
0 bis ca. 2,5 Meter	0 – 2,5 Meter	Blasensandstein, verwittert
ca. 2,5 bis ca. 4,5 m	1,0-2,0 Meter	Blasensandstein, verwittert
ca. 4,5 bis ca. 25 Meter	ca. 20 Meter	Blasensandstein
ca. 25 bis ca. 52 Meter	ca. 27 Meter	Lehrbergsschichten in sandiger Fazies
ca. 52 bis ca. 56 Meter	ca. 4 Meter	Schilfsandstein
ab 56 Meter	ca. 20 bis 30 Meter	Estheriensschichten

Tab. 1: Geologische Verhältnisse im Untersuchungsgebiet

Das Gelände befindet sich im Bereich einer Grundwasserscheide mit einem Abströmen des Grundwassers nach Norden bzw. nach Westen. Der Grundwasserflurabstand beträgt ca. 5 – 6 Meter unter Gelände. Hydrogeologisch reicht der erste Grundwasserleiter bis ca. 52 Meter Tiefe bis zu den Estheriensschichten, die als Wasserstauer fungieren.

Sanierungsziele

Im öffentlich-rechtlichen Sanierungsvertrag wurden folgende Sanierungsziele für die LHKW-Sanierung festgelegt:

Bodenluft:

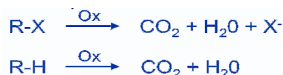
LHKW-Konzentrationen in der Bodenluft dauerhaft < 5 mg/m³ oder LHKW-Austrag < 2 kg/a (je Messstelle)

Grundwasser:

LHKW-Austrag < 1 kg/a (je Messstelle)

Wirkungsweise des ISCO-Verfahrens

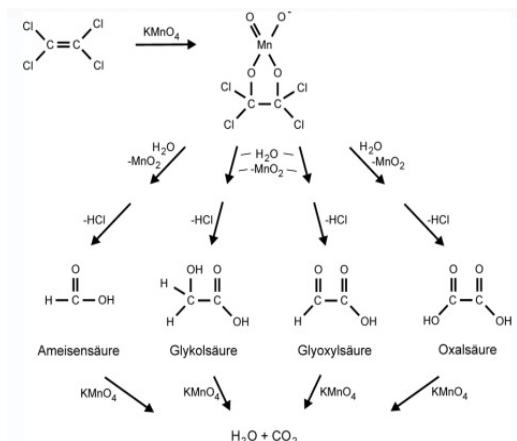
Bei der In-situ Chemischen Oxidation handelt es sich um ein Verfahren, bei dem mit verschiedenen Oxidationsmitteln (z.B. Kaliumpermanganat, Fentons Reagens, Ozon oder Wasserstoffperoxid) in-situ (also im Untergrund) chlorierte Ethene (LHKW) rasch zerstört werden. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte sind unbedenklich (siehe Reaktionsmechanismus 1).



Reaktionsmechanismus 1: Reaktion des In-situ-chemischen-Oxidations-Verfahrens

Ein in den USA entwickeltes Verfahren zur In-situ-chemischen-Oxidation ist die Oxidation von chlorierten Ethenen (LHKW) mit Permanganat (MnO_4^-). Die gebräuchlichste Form des Permanganats ist das Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) oder das Natriumpermanganat ($NaMnO_4$), das in Deutschland zur Oxidation anorganischer und organischer Stoffe im Rohwasser von Trinkwasserreinigungsanlagen zugelassen ist. Auch wird diese Verbindung bei der chemischen Oxidation von schadstoffhaltigem Trinkwasser oder Abwasser seit über 50 Jahren eingesetzt.

In der organischen Chemie ist die Oxidation von Doppelbindungen mit Hilfe von Permanganat ein seit langem bekanntes Verfahren. Aufgrund seiner elektrophilen Eigenschaften reagiert das Permanganat bevorzugt mit C=C-Doppelbindungen, wie sie bei den LHKW vorkommen. Diese werden über die Zwischenstufen von Glykolen zu Carbonsäuren und schließlich zu Kohlendioxid (CO_2) oxidiert (vgl. Reaktionsmechanismus 2).



