

Technische Arbeitshilfe

In-Situ Sanierung von Chromschäden durch Reduktionsprozesse

KPC-Antragsnummer A420011





Nachhaltig für Natur und Mensch / *Sustainable for nature and mankind*

Lebensqualität / *Quality of life*

Wir schaffen und sichern die Voraussetzungen für eine hohe Qualität des Lebens in Österreich / *We create and we assure the requirements for a high quality of life in Austria*

Lebensgrundlagen / *Bases of life*

Wir stehen für versorgende Verwaltung und verantwortungsvolle Nutzung der Lebensgrundlagen Boden, Wasser, Luft, Energie und biologische Vielfalt. / *We stand for a preventive conservation as well as responsible use soil, water, air, energy and bioversity*

Lebensraum / *Living environment*

Wir setzen uns für eine umweltgerechte Entwicklung und den Schutz der Lebensräume in Stadt und Land ein. / *We support an environmentally friendly development and the protection of living environments in urban and rural areas.*

Lebensmittel / *Food*

Wir sorgen für die nachhaltige Produktion insbesondere sicherer und hochwertiger Lebensmittel und nachwachsender Rohstoffe. / *We ensure sustainable production in particular of safe and high-quality food as well as renewable resources*

Impressum

Medieninhaber, Herausgeber, Copyright:
Bundesministerium für Land- und
Forstwirtschaft, Umwelt und
Wasserwirtschaft,
Sektion III Landwirtschaft und Ernährung,
Stubenring 12, 1010 Wien

Alle Rechte vorbehalten

Gesamtkoordination:

DI Peter Müller (Institut für nachhaltige
Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik,
Montanuniversität Leoben, Leoben)

Autoren:

DI Peter Müller, Robert Mischitz (Institut für
nachhaltige Abfallwirtschaft und
Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben,
Leoben)

Besonderer Dank für die kritische Durchsicht des
Manuskripts an:
Siegfried Hohl (ZT Schippinger & Partner GmbH,
Graz)

Leoben, November 2012

Layout:

ZS communication + art GmbH;
Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und
Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben

Bildnachweis, Produktion und Druck:

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft,
Umwelt und Wasserwirtschaft;
Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und
Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben

**Gedruckt auf chlorfrei gebleichtem Papier
mit Pflanzenfarben.**

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	1
1.1 Ausgangssituation und Zielsetzung	2
2 RECHTLICHE RAHMENBEDINGUNGEN.....	3
2.1 Gesetze	3
2.2 Normen	4
3 IN-SITU IMMOBILISIERUNG VON CHROMAT	5
3.1 Chromkreislauf im Boden.....	5
3.2 Ausfällung von Chrom.....	5
3.3 Reduktionsmittel	7
3.4 Einteilung der In-situ Sanierungsverfahren	8
3.4.1 Pump & Treat.....	8
3.5 Wirkungsweise der In-situ Immobilisierung.....	9
4 EINSATZBEREICHE UND RANDBEDINGUNGEN	10
4.1 Voraussetzungen.....	10
4.2 Kontaminationsprofil	11
4.2.1 Potentiell chromatbelastete Böden.....	11
4.3 Natürliche Bodenbeschaffenheit.....	12
4.4 Monitoring	12
4.5 Ausfällungen	12
5 BODENPROBEN.....	13
5.1 Probenahme, Konservierung, Umgang.....	13
5.2 Charakterisierung.....	13
6 VORUNTERSUCHUNGEN IM LABOR	14
6.1 Elutionstests	14
6.2 Bodensäulentests	15

7	BAUTECHNISCHE UMSETZBARKEIT DES ENTWICKELTEN IN-SITU SANIERUNGSVERFAHRENS	17
7.1	Kombinationsverfahren.....	17
7.2	Anlagenaufbau.....	18
7.2.1	Grundwasserförderung.....	18
7.3	Wasseranalytik.....	20
7.3.1	Reaktoren zur Chromatreduktion.....	21
7.3.2	Entfernung der Trübstoffe (Klärung).....	22
7.3.3	Bodeninjektionen.....	23
8	VERZEICHNISSE	24
8.1	Literatur.....	24
8.2	Gesetze, Normen.....	24
8.3	Abkürzungsverzeichnis.....	26

1 Einleitung

Sechswertige Chromverbindungen (Chromate) haben als Schadstoff eine große Bedeutung. Es besteht weltweit eine Vielzahl an Altstandorten, die als Hauptkontaminanten chromathältige Verbindungen aufweisen. Diese Verbindungen sind vor allem für den Eintrag ins Grundwasser relevant, da sie eine sehr gute Löslichkeit besitzen. Die meisten Chrom(VI)-Chemikalien sind mit zwei Gefahrensymbolen und somit Buchstaben gekennzeichnet: dem T (giftig) und dem N (umweltgefährlich). Chrom(VI)-Verbindungen – mit Ausnahme von Bariumchromat und Verbindungen, die in Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG gesondert aufgeführt sind – gelten als kanzerogen (Carc.Cat.2) und sind mit den R-Sätzen R43 (Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich), R49 (kann Krebs erzeugen beim Einatmen), R50/53 (sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädigende Wirkung haben) gekennzeichnet (GESTIS 2012). Chrom(VI) wird unter Einwirkung von oxidierbarer organischer Substanz zu Chrom(III) reduziert. Dennoch können bei Fehlen bzw. geringen Konzentrationen von reduzierenden Substanzen Chrom(VI)-Verbindungen stabil im Boden und Grundwasser vorliegen. Die für den menschlichen Körper toxisch wirkenden Verbindungen können durch zusätzliches Einbringen von Reduktionsmitteln in den Boden rascher in das toxikologisch unbedeutende Cr(III) überführt werden.

Chrom(III) selbst gilt als essentielles Spurenelement, allerdings kann es bei hoher langanhaltender Exposition zu nachteiligen Effekten führen (Sensibilisierung). Über die akute Toxizität von Chrom(III) gibt es keine Angaben. Weder Studien an Menschen oder Tieren geben Hinweise auf eine akute Wirkung. Allgemein gilt, dass Chrom(III) als sehr gering toxisch einzuschätzen ist. Selbst bei einer oralen Verabreichung von 15.000 mg/kg Körpergewicht Chrom(III)oxid (höchste geprüfte Dosis) konnten keine Todesfälle verzeichnet werden. Insgesamt gilt Cr(III) heute (als Cr(III)oxid) als nicht gefährlicher Stoff (GESTIS 2012).

Im Boden variieren die Redoxpotentiale zwischen -300 mV (= stark reduzierende Verhältnisse) und +800 mV (= stark oxidierende Verhältnisse). Redoxreaktionen in Böden haben einen großen Einfluss auf die Verwitterung von Gesteinen und die Mineralisierung der organischen Substanz. Auch beeinflussen sie die Mobilisierung und Verfügbarkeit von Nährstoffen für Pflanzen und spielen beim Abbau bzw. der Freisetzung von Schadstoffen im Boden eine entscheidende Rolle. Durch die Redoxverhältnisse im Boden wird die Wertigkeit von Verbindungen beeinflusst und daher tragen sie zu deren Mobilität bzw. zur Immobilisierung wie im Falle der Chromverbindungen entscheidend bei.

1.1 Ausgangssituation und Zielsetzung

Bei der Sanierung von Altstandorten stellt das Auskoffern des belasteten Bodenmaterials bei eng abgegrenzten Schadensherden mit anschließender Behandlung des verunreinigten Materials nur eine von mehreren Sanierungsvarianten dar.

Durch die Kombination einer Grundwasserreinigung on-site und einer Bodenreinigung in-situ in einem einzigen Verfahren soll der Sanierungsaufwand erheblich gesenkt werden können. Ein Vorteil besteht im geringen Platzbedarf der Gerätschaften und der dadurch ermöglichten universellen Anwendbarkeit für eine Vielzahl von österreichischen Altstandorten mit beengten Platzverhältnissen. Das vorliegende Verfahren einer chemischen In-situ Sanierung wurde im Rahmen eines Forschungsprojekts von seiner grundlegenden Idee bis zur Anwendungsreife in der Praxis erforscht und entwickelt.

Das gegenständliche Verfahren stellt eine hydraulische, aktiv betriebene Sanierung am Schadensherd (Quelleneintragssanierung) dar und ist eine Kombination von Bodenreinigung mit Grundwasseraufbereitung in einem Kreislauf.

Der nun vorliegende Leitfaden stellt eine Anleitung zur In-situ Sanierung einer sechswertigen Chromkontamination unter den typischen Bedingungen eines noch teilweise genutzten Altstandortes dar und soll erste Schritte zur technischen Herangehensweise bei Chromatschäden in gut durchlässigen Böden vermitteln.

2 Rechtliche Rahmenbedingungen

Bei der Durchführung von Sanierungsprojekten ist das gesetzliche Rahmenwerk zu beachten und vor Beginn der Umsetzungsmaßnahmen zu studieren. Sollten bei den Sanierungsarbeiten Abfälle anfallen, sind die entsprechenden Vorschriften (als Grundlage AWG 2002, DVO 2008) einzuhalten

2.1 Gesetze

AISAG

Bildet die elementare Grundlage des Themenbereiches "Altlasten" und definiert einschlägige Begriffe wie Altlast, Altstandort, Altablagerung;
bildet die gesetzliche Grundlage für die Sanierung von Altlasten.

WRG

Wichtigste Grundlage für die Veranlassung von Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen;
Einbringungsbeschränkungen und -verbote von Stoffen in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand in Gewässer;
beinhaltet Auflagen zur Begrenzung von Frachten und Konzentrationen schädlicher Wasserinhaltsstoffe;
Maßnahmen, die zur Folge haben, dass durch Eindringen von Stoffen in den Boden das Grundwasser verunreinigt wird;
Im Rahmen der gegenständlichen Sanierungsmethode wird das kontaminierte Grundwasser entnommen, dem Reinigungsschritt zugeführt und unter Umständen in eine Kanalisation eingeleitet (§ 31 b, Indirekteinleitung).

IEV

Die IEV dient in erster Linie zur Klärung der Frage, ob eine Abwassereinleitung bloß einer Mitteilungspflicht an das Kanalisationsunternehmen (§ 32b Abs 2 WRG 1959) bedarf oder ob zur Abwassereinleitung eine Bewilligung durch die Behörde in Form eines Anzeigeverfahrens (§ 32b Abs 5 WRG 1959) erforderlich ist.

AAEV

Bei diesem In-situ Sanierungsverfahren fallen im Zuge des Pump and Treat-Verfahrens Abwasseremissionen an. Die Emissionsgrenzwerte für die Anforderungen der Einleitung (direkt/indirekt) sind der Anlage A der Verordnung zu entnehmen und dienen als Richtwerte für die Planung. Gegebenenfalls hat eine individuelle Beurteilung durch die Wasserrechtsbehörde gemäß § 33b Abs. 1 und 2 WRG 1959 zu erfolgen.

2.2 Normen

Als wichtigste Anhaltspunkte zur Beurteilung der Ausgangssituation für die In-situ Sanierung von Altstandorten mit Chromatschäden können folgende Normen herangezogen werden:

ÖNORM S 2088-1

Auf Basis dieser ÖNORM werden Sanierungsziele hinsichtlich des Schutzgutes Grundwasser definiert. Anhand der Tabellen 1, 2 und 4 (Orientierungswerte für Gesamtgehalte, Eluate und Grundwasser) lassen sich der gegenwärtige Zustand des Grundwassers und entsprechende Sanierungsmaßnahmen ableiten.

ÖNORM S 2088-2

Auf Basis dieser ÖNORM werden Sanierungsziele hinsichtlich des Schutzgutes Boden definiert. Anhand von Orientierungswerten für die Gefährdungsabschätzung des Bodens lassen sich der gegenwärtige Zustand feststellen und daraus folgende Handlungsschritte ableiten.

Zur vollständigen Übersicht werden weitere anzuwendende ÖNORMEN aus dem Altlastensanierungsbereich aufgelistet:

- ÖNORM L 1050: Boden – Begriffe und Untersuchungsverfahren
 - ÖNORM S 2028: Biologische Behandlung kontaminierter Böden
 - ÖNORM S 2085: Altlasten – Vorgehensweise bei der Erkundung, Beurteilung und Sanierung von Ablagerungen und Altstandorten
 - ÖNORM S 2086: Altlasten – Benennung und Definitionen
 - ÖNORM S 2087: Erhebung und Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlasten
 - ÖNORM S 2088-3: Altlasten. Gefährdungsabschätzung für das Schutzgut Luft
 - ÖNORM S 2089: Altlastensanierung – Sicherungs- und Dekontaminationsverfahren
 - ÖNORM S 2090: Bodenluft-Untersuchungen
 - ÖNORM S 2091: Altlasten – Feststoff-Probenahme – Entnahme von Feststoffproben von Ablagerungen und Altstandorten
 - ÖNORM S 2092: Altlasten – Grundwasser-Probenahme
 - ÖNORM S 2093: Erfassung und Beurteilung des Umweltzustandes von vorgemerkten Flächen bei der Liegenschaftsbewertung
 - ÖNORM B 4422-2: Erd- und Grundbau – Untersuchung von Böden – Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit – Feldmethoden für oberflächennahe Schichten
 - ÖNORM S 5730: Erkundung von Bauwerken auf Schadstoffe und andere schädliche Faktoren
- ÖNORM
- EN ISO 15175: Bodenbeschaffenheit – Ermittlung von Kennwerten des Bodens hinsichtlich des Wirkungspfad Boden - Grundwasser (ISO 15175:2004)

3 In-situ Immobilisierung von Chromat

3.1 Chromkreislauf im Boden

Der Kreislauf startet und endet mit der Chrom-Spezies, die am stärksten im Boden gebunden wird, der dreiwertigen Chromverbindung. Cr(III) ist in der Regel an Hydroxiden, Huminsäuren oder Phosphaten gebunden. Die inertesten Formen von Cr(III)-Verbindungen werden bei der Substitution von zwei Fe-Atomen in Magmatiten und durch die Substitution von einzelnen Al-Atomen in Tonmineralien erhalten. Eine Mobilisierung von Cr(III) kann durch niedermolekulare organische Säuren, wie z.B. der Citronensäure ($C_6H_8O_7$) bewirkt werden. Sofern in dem Boden Mn-Oxide vorhanden sind, kann eine Oxidation des Cr(III) zum Cr(VI) erfolgen, wobei das Citrat wieder freigesetzt wird. Diese Reaktion wird allerdings durch Anwesenheit von Huminsäuren gehemmt.

Der leicht mobilisierbare Anteil an Cr(VI) ist stark vom pH-Wert und der Konzentration an Al bzw. Fe im Boden abhängig. Dabei wird er mit steigendem pH-Wert sowie bei hohen Fe- bzw. Al-Konzentrationen zunehmend geringer. Die Reduktion des Cr(VI) wird in der Regel durch die organische Bodenmatrix photochemisch oder unter Einfluss von Elektronendonatoren wie z.B. Fe(II), elementares Fe oder reduzierten Schwefelverbindungen initiiert. Bei der organischen Bodenmatrix sind besonders Huminsäuren für den Cr(VI)-Abbau verantwortlich.

Insgesamt betrachtet ist der Redoxkreislauf von Chrom in Böden kinetisch eher als träge zu bezeichnen.

3.2 Ausfällung von Chrom

Das Verhalten von Chrom im Boden wird, wie auch im Wasser, von Oxidations- und Reduktionsreaktionen, von Fällungs- und Lösungsvorgängen sowie von Adsorptions- und Desorptionsprozessen bestimmt (Rai et al. 1989). Der Erfolg einer geochemischen Fixierung und damit der Immobilisierung von Chromat liegt darin, inwieweit es gelingt, unlösliche und stabile chemische Chromverbindungen zu erzeugen. Die wichtigsten Einflussgrößen für die Mobilität des Chroms sind pH-Wert, Humus- und Tongehalt. Cr(III) kommt, wie die meisten Schwermetalle, in Böden als Kation und in Komplexen vor (Abo el Abas 2001). Ausfällungen von Chromhydroxiden einerseits und Fixierung durch Adsorption an der Bodenmatrix andererseits hängen stark von den chemisch-physikalischen Zuständen im zu behandelnden Boden ab.

Diese Fällungsreaktionen können in drei Typen unterteilt werden und zwar in (Palmer & Wittbrodt 1991):

- reine Festphasen wie $Cr(OH)_3^0$ (amorphe Ausfällung)
- gemischte Festphasen wie $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$
- große organische Säurekomplexe wie das Polymer der Huminsäure

Amorphes $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ kann als $\text{Cr}(\text{OH})_3^0 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder Cr_2O_3 (Eskolait) auskristallisieren (Swayambunathan et al. 1989). Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ liegt in Wasser (25 °C) bei $6,7 \times 10^{-31} \text{ mol}^4/\text{L}^4$. Lösungen mit Chromhydroxiden werden aber eher mit anderen Metallen, vor allem mit dem Eisen-Ion in seiner oxidierten dreiwertigen Form (Fe(III)) ausgefällt als in seiner reinen Form als $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$. Die dabei entstehende Festphase $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ ist ein amorphes Hydroxid-Coprazipitat und hat ein geringeres Löslichkeitsgleichgewicht als das reine Chromhydroxid. In Gegenwart von Fe(III) kann die dreiwertige Form des Chroms als $\text{Fe}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}(\text{OH})_3$ (amorph) ausgefällt werden. Liegt der pH-Bereich der Schadstofffahne zwischen 5 und 12, so sollte die Cr(III)-Konzentration in wässriger Lösung unter $1 \mu\text{mol/L}$ ($< 0,05 \text{ mg/L}$) liegen (Palmer & Puls 1991).

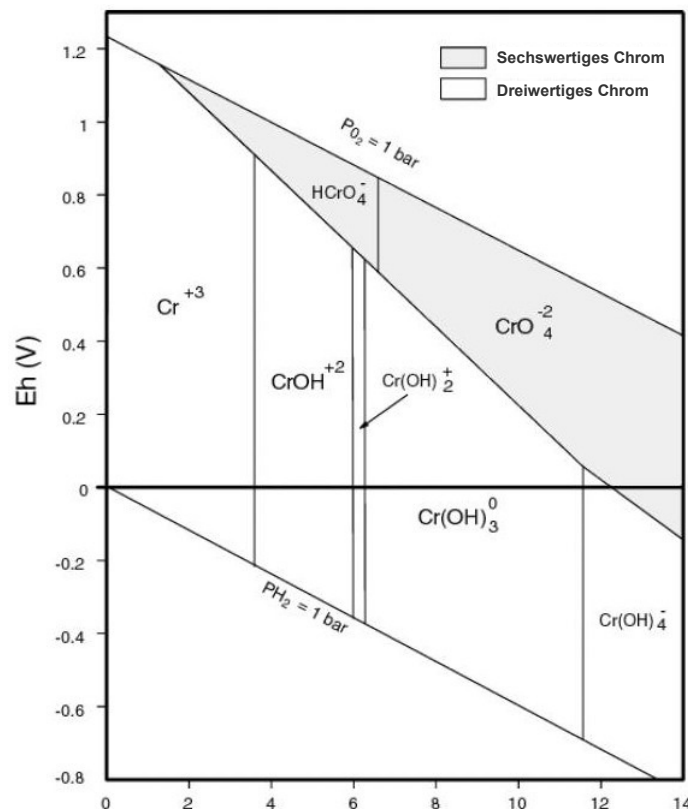


Abbildung 3.1: Eh-pH Stabilitätsdiagramm für Chrom in wässrigen Medien (nach Palmer & Wittbrodt 1991)

Unter gewissen Bedingungen (siehe Abbildung 3.1) kann es zu einer Oxidierung von Cr(III) zu Cr(VI) und somit zu einer Remobilisierung kommen. Bei neutralen bis schwach alkalischen, sandig und gut durchlüfteten Böden und Eh-Werten von 500 bis 600 mV kann es zu einer solchen Oxidation kommen, wodurch Cr(VI) beständig im Boden verbleibt (Zeddel 2001). Das dreiwertige Chrom ist allerdings unter natürlichen Bedingungen thermodynamisch die stabilste Form und somit tritt eine Oxidierung selten ein. Im menschlichen Körper ist im Übrigen eine Oxidierung von Cr(III) zu Cr(VI) auszuschließen.

3.3 Reduktionsmittel

Tabelle 3.1: ausgesuchte Reduktionsmittel (pulverförmig) zur Chromatreduktion

Reduktionsmittel	Chemische Formel	Molekulargewicht [g/mol]	Stöchiometr. Verhältnis
Eisen(II)sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,0	3 : 1
Eisen(II)sulfid	FeS	87,9	3 : 1
Eisen(II)-ammoniumsulfat	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392,1	3 : 1
Eisen(II)chlorid	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198,8	3 : 1
Calcium Polysulfid	CaS_5	200,4	3 : 2
Natriumthiosulfat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158,1	3 : 1
Natriumdithionit	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	174,1	3 : 2
Natriumdisulfit	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	190,1	3 : 2
Mangan(II)sulfat	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169,0	3 : 5
Zitronensäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210,1	1 : 6

Das nach diesem Leitfaden entsprechend anzuwendende Verfahren wurde mit dem Reduktionsmittel Natriumdithionit getestet. Das stöchiometrische Verhältnis gibt die theoretisch erforderliche stöchiometrische Menge Reduktionsmittel an, welche benötigt wird, um die erforderliche stöchiometrische Menge an Chromat (als Cr(VI)) zu reduzieren.

Beispiel: 3 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduzieren 2 mol Cr(VI)

In der Sanierungspraxis muss mit einem Vielfachen der stöchiometrischen Menge bei der Einbringung in den Untergrund gerechnet werden.

Neben den in Tabelle 3.1 genannten Reduktionsmitteln können auch andere reduzierend wirkende Verbindungen (direkt oder indirekt) auf Chromat einwirken, z.B. zero-valent iron-Nanopartikel, Ascorbinsäure, Natriumoxalat, Hydrogen Release Compound (HRC), organischer (Boden)kohlenstoff und Kohlenstoffdonatoren für Mikroorganismen (Molasse, Methanol, Ethanol, Saccharose, Cellulose, Speiseöl, Laktose).

3.4 Einteilung der In-situ Sanierungsverfahren

In-situ Sanierungsverfahren lassen sich grundsätzlich nach den unterschiedlichen Wirkungsweisen der Verfahren in drei Haupt- und zwei Untergruppen einteilen. Als Hauptgruppen gelten:

- Biologische Verfahren
beruhen auf der Abbaubarkeit der Stoffe
- Pneumatische Verfahren
beruhen auf der Flüchtigkeit der Schadstoffe
- Hydraulische Verfahren
beruhen auf der Löslichkeit der Schadstoffe in verschiedenen Medien und auf ihren Fließfähigkeiten.

Vor allem bei den hydraulischen Verfahren wird zusätzlich zwischen zwei Untergruppen, den aktiven und passiven Sanierungstechniken unterschieden.

Aktive Sanierungsverfahren: Verfahren, bei denen durch fortwährenden oder intermittierenden Eintrag von Energie die Schadstoffe behandelt werden (z.B. durch den Betrieb von Pumpen für die Förderung von Grundwasser).

Passive Sanierungsverfahren: Verfahren, bei denen die zu reinigenden Medien (vor allem Grundwasser) nur durch das natürliche Strömungssystem (hydraulisches Gefälle) und ohne Einsatz von Fremdenergie einer Dekontamination zugeführt werden.

3.4.1 Pump & Treat

Unter der Bezeichnung „Pump and Treat“ wird die Entnahme von kontaminiertem Grundwasser aus der gesättigten Bodenzone mit einer nachfolgenden Behandlung verstanden. Die hydraulische Maßnahme selbst besteht dabei aus einer Fassung, Förderung und gegebenenfalls Infiltration oder Injektion von Wasser. Die Behandlung des kontaminierten Wassers ist in weiterer Folge abhängig vom jeweiligen Schadstofftypus. Die Reinigung des belasteten Wassers erfolgt in der Regel anschließend „on-site“ durch Abtrennung, Abbau oder Umwandlung der enthaltenen Schadstoffe über physikalische und/oder chemische Verfahren. Durch die Entnahme von Grundwasser wird abhängig von der Förderrate und den Grundwasserverhältnissen eine Absenkung des Grundwasserspiegels bewirkt, womit ein kurz- mittel- oder langfristiger Eingriff in den Wasserhaushalt vorgenommen wird.

3.5 Wirkungsweise der In-situ Immobilisierung

Der Chromataustrag von der ungesättigten Bodenzone ins Grundwasser findet über einen Auslaugungsprozess des Bodens statt. Die Auslaugung, welche über Konvektion und Diffusion gesteuert wird, ist das wichtigste Kriterium bei der Beurteilung der Immobilisierungswirkung (siehe Kap. 6.1). Dieser Stofftransportweg des Chromats wird durch Einbringen des Reduktionsmittels in die ungesättigte Bodenzone im Laufe der Dekontamination durch Reduktion, Ausfällung und Immobilisierung des Chroms verhindert bzw. minimiert.

Aufgrund der chemischen Eigenschaften der Umgebung (Redoxpotential und pH-Wert) kann eine Aussage über die vorhandenen Chromspezies in der Bodenlösung getroffen werden (vgl. Abbildung 3.1). In weiterer Folge kann über diese auf die Mobilität und Bioverfügbarkeit des Chroms geschlossen werden. Dabei ist die Umwandlung der natürlichen oder durch anthropogenen Eintrag vorliegenden Cr(VI)-Verbindungen zu Cr(III)-Verbindungen das Ziel der Sanierungsmaßnahmen.

Das gegenständliche Verfahren stellt ein aktiv betriebenes Sanierungsverfahren am Schadensherd (Quelleneintragssanierung) dar und ist eine Kombination von Bodenreinigung mit Grundwasseraufbereitung in einem Kreislauf. Da vor allem zu Beginn der Sanierung die Mobilisierung von Chromat durch Ionenaustauschvorgänge erhöht ist, werden durch den erzeugten Grundwassertrichter unkontrollierte Verfrachtungen dieses gut wasserlöslichen Schadstoffs vermieden. Ein im Vergleich zur reinen Grundwasserförderung gezielter Abbau von Chromat wird durch Injektionen in den Schadensbereich (Teilmobilisierung mit anschließender Reduktion des Schadstoffes) und durch aktives Abpumpen des mobilisierten Anteiles mit anschließender Abreinigung sichergestellt. Durch dieses Vorgehen wird eine beschleunigte Sanierung des kontaminierten Bereiches ermöglicht.

4 Einsatzbereiche und Randbedingungen

4.1 Voraussetzungen

Die Anwendung des Verfahrens erfordert eine genaue Kenntnis der Untergrundbedingungen, um beurteilen zu können, ob hydraulische Maßnahmen kombiniert mit einer Chromatdekontamination der ungesättigten Zone durchgeführt werden können.

Folgende geologischen und hydrogeologischen Randbedingungen sind für eine Anwendung des Verfahrens zweckmäßig:

- Möglichst homogener Aufbau der Bodenschichten

Bei der Injektion des Reduktionsmittels ist dessen gleichmäßige und flächendeckende Verteilung im Untergrund entscheidend, womit dieser mittel- bis stark durchlässig (k_f -Werte $> 1 \times 10^{-5}$ m/s) und möglichst homogen sein sollte. Starke Schwankungen in der Durchlässigkeit und Transmissivität einzelner Bodenzonen können zu einer lateralen Verlagerung von Reduktionsmittel und Schadstofffrachten führen oder Kontaminationsstellen für injiziertes Reduktionsmittel schwer zugänglich machen.

- Art des Grundwasserleiters

Vorhandensein eines möglichst einheitlichen Porengrundwasserleiters.

- Fließrichtung und –geschwindigkeit des Grundwassers, hydraulischer Gradient

Die hydrogeologischen Verhältnisse müssen einen Absenktrichter um den Grundwasserentnahmestellen erlauben und keine ungewollte Ausbreitung von Schadstoffen über den Sanierungsbereich hinaus zulassen (etwa durch zu hohe Fließwassergeschwindigkeit des Grundwassers).

- Grundwasserneubildungsrate

Eventuell ist die Grundwasserneubildungsrate zu beachten, die einen Einfluss auf die Etablierung des Absenktrichters um die Entnahmestelle haben kann. Ein Steigen des Grundwasserspiegels nach großen Niederschlagsereignissen kann zusätzlich erhöhte Chromateinträge aus der vorher ungesättigten Bodenzone in das Grundwasser bewirken.

- Ausdehnung und Konzentration der relevanten Schadstoffe

Ein klar abgegrenzter konzentrierter Kontaminationsbereich ist optimal für die Behandlungsmethode (Quelleneintragsanierung). Diffuse, gering konzentrierte und flächenmäßig große Chromatkontaminationen sind für dieses Verfahren nicht geeignet. Hier wären Methoden zur Fahnenanierung, wie etwa Permeable Reaktive Wände besser geeignet.

- Setzungsempfindlichkeit des Untergrundes

Etwaige Auswirkungen auf den Untergrund (Standicherheit von Gebäuden) sind zu beachten.

Die Beschaffenheit des Untergrunds wird in der Regel durch folgende Erkundungsmaßnahmen festgestellt:

- Erkundungsbohrungen
- Einrichtung von Grundwassermessstellen
- Pumpversuche
- Geophysikalische Messungen (Multielektroden-Widerstandsmessung)
- Auswertung von Bodenproben (Korngrößenanalysen)
- Durchlässigkeitsversuche an ungestörten Bodenproben

4.2 Kontaminationsprofil

Um die Anwendbarkeit einer In-situ Immobilisierung zur Beseitigung eines Chromatschadens beurteilen zu können, sollte das Ausmaß der Verunreinigungen hinsichtlich Quantität und Verteilung am Standort weitgehend bekannt sein. Beim Einsatz von Reduktionsmitteln kann der Reduktionsmittelbedarf durch vorherige Laborversuche abgeschätzt werden, wobei eine möglichst genaue Kenntnis der Schadstoffmengen vorliegen sollte.

