



Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung · VEGAS
Institut für Wasserbau · Universität Stuttgart · Pfaffenwaldring 61 · D-70550 Stuttgart

Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau

Wissenschaftlicher Leiter VEGAS
Jürgen Braun, PhD ☎ 685-67018
Technischer Leiter VEGAS
Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky ☎ 685-64716

Pfaffenwaldring 61
D - 70550 Stuttgart
Telefon +49 (0) 711 685 -64717
Telefax +49 (0) 711 685 - 67020
E-Mail: vegas@iws.uni-stuttgart.de

Enhanced Natural Attenuation (ENA) zum in-situ Bioabbau von Heterozyklischen Kohlenwasserstoffen im Grundwasser Projektphase 2: Feldanwendung

Ziele

Heterozyklische Kohlenwasserstoffe sind toxische und z.T. kanzerogene Verbindungen, die bei Teerkontaminationen des Untergrundes auch im Grundwasser auftreten, aber routinemäßig noch nicht analysiert werden. Sie sind relativ persistent gegenüber einem biologischen Abbau und wegen ihrer vergleichsweise hohen Mobilität entstehen lange Schadstofffahnen im Grundwasser.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Schadstoffen (BTEX, PAK) zeigen Feldbeobachtungen, dass natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse bei den Heterozyklen für eine "Sanierung" nicht ausreichen, so dass bei vielen Standorten eine Stimulation des Bioabbaus notwendig sein wird ("Enhanced Natural Attenuation").

Ziel dieses Projektes war:

- a) Analyseverfahren für die Heterozyklen zu optimieren,
- b) das Selbstreinigungspotential in-situ zu quantifizieren, Möglichkeiten zur gezielten Stimulation des mikrobiellen Abbaus zu untersuchen und parallel dazu Verfahren zu entwickeln, die es erlauben
- c) zur Stimulation des Bioabbaus geeignete Lösungen so in den Untergrund zu injizieren, dass
- d) eine optimale Vermischung mit der Schadstofffahne gewährleistet wird.

Die Effizienz der Mischprozesse hängt von der transversalen Dispersion ab, die auch bei "Natural Attenuation" die Zulieferrate z.B. externer Elektronenakzeptoren und damit die Länge stationärer Schadstofffahnen bestimmt. Diese Mischprozesse sollten parallel zur Entwicklung eines Injektionsverfahrens untersucht und numerisch simuliert werden. Die Quantifizierung des Selbstreinigungspotentials für Heterozyklen sollte dann in der von einem Gaswerk ausgehenden Schadstofffahne erfolgen. Dort lagen durch ein DFG Projekt bereits detaillierte Kenntnisse

zur Grundwasserströmung und zum Verhalten der routinemäßig untersuchten Schadstoffgruppen (BTEX, PAK) vor, auf die aufgebaut werden konnte.

Die Ziele der beteiligten Projektpartner waren:

ZAG, Universität Tübingen:

- Entwicklung einer einfachen und schnellen Analysenmethode für Heterozyklen in Wasserproben, z.B. mittels SPME: solid phase micro extraction.
- Ermittlung des Selbstreinigungspotentials für Heterozyklen im Grundwasserabstrom eines realen Gaswerkstandorts.

TZW-Karlsruhe:

- Quantifizierung des natürlichen biologischen Abbaus von Heterozyklen, dabei Anpassung mikrobiologischer Analysemethoden zur Keimzahlbestimmung von Heterozyklen-Abbauern.
- Gezielte Stimulation des Heterozyklen-Abbaus durch geeignete Elektronenakzeptoren und Co-Substrate.

VEGAS, Universität Stuttgart:

- Entwicklung eines Injektionsverfahrens zur optimalen, homogenen Einmischung von (Nähr)Lösungen ins Grundwasser.

ZAG, VEGAS, TZW:

- Demonstration des neuen Verfahrens in einem Großbehälter in VEGAS (Grosse Rinne). Hier können ohne langwierige Genehmigungsverfahren verschiedene Elektronenakzeptoren getestet werden. Das Projekt wurde im, aus einem vorangegangenen Forschungsprojekt vorhandenen Modellaquifer mit "gealtertem" Teeröl in residualer Phase, sowie einer Heterozyklenfahne mit einer Länge von 8 m aufgebaut.
- In-situ-Einsatz und Optimierung des neuen Verfahrens im Feld nach erfolgreichem Abschluss des Demonstrationsverfahrens in VEGAS.

Vorgehensweise

Das Vorgehen des Projektpartners VEGAS war:

1. Literaturstudie/Internetrecherche über die am Markt erhältlichen Injektionstechniken.
2. Kleinmaßstäbliche Versuche verschiedener Injektionstechniken mit Reichweitenbestimmung.
3. Bestimmung der Quervermischung zwischen injizierten Lösungen und der Schadstoffahne in Modellaquifer "Grosse Rinne" in VEGAS.
4. Feldanwendung am Standort "Testfeld Süd".

Ergebnisse

Feldanwendung am Standort "Testfeld Süd":

Aufgrund der Lage des Testfelds Süds (Heilquellenschutzzone 1) wurde die ENA-Pilotanwendung erst nach Vorlage eines fachlich umfassend begründeten Antrags auf wasserrechtliche Erlaubnis durch das Amt für Umweltschutz, AfU, der Landeshauptstadt Stuttgart genehmigt. Ein wichtiger Bestandteil des Antrags war neben Aussagen zur Bildung von toxischen Abbauprodukten der PAK und NSO-HET und hydraulischen Eckdaten des GZB-Betriebs die Beschreibung des chemischen Einflusses der Maßnahme auf das Grundwasser und die Bodenmatrix. Daneben musste der Nachweis des instantanen Zerfalls von Wasserstoffperoxid (WGK1) erbracht werden. Zur fachlichen Begründung der Maßnahme konnten die Ergebnisse des „Grossen Rinne“ Experiments eingesetzt werden. Insbesondere der Zerfall von Wasserstoffperoxid in der Strömungswalze des GZB konnte hier nachgewiesen werden.