Reaktionsmechanismus 2: Abbaumechanismus von PCE mit Kaliumpermanganat [YAN AND SCHWARZ]

Bei der Reaktion von Permanganat mit den chlorierten Ethenen sowie dem org. Kohlenstoff, Eisen und Mangan wird im Untergrund Braunstein MnO_2 gebildet. Dieser ausfallende schwerlösliche Stoff reduziert die Durchlässigkeit des Aquifers unter Umständen erheblich, wobei zu beachten ist, dass höher chlorierte Ethene (PCE, TCE) weniger Permanganat für die vollständige Oxidation benötigen als niedrig chlorierte Ethene (DCE, VC).

Einsatz des ISCO-Verfahrens am Standort

Für den Einsatz des ISCO-Verfahrens für die Unterstützung des oxidativen Abbaus der LHKW im Grund-

wasser wurde ein kleiner Teilbereich auf dem Sanierungsareal ausgewählt, in dem insgesamt 4 Grundwassermessstellen (DN 125) liegen.

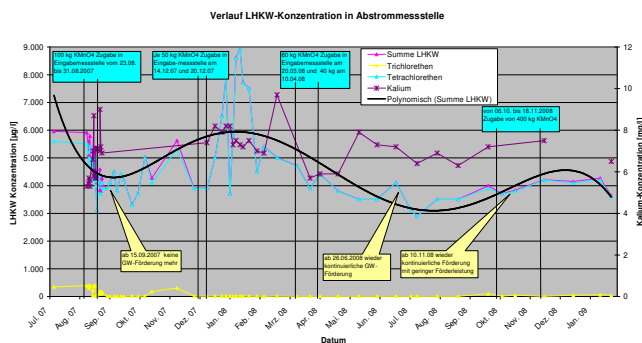
Bisher erfolgte eine viermalige Infiltration von Kaliumpermanganat an einer Grundwassermessstelle. Im ersten Injektionsschub wurden 100 kg $KMnO_4$ in einer ca. 2%-igen Lösung in den Untergrund eingebracht. Die Verteilung erfolgte aktiv mittels Erzeugung eines Grundwassergefälles. In zwei weiteren Injektionsschüben wurden jeweils weitere 100 kg 2%-ige $KMnO_4$ -Lösung eingebracht. Im bisher letzten Injektionsschub wurden nochmals 400 kg $KMnO_4$ injiziert.

Bisher erzielte Ergebnisse

Seit Infiltration des Kaliumpermanganats erfolgte eine zunächst tägliche, dann wöchentliche Untersuchung des Grundwassers auf LHKW unter Mitbestimmung der Vor-Ort-Parameter (pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur). Zusätzlich wurde in der Anfangsphase der Gehalt an Permanganat und Kalium im Grundwasser untersucht.

Im Feldversuch ist eine deutlich längere Reaktionszeit von bis zu 4 Monaten für die Umsetzung der Schadstoffe festzustellen als aus Literaturangaben anzunehmen war.

Als erste Untersuchungsergebnisse können bisher folgende Aspekte genannt werden: Grafik 1



Grafik 1: Verlauf des LHKW- Gehaltes an der Beobachtungsmessstelle

- Deutliche Abnahme der LHKW-Gehalte in der Beobachtungsmessstelle auch nach der Injektion mit $KMnO_4$
- Kurzfristiger zeitlich verzögerter Anstieg der Schadstoffkonzentration nach Einstellung der aktiven Grundwasserförderung und des Abbaus der Organik im Boden in der Beobachtungsmessstelle
- Vollständige Eliminierung von cis-1,2-Dichlorethen und beinahe vollständige Eliminierung von Trichlorethen
- Keine Bildung von schädlichen Endprodukten
- Keine signifikante Verschlechterung der Aquiferdurchlässigkeit

In Anbetracht der guten Ergebnisse wird die Maßnahme bis auf weiteres fortgeführt.