Bezüglich Kontaminationsprofil ist folgendes zu beachten:

- Vorteilhaft ist eine Konzentration des Chromatschadens auf ein oder mehrere definierte Schadenszentren (bei einem diffusen Eintrag, insbesondere auf einer größeren Fläche erscheint diese Methode aus Gründen der Wirtschaftlichkeit nur bedingt anwendbar).
- Hauptsächlich kommt eine Injektion von Eisen(II)sulfat, Natriumdithionit oder Kaliumdisulfid bei Chrom(VI)-Schäden zur Anwendung. Bei der Anwendung ist aber auch eine Immobilisierung weiterer Schwermetalle wie Quecksilber, Nickel, Cadmium oder Blei möglich, wenn der pH-Wert des Bodens zu stark absinkt (v.a. bei sauren zweiwertigen Eisenlösungen). Hier ist das potentielle Schadstoffinventar, welches bei pH-Wert-Verschiebungen mobilisiert werden könnte, zuvor abzuklären.

4.2.1 Potentiell chromatbelastete Böden

Chrom und Chromverbindungen sind häufig Bestandteile technischer Prozesse, in denen sie als Hilfs- oder Werkstoffe eingesetzt werden, z.B. bei der Herstellung von Chrom-Stählen und Legierungen, beim galvanischen Verchromen, als Oxidations- oder Korrosionsschutzmittel (z.B. in Bohrschlämmen), als Katalysator der Ammoniak-Synthese, als Holzschutzmittel oder in der Textil- und Lederindustrie.

Typische Beispiele für Orte mit Chromschäden sind:

- Altstandorte von Gerbereien. Auch heute werden bei der Lederherstellung Cr(III)-Sulfate als Gerbstoffe verwendet, welche als Ausgangsprodukt Cr(VI) benötigen. Kontaminationen werden meist durch die Ablagerung von Gerbereischlämmen oder Lecks in den Gerbbecken verursacht.

- Altstandorte von metallverarbeitenden Betrieben. Beispielsweise verwenden Galvanik-Betriebe Chromsäure ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) für die Verchromung.
- Altstandorte von chromverarbeitenden chemischen Fabriken. Bei ehemaligen Produktionsstätten diverser Chrom-Verbindungen kamen hauptsächlich Cr(VI)-Verbindungen zum Einsatz.
- Altstandorte von holzverarbeitenden Betrieben. Für die Holzimprägnierung wurden über Jahrzehnte Chromatsalzlösungen eingesetzt.
- Flächen, auf denen chromhaltige Schlämme und Abfälle zur Ablagerung bzw. Klärschlämme mit hoher Schwermetallfracht zur Düngung aufgebracht wurden.

4.3 Natürliche Bodenbeschaffenheit

Gut durchlüftete, stark saure Böden weisen hohe positive Redoxpotentiale auf (bis +800 mV), während unter anaeroben Bedingungen bei neutraler bis alkalischer Reaktion zum Teil sogar negative Werte bis -350 mV auftreten können (Scheffer & Schachtschabel 1998).

Böden mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff (Humus), Schluff und Ton sowie einer hohen Kationenaustauschkapazität besitzen das größte natürliche Potential zur Reduktion.

Bei hohen Mangangehalten im Boden ist auf die Stabilität der gebildeten dreiwertigen Chromverbindungen zu achten. Mn(II) stellt es ein sehr gutes Reduktionsmittel dar, Mn(IV) (in MnO_2) ist wiederum ein gutes Oxidationsmittel, was den Einsatz zur Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) erschwert. In diesem Fall kann nicht garantiert werden, dass Teile des reduzierten Cr(III) nicht wieder in Cr(VI) umgewandelt werden.

4.4 Monitoring

Als Monitoringparameter sind neben der Chromatkonzentration insbesondere die Eigenschaften des Grundwassers (pH-Wert, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoff-, Eisengehalt) sowie die Anionen Nitrat, Sulfat und Phosphat anzuführen. Sulfat und/oder Natrium bzw. Kalium sollten im Rahmen des Monitorings bei der Injektion von Eisen(II)sulfat, Natriumdithionit oder Kaliumdisulfid immer mitbestimmt werden, da über deren Gehalte im Grundwasser, vergleichbar einem Tracer, die Reichweite und Verteilung der Injektionen besser kontrolliert werden können.

4.5 Ausfällungen

Verfahrensspezifisch ist bei der Injektion von z.B. Eisen(II)sulfat darauf zu achten, dass es durch die Bildung von Präzipitaten aus Eisenoxiden und -hydroxiden sowie Chrom(III)hydroxiden zu Ausfällungen und Ablagerungen kommt, die insbesondere bei weniger stark durchlässigen Aquiferen und geringer effektiver Porosität des Untergrunds zu Verblockungen und Verstopfungen von Bodenporen (v.a. rund um die Injektionsstellen) führen können. Durch einen Einsatz von Natriumdithionit treten diese Probleme nicht bzw. in viel geringerem Umfang auf.

5 Bodenproben

5.1 Probenahme, Konservierung, Umgang

Eine qualitativ richtige und repräsentative Probenahme von Bodenproben ist von immenser Bedeutung, da Fehler in der Durchführung später nicht mehr korrigiert werden können. Die Faktoren Zeitpunkt, Methodik, Ort und Tiefe der Beprobung sind abhängig von den geforderten Parametern und den Versuchen, welche nachgeschaltet werden. Um die Schadstoffgehalte des Bodens realitätsgetreu darzustellen, wird dabei ein Stichproben- und Massenverkleinerungsverfahren angewandt. Der Probenahmeplan ist elementar für die Qualitätssicherung. Er enthält das Probenahmemuster, Probenahmearten, Gewinnung von Mischproben, Probenahmetiefe, Probenmengen und Standortbeschreibungen.

Um Veränderungen der Probe und die damit verbundenen Analysenfehler zu verhindern, ist auf Transport, Konservierung und Lagerung gemäß den einschlägigen Normen zu achten.

5.2 Charakterisierung

Um einen Boden qualitativ und quantitativ richtig charakterisieren zu können, bedarf es einer Reihe von Parametern, welche zum Großteil in Abhängigkeit zueinander stehen. Die Parameter Korngrößenverteilung, Porenvolumen und Sorptionseigenschaften und die damit verbundenen Auswirkungen auf das Bodenwasser sind von großer Bedeutung. Einer der wichtigsten stellt die Korngrößenverteilung dar. Über Siebung und Sedimentation kann der Boden in Korngrößenfraktionen aufgeteilt werden, um im Zuge der Auswertung eine Kornverteilungskurve zu erstellen. Diese gibt Auskunft über Art des Bodens, die Gleichförmigkeit und Krümmung. Von der Korngrößenverteilung hängen direkt das Porenvolumen und die Bindung des Bodenwassers ab. Einen weiteren aussagekräftigen Parameter stellt die Bodenacidität dar, welche wichtige physikalische, chemische und biologische Bodeneigenschaften beeinflusst.

Die für die Charakterisierung benötigten chemischen und physikalischen Bodenkenngrößen sind, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, immer anhand einschlägiger Normen zu analysieren.

6 Voruntersuchungen im Labor

In Österreich erfolgt die Beurteilung von Verunreinigungen des Untergrundes in Hinblick auf die mögliche Mobilisierung von Schadstoffen in der ungesättigten Bodenzone mit dem Sickerwasser über die Untersuchung von Feststoffproben und die Bestimmung von Schadstoffen sowie den Vergleich als Gesamt- und Eluatgehalte.

Bei der Herstellung von wässrigen Eluaten im Labor (nach ÖNORM S 2115) herrschen Bedingungen vor, die den realen Bedingungen in der Natur nicht entsprechen.

Um die Abschätzung der Sickerwasserbelastung bei kontaminierten Standorten verbessern zu können, wurden verschiedene Richtlinien und Regelwerke entwickelt, welche auf unterschiedlichen Herangehensweisen für die Eluierung von Schadstoffen basieren.

Eine Zusammenfassung existierender Verfahren in Bezug auf die Auslaugung von Chromat aus einer kontaminierten Bodenprobe, sowie deren Vor- und Nachteile vor allem in Hinblick auf deren Umsetzbarkeit in der Praxis werden dargestellt.

Um belastbare Eluate zu erhalten, müssen die dafür verwendeten Bodenproben zuvor eingehend charakterisiert werden (siehe Kap. 5).

6.1 Elutionstests

Der am häufigsten angewandte Schüttelversuch nach DIN 38414-S4 bzw. ÖNORM S 2115, mit einem Flüssig-/Feststoffverhältnis von 10:1 ist für Bodenproben sehr realitätsfern und umstritten. Neben diesem Verfahren gibt es noch eine Reihe weiterer Schüttelversuche, die der Realität mehr oder weniger nahe kommen. Im Hinblick auf die Gefährdungsabschätzung von Altlasten ist eine möglichst exakte Abschätzung der Sickerwasserbelastung notwendig, um dies beim Einsatz der angewandten Sanierungstechnologie optimal nutzen zu können.

Tabelle 6.1: gängige Verfahren zur Elution von Bodenproben

Vorschrift	Eluent	Verhältnis flüssig : fest	Dauer [h]
ÖNORM S 2115	deionisiertes Wasser	10 : 1	24
DIN 19529	deionisiertes Wasser	2 : 1	24
Bodensättigungsextrakt gem. BbodSchV 1999	deionisiertes Wasser	ca. 1 : 2,5	2 x 24
ISO/TS 21268-2	0,001 M CaCl ₂ -Lösung	10 : 1	24
ÖNORM L 1089	0,05 M EDTA-Lösung	10 : 1	2
ÖNORM L 1094-1	1 M Ammoniumnitratlösung	2,5 : 1	2
ÖNORM L 1094-2	1 M Ammoniumacetatlösung	2,5 : 1	2
ÖNORM L 1098	Calciumchlorid-DTPA-Lösung	10 : 1	1

Elutionen mit Wasser, die ein weites L/S-Verhältnis aufweisen (10:1) wurden zur Charakterisierung des maximal mobilisierbaren Schadstoffanteils von Abfallmaterialien entwickelt. Sie dienen zur Ermittlung des Mobilisierungsverhaltens anorganischer und schwer flüchtiger organischer Schadstoffe.

Elutionen mit Wasser, die ein enges L/S-Verhältnis aufweisen, dienen zur Ermittlung der aktuellen Konzentration anorganischer Schadstoffe in der Porenlösung. Zu dieser Gruppe zählen die 2:1-Elution und der Bodensättigungsextrakt.

Bei Extraktionsverfahren mit stärkeren Elutionsmitteln (Ammoniumnitrat-, -acetatextraktion, Extraktion mit CaCl_2 , DTPA, EDTA) wird mit Hilfe von Neutralsalzen oder Komplexbildnern versucht, mobile oder ökologisch relevante anorganische Schadstoffe, darunter hauptsächlich Schwermetalle und Metalloide zu erfassen.

Die EDTA-Extraktion ermittelt vor allem komplexgebundene und an der Oberfläche von Bodenaggregaten angelagerte Schwermetalle. Die ermittelten Ergebnisse korrelieren nur bedingt mit der Aufnahme durch Pflanzen. Diese Werte ermöglichen gemeinsam mit den Ergebnissen aus Extraktionen mit starken Mineralsäuren nach ÖNORM L 1085 und den Ergebnissen aus den Extraktionen mit Salzlösungen nach ÖNORM L 1094-1 bis L 1094-3 eine bessere Beurteilung von Kontaminationen.

In der Arbeitshilfe zur Abschätzung von Sickerwasserbelastungen an kontaminierten Standorten (Wimmer & Döberl 2011) ist als Standardmethode für die Abschätzung der aktuellen Sickerwasserkonzentration von anorganischen Schadstoffen eine Elution von Feststoffen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis (W/F-Verhältnis) von 2:1 L/kg nach DIN 19529 durchzuführen. Um festzustellen, ob der Elutionsvorgang verfügbarkeitslimitiert oder löslichkeitslimitiert abläuft, ist zusätzlich an 10 % der zu untersuchenden Proben eine Elution mit einem W/F-Verhältnis von 10:1 L/kg, basierend auf der gleichen Norm, anzuwenden. Alternativ kann anstelle des Elutionsverfahrens ein Perkolationsverfahren (Säulenversuch) auf Basis der DIN 19528 durchgeführt werden.

6.2 Bodensäulentests

Die Empfehlungen des UBA (Wimmer & Döberl 2011) hinsichtlich eines Säulenversuches betrachten die Elutionsbedingungen unter gesättigten Bedingungen. Die Ergebnisse aus diesen Perkolationsversuchen sind nur eingeschränkt auf die ungesättigte Bodenzone übertragbar.

Die Durchführung von Säulenversuchen unter ungesättigten Fließbedingungen bedingt eine Anlage, mit der an die Bodensäule ein permanenter definierter Unterdruck (kapillare Saugspannung) angelegt werden kann. Diese Methode des Säulenversuchs bietet gegenüber gesättigten Säulenversuchen den Vorteil eines realistischeren Auslaugverhaltens der Schadstoffe aus dem Material.

Für die Perkolationsversuche können Bodensäulen aus PVC mit z.B. einer Höhe von 50 cm verwendet werden, an dessen Unterseite ein Unterdruck angelegt werden kann. Dies geschieht über eine keramische Bodenmembran mit definierter Porosität (kleinere

Porositäten für höhere Unterdrücke). Hier sollte für eine repräsentative Probenmenge (Bodenvolumen ≥ 4 L, homogenisiert für Vergleichsproben) eine nicht zu kleine Dimensionierung gewählt werden. Nach einer Empfehlung des Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (2000) sollte die maximale Korngröße des eingebauten Materials den 0,2fachen Wert des Säulennendurchmessers nicht überschreiten. In der Säulenwandung sollten sich verschließbare Öffnungen, die mit Saugkerzen oder mit Tensiometern bestückt werden können, befinden.

Das Probenmaterial sollte vor dem Einbau homogenisiert und vor allem bei trockenen sandigen Bodenproben vorher definiert befeuchtet werden, um einen Überstau in der Säule zu vermeiden.

Der Einbau selbst muss in mehreren Lagen und mit definierter Verdichtung am besten über ein Fallgewicht (z.B. Proctordichte) vorgenommen werden, um vergleichbare Ergebnisse erzielen zu können.

Das Reduktionsmittel, das in wässriger Lösung vorliegt, wird mit einer Schlauchpumpe von oben auf die Bodenprobe aufgegeben und unterhalb der Säule in einem Schleusenbehälter gesammelt. Der Volumenstrom sollte dabei so gewählt werden, dass eine Gleichgewichtseinstellung in der Säule möglich ist (Richtwert $0,3 \text{ mL/cm}^2\text{h}$). Das aus der Bodensäule strömende Eluat durchfließt eine Messzelle, die zumindest mit Sensoren für pH-Wert, Redoxpotential, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit und Temperatur ausgestattet ist. Die Messwerte sollten auf einem Datenlogger gespeichert und online abgerufen werden können.

Eine automatisierte Steuerung sollte – ohne dass dabei der Unterdruck an der Bodensäule zusammenbricht – für die Ausschleusung der Proben in einen Fraktionssammler sorgen.

Der Unterdruck kann in einer Kompaktvakuumanlage erzeugt und in einem Pufferbehälter gespeichert werden. Eine Unterdrucksteuerung sollte idealerweise aus diesem Kessel unterschiedliche Unterdrücke einregeln können, die zur Entnahme von Bodenlösung aus den Saugkerzen verwendet werden können.

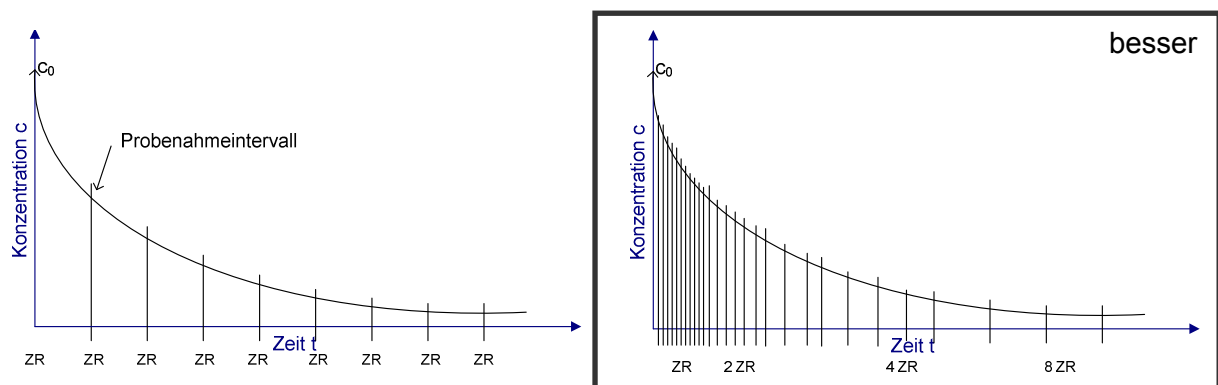


Abbildung 6.1: Beprobungsintervalle

Die Beprobungsintervalle sollten sich nach der Konzentrationsänderung im Säuleneluat richten: schnellere Konzentrationsänderungen bedingen kürzere Beprobungsintervalle.

7 Bautechnische Umsetzbarkeit des entwickelten In-situ Sanierungsverfahrens

7.1 Kombinationsverfahren

Das nachfolgend beschriebene Verfahren stellt eine aktiv betriebene Sanierung am Schadensherd (Quellensanierung) dar und ist eine Kombination von Bodenreinigung mit Grundwasseraufbereitung in einem offenen Kreislauf.

Um die Ausbreitung des Schadstoffs zu verhindern, wird das Grundwasser über einen zentral angeordneten Brunnen abgepumpt. Eine den hydrogeologischen Verhältnissen angepasste Absaugleistung der Förderpumpe (Pumpversuch) bewirkt eine Absenkung des Grundwasserspiegels, wodurch ein hydraulischer Gradient in Richtung des Absaugbrunnens entsteht. Eingetragene Reduktionschemikalien können somit gemeinsam mit noch vorhandenem Chromat aus dem Grundwasser ausgetragen und im Anschluss in der Abwasserreinigungsanlage behandelt werden. Dieser zur Chromatreduktion zusätzliche Sicherheitsaspekt bewirkt einen definierten abgeschlossenen Bereich, über den hinaus keine Beeinflussung der Grundwasserzusammensetzung zu erwarten ist.

Die Sanierung des Bodens wird durchgeführt, indem aus einem Brunnen Grundwasser gefördert wird, um eine trichterförmige Absenkung des Grundwasserspiegels zu erreichen. Damit wird verhindert, dass sich kontaminiertes Wasser diffus ausbreiten kann. Das geförderte (mit Chromat verunreinigte) Wasser wird anschließend in einer Fließbettreaktorkaskade, welche eine Schüttung aus Eisengranulat enthält, dekontaminiert. Dabei wird das giftige sechswertige Chrom zu ungiftigem dreiwertigen reduziert. Bei diesem Prozess entsteht durch chemische und physikalische Vorgänge (Redoxreaktion, Adsorption, Abrasion) Eisen-Chrom-Hydroxid, welches in einer nachgeschalteten Abreinigungsstufe (Klärung) aus dem Wasser entfernt wird.

Das derart geklärte Wasser wird zum Teil mit einem Reduktionsmittel (Natriumdithionit) versetzt und über ein Injektionssystem (Lanzen) wieder in den Boden reinjiziert. Der andere Teil des Wassers wird, um einen hydraulischen Kurzschluss (und damit ein Kollabieren des Grundwassertrichters) zu vermeiden, in den Vorfluter geleitet. Das Natriumdithionit wird dem rückzuführenden Wasser beigemischt, um das Chromat im Boden zu reduzieren und zu immobilisieren.

Die Bodensanierung wird so lange durchgeführt, bis der Chromatgehalt im geförderten Grundwasser und im Boden den Sanierungszielwerten entspricht.

7.2 Anlagenaufbau

Die Realisierung der bautechnischen Umsetzung kann, wie im Anschluss dargestellt, erfolgen. Die Beschreibung basiert auf der bereits in einem Feldversuch umgesetzten und erprobten Pilotanlage.

Zur besseren Übersicht werden die Anlagenkomponenten in folgende fünf Bereiche gegliedert und erläutert:

- Grundwasserförderung
- Wasseranalytik
- Reaktoren zur Chromatreduktion
- Entfernung der Trübstoffe (Klärung)
- Bodeninjektionen

7.2.1 Grundwasserförderung

Aus einem Grundwasserförderbrunnen (ab einem Durchmesser von 5“) ist mithilfe einer Tauchpumpe (mehrstufige Kreiselpumpe), deren Drehzahl über einen Frequenzumrichter geregelt wird, die erforderliche Menge an Grundwasser zu fördern. Der Frequenzumrichter ist von einer Füllstandsmessung eines Grundwasserpufferbehälters anzusteuern. Die entnommene Wassermenge ist über eine Durchflussmessung zu registrieren und im Datenlogger zu speichern. Die Einstellung der Pumpe (entsprechend der Kennlinie) erfolgt z.B. über ein in die Förderleitung installiertes Manometer und einen Kugelhahn.

Das Verhältnis von gefördertem zu injiziertem Wasser muss so gewählt werden, dass ein Kollabieren des Grundwassertrichters auszuschließen ist. Dafür ist es notwendig, im Vorfeld einen Pumpversuch durchzuführen, um den Durchlässigkeitsbeiwert des zu behandelnden Bodenhorizontes bestimmen zu können. Aus diesem Grund darf ein entsprechender Teil des geförderten Grundwassers nicht mehr in den Boden reinjiziert werden.

Für die Online-Grundwasseranalytik ist eine kleine Menge des Wassers über einen Bypass in den Analysebehälter zu leiten (Details siehe 7.3). Über einen Überlauf gelangt dieses Wasser zurück in den Grundwasserpufferbehälter.

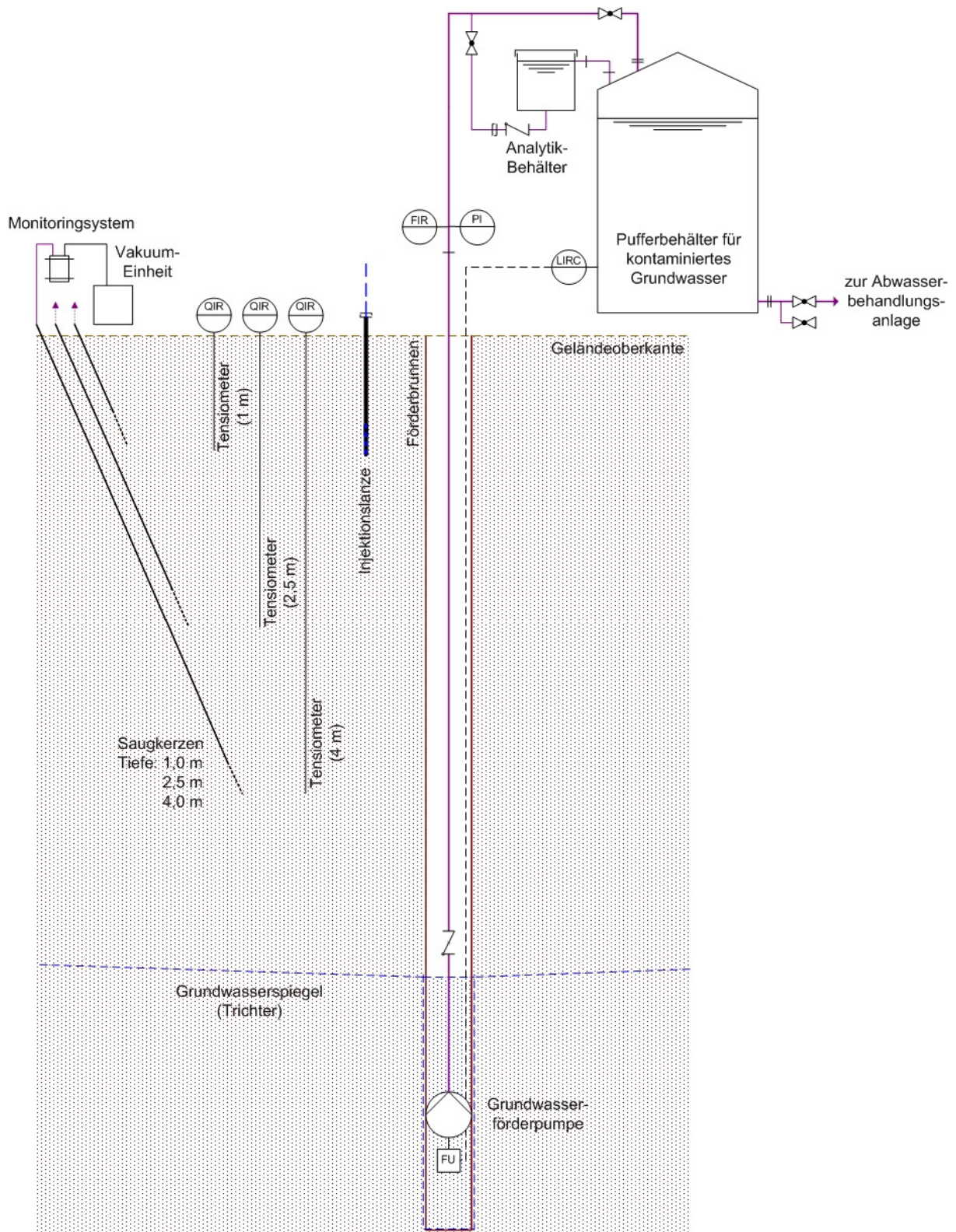


Abbildung 7.1: Vereinfachtes R&I-Fließbild der Grundwasserförderung

7.3 Wasseranalytik

Für die Online-Grundwasseranalytik des Anlagenzulaufs ist eine kleine Menge des Wassers über einen Bypass in den Analytikbehälter zu leiten, in dem Sensoren zur Messung der Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, Trübung, Sauerstoffgehalt und Redoxpotential installiert sind. Über einen Überlauf gelangt dieses Wasser nach der Analytik in den Grundwasserpufferbehälter zurück. Ein zweiter Analytikbehälter ist nach den Reaktoren zur Chromatreduktion vorzusehen, wobei die gleiche Sensorik wie beim Zulauf zu installieren ist.

Die Chromatmessung erfolgt photometrisch und ist mit einem Grenzwert zu belegen, die der Auslegungsgrenze einer Fließbettreaktorkaskade entspricht. Wird der Grenzwert überschritten, so ist die zweite redundante Kaskade in Serie zu schalten. Gegebenenfalls ist auch die Förderrate zu reduzieren und die Injektionsmenge entsprechend zu verringern.

Sämtliche Messwerte dieser Parameter sind für die Qualitäts- und Beweissicherung in einem Datenlogger zu speichern.

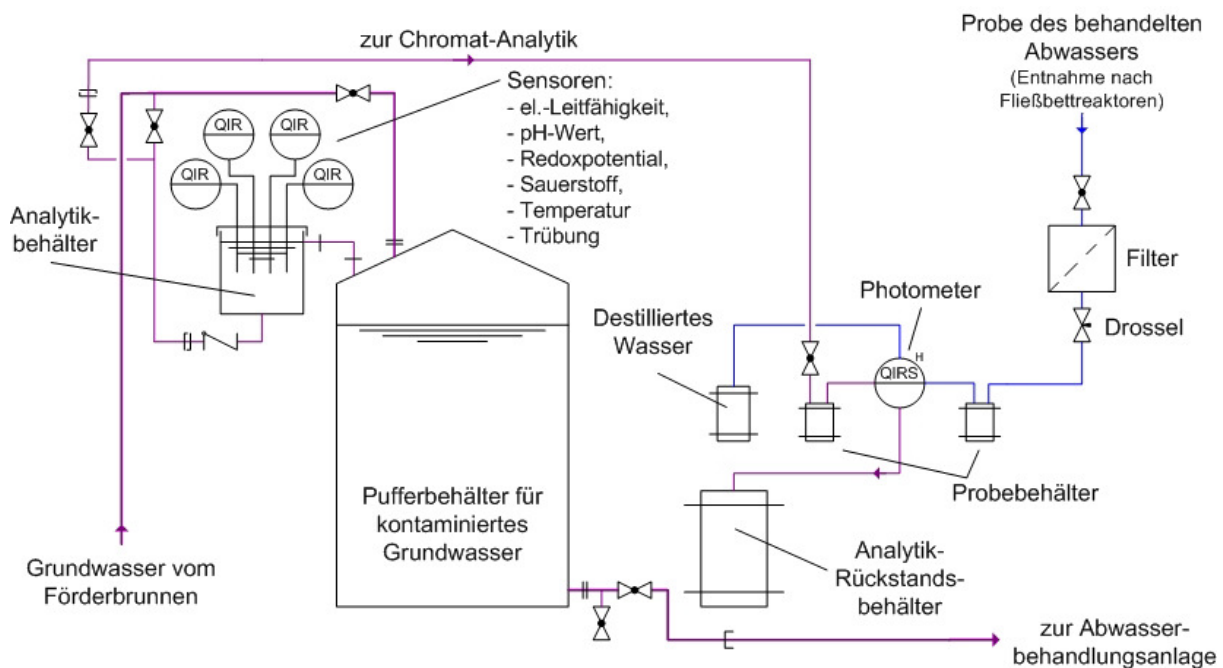


Abbildung 7.2: Vereinfachtes R&I-Fließbild der Wasseranalytik

7.3.1 Reaktoren zur Chromatreduktion

Die Reduktion des sechswertigen zum dreiwertigem Chroms erfolgt in einer aus mehreren Reaktoren bestehenden Kaskade, welche seriell miteinander verbunden sind. Die Verrohrung ist so zu konzipieren, dass entweder zwei voneinander unabhängige Kaskaden oder beide gemeinsam betrieben werden können. Im Normalbetrieb ist also immer nur eine Kaskade im Einsatz, was eine Wartung (Nachfüllen des Eisengranulats) der jeweils anderen ermöglicht.

Die Reaktoren bestehen aus einem vertikalen Rohr, welches von unten nach oben von dem zu reinigenden Wasser durchströmt wird. Im Inneren sind die Säulen mit einer Lochplatte bzw. einem Gitter zu versehen, auf dem bei Anlagenstillstand die Schüttung aus nullwertigem Eisen aufliegen kann. Während des Betriebs wird die Schüttung mithilfe einer Kreiselpumpe fluidisiert, wodurch eine Wirbelschicht entsteht. Die Pumpe wird über einen Frequenzumrichter geregelt, der mit einem Durchflussmesser gekoppelt ist. Dadurch wird ein konstanter Volumenstrom erreicht.

Für eine optimale Anpassung der Kaskaden an die Chromatkonzentration kann eine Ausschleusung des abgereinigten Grundwassers nach definierten Abschnitten der Durchlaufstrecke vorgesehen werden.

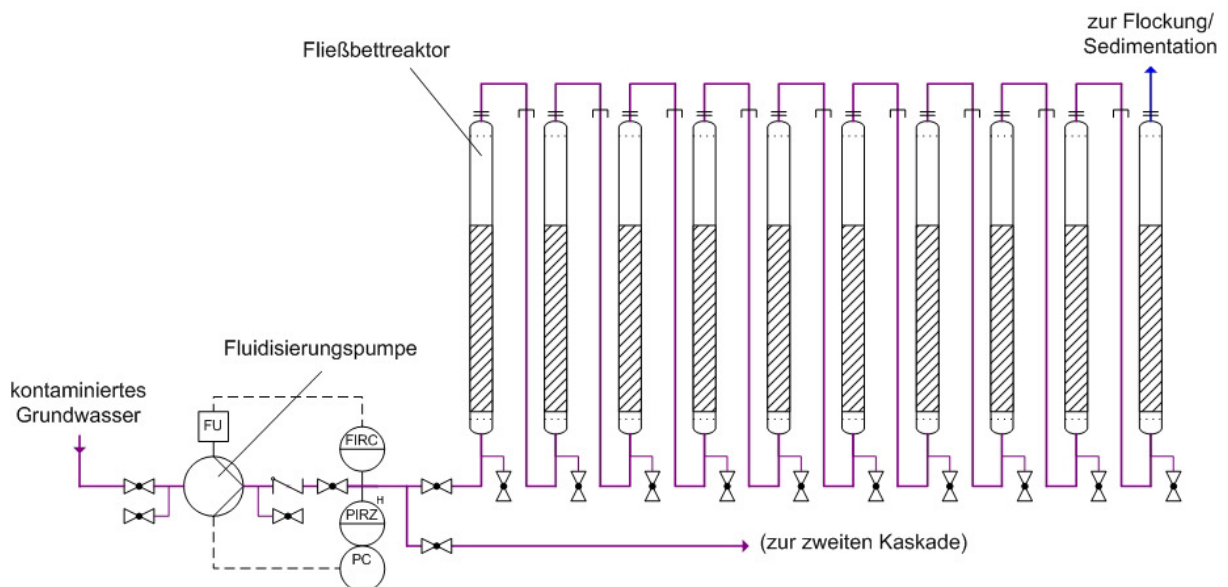


Abbildung 7.3: Vereinfachtes R&I-Fließbild der Chromatreduktion

7.3.2 Entfernung der Trübstoffe (Klärung)

Durch ein mit einer Füllstandsmessung des Flockungsbehälters gekoppeltes automatisches Ventil geregelt, wird das dekontaminierte Wasser entsprechend nach oben genannten Kriterien aufgeteilt. Der nicht zu reinjizierende Teilstrom wird z.B. über ein Sedimentationsbecken, in dem das Eisen-Chrom-Hydroxid abgeschieden wird, geführt und kann anschließend (unter Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte) direkt oder indirekt eingeleitet werden. Der zur Injektion vorgesehene Teilstrom ist in den Flockungsbehälter zu überführen, wo dieser über eine Dosierapparatur mit Flockungshilfsmittel versetzt wird. Um eine Koagulation (und die dafür nötigen Turbulenzen) des Eisen-Chrom-Hydroxids mit dem Flockungshilfsmittel zu erzwingen, ist das Wasser im Behälter über z.B. eine Kreiselpumpe zu rezirkulieren und im Anschluss in einen Schrägklärer (Lamellenklärer) zu leiten.

In diesem Schrägklärer wird das geflockte Eisen-Chrom-Hydroxid vom Wasser separiert und in Form eines Dünnschlammes mit ca. 3 – 4 % Trockensubstanz von einer Exzenter-schneckenpumpe kontinuierlich abgezogen und in einer Kammerfilterpresse entwässert. Bei dem entstehenden Filterkuchen kann mit einer Trockensubstanz von etwa 45 % gerechnet werden. Dieser ist toxikologisch unbedenklich. Das Filtrat kann in den Vorfluter geleitet werden.

Der Überlauf des Schrägklärers ist in den Ansatzbehälter für die Reduktionslösung zur Bodeninjektion zu führen.

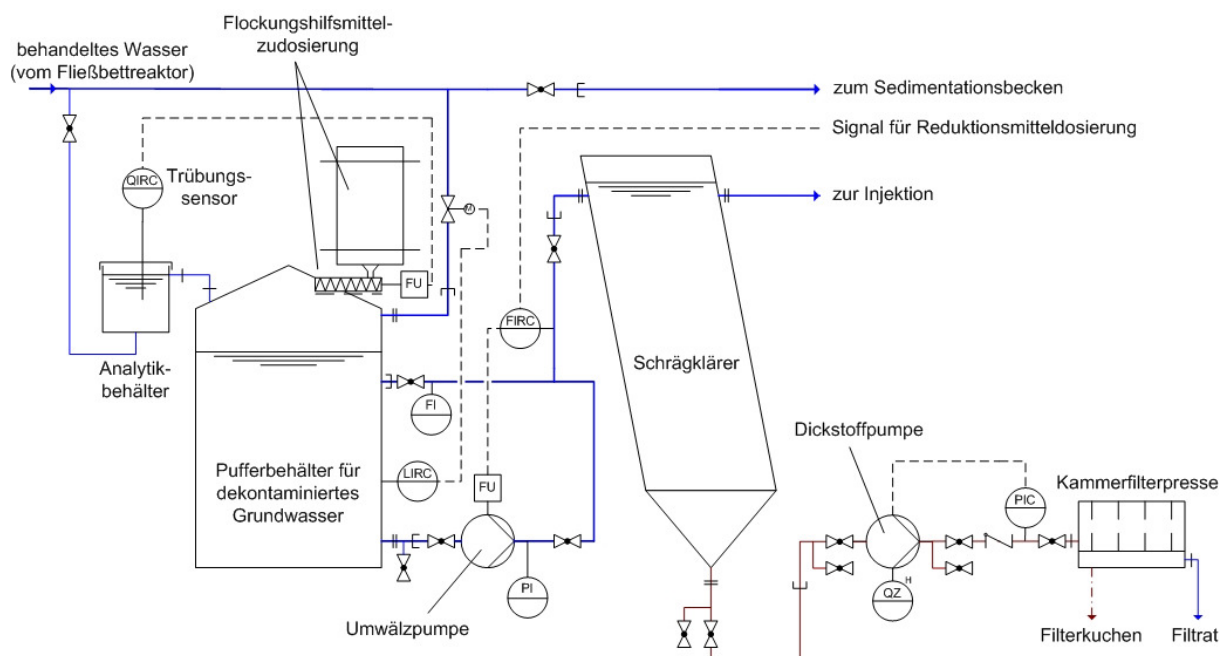


Abbildung 7.4: Vereinfachtes R&I-Fließbild der Trübstoffentfernung

7.3.3 Bodeninjektionen

Über eine Förderschnecke ist pulverförmiges Reduktionsmittel (Natriumdithionit) in den Behälter für die Reduktionslösung einzubringen. Die Menge und Abstände der Zudosierung können gemäß Kontaminationsverhältnissen und Bodenbeschaffenheit variieren. Eine zusätzliche Vermischung über z.B. einen Rührer ist nicht erforderlich, da die Substanz sehr gut wasserlöslich und die Verweilzeit im Behälter ausreichend ist, um eine homogene Verteilung zu gewährleisten.

Über eine Injektionspumpe (geregelt über eine Füllstandsmessung und einen Frequenzumrichter) ist die Reduktionslösung über ein Injektionssystem in den Boden einzubringen. Dabei ist ein Verteiler vorzusehen, welcher mit Durchflussmessern und Regelventilen auszustatten ist, um die angeschlossenen Injektionslanzen mit unterschiedlichen Durchflüssen und Drücken (gemäß Durchlässigkeitsbeiwert) beschicken zu können.

Um die Entnahme von Sickerwasserproben zu ermöglichen, können regelmäßig Perkolatproben mithilfe von Saugkerzen aus unterschiedlichen Bodenhorizonten entnommen werden (siehe Abbildung 7.1). Dabei ist zu beachten, dass die Saugkerzen in einem von der Vertikalen abweichenden Winkel in den Untergrund eingebaut werden und eine gute Anbindung an die Bodenmatrix aufweisen müssen. Zusätzlich kann die Bodenfeuchte verschiedener Tiefenhorizonte mit Tensiometern bestimmt werden.

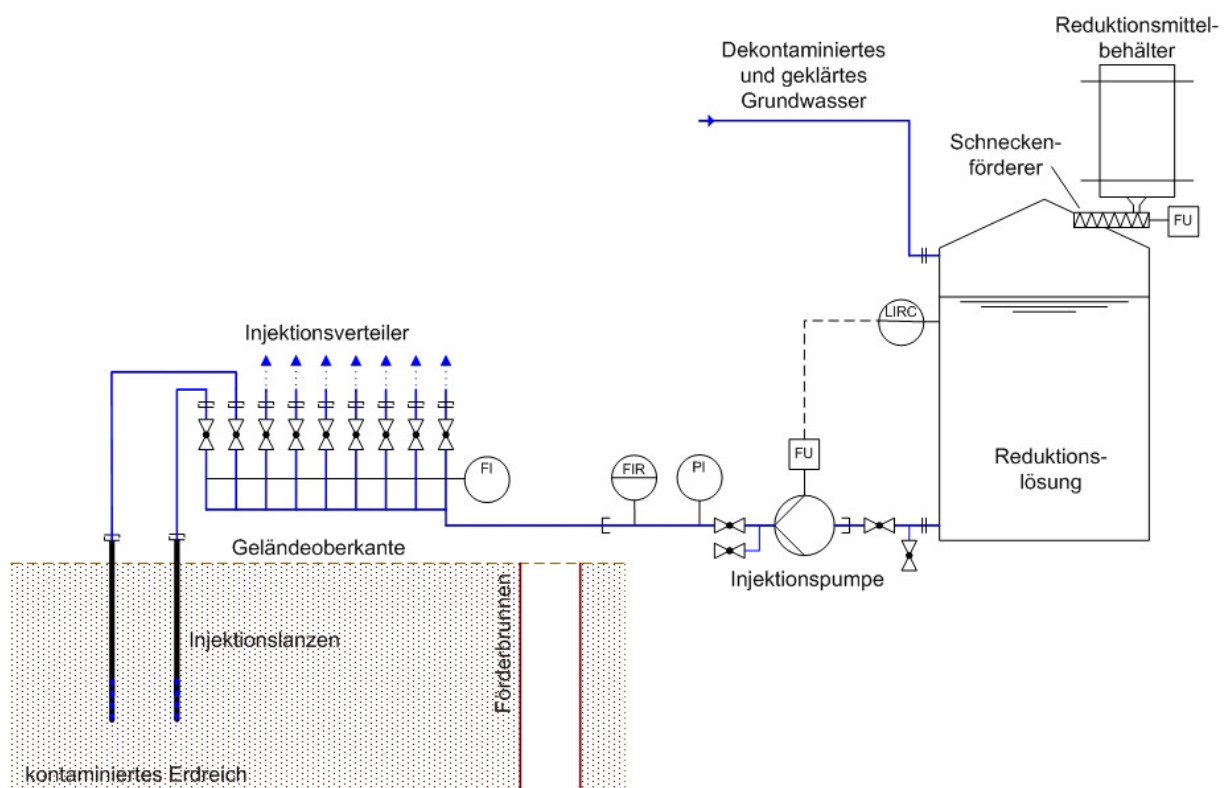


Abbildung 7.5: Vereinfachtes R&I-Fließbild der Bodeninjektion

8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

- Abo el Abas Y.M. (2001) Verteilungsmuster anorganischer Schadstoffe in Boden und Grundwasser. Dissertation; Berlin.
- GESTIS Stoffdatenbank (2012) Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Chrom(VI)-Verbindungen. www.dguv.de/bgia/de/gestis/stoffdb/index.jsp, Stand: 10.10.2012.
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (2000) Merkblätter, Nr. 20: Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BbodSchV). Essen, Deutschland.
- Palmer Carl D. & Puls Robert W. (1994) Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. In: EPA Groundwater Issue; EPA/540/5-94/505.
- Palmer Carl D. & Wittbrodt Paul R. (1991) Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites. Environmental Health Perspectives, 92, 25-40.
- Rai D., Eary L.E. & Zachara J.M. (1989) Environmental Chemistry of Chromium. The Science of the Total Environment, 86, 15-23.
- Scheffer F. & Schachtschabel P. (1998) Lehrbuch der Bodenkunde; 14. Auflage, Enke, Stuttgart.
- Swayambunathan V., Liao Y.X. & Meisel D. (1989) Stages in the Evolution of Colloidal Chromium(III) Oxide. Langmuir, 5(6), 1423-1427.
- Wimmer B. & Döberl G. (2011) Arbeitshilfe zur Abschätzung von Sickerwasserbelastungen an kontaminierten Standorten, Endbericht zum Arbeitspaket 5 des Projektes „Altlastenmanagement 2010“, Umweltbundesamt (Hrsg.), Rep-0300, Wien.
- Zeddel, A. (2001) Hinweise zur Bewertung von Chrom(III) nach der Methodik der BbodSchV für den Direktpfad Boden Mensch. Ln: Ingenieurtechnischer Verband für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e.V. (ITVA) (Hrsg): Altlasten Spektrum 5/2001, 238 – 243, Berlin: Erich Schmidt Verlag & Co.

8.2 Gesetze, Normen

- AAEV (1996) Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen. BGBl Nr. 186/1996.
- AISAG, Altlastensanierungsgesetz (1989) Bundesgesetz zur Finanzierung und Durchführung der Altlastensanierung. BGBl. I Nr. 299/1989, letzte Novelle: BGBl. I Nr. 15/2011.

- AWG, Abfallwirtschaftsgesetz 2002, Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft (AWG 2002). BGBl. I Nr. 102/2002, letzte Novelle BGBl. I 35/2012.
- DIN 19529 (2009) Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- DIN 38414 (1984) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4).
- DVO, Deponieverordnung 2008, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien. BGBl II Nr. 39/2008, letzte Novelle: BGBl. II Nr. 455/2011.
- IEV, Indirekteinleiterverordnung, Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft betreffend Abwassereinleitungen in wasserrechtlich bewilligte Kanalisationen. BGBl. II Nr. 222/1998, letzte Novelle BGBl. II Nr. 523/2006.
- ISO/TS 21262-2 (2007) Bodenbeschaffenheit – Eluierungsverfahren für die anschließende chemische und ökotoxikologische Untersuchung von Boden und von Bodenmaterialien – Teil 2: Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg Trockenmasse.
- ÖNORM L 1085 (2009) Chemische Bodenuntersuchungen – Extraktion von Elementen mit Königswasser oder Salpetersäure-Perchlorsäure-Gemisch.
- ÖNORM L 1089 (2005) Chemische Bodenuntersuchungen – EDTA-Extrakt zur Bestimmung von Schwermetallen.
- ÖNORM L 1098 (2008) Chemische Bodenuntersuchungen – Extraktion von Böden mit Calciumchlorid-DTPA-Lösung (CAT).
- ÖNORM L 1094-1 (1999) Chemische Bodenuntersuchungen – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung.
- ÖNORM L 1094-2 (1999) Chemische Bodenuntersuchungen – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumacetatlösung.
- ÖNORM L 1094-3 (2001) Chemische Bodenuntersuchungen – Extraktion von Spurenelementen mit Lithiumchloridlösung.
- ÖNORM S 2088-1 (2004) Altlasten – Gefährdungsabschätzung für das Schutzgut Grundwasser.
- ÖNORM S 2088-2 (2000) Altlasten – Gefährdungsabschätzung für das Schutzgut Boden.
- ÖNORM S 2115 (1997) Bestimmung der Eluierbarkeit von Abfällen mit Wasser.
- WRG, Wasserrechtsgesetz vom 16. Oktober 1959: Gesamte Rechtsvorschrift für Wasserrechtsgesetz: BGBl. Nr. 215/1959, letzte Novelle BGBl. I Nr. 14/2011.

8.3 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
“	Zoll (Längenmaß)
BbodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
c	Konzentration
c_0	Ausgangskonzentration
ca.	circa
CaCl_2	Calciumchlorid
Cr	Chrom
Cr(III)	dreiwertiges Chrom
Cr(VI)	sechswertiges Chrom
DTPA	Diethylentriaminpentessigsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
etc.	et cetera
Fe	Eisen
g	Gramm
h	Stunde
IAE	Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik
Kap.	Kapitel
k_f -Wert	Durchlässigkeitsbeiwert, hydraulische Leitfähigkeit
kg	Kilogramm
L	Liter
M	molar
m	Meter
μ	mikro-
mg	Milligramm
Mn	Mangan
MnO_2	Mangandioxid, Braunstein
mol	Mol
mV	Millivolt
PVC	Polyvinylchlorid
R&I	Rohrleitung & Instrumentierung
s	Sekunde
SO_4^{2-}	Sulfat-Anion
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
usw.	und so weiter
W/F-Verhältnis	Wasser/Feststoff-Verhältnis
z.B.	zum Beispiel
ZR	Zeitrelais SPS → Zeitintervall



Die Initiative GENUSS REGION ÖSTERREICH hebt gezielt die Bedeutung regionaler Spezialitäten hervor.
www.genuss-region.at



Österreichs erstes grünes Karriereportal für umweltfreundliche green jobs.
www.green-jobs.at



lebensministerium.at

Informationen zu Landwirtschaft, Wald, Umwelt, Wasser und Lebensmittel.
www.lebensministerium.at



Das Österreichische Umweltzeichen ist Garant für umweltfreundliche Produkte und Dienstleistungen.
www.umweltzeichen.at



Das erste Webportal für nachhaltigen Konsum in Österreich.
www.bewusstkaufen.at



Das Internetportal der Österreichischen Nationalparks.
www.nationalparksaustria.at



Die Klimaschutzinitiative des Lebensministeriums für aktiven Klimaschutz.
www.klimaaktiv.at



Die Kampagne vielfaltleben trägt bei, dass Österreich bei der Artenvielfalt zu den reichsten Ländern Europas gehört.
www.vielfaltleben.at



Die Jugendplattform zur Bewusstseinsbildung rund ums Wasser.
www.generationblue.at



www.mein-fussabdruck.at

Der Ökologische Fußabdruck ist die einfachste Möglichkeit, die Zukunftsfähigkeit des eigenen Lebensstils zu testen. Errechnen Sie Ihren persönlichen Footprint.
www.mein-fussabdruck.at