Im Rahmen der einjährigen Pilotanwendung konnte auf dem Testfeld Süd, gelegen im westlichen Teilbereich der Schadstofffahne eines ehemaligen Gaswerks, die Wirksamkeit des Verfahrens (Zugabe von Wasserstoffperoxid mittels GZB) nachgewiesen werden. Nach Installation eines Überwachungsfeldes ober- und unterstromig des GZB mit sieben Grundwassermessstellen und 30 kleinskaligen Rammpegeln durch die Universität Tübingen konnte im Sommer 2006 durch VEGAS ein GZB in einer 6“-Messstelle (B86) in Betrieb genommen werden.

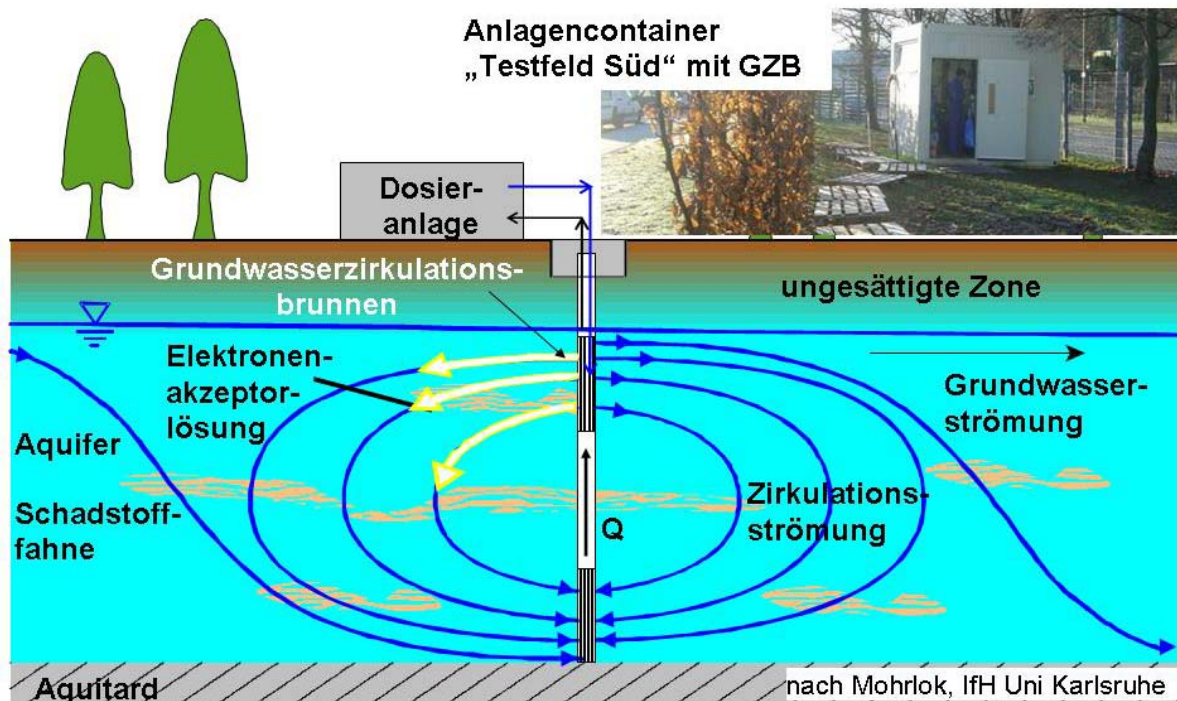


Abbildung 1: Prinzipskizze des GZB „Testfeld Süd“

Die Anlage zur Lagerung und Dosierung von Wasserstoffperoxid, bzw. Luftsauerstoff wurde in einem frostsicheren 10-ft. Anlagencontainer aufgestellt. Nach Entnahme des Grundwassers aus dem GZB wurde es über einen Sandfilter geführt. Anschließend konnte das Grundwasser mit

Elektronenakzeptoren angereichert und über einen Sandfilter wieder infiltriert werden. Die Überwachung der Sanierungsanlage erfolgte online über eine Datenfernübertragung mittels Modem. Alle Durchflüsse und Drücke sowie alle Wasserparameter wie Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert und Redoxpotenzial wurden mit einer Datenerfassung protokolliert und konnten jederzeit mit einem PC ortsunabhängig abgerufen und ausgelesen werden.

Zeitgleich mit der initialen Zugabe von Luftsauerstoff zur Stimulierung der mikrobiellen Aktivität wurden drei Tracerversuche durchgeführt. Über Zugabe des konservativen, fluoreszierenden Tracers Uranin in Rammpegel, die ca. 25 m oberstromig des GZB lagen und transversal zur Hauptströmungsachse versetzt waren, konnte die Erfassungsbreite des GZB auf über 20 m für eine Förderrate von 8 m³/h und 12 m für eine Förderrate von 1,5 m³/h bestimmt werden. Das Strömungsmodell wurde entsprechend den Durchbruchzeiten über Veränderung der Anisotropie des Aquifers (1 -> 6) und der Porosität (0,25 -> 0,15) im Bereich von B86 und B87 angepasst. Über Bestimmung der Durchbruchkurven an den unterstromig des GZB gelegenen Rammpegeln mittels online betriebenen Fluorometern mit Lichtleitermesstechnik, sowie automatischer Probenahme und Kontrollanalyse durch das ZAG (Universität Tübingen), wurde die korrekte und repräsentative Lage der Überwachungsbrunnen verifiziert. Die hydraulischen Kennwerte des Aquifers konnten über die Auswertung nach der Momentenmethode ermittelt werden. In Abbildung 2 ist die Ausbreitung des Uranins während des zweiten Tracertests dargestellt. Zum jeweiligen Zeitpunkt ist der Anteil der normierten Summenkurve für die einzelnen Messstellen dargestellt. Ist der Tracer vollständig durchgebrochen, so wurde der Anteil der Summenkurve für die nachfolgenden Zeiten auf den Wert „1, bzw. 100%“ gesetzt, um die Tracerausbreitung interpoliert darzustellen.

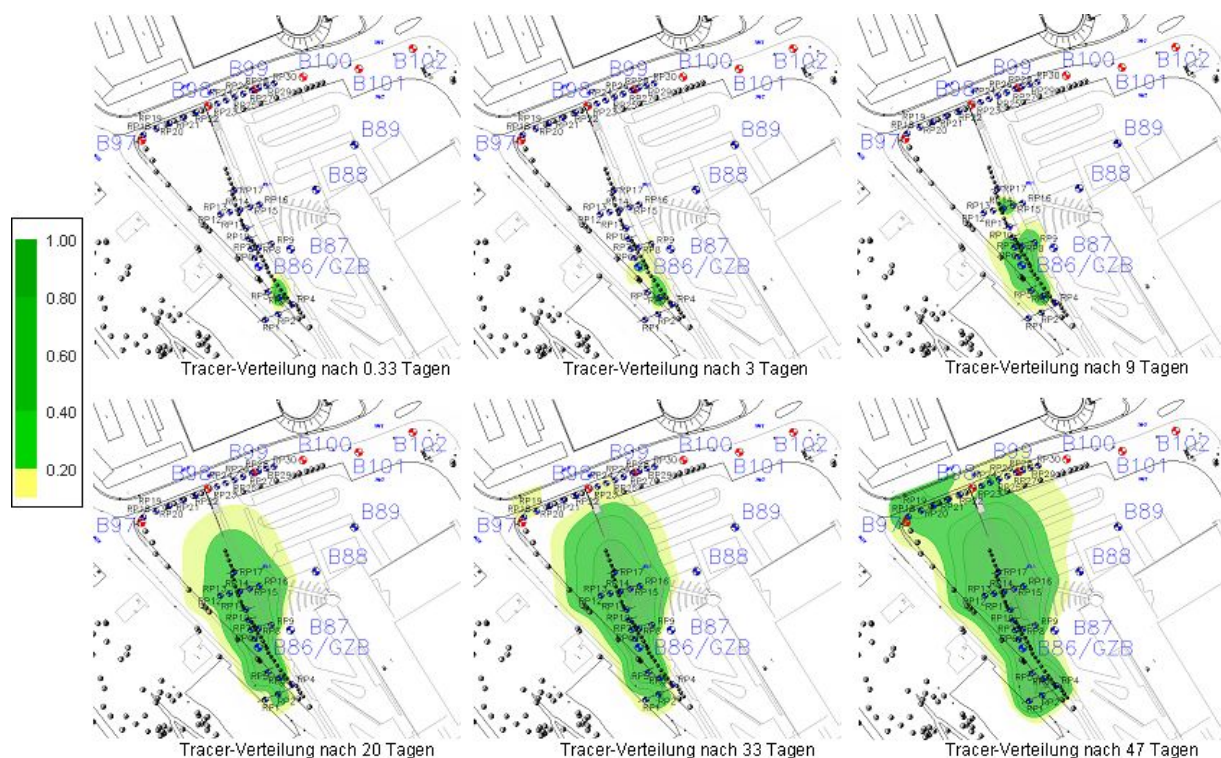


Abbildung 2: Tracerausbreitung nach Zugabe in RP3

Die Erhöhung der transversalen Ausbreitung durch den GZB konnte über den detektierten Tracerdurchbruch in einem Abstand von 30 m unterstromig des GZB über einen Querschnitt des Aquifers von über 25 m Breite (B97 – B98 – RP24) dokumentiert werden. Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit unterstromig des GZB (B86) lag um 1,6 m/d, die Längsdispersivität bei 2,1 m. Die Ergebnisse der Tracerversuche wurden in das Strömungsmodell des Testfelds implementiert (Abb. 3).

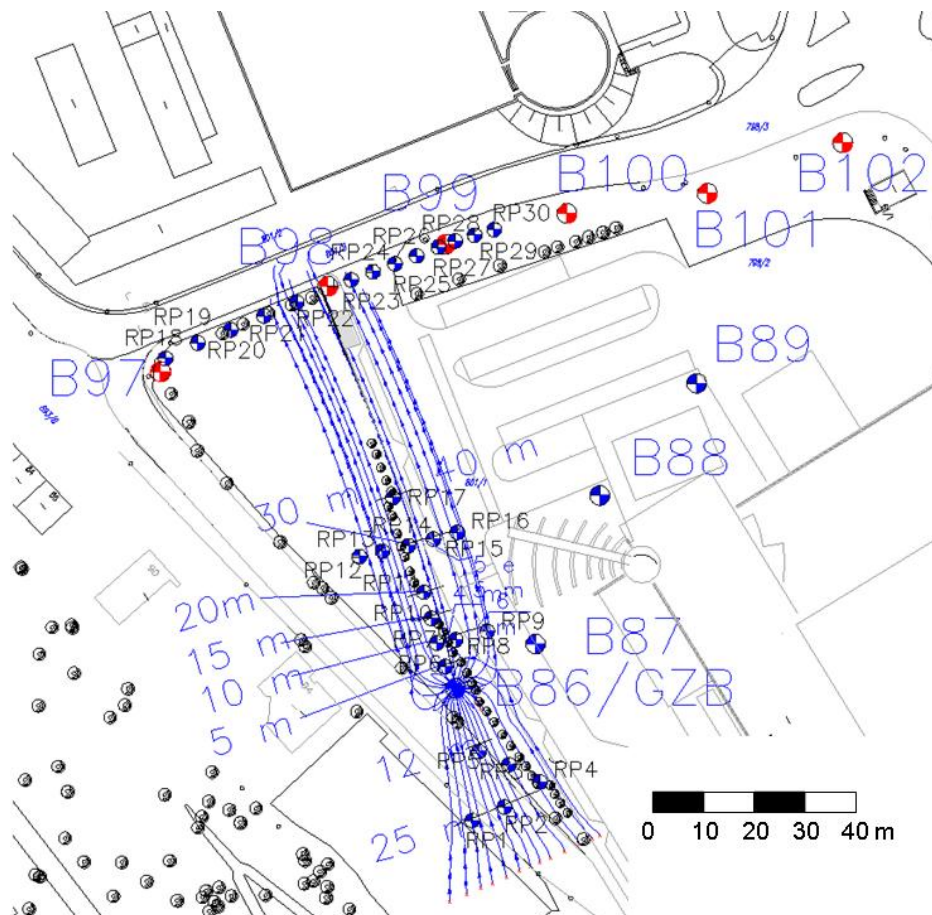


Abbildung 3: Numerische Simulation des GZB nach den Markierungsversuchen

Die Untersuchungen des Projektpartners TZW Karlsruhe haben gezeigt, dass Mikroorganismen, die durch die Zugabe von Luftsauerstoff an aerobe Verhältnisse adaptiert wurden, in der Lage sind, Wasserstoffperoxid rasch und vollständig in Wasser und Sauerstoff zu spalten und als Elektronenakzeptor zu nutzen.

Die initiale Belüftung des Aquifers (August 2006) erfolgte daher über Einmischung von Luftsauerstoff in den umgewälzten Grundwasserstrom des GZB. Die Sauerstoffkonzentrationen im Zugabestrom des GZB lagen bei ca. 4,5 mg/L und nach einer Woche konnten im Bereich der Zirkulationswalze Sauerstoffwerte von 4,4 mg/L (RP6) und im Nahbereich um 1,5 mg/L festgestellt werden. Zeitgleich konnte ein deutlicher Abbau der NSO-HET im Nahbereich des GZB (RP6 - RP10) beobachtet werden.

Während der Zugabe von Luftsauerstoff wurde ein kontinuierlicher Anstieg des Grundwasserstands im Filterbereich des GZB festgestellt, der auf ausgefälltes Eisenhydroxid im Filterbereich des GZB zurückgeführt werden konnte. Die Luftzugabe wurde nach zwei Wochen Betrieb in

Folge der Verockerung ausgeschaltet. Nachfolgend einer durchgeführten Säurespülung konnte der GZB mit Förderraten um $4 \text{ m}^3/\text{h}$ ohne weiteren nennenswerten Anstieg des Wasserstands betrieben werden. In der anschließenden NA-Phase, ohne die Zugabe von Oxidationsmittel, sollte eine natürliche Eisenreduzierung über das anaerobe Grundwasser im weiteren Bereich des GZB erfolgen. Auch nach zwei Monaten war kein Rückgang des Wasserstands im Filterraum des GZB sichtbar, wohl aber ein deutlicher Rückgang des biologischen Abbaus der NSO-HET und PAK auf Werte im Bereich der Konzentrationen vor Beginn der Sauerstoffzugabe.

Nach dem Einbau einer zusätzlichen Sackfilteranlage ($100\text{-}50\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$) zur Abtrennung des sich bildenden Eisenhydroxids wurde im Dezember 2006 mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid als Elektronenakzeptor begonnen. Die Zielkonzentration lag entsprechend den Laborversuchen bei 50 mg/L . Aufgrund der sich stark ändernden Druckverhältnisse durch die Eisenabscheidung und Filterkuchenbildung auf den Filtern, die alle zwei Tage gereinigt werden mussten, schwankten die Grundwasserförderraten erheblich. Entsprechend problematisch war die konstante Zugabe von Wasserstoffperoxid (Abb. 4). Zu einem stabilen Betrieb führte die Aufteilung des Zugabestroms Anfang Februar 2007 mit Reduzierung des Gesamtförderstroms. Etwa 50% des Volumenstroms wurde über einen zusätzlichen Infiltrationsbrunnen (RP6, 2", vollverfiltert) im unterstromigen Bereich der Zirkulationsströmung des GZB zugegeben.

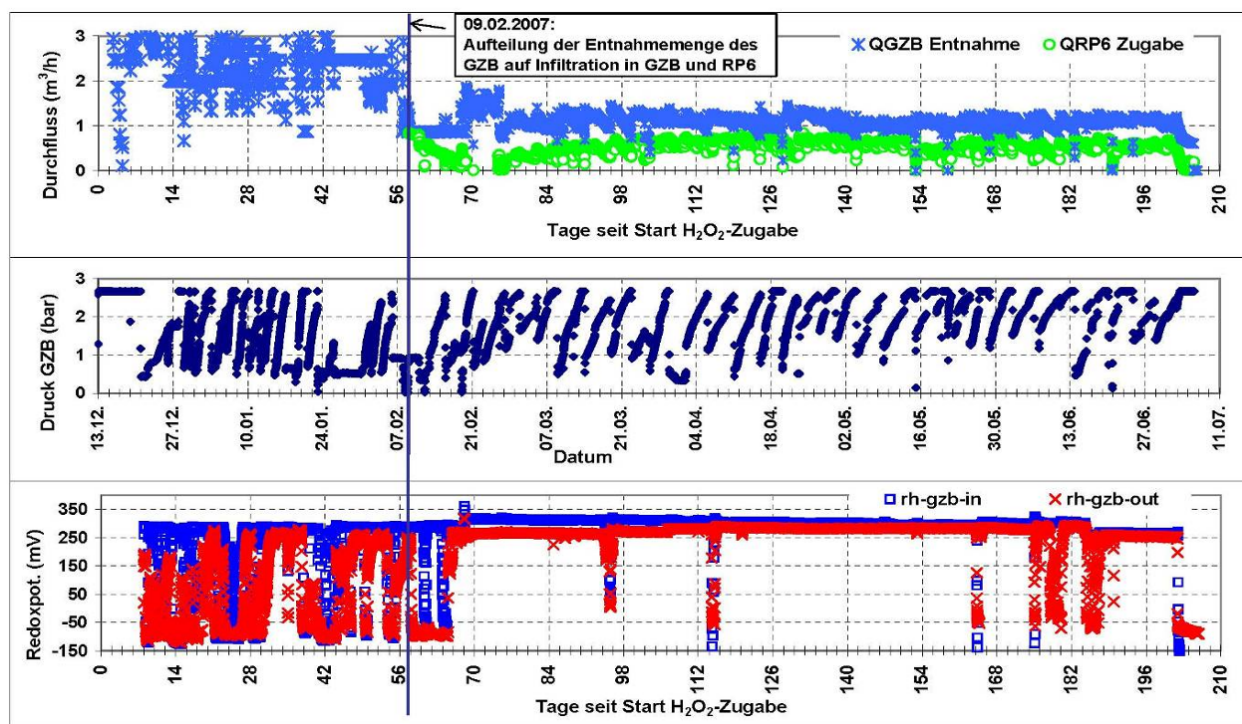


Abbildung 4: oben: Volumenströme Entnahme GZB (QGZB) und Infiltrationsbrunnen (QRP6); Mitte: Filterdruck an Zugabestelle; unten: Redoxpotenzial Zugabe GZB (blau) und Entnahme GZB (rot)

Das Strömungsmodell simulierte für die geänderte Betriebsweise des GZB einen Erfassungsbereich von ca. 12 m und eine Abgabebreite von ca. 14 m. Hydraulisch gesehen bedingt die Zugabe am unterstromig des GZB gelegenen RP6 eine größere Abgabebreite als einen Erfassungsbereich.

Erhöhte Sauerstoffkonzentrationen konnten nach sechsmonatigem Betrieb nur im Nahbereich des GZB und unterstromig in einem Abstand bis 25 m mit Werten zwischen 1,5 - 16 mg/l gemessen werden. An der Kontrollebene RP12 - 16 (Abstand zu GZB ca. 30 m) wurden keine aeroben Verhältnisse festgestellt (O₂-Gehalt < 1,5 mg/l) (Abb. 5).

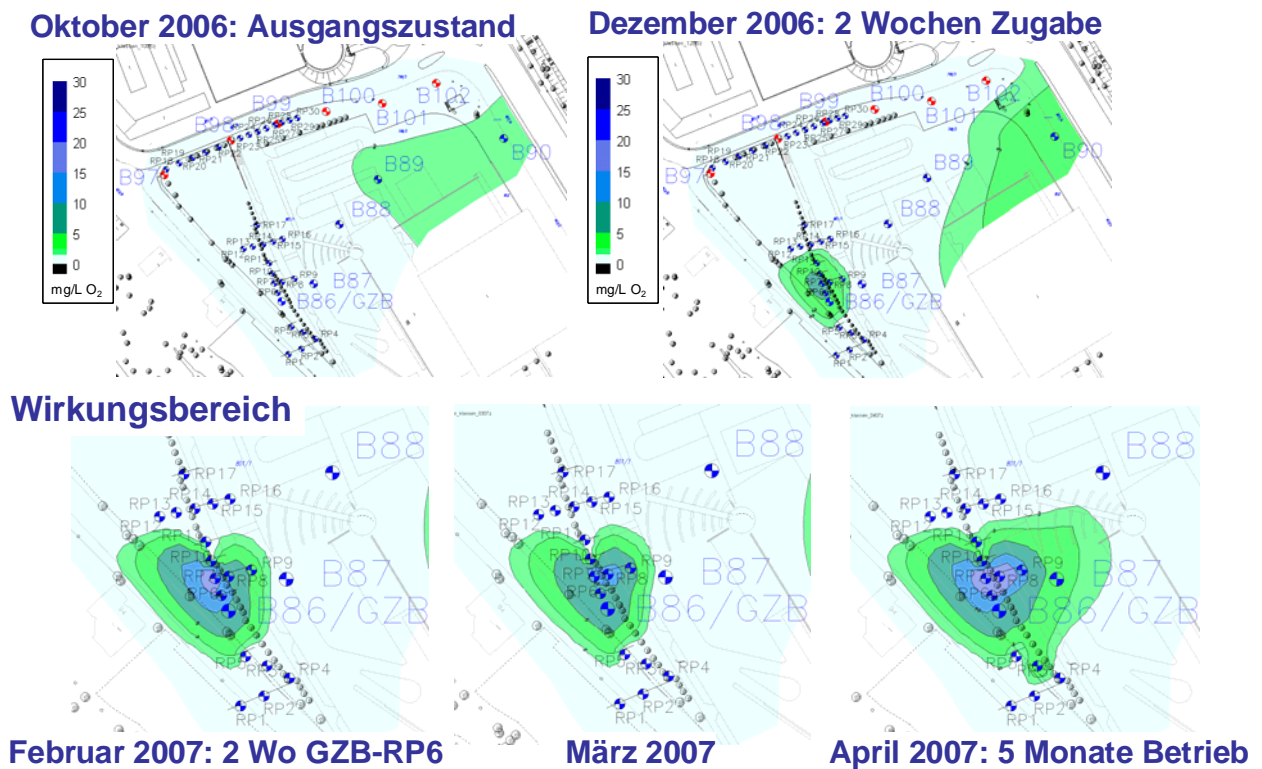


Abbildung 5: Entwicklung des Sauerstoffgehalts im Grundwasser im Nahbereich des GZB

Während der Pilotanwendung konnten die Konzentrationen der Schadstoffgruppen PAK und NSO-HET im Bereich zwischen 55 - 80% reduziert werden. Hierbei erfolgte der Abbau primär in einem Bereich bis 30 m unterstromig des GZB (80 %). Im weiteren Abstrom (B98, Gelände-grenze) konnte eine Reduzierung um 55% bezogen auf die Konzentrationen im GZB bestimmt werden. Aufgrund der Retardationsvorgänge der Schadstoffe und des Sauerstoffs in der Schadstofffahne wäre eine weitere Steigerung der Schadstoffreduktion über einen längeren Zeitraum zu erwarten gewesen. Der zeitliche Rückgang der Konzentrationen der NSO-HET (Abb. 6) erfolgte im annähernd gleichen Maße und auf demselben Konzentrationsniveau auch für die PAK (Abb. 7).

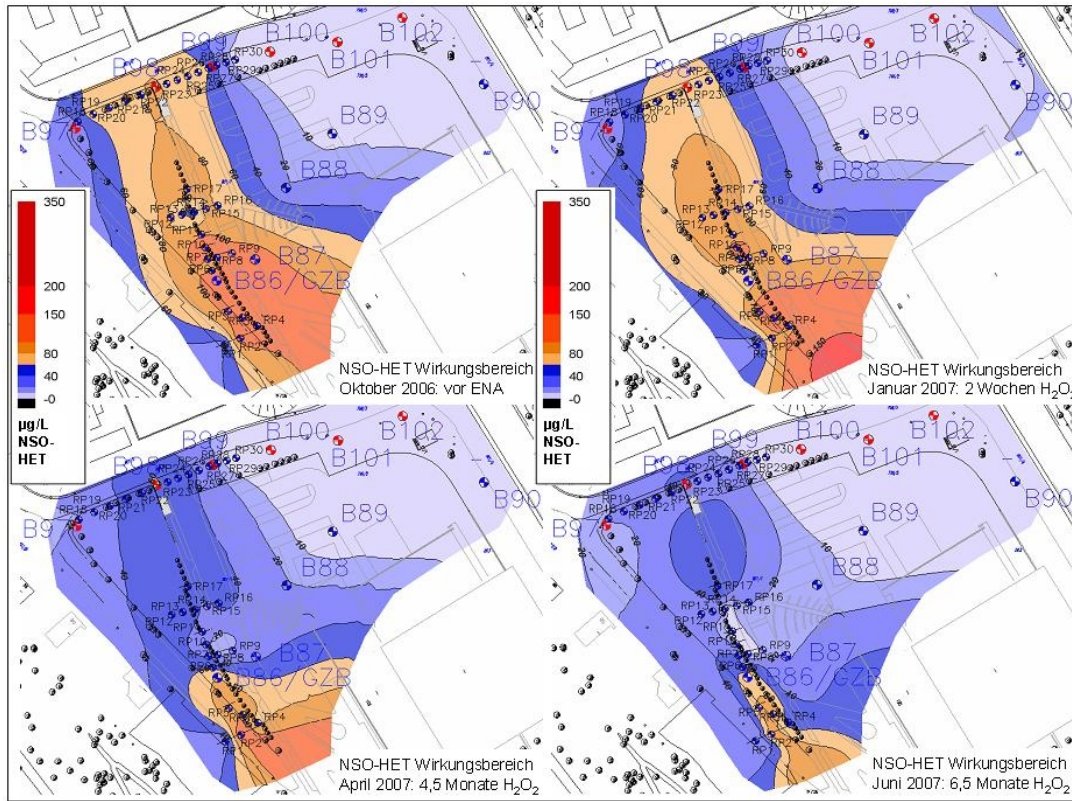


Abbildung 6: NSO-HET-Konzentrationen während der Zugabe von Wasserstoffperoxid

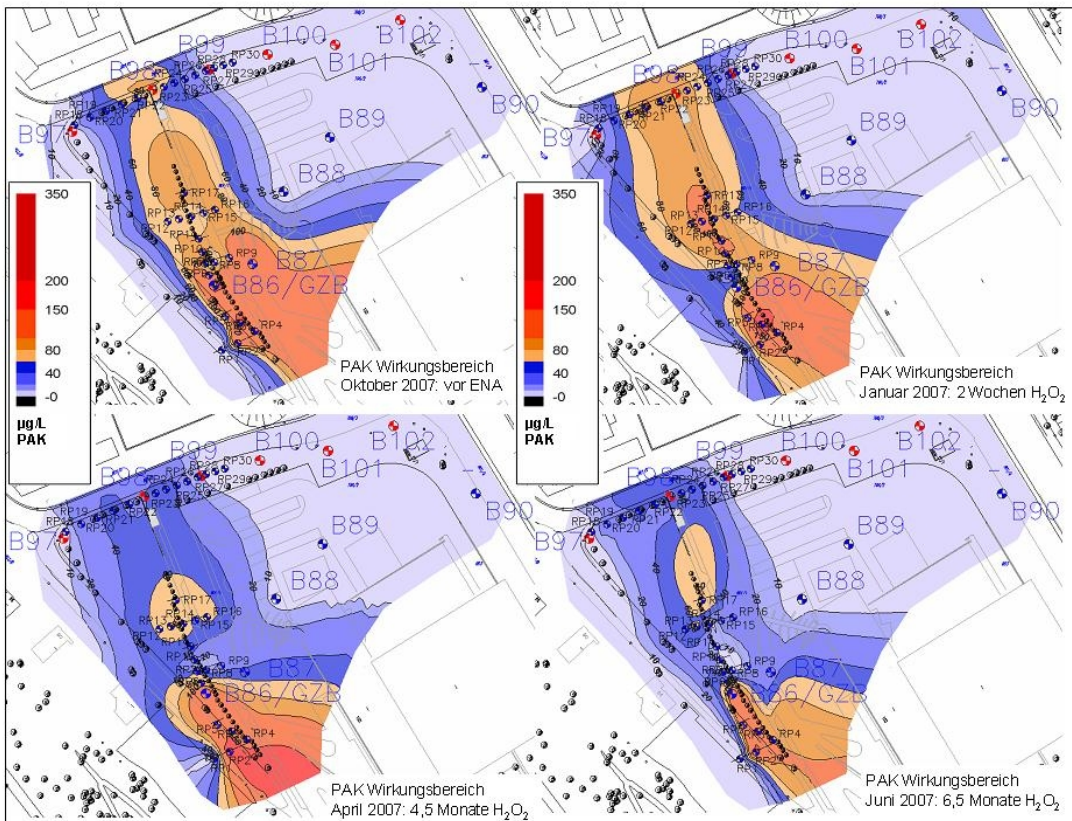


Abbildung 7: PAK-Konzentrationen während der Zugabe von Wasserstoffperoxid

Im Rahmen der Überwachung der Maßnahme wurden in regelmäßigen Abständen die im Grundwasser vorhandenen Bakterien durch den Projektpartner TZW bestimmt. Dies erfolgte über ein Kultivierungsverfahren (MPN). Neben den aeroben Gesamtkeimzahlen (GKZ) wurden auch die Schadstoffverwerter, die denitrifizierenden und eisenreduzierenden Bakterien untersucht.

Nach Beginn der H₂O₂-Dosierung war im GZB Zu- und Ablauf keiner der Organismengruppen in höheren Konzentrationen mehr vorhanden (Abb. 8). Dies ist auf die toxische Wirkung des Wasserstoffperoxids zurückzuführen. Es zeigte sich jedoch, dass im direkten Abstrom (RP 7), wo die höchsten Sauerstoffkonzentrationen gefunden wurden, die aeroben GKZ von 5,6 x 10³ auf 6,6 x 10⁵ anstiegen. In ähnlichem Verhältnis stiegen in diesem Bereich auch die Schadstoffverwerter an. In den Bereichen, in denen nach Einleitung von Sauerstoff oder H₂O₂ frisch gefälltes Fe(III) vorlag, konnte eine Zunahme der Eisenreduzierer von fast zwei Zehnerpotenzen ermittelt werden (RP11 - RP17). Dies weist auf eine Zehrung des organischen Kohlenstoffs und eine Verwertung der Schadstoffe unter eisenreduzierenden Bedingungen hin. Diese Tatsache stellt einen interessanten Aspekt in Bezug auf eine abwechselnde Betriebsweise des GZB mit und ohne Zugabe von Sauerstoff unter Nutzung des frisch gefällten Eisenhydroxids und der anaeroben Abbau-Prozesse dar.

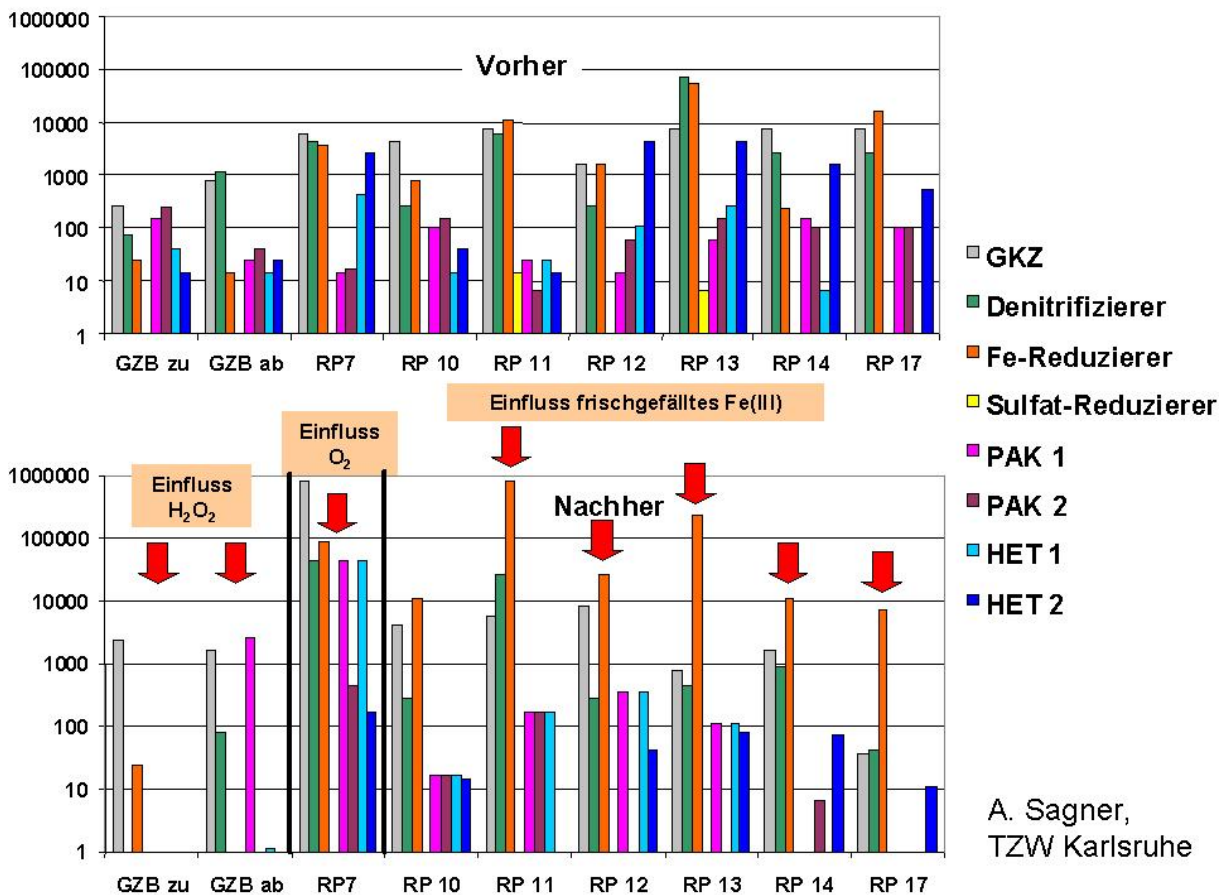


Abbildung 8: Vergleich der Keimzahlen im Wirkungsbereich des GZB vor und zum Ende von ENA

Basierend auf den Kosten der ersten Implementierung mit intensiver Betreuung der Anlage und wöchentlicher Bestimmung der Prozessparameter im Wirkungsbereich des GZB lassen sich die Kosten einer Umsetzung der Technologie am Standort abschätzen. Die Pilotanwendung erfasste ca. 40% der Schadstofffahne. Die im Rahmen eines Demonstrationsprojektes geplante Feldanwendung sollte ca. 80% der Fahne erfassen. Für den erweiterten Betrieb wären zwei GZB erforderlich. Zusätzlich zu dem vorhandenen GZB in B86 ist noch ein weiterer GZB in B87 vorgesehen. Darüber hinaus wären vier Rammpegel als Infiltrationsbrunnen notwendig. Aufgrund der hohen Eisengehalte im Grundwasser am Testfeld Süd wurde eine automatische Enteisungsanlage eingeplant. Zur Kontrolle der Funktion der ENA-Maßnahme wurde einmal jährlich eine Probenahme mit Analytik von 44 Brunnen angesetzt.

Mit ermittelten Investitionskosten von ca. 160.000,- Euro und jährlichen Betriebskosten von 72.000,- Euro ergeben sich bei Annahme einer Anlagenabschreibung von 10 Jahren jährliche Gesamtkosten für den Betrieb von ca. 88.000,- Euro.

Zusammenfassung des Projektes und Ausblick

Im Rahmen des Forschungsprojekts („Enhanced Natural Attenuation“ zum In-situ-Abbau von heterozyklischen Kohlenwasserstoffen) konnte ein Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB), der als hydraulische Sanierungstechnik zur Grundwassersanierung eingesetzt wird, modifiziert und zur homogenen, weitreichenden Einmischung von Wasserstoffperoxid in das Grundwasser erfolgreich eingesetzt werden. Sowohl im technischen Maßstab, wie auch während der Feldanwendung konnte der aerobe biologische Abbau der persistenten, teerölstämmigen PAK (Acenaphthen) und NSO-HET initiiert und auf Raten zwischen 55 – 80% gesteigert werden. Im hydraulisch voll kontrollierten Modellaquifer „Grosse Rinne“ bei VEGAS wurden Abbauraten von über 95% festgestellt. Die hohen Abbauraten sind im Wesentlichen auf die Zugabe hoher Sauerstoffmengen zurückzuführen. Über Einmischung des annähernd instantan zerfallenden Wasserstoffperoxids konnten Sauerstoffgehalte zwischen 10 - 20 mg/L im Nahbereich des GZB erzeugt werden. Die der wasserrechtlichen Genehmigung zugrunde liegenden positiven Einflüsse auf die Grundwasserqualität bei Zugabe von Wasserstoffperoxid konnten in der Pilotanwendung nachgewiesen werden.

Der GZB baut auf der klassischen Brunnenbautechnik auf, die Möglichkeit der Installation des Systems ist somit weit verbreitet und universell für gut durchlässige Aquifere anwendbar. Problematisch ist der Einsatz im Falle hoher Eisengehalte in Verbindung mit der Zugabe von Oxidationsmitteln (Sauerstoff, Wasserstoffperoxid). Hier erwies sich die Nutzung zusätzlicher kleinkalibriger Infiltrationsbrunnen im Bereich der Zirkulationsströmung als technisch einfache und kostengünstige Methode zur Stabilisierung des Anlagenbetriebs und des hydraulischen Systems. Innovativ war die Nutzung von Grundwasserüberwachungsbrunnen zur Installation eines GZB. Das System kann in vorhandene Brunnen eingebaut werden, deren Lage in der Schadstofffahne bereits erwiesen ist. Zudem wurde nachgewiesen, dass im Gegensatz zu früheren Anwendungen des GZB keine großkalibrigen Brunnen für das Erzielen einer Grundwasserzirkulationsströmung erforderlich sind. Dies senkt die Installationskosten und erhöht die Flexibilität des Systems.

Der entwickelte numerische Modellansatz zur Simulation des GZB-Betriebs bietet die Möglichkeit der hydraulischen Auslegung und Dimensionierung eines Infiltrationssystems mit kommerziell erhältlichen, dreidimensionalen Simulationsmodellen durch Ingenieurbüros für nahezu jede Fahnenausbreitung.

Eine basierend auf der Pilotanwendung durchgeführte Kostenschätzung zur Behandlung von ca. 80% der Schadstofffahne führt zu geringeren Kosten als klassische hydraulische Verfahren (Pump & Treat) und liegt im Bereich passiver Systeme (Reaktive Wand).

Danksagung

Das Verbundprojekt wurde im Rahmen des Förderschwerpunktes ‚KORA‘ vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. Ein herzlicher Dank den Projektpartnern, ZAG, Universität Tübingen, GZG, Universität Göttingen und dem TZW Karlsruhe für die konstruktive Zusammenarbeit. Die Entwicklung und der Einsatz eines Infiltrationssystems zur Zugabe von Elektronenakzeptoren (TP3) wurde unter dem BMBF-Fkz 02WN063 gefördert.

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Hans-Peter Koschitzky (Projektleiter)

Dipl.-Ing. (FH) Oliver Trötschler

Dipl.-Ing. (FH) Thomas Haslwimmer

Dipl.-Ing. (FH) Berit Limburg