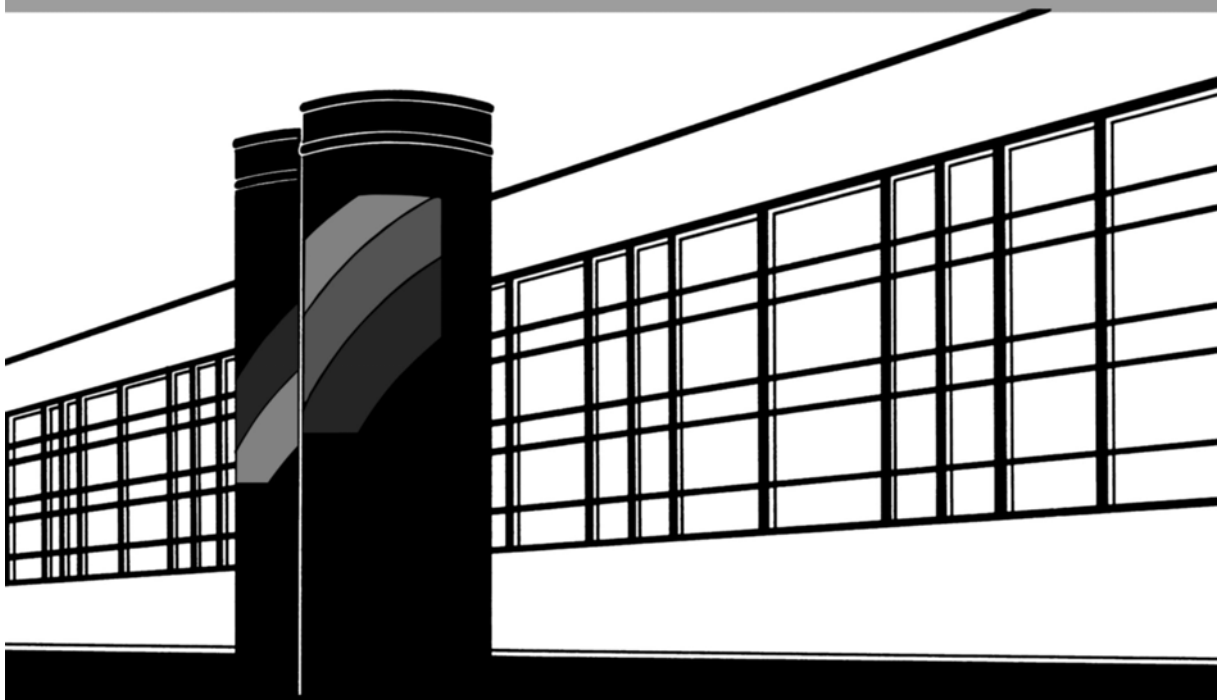


Institut für Wasserbau · Universität Stuttgart

Mitteilungen



Heft 165

Hrsg.: J. Braun, H.-P. Koschitzky,
M. Stuhmann

VEGAS – Kolloquium 2007
26. September 2007

Heft 165 *VEGAS* – Kolloquium 2007

26. September 2007

Herausgeber:

Jürgen Braun

Hans-Peter Koschitzky

Matthias Stuhmann

Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhmann, Matthias (Hrsg.):
VEGAS-Kolloquium 2007, 26.September 2007
von Jürgen Braun et al. (Hrsg.), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
Stuttgart: Inst. für Wasserbau, 2007

(Mitteilungen / Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart: H. 165)
ISBN 3-933761-69-7

Gegen Vervielfältigung und Übersetzung bestehen keine Einwände, es wird lediglich um
Quellenangabe gebeten.

Herausgegeben 2007 vom Eigenverlag des Instituts für Wasserbau
Druck: DCC Kästl, Ostfildern

VORWORT

Im Rahmen des diesjährigen VEGAS-Kolloquiums werden neueste Ergebnisse von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben aus den Bereichen innovative In-situ-Sanierungsverfahren, Vor-Ort-Messtechnik sowie (Brach-) Flächenmanagement der Fachöffentlichkeit vorgestellt und diskutiert. Den aktuellen Entwicklungen auf dem Gebiet der Nanotechnologie („Nano-Eisen“, „Carbo-Iron“) wird eine eigene Sitzung gewidmet.

Die Vorträge umfassen Grundlagenuntersuchungen, Ergebnisse aus Labor- und Technikumsversuchen sowie Erfahrungen aus Pilotanwendungen im Feldmaßstab. Der Einsatz neuester Techniken und Verfahren bei Pilotanwendungen im Rahmen von Sanierungsprojekten zeigt die Möglichkeiten und Chancen neuer Techniken für die Ingenieurpraxis unter Berücksichtigung von Anwendungsmöglichkeiten und ökonomischen Aspekten auf. Ziel ist es hierbei auch, die Marktchancen innovativer Verfahren für die Altlastensanierungspraxis aufzuzeigen.

Eine wichtige Funktion des jährlich stattfindenden Kolloquiums ist der Know-How-Transfer von der Wissenschaft in die Praxis durch die Diskussion zwischen Wissenschaftlern, Vertretern von Industriefirmen und Kommunen als Eigentümer von kontaminierten Flächen, Ingenieurbüros, Analytiklabors und Vertretern der Umweltverwaltung. Aus der Diskussion werden auch Anregungen bezüglich der Anforderungen der Sanierungspraxis an zukünftige Forschungs- und Entwicklungsprojekte erwartet.

Stuttgart, im September 2007

Jürgen Braun
Hans-Peter Koschitzky
Matthias Stuhmann



VEGAS
Kolloquium
2007

26. September 2007

Ort:

Universität Stuttgart
Campus Stuttgart-Vaihingen
Informatikgebäude, Universitätsstraße 38,
Hörsaal V 38.04

VEGAS-Kolloquium 2007

Mittwoch, 26. September

Hörsaal 38.04, Universitätsstraße 38, Campus Stuttgart-Vaihingen

9:00 Eröffnung und Einführung

*Stefan Gloger, Vorsitzender des VEGAS-Beirats
(Umweltministerium Baden-Württemberg)*

Flächenmanagement / REFINA

Sitzungsleiter: Rolf Gerhardt (Deutsche Bahn AG)

9:10 Flächen managen und recyceln – praxisorientierte Forschung bei VEGAS

Volker Schrenk (VEGAS, Universität Stuttgart)

9:30 Kleine und mittlere Unternehmen entwickeln kleine und mittlere Flächen

Hermann Kirchholtes (Amt für Umweltschutz, Landeshauptstadt Stuttgart)

9:50 Kostenoptimierte Sanierung und Bewirtschaftung von Reserveflächen - KOSAR

Stephan Redlich, Kersten Roselt und Andreas Schaub (Jena-Geos GmbH, Jena)

10:10 Kaffeepause

In-situ-Sanierungsverfahren: Aktuelle Entwicklungen

Sitzungsleiter: Frank-Dieter Kopinke (UFZ Leipzig)

10:40 H₂O₂-Zugabe zur Stimulierung des aeroben biologischen Abbaus von teerölstämmigen Schadstoffen am KORA-Standort Testfeld Süd

Oliver Trötschler et al. (VEGAS, Universität Stuttgart)

11:10 THERIS-Verfahren zur Reinigung von Aquitarden – Einflussfaktoren und Betriebsparameter

Uwe Hiester et al. (VEGAS, Universität Stuttgart)

11:40 Pilotanwendung DLI Zeit: Erste Ergebnisse der thermischen Sanierung des Kernbereichs eines Benzolschadens mittels Dampf-Luft-Injektion

Hans-Peter Koschitzky, Oliver Trötschler (VEGAS, Universität Stuttgart)

12:10 Mittagspause mit Imbiss

In-situ-Sanierungsverfahren: Nano-Eisen

Sitzungsleiter: Dieter Stupp (Dr. Stupp Consulting GmbH)

13:30 Injektion von Nano-Eisen zur LHKW-Sanierung – Ergebnisse aus VEGAS-Laboruntersuchungen

Jürgen Braun, Cjestmir de Boer (VEGAS, Universität Stuttgart)

14:00 Carbo-Iron – ein neues In-situ-Reduktionsmittel

Frank-Dieter Kopinke, Katrin Mackenzie (UFZ Leipzig)

14:30 Erste full-scale Anwendung der Nano-Eisen Sanierungstechnologie in Deutschland – Projektplanung und Durchführung

Claudia Müller, Peter Rissing (Alenco Environmental Consult GmbH, Stuttgart)

15:00 Kaffeepause

Vor-Ort-Messtechnik: Erkundung / Langzeitmonitoring

Sitzungsleiter: Rolf Hahn (LUBW)

15:30 Neue Messtechniken: Der lange Weg in den Markt

Norbert Klaas, Tobias Heitmann (VEGAS, Universität Stuttgart)

16:00 Innovative Mess- und Probenahmetechnik

Hansjörg Weiß (imv, Tübingen)

16:30 Abschlussdiskussion

17:30 Eröffnung des 3. BMBF-Statusseminars KORA

4 H₂O₂-Zugabe zur Stimulierung des aeroben biologischen Abbaus von teerölstämmigen Schadstoffen am KORA-Standort „Testfeld Süd“

Oliver Trötschler, Berit Limburg, Thomas Haslwimmer, Hans-Peter Koschitzky,
VEGAS, Universität Stuttgart

Anne Sagner, Andreas Tiehm, TZW Karlsruhe

4.1 Einleitung

Heterozyklische Kohlenwasserstoffe (NSO-HET) sind toxische und zum Teil kanzerogene Verbindungen, die bei Teerkontaminationen des Untergrundes im Grundwasser auftreten (z.B. Zamfirescu & Grathwohl, 2001, M. Piepenbrink et al. 2005). Die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse für eine Elimination der NSO-HET sind nicht ausreichend, daher wurde ein effektives Verfahren zur Stimulation des aeroben mikrobiellen In-situ-Abbaus im Labor und Technikum entwickelt (Trötschler et al., 2005).

Zu Beginn des Projekts wurden von Sagner et al. (z.B. Sagner & Tiehm, 2004; Sagner et al., 2005) umfangreiche Batch- und Säulenversuche zur Bioabbaubarkeit von NSO-HET durchgeführt. Zur Bestimmung des Populationswachstums der NSO-HET Verwerter von 2- und 3-kernigen NSO-HET in den Säulen- und Felduntersuchungen während ENA wurde eine adaptierte MPN-Methode eingesetzt.

Im feldnahen Langzeitversuch in der „Großen Rinne“ von VEGAS konnte der Nachweis für die erfolgreiche biologische aerobe In-Situ-Behandlung (ENA) von heterozyklischen Kohlenwasserstoffen durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid, bzw. deren Abbau durch Luft(sauerstoff) über einen Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB) erbracht werden.

In den Ende Juli 2007 abgeschlossenen Arbeiten erfolgte die Umsetzung dieser Methode im Rahmen eines Pilotversuchs an einem ehemaligen Gaswerksstandort mit einjährigem Einsatz eines GZB und einer 7-monatigen Zugabe von Wasserstoffperoxid. Zur Quantifizierung des Abbaus wurden neben Integralen Pumpversuchen (IPV) Kontrollmessungen an hochauflösenden Kontrollebenen: Rammpegel 1,5“ (Centerline) und Grundwassermessstellen eingesetzt. Die Ergebnisse der Kontrollmessungen zeigen einen Abbau der NSO-HET zwischen 55 – 80 % und in Folge die Unterschreitung der E_{max} -Werte am Standort. Die Maßnahme soll ggf. im Rahmen eines Demonstrationsprojektes weitergeführt werden.

4.2 Vorarbeiten

Zur Klärung der natürlichen biologischen Abbauprozesse (NA) auf dem Testfeld Süd, sowie Auswahl und Auswirkung des einzusetzenden Elektronenakzeptors zur Unterstützung des aeroben biologischen Abbaus (ENA) der NSO-HET, wurden umfangreiche Labor-, Technikums- und Felduntersuchungen am TZW, Karlsruhe durchgeführt. In Batchversuchen zur Stimulation des natürlichen und geförderten Abbaus unter unterschiedlichen Redoxbedingungen im Feld entlang der Schadstoffahne wurde als wirkungsvoller Elektronenakzeptor H₂O₂ zur Stimulation des Abbaus ausgewählt. Zeitgleich konnte der von der Mikroflora tolerierte H₂O₂-Konzentrationsbereich (max. 110 mg/L) zur Bemessung der Einsatzkonzentration mit einem Optimum um 50 mg/L bestimmt werden. In den Untersuchungen zeigte sich, dass zur Adaption der Biozönose an die aeroben Verhältnisse eine initiale (Luft)sauerstoffzugabe anzuraten ist.

Die Wirksamkeit von ENA hängt entscheidend von der homogenen und weit reichenden Einmischung der Elektronenakzeptoren (Sauerstoff, H₂O₂) in das Grundwasser ab. Nach einer Vorauswahl über eine Literaturstudie und basierend auf dem Einsatz numerischer Strömungsmodelle konnte die Effektivität des Grundwasserzirkulationsbrunnens (GZB) und der vollständige aerobe biologische Abbau der NSO-HET im Technikum (Große Rinne VEGAS) nachgewiesen werden (M. Piepenbrink et al., 2006). Gleichzeitig erfolgte der Aufbau eines numerischen Modells zur Berechnung des Erfassungsbereichs des GZB zur standortbezogenen Dimensionierung (Durchfluss, Abstand Förderbereiche, Dimension Strömungswalze).

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Entwicklung einer MPN-Methode

Um die Anzahl der aerob NSO-HET-verwertenden Mikroorganismen erfassen zu können, wurde eine neue MPN-Methode (most probable number) etabliert. Grundlage war ein bereits bewährtes Verfahren zur Keimzahlbestimmung von PAK-Verwertern (Stieber et al., 1994). Im neu entwickelten Verfahren werden die Mikroorganismen in abgedeckten Glasbehältern mit NSO-HET über die Gasphase versorgt. Die Anzahl der Mikroorganismen kann nach 35 Tagen durch das MPN-Verfahren auf Basis der direkt sichtbaren Trübung und der temporären Färbung bestimmt werden. Da hierüber jedoch nicht alle NSO-HET-Verwerter erfasst werden, wurde eine Methode mit MTT ((3-[4,5-dimethyldiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazoliumbromid), der Tetrazoliumsalz-Methode getestet, deren Empfindlichkeit durch Zugabe von leicht verwertbarem Kohlenstoff kurz vor der Auswertung verbessert werden kann.

4.3.2 Untersuchungen zur Stimulation des natürlichen und geförderten Abbaus unter unterschiedlichen Redoxbedingungen

In anaeroben Mikrokosmen konnte gezeigt werden, dass die im Abstrom vorhandenen NSO-HET nur begrenzt und nur sehr langsam abgebaut werden. Hierfür wurde zu Beginn des Projektes Grundwasser vom Standort Stürmlinger Sandgrube (Karlsruhe) eingesetzt, da hier die Redoxzonierung bereits bekannt war (Schulze und Tiehm, 2004; Tiehm und Schulze, 2003).

Es zeigte sich, dass unter sulfatreduzierenden Bedingungen nur ein Abbau von Benzofuran zu beobachten war, während alle anderen NSO-HET nicht abgebaut wurden. Nach der Zugabe eines Fe(II)/Fe(III)-Gemischs konnte auch bei Benzothiophen und Dibenzothiophen ein Abbau beobachtet werden. Für einen Abbau von mehr als 50% war jedoch eine Zugabe von weiteren Nährstoffen von Nöten. Bei Zