

02.20

Lizenziert für Herrn Mike Müller BSc, MBA.
Die Inhalte sind urheberrechtlich geschützt.

29. Jahrgang
April 2020
Seiten 45–88

altlasten spektrum

Herausgegeben vom
Ingenieurtechnischen Verband für Altlastenmanagement
und Flächenrecycling e.V. (ITVA)

www.ALTLASTENDigital.de



Organ des ITVA

Grundwasser-Management- plan – Vielseitiges Instru- ment zur Verbesserung der Grundwasserqualität

S. Vasin, H. J. Kirchholtes

Möglichkeiten und Grenzen der Vor-Ort-Analytik – Eine kritische Betrachtung

Ch. A. Gillbricht

Boden- und Grundwasser- sanierung unter Verwendung von aktiviertem Persulfat

P. Block, B. Smith, M. Mueller

Kampfmittelräumung in in- nerörtlicher Bebauungslage

V. Schnibben, J. Wöbse, L. Zipprich



ESV ERICH
SCHMIDT
VERLAG



Boden- und Grundwassersanierung unter Verwendung von aktiviertem Persulfat

Philip Block, Brant Smith, Mike Mueller

Die Verunreinigung von Grundwasser und Boden ist ein in Industriestaaten häufig anzutreffendes Problem. In Deutschland beziehen zwei Drittel der Bevölkerung ihr Trinkwasser ausschließlich aus Grundwasservorkommen. Allein 2016 belief sich die Entnahmemenge auf 3,6 km³ (BGR, 2019). Zur Sanierung von verunreinigtem Boden und Grundwasser wurden eine Reihe von Technologien entwickelt. Die chemische Oxidation in situ (ISCO) ist ein Sanierungsverfahren, das seit zwei Jahrzehnten eingesetzt, verfeinert und weiterentwickelt wird. Dabei werden chemische Oxidationsmittel in den Untergrund eingebracht, die mit den bedenklichen Schadstoffen (COC) reagieren und diese abbauen. Nachdem bei anfänglichen ISCO-Verfahren Wasserstoffperoxid und Permanganat verwendet wurden, setzte sich in jüngerer Zeit aktiviertes Persulfat als Oxidationsmittel der Wahl durch und wurde an Tausenden von Standorten in aller Welt erfolgreich angewendet.

Chemische Charakteristika des ISCO-Verfahrens auf Basis von Persulfat

Natrium- und Kaliumpersulfat sind gängige Oxidationsmittel bei der Sanierung von Umweltschäden. Hinsichtlich ihrer chemischen Charakteristika und der Behandlungswirksamkeit ähneln sich die Stoffe stark, da beide bei Lösung in Wasser ihr Persulfat-Anion freisetzen. Allerdings weist Natriumpersulfat eine sehr viel höhere Löslichkeit auf als Kaliumpersulfat, und auch bei der Art der in wässriger Phase freigesetzten Kationen (Natrium oder Kalium) bestehen Unterschiede. Aufgrund der höheren Löslichkeit wird Natriumpersulfat üblicherweise eingebracht, nachdem es in Wasser gelöst wurde; Kaliumpersulfat wird hingegen als Feststoff oder Teil eines Aufschlammgemischs angewendet. Natriumpersulfat ist zum Zeitpunkt der Injektion sofort vollständig verfügbar, während sich Kaliumpersulfat aufgrund der niedrigen Löslichkeit über einen längeren Zeitraum im Untergrund halten kann. Trotz seiner ausgeprägten thermodynamischen Aktivität weist Persulfat-Anion unter typischen Bedingungen im Untergrund eine geringere Reaktionsrate auf, als dies für Sanierungszwecke wünschenswert ist. Al-

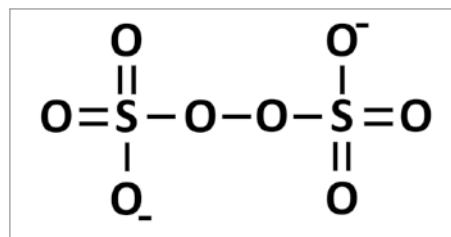


Abbildung 1: Persulfat-Anion

lerdings kann es aktiviert werden (Abbildung 1), um kinetisch und thermodynamisch hochaktive Sulfat-, Hydroxyl- und Superoxid-Radikale zu bilden. Dies ist von essenzieller Bedeutung, da sowohl Sulfat- als auch Hydroxyl-Radikale starke Oxidationsmittel sind, wäh-

Tabelle 1: Mit aktiviertem Persulfat behandelte Kontaminanten (Beispiele)

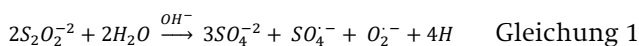
Contaminant Class	Examples
Chlorinated Solvents	perchloroethene (PCE)
	trichloroethene (TCE)
	dichloroethene (DCE)
	trichloroethane (TCA)
	dichloroethane (DCA)
	chloroform
	methylene chloride
Petroleum Hydrocarbons	vinyl chloride
	benzene
	toluene
	ethylbenzene
Polyaromatic Hydrocarbons	xylenes
	gasolene and diesel range organics
	anthracene
Recalcitrant Hydrocarbons	naphthalene
	coal tar
Pesticides	polychlorinated benzenes (PCBs)
	DDT
	Lindane
	Heptachlor
Emerging Contaminants	Chlordane
	energetics
	methyl-tert butyl ether (MTBE)
	1,4-dioxane
	polyfluorinated carbons
pharmaceuticals	

rend Superoxid-Radikale sauerstoffreduzierend wirken (Furman et al., 2010; Matzek et al., 2016). Da sich sowohl Oxidations- als auch Reduktionspfade bilden, kann sachgemäß aktiviertes Persulfat für die Behandlung eines breiten Spektrums an COC eingesetzt werden (Tabelle 1), darunter auch Schadstoffkategorien, in denen Mineralölkohlenwasserstoffe und chlorierte Lösungsmittel vorhanden sind.

Durch verschiedene Aktivierungsoptionen lässt sich ein Sanierungssystem auf Grundlage von aktiviertem Persulfat exakt an die jeweiligen Standortbedingungen anpassen. Am gebräuchlichsten sind dabei Methoden, die Alkalinität, Eisenchelate, Wasserstoffperoxid oder Wärme nutzen. Die Auswahl der geeigneten Aktivierungstechnologie ist von standortspezifischen Faktoren abhängig, wie beispielsweise Zielkontaminanten, geochemische Gegebenheiten, gewünschte Anwendungsverfahren und Kosten. Die verschiedenen Aktivierungsmethoden wurden in mehreren Studien zur Verwendung von aktiviertem Persulfat bei der ISCO- und Bodensanierung beschrieben (Tsitonaki et al., 2010; Matzek et al., 2016; Zhou et al., 2018).

Alkalische Aktivierung (hoher pH-Wert)

Eine der gängigsten Methoden für die Aktivierung von Persulfat bei der In-situ-Anwendung besteht in der Zugabe eines pH-Modifikators, um den pH-Wert des Grundwasserleiters auf über 10 anzuheben. Hierfür wird Natrium- oder Kaliumhydroxid bzw. Hydratkalk (Calciumhydroxid) zugegeben (Furman et al., 2011). In einer mehrstufigen Reaktion (Gleichung 1) hydrolysiert die zugeführte Base das Persulfat-Molekül, wodurch über das Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid (HO_2^-) schließlich Sulfat-Radikale (SO_4^-) und Superoxid-Radikale (O_2^-) entstehen. Das Sulfat-Radikal kann danach mit Hydroxid reagieren, um daraus das Hydroxyl-Radikal (OH^\cdot) zu bilden, wie aus Gleichung 2 hervorgeht (Furman et al., 2010).

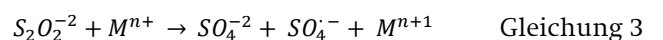


Die Bildung von mehreren Radikalspezies und die resultierenden Reaktionspfade machen basisch aktiviertes Persulfat zu einer äußerst robusten Technologie für die Behandlung einer Vielzahl von Schadstoffverbindungen, darunter chlorierte Ethene und Ethane, Mineralöl- und aromatische Kohlenwasserstoffe, Pestizide, energiereiche Stoffe, oxidierte Substanzen, 1,4-Dioxan und Pharmazeutika. Darüber hinaus wirkt der höhere pH-Wert, der in Zusammenhang mit alkalisch aktiviertem Persulfat auftritt, der beim Abbau von Persulfat gebildeten Säure entgegen und minimiert die Korrosion von Metallen wie beispielsweise Kohlenstoffstahl, wenn diese bei dem Verfahren zum Einsatz kommen. Zur Herstellung von Bedingungen, die für eine alkalische Aktivierung förderlich sind, wird in der Regel

25%-iges Natriumhydroxid oder Calciumhydroxid (Hydratkalk) zugegeben. Hydratkalk hat eine geringe Löslichkeit und wird oft mit Kaliumpersulfat kombiniert, während das sehr gut lösliche 25%-ige Natriumhydroxid meist zusammen mit Natriumpersulfat verwendet wird. Die Natriumpersulfat- und 25%-igen Natriumhydroxid-Lösungen sollten getrennt gelagert und erst unmittelbar vor der Injektion im Inline-Mischer zusammengebracht werden. Alternativ können sie in mehreren kurzen Schüben separat injiziert werden, so dass sie sich im Untergrund vermischen. Hydratkalk und Kaliumpersulfat wurden bei Praxisanwendungen mittels Schlamminjektion in den Untergrund eingeführt, als trockene Reagenzien mit dem Boden vermischt oder nach dem Bodenaushub an der Aushubsohle aufgebracht. Die aufgeschlämmten oder trockenen Reagenzien können mit einem Bohrer oder einem anderen Mischgerät in den Boden eingebracht werden. Das für die Reaktion benötigte Wasser ist häufig bereits im Boden vorhanden oder kann als Teil des Aufschlämmgemischs bzw. nach und nach zugegeben werden, um die Persulfat-Aktivierung anzustoßen. Die Anhebung des Grundwasser-pH-Werts ist vorübergehender Natur. Durch chemische Reaktionen mit dem umgebenden Boden und den Grundwasserzufluss in die Behandlungszone stellt sich bei sachgemäßer Konzeption nach Sanierungsende der ursprüngliche pH-Wert wieder ein.

Eisenaktivierung

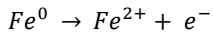
Bei der Reaktion mit Persulfat können Übergangsmetalle wie Eisen, Kupfer, Silber, Mangan und andere mittels eines Ein-Elektronentransfers Sulfat-Radikale bilden, wie aus Gleichung 3 hervorgeht (House, 1962).



Am häufigsten wird bei dieser Aktivierungsoption zweiwertiges Eisen (Fe^{2+}) verwendet, da es gegenüber anderen Übergangsmetallen kostengünstiger und deutlich weniger umweltschädlich ist. Zwei- oder dreiwertiges Eisen hydrolysiert schnell zu Eisenhydroxiden, die unlöslich sind und somit nicht durch einen typischen Untergrund transportiert werden. Daher wird Eisen bei der Persulfat-Aktivierung oft mit einem Chelatbildner wie Citrat oder Lactat kombiniert, um das aktivierende Eisen im Aquifer löslich (Liang et al., 2004) und mobil zu halten. Mit Eisenchelate aktiviertes Persulfat hat sich als äußerst wirksam bei der Behandlung von Kontaminanten wie ungesättigten chlorierten Lösungsmitteln und in Benzin enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Xylol erwiesen. Bei der Eisenchelate-Aktivierung bildet sich üblicherweise nur der Oxidationspfad.

Nullwertiges Eisen (ZVI) kann ebenfalls verwendet werden, da aus festem Eisen mittels chemischer und anodischer Reaktionen zweiwertiges Eisen entstehen kann (Gleichung 4).

Boden- und Grundwassersanierung unter Verwendung von aktiviertem Persulfat

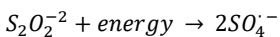


Gleichung 4

Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit ist ZVI nur begrenzt für Injektionsverfahren geeignet. Allerdings kann ZVI als Füllung für reaktive Wände (PRB) verwendet werden, die das Persulfat durchfließt, wodurch eine abstromige Quelle von Sulfat-Radikalen entsteht. Studien (Fang et al., 2013; Zhao et al., 2015) haben zudem gezeigt, dass reduziertes mineralisches Eisen und Mangan zur Aktivierung von Persulfat geeignet sind. Beispiele hierfür sind Magnetit, Goethit und Birnessit. In den Untergrund eingebrachte Mineralien können somit grundsätzlich zur Erzeugung von Sulfat-Radikalen genutzt werden. Allerdings kann die räumlich sehr unterschiedliche Verteilung der Mineralien im Boden eine homogene Bildung von Radikalen und Reduktion der Kontaminanten in der Behandlungszone verhindern und so dazu führen, dass die Sanierungswirkung uneinheitlich und inkonsistent ist.

Thermische und UV-Aktivierung

Sulfat-Radikale können auch durch die Zufuhr von Energie in den Untergrund entstehen, wobei dies entweder über Wärme oder ultraviolettes Licht (UV-Licht) erfolgen kann. Bei diesem Ansatz gilt Gleichung 5 (Kolthoff et al., 1951):



Gleichung 5

In der Praxis kommt Wärme zur Anwendung, indem nach Zugabe der Persulfat-Lösung Dampf injiziert wird oder die Grundwassertemperatur mittels einer Bodelektrode auf 40 bis 60 °C erhöht wird. Obwohl sich damit Persulfat äußerst effektiv aktivieren lässt und die meisten COC wirksam angesprochen werden, machen die hohen Kosten für die Grundwassererwärmung und die Aufrechterhaltung der gewünschten Temperatur eine Wärmeaktivierung vergleichsweise teuer.

Auch die Bestrahlung mit UV-Licht ist zwar ein probates Mittel zur Erzeugung von Sulfat-Radikalen, für eine

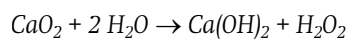
praktische Anwendung im Untergrund jedoch nicht geeignet. Die UV-Aktivierung von Persulfat ist generell auf das Verfahren der erweiterten Oxidation (AOP) beschränkt, bei dem das zu behandelnde Wasser ex situ an UV-Lampen vorbeiströmt.

Aktivierung mittels Wasserstoffperoxid

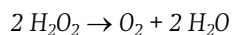
Aktiviertes Wasserstoffperoxid wird bei der Sanierung als Oxidationsmittel eingesetzt, und zwar in Form von katalysiertem Wasserstoffperoxid oder modifiziertem Fentons Reagenz. Da Wasserstoffperoxid jedoch sowohl zu Sauerstoff oxidiert als auch zu Wasser reduziert werden kann, wobei infolge exothermer Reaktionen Wärme erzeugt wird, wurde es auch zur Aktivierung des Persulfat-Anions bereits erfolgreich eingesetzt (Siegrist et al., 2011; Zhou et al., 2018). Bei diesem Prozess entstehen Hydroxyl-, Sulfat- und Superoxid-Radikale.

Kombination von Persulfat-ISCO-Verfahren und aktiver Biosanierung

Calciumperoxid (CaO_2) kann eine aerobe Sanierung unterstützen, da bei der Hydrolyse als Nebenprodukt Sauerstoff freigesetzt wird (Gleichungen 6 und 7):



Gleichung 6



Gleichung 7

Dieser Sauerstoff stimuliert dann den aeroben Schadstoffabbau. Als Folge des CaO_2 -Abbaus steigt der pH-Wert bei diesem Prozess auf über 10 an. In Verbindung mit Persulfat entsteht ein kombiniertes Sanierungsverfahren aus alkalisch aktiviertem Persulfat und einer anhaltenden aeroben Biosanierung, mit der sich insbesondere Kontaminanten wie Mineralölkohlenwasserstoffe wirksam behandeln lassen.

Bei der Reaktion von Persulfat mit organischen Verbindungen entstehen zudem Sulfat-Ionen. Bei Vorhandensein von Elektronendonatoren wie z.B. Mineralölkohlenwasserstoffen können natürlich vorkom-

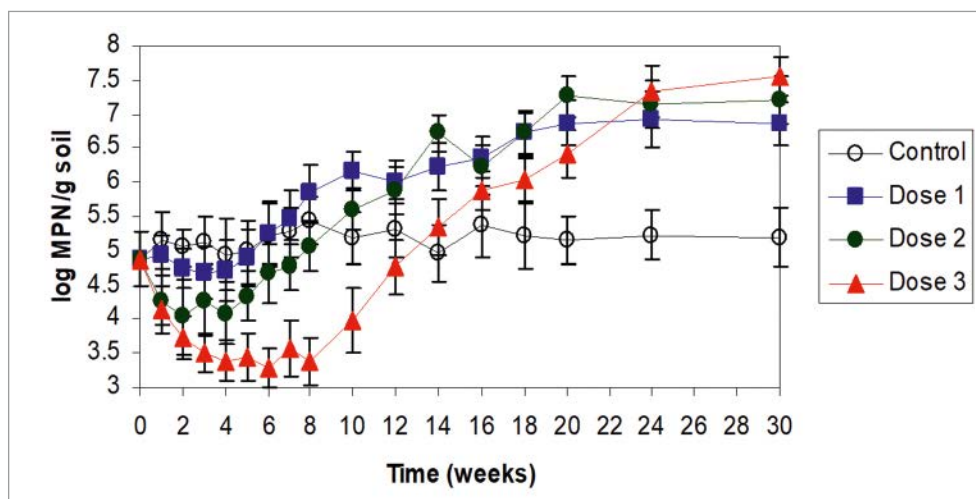


Abbildung 2: Stimulierung einer Sulfat-reduzierenden Bakterienkonzentration (Most Probable Number) durch Anwendung von Calciumperoxid-aktiviertem Persulfat (drei Dosiskonzentrationen von CaO_2 und Persulfat)

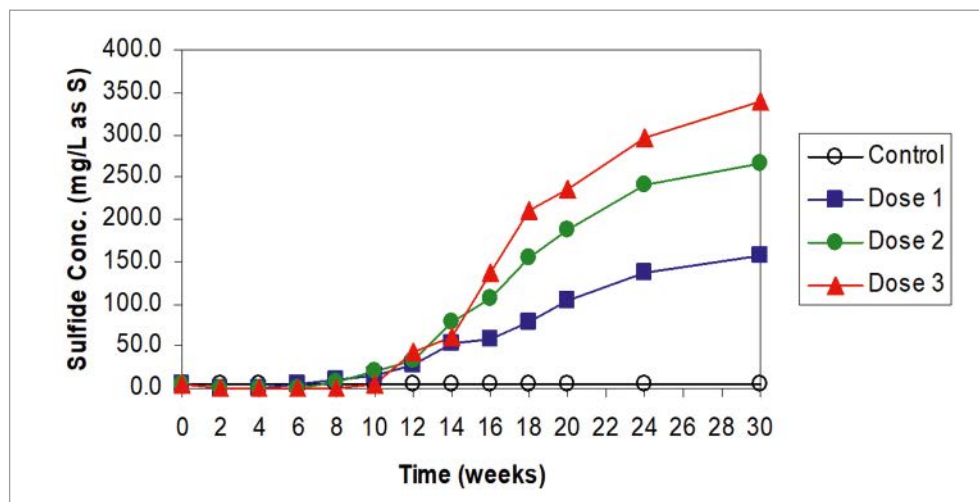


Abbildung 3: Sulfid-Produktion bei Anwendung von Calciumperoxid-aktiviertem Persulfat auf einen MKW-belasteten Boden (drei Dosiskonzentrationen von CaO_2 und Persulfat)

mende sulfatreduzierende Bakterien (SRB) das verbleibende Sulfat als Elektronenakzeptor nutzen. Die Persulfat-Anwendung ermöglicht eine wochen- bis monatelange Stimulierung der SRB. *Abbildung 2* zeigt diesen Effekt unter Laborbedingungen für drei verschiedene Dosiskombinationen von Persulfat und Calciumperoxid. Unter anaeroben Bedingungen können SRB den Abbau von Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylolen, polyaromatischen und Mineralölkohlenwasserstoffen unterstützen. Für Benzol lautet die Reaktionsgleichung wie folgt:

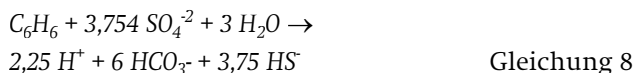


Abbildung 3 veranschaulicht die Sulfid-Produktion der in *Abbildung 2* gezeigten Laborstudie. Residuales Sulfid kann gelöste Schwermetalle über Sulfid-Ausfällreaktionen wirksam reduzieren. Die in den *Abbildungen 2* und *3* gezeigte Laborstudie erbrachte für die Höchstdosis von Calciumperoxid und Persulfat eine 93%-ige Reduzierung von löslichem Quecksilber. Die Kombination von Calciumperoxid mit Persulfat ermöglicht somit die chemische Oxidation sowie die aerobe und anaerobe Biosanierung von organischen und anorganischen Kontaminanten.

Konzeption und Realisierung einer Persulfat-Anwendung

Persulfat-Anwendungen werden gezielt für die jeweiligen Standortbedingungen konzipiert. Die Einführung und Verteilung des Persulfats in die Kontaminationszone sowie die Auswahl von Aktivierungsmittel und Bereitstellungsmethode sind von zahlreichen Faktoren abhängig, darunter Schadstoffart und -konzentration, Grundwasserfließrate, Bodentyp und -leitfähigkeit sowie Oxidationsmittelbedarf der Bodenmatrix. All diese Faktoren haben direkte Auswirkung auf die Persulfat-Anwendung. Generell besteht der erste Schritt darin, in einem Vorversuch im Labormaßstab die chemischen Voraussetzungen des ISCO-Verfahrens

unter Verwendung von Original-Boden- und Grundwasserproben des Standorts zu ermitteln. Die Versuche dienen üblicherweise dazu, konzeptionelle Parameter wie den Oxidationsmittelbedarf des Bodens (SOD) und die Pufferkapazität gegenüber Basen (BBC) zu bestimmen und in einer Behandelbarkeitsprüfung die Wirksamkeit der Schadstoffbehandlung zu evaluieren. Aus dem SOD ergibt sich die Menge an Persulfat, die notwendig ist, um den Oxidationsmittelbedarf der natürlichen bodenorganischen Substanz und der in reduzierter Form vorliegenden Metalle (d. h. nicht die zu behandelnden COC) zu stillen. Unter Berücksichtigung eines Sicherheitszuschlags wird zu dieser Mindestmenge so viel Persulfat addiert, dass ausreichend Oxidationsmittel für die zu behandelnden Kontaminanten verfügbar ist. Als weiterer gängiger Parameter wird der BBC ermittelt. Er gibt an, wie viel Base notwendig ist, um den pH-Wert des Systems auf 10,5 anzuheben. Der BBC sollte bestimmt werden, wenn das aktivierte Persulfat stark alkalisch ist bzw. einen hohen pH-Wert aufweist.

Nach dem Laborversuch können Pilotversuche durchgeführt werden, bevor eine vollmaßstäbliche Umsetzung erfolgt. Während sich die Versuche im Labormaßstab in der Regel auf die chemischen Gegebenheiten konzentrieren, geht es bei den Feldversuchen um die physikalischen Aspekte einer künftigen Anwendung im Vollmaßstab sowie darum, die beim ISCO-Verfahren eingebrachten Chemikalien in Kontakt mit der Kontamination im Untergrund zu bringen.

InjektionsverfahrenIn wässriger Phase vorliegende Oxidationsmittel, z.B. Natriumpersulfat kombiniert mit Eisenchelat oder Natriumhydroxid als Aktivierungsmittel, werden meist mittels Direct-Push-Injektion (DPT; *Abbildung 4*) oder über Bohrlöcher bzw. Brunnen injiziert, um das aktivierte Persulfat sowohl vertikal als auch horizontal in der gesamten Behandlungszone gut zu verteilen. Dabei ist zu beachten, dass nur bei intensivem Kontakt zwischen aktiviertem Persulfat und Schadstoff die erwünschte Wirkung eintritt und die Sanierungsziele erreicht werden können. Hier



Abbildung 4: Direct-Push-Sondierung mit Injektionsspitze

für muss bekannt sein, wie groß der Einflussradius (ROI) der Injektion bei einer bestimmten Bodenmatrix ist. Bei der Festlegung der Injektionspunkte sollten sich die einzelnen Einflussradien überlappen, um eine vollständige Erfassung sicherzustellen und einen wechselnden Untergrundaufbau zu berücksichtigen. Persulfat wird als kristallines Pulver geliefert, das in der Regel vor Ort mit Wasser vermischt wird. Die Aktivierungsmittel werden üblicherweise erst unmittelbar vor der Injektion im Inline-Mischer mit der Persulfat-Lösung zusammengebracht, oder sie werden im Pulsverfahren zugeführt, bei dem kleine Mengen der Lösungen separat in kurzen Schüben eingespritzt werden. Für eine möglichst einfache Handhabung vor Ort ist im Handel ein vorgemischtes Persulfat-Produkt erhältlich, dem bereits Eisenchelate als Aktivierungsmittel zugefügt wurde.

Bei Pilotversuchen im Feld werden üblicherweise Injektionsflussraten und -drücke sowie die Verteilung der Reaktionsmittel getestet, während die Wirksamkeit des Schadstoffabbaus im Labor ermittelt wird. Aus den Injektionsflussraten für eine bestimmte Anwendung lässt sich die Dauer eines Full-scale-Versuchs ableiten, während aus der Reagenzienverteilung für ein bestimmtes Injektionsvolumen der Einflussradius pro Injektionspunkt ermittelt werden kann. Letzteres ist ein Schlüsselparameter zur Bestimmung der notwendigen Anzahl von Injektionspunkten.

Kaliumpersulfat, Calciumperoxid und Hydratkalk werden als Suspension angewendet, die durch ausreichend große Injektionsöffnungen unter so hohem Druck verpresst wird, dass feine Risse im Untergrund

entstehen, die sich dann mit dem reaktiven Gemisch füllen. Aufgrund der Größe der Injektionsöffnungen und der hohen Drücke werden die Suspensionen normalerweise im Direct-Push-Verfahren verpresst. Falls mehrere Anwendungen notwendig sein sollten, können jedoch auch entsprechend ausgelegte fest installierte Brunnen verwendet werden. Die verlängerte Freisetzung einer Suspensionsmischung, die beispielsweise Kaliumpersulfat enthält, wird häufig in Quellzonen mit geringdurchlässigen Böden oder für reaktive Wände genutzt.

Bodenvermischung

Die Vermischung der Kombination aus Persulfat mit geringer löslichen Substanzen wie Hydratkalk, Calciumperoxid, Portlandzement und/oder in fester Form vorliegenden Reaktionsmitteln und dem Bodenmaterial erfolgt mithilfe von Tieflöffelbaggern, in Mischtrommeln, mit Schneckenbohrern oder ähnlichem Gerät (Abbildung 5). Bestimmte Schneckenbohrer und Mischer ermöglichen eine Zufuhr der Reaktionsmittel in der Zieltiefe. Die Bodenvermischung kann zu homogeneren Bedingungen im Boden bzw. bei der Schadstoffverteilung führen und möglichen Negativeffekten infolge bevorzugter Grundwasserpfade entgegenwirken, die die Wirkung der Injektionsanwendung beeinträchtigen könnten. Die Bodenvermischung als Anwendungsmethode wurde bei stark kontaminierten Quellzonen erfolgreich eingesetzt, da pro Anwendung höhere Persulfat-Konzentrationen zugeführt und auch Restkontaminationen an der Sohle von Aushubgruben behandelt werden können.

Anhand von Pilotversuchen zur Bodenvermischung kann die im Labormaßstab nachgewiesene Behandlungswirksamkeit ebenso bestätigt werden wie Feldparameter sowie beispielsweise die Mischungsrate und die Homogenität des Gemischs.

Reaktive Wände (PRB)

Aktiviertes Persulfat wird auch für reaktive Wände eingesetzt. PRB werden oft als Grabenkonstruktion im Erdboden (Abbildung 6) oder mittels Hochdruckinjektion hergestellt, wobei die Reaktionsmittel mit verlängerter Freisetzung entlang mehrerer Transekten injiziert werden. Anstatt das Persulfat aktiv in einer größeren Kontaminationszone zu verteilen, wird die reaktive Wand so platziert, dass das verunreinigte Grundwasser durch sie hindurch strömt und dabei mit dem aktivierten Persulfat reagiert. Diese Anwendung eignet sich insbesondere für Kaliumpersulfat, das eine deutlich geringere Löslichkeit als Natriumpersulfat besitzt, sowie für gering lösliche Aktivierungsmittel wie Hydratkalk. Etwas abstromig hiervon können weitere Aktivierungsmittel mit verlängerter Freisetzung wie beispielsweise nullwertiges Eisen (ZVI) eingebracht werden, sodass das Persulfat in Abstromrichtung zum Graben bzw. zu den Transekten transportiert wird. Die Verwendung von aktiviertem Persulfat in Kombination mit PRB eignet sich gut für die Iso-



Abbildung 5: Mischen von kalkaktiviertem Persulfat für einen Phenolharzquellenbereich (© cascade-env.com)

lierung von Schadstoffzonen, die kostengünstige Reduzierung von Grundwasserschäden im Abstrom und die Behandlung von Kontaminanten, die überwiegend in der wässrigen Phase vorliegen wie z. B. Vinylchlorid oder 1,4-Dioxan.

Kombination von ISCO- und ISS-Verfahren

Das ISCO-Verfahren mittels Natriumpersulfat kann mit der In-situ-Stabilisierung/-Verfestigung (ISS) kombiniert werden. Durch Zugabe von Portlandzement bei der Bodenvermischung kann das Persulfat alkalisch aktiviert werden. Zudem lassen sich typische ISS-Ziele wie eine Senkung der hydraulischen Leitfähigkeit und eine Erhöhung der einaxialen Druckfestigkeit (UCS) realisieren. Durch die Verfestigung des Bodens kann der Standort innerhalb kurzer Zeit nach der Anwendung wieder genutzt werden. Auch verringert sich der Schadstoffaustritt infolge einer möglicherweise vorhandenen Restkontamination des behandelten Untergrunds. Persulfat kann auch mit verschiedenen anderen Substanzen wie Flugasche, Kalkofenstaub oder Hochofenschlacke verwendet werden, um durch die Stabilisierung von Boden- und Grundwassermatrix den Grundwasserfluss durch die Behandlungszone und damit die Schadstoffmigration zu verringern. Die Kombination aus den beiden Verfahren hat sich in der

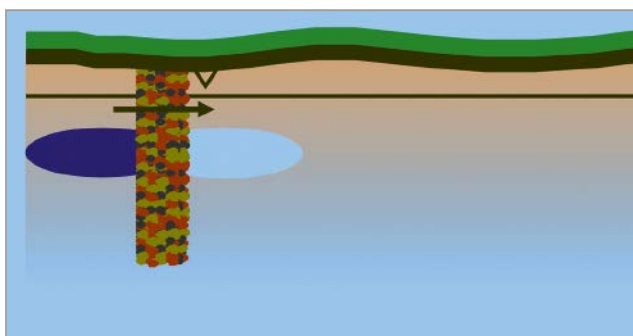


Abbildung 6: Reaktive Wand mit aktiviertem Persulfat zur Behandlung einer Grundwasserfahne

Praxis bei der Zerstörung von Kontaminanten, der Stabilisierung von Böden und der Reduzierung des Schadstoffmassenflusses bewährt.

Fallstudie – Fasslager mit einer Verunreinigung durch chlorierte flüchtige organische Verbindungen (VOC) und BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol)

In einem Fasslager an einem ehemaligen Industriestandort in Deutschland war eine Verunreinigung mit Naphthalen, BTEX und chlorierten VOC (Tetrachlorethylen (PCE), Trichlorethylen (TCE), cis-1,2-Dichlorethylen (DCE)) festgestellt worden. Betroffen war im Wesentlichen eine gering durchlässige Sandsteinschicht in bis zu 12 m Tiefe. Aufgrund der Lithologie war ein Aushub nicht möglich; auch eine Pump-and-Treat-Behandlung wurde als nicht praktikabel eingestuft.

Für den Pilotversuch wurde Eisenlactat (Eisenchelate) als Persulfat-Aktivierungsmittel ausgewählt, da es leicht anzuwenden und für das Schadstoffspektrum aus ungesättigten Lösungsmitteln und BTEX gut geeignet ist. Das Sanierungskonzept definierte einen Bereich in einer Tiefe von 7 bis 11 m, in dem maximale Grundwasserkonzentrationen nachgewiesen worden waren. Drei Behandlungszonen wurden ausgewählt, in denen mittels Hydraulic Fracturing über fünf Injektionsbrunnen eine Persulfat-Mischung zugeführt wurde (Abbildung 7). Im gesamten Schadensbereich wurden 1.350 kg Natriumpersulfat und 200 kg Eisenlactat injiziert. Das aktivierte Persulfat verteilte sich wie gewünscht über die gesamte 200 m² große Behandlungszone.

Boden- und Grundwassersanierung unter Verwendung von aktiviertem Persulfat

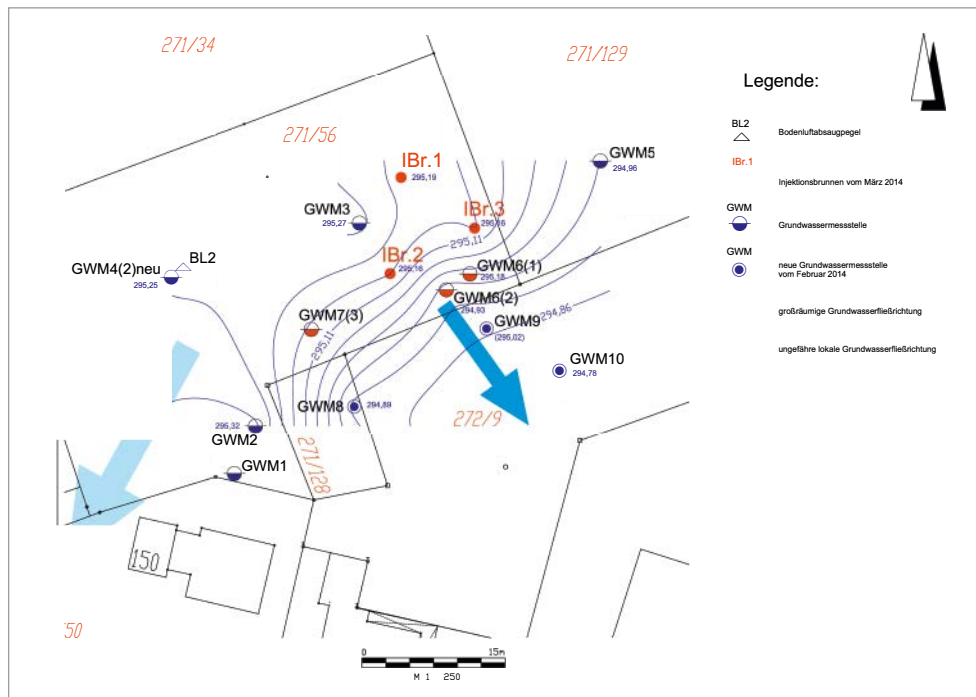


Abbildung 7: Schematische Darstellung von Behandlungszone und Injektionspunkten

Tabelle 2 zeigt die Schadstoffreduzierung sechs und zwölf Monate nach Anwendung des aktivierten Persulfats. Nach sechs Monaten waren die meisten Schadstoffkonzentrationen um mehr als 99 % zurückgegangen. Nach einem Jahr waren gleichbleibend niedrige PCE- und TCE-Konzentrationen zu beobachten, während die Werte für DCE, BTEX und PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) anstiegen. Sekundäre Standortparameter wie die Leitfähigkeit ließen darauf schließen, dass der Anstieg durch den Rückfluss von verunreinigtem Grundwasser aus dem Anstrom in die Behandlungszone verursacht wurde, was zu einer erneuten Kontamination führte.

Arbeitsschutz

Natrium- und Kaliumpersulfat sowie einige der verwendeten Aktivierungsmittel werden als Gefahrstoffe eingestuft. Persulfat wurde bereits bei zahlreichen Standorten auf der ganzen Welt und in Deutschland sicher und effektiv angewendet. Jedoch, wie bei allen Chemikalien, sollte den entsprechenden Anweisungen Folge geleistet werden und entsprechende Sicherheitsausrüstung vorhanden sein. Wenn Persulfat eingesetzt wird, sollten eine entsprechende Belüftung und der Einsatz von persönlicher Schutzausrüstung gewährleistet sein. Dies beinhaltet Sicherheitsbrillen, entsprechende Sicherheitskleidung, chemikalienresistente Handschuhe, Helm und Gehörschutz. Bei Staubeentwicklung, Spritzgefahr und Sprühnebel müssen Staubfiltermasken und Schutzhandschuhe getragen werden. Gesichtsschutz bzw. -schild kann zusätzlich zur Sicherheitsbrille getragen werden. Auf jeden Fall sollte der Anwender die entsprechenden Sicherheitsdatenblätter hinsichtlich Anweisungen zum sicheren Umgang konsultieren. Zusätzliche Sicherheitsausrüstung ist eventuell zur Abwendung von mechanischen Gefahren oder durch am Standort vorherrschenden Gefahrenquellen vonnöten.

Tabelle 2: Reduzierung der Schadstoffkonzentrationen an ehemaligem Industriestandort

Datum	Kontaminant (µg/l)				
	PCE	TCE	cDCE	BTEX	PAK
19/3/2014	13.000	22.000	52.000	20.713	98
7/10/2014	8	23	3.800	47	5
Reduzierung in Prozent 6 Monate nach Anwendung	99,9%	99,9%	92,7%	99,8%	94,5%
15/4/2015	4	6	13.000	2.570	104
Reduzierung in Prozent 12 Monate nach Anwendung	99,9%	99,9%	75,0%	87,6%	-5,3%

ZUSAMMENFASSUNG

Aktiviertes Persulfat ist eine fundierte Technologie mit einer langen Geschichte von erfolgreicher Dekontamination von Schadstoffen im Boden- und Grundwasser weltweit. Richtige Aktivierung von Persulfat führt sowohl zu einem oxidativen als auch reduktivem Abbau und ermöglicht eine effektive Zerstörung der meisten gängigen organischen Schadstoffe. Flexibilität in der Wahl der Aktivierung und der Einbringungsmethode

erlaubt eine effektive Anwendung von Persulfat bei einer großen Varietät an Standortbedingungen. Viele Lithologien, Schadstoffmischungen und sogar Standorte mit ungewöhnlichen geochemischen Bedingungen wurden mittels aktiviertem Persulfat saniert. Richtige Untergrunduntersuchungen und Laboranalysen im Zusammenspiel mit gutem Anwendungsdesign und geeigneter Anwendung im Feld tragen zum Erreichen der Sanierungsziele auf eine sichere und kosteneffektive Art bei. Aktivierte Persulfatsysteme können auch beim Einsatz von multiplen Sanierungsansätzen und bei multi-Phasen Systemen integriert werden, um komplizierte Standorte zu sanieren. Aufgrund der gewöhnlichen Endprodukte, wie Sulfat, Natrium oder Kalium, kann aktiviertes Persulfat sicher angewendet werden, um die Risiken verbunden mit kontaminierten Standorten zu verringern oder zu eliminieren. Das Unternehmen PeroxyChem mit Sitz in den USA hält die europäischen Patente Nr. 1,720,802B, Nr. 1667935B1, Nr. 28282209 und Nr. 13764134.6. Diese Patente decken neben anderen Themen den Einsatz von Persulfat bei einer Vielzahl von Sanierungsverfahren ab.

Literatur

- BGR (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe), „Groundwater resources in Germany“, https://www.deutscherohstoffagentur.de/EN/Themen/Wasser/grundwasser_deutschland_en.html?nn=1548136
- Fang, G. D. und Dionysiou, D. D. „Superoxide Radical Driving the Activation of Persulfate by Magnetite Nanoparticles: Implication for the Degradation of PCBs“. *Appl. Catal. B – Environ.* 129 (2013), S. 325–332.
- Furman, O. S., Teel, A. L. und Watts, R. J. „Mechanism of Base Activated Persulfate“. *Environ. Sci. Tech.* 44 (2010), S. 6423–6428.
- Furman, O. S., Teel, A. L., Ahmad, M., Merker, M. C. und Watts, R. J. „Effect of Basicity on Persulfate Reactivity“. *J. Environ. Eng – Asce* 137 (2011), S. 241–247.
- House, D. A. „Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate“. *Chem. Rev.* 62 (1962), S. 185–203.
- Kolthoff, I. M. und Miller, I. K. „The Chemistry of Persulfate I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium“. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951), S. 3055–3059.
- Liang, C. J., Bruell, C. J., Marley, M. C. und Sperry, K. L. „Persulfate Oxidation for In Situ Remediation of TCE II: Activated by Chelated Ferrous Iron“. *Chemosphere* 55 (2004), S. 1225–1233.
- Matzek, L. W. und Carter, K. E. „Activated Persulfate for Organic Degradation: A Review“. *Chemosphere* 151 (2016), S. 178–188.
- Siegrist, R. L., Crimi, M., und Simpkin, T. J. „In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation“, Springer, (2011), New York, NY
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbaek, H., Siegrist, R. L. und Bjerg, P. L. „In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review“. *Crit. Rev. Env. Sci. Tech.* 40 (2010), S. 55–91.
- Zhao, Y. S., Sun, C., Sun, J. Q. und Zhou, R. „Kinetic Modeling and Efficiency of Sulfate Radical Based Oxidation to Remove p-nitroaniline from Wastewater by Persulfate / Fe₃O₄ Nanoparticles Process“, *Sep. Purif. Technol.* 142 (2015), S. 1822188.
- Zhou, Y., Xiang, Y., He, Y., Yang, Y., Zhang, J., Luo, L., Peng, H., Dai, C., Zhu, F. und Tang, L. „Applications and Factors Influencing of the Persulfate-based Advanced Oxidation Processes for the Remediation of Groundwater and Soil Contaminated with Organic Compounds“. *J. Haz Mat* 359 (2018), S. 396–407.

Autorenschaft

Mike Mueller BSc, MBA

PeroxyChem Environmental Solutions

Tirol, Österreich

E-Mail: mike.mueller@peroxychem.com

Bildrechte:

Abbildung 5: cascade-env.com

Alle anderen Abbildungen: PeroxyChem

English Summary

Activated persulfate is widely-used for the treatment of contaminated soil and groundwater. Persulfate is converted to sulfate, utilizing hydroxyl radicals and the superoxide anion to convert contaminants into harmless by-products. Activation methods include alkalinity, transition metals, heat, and hydrogen peroxide. Selection of the activator is dependent upon site criteria: contaminant type, geochemistry and cost. Persulfate loading, distribution, activation, and delivery method are dependent on contaminant type and concentration, groundwater flow rate, soil type, and soil oxidant demand (SOD). Common delivery methods include direct-push injection, soil mixing and permeable reaction barriers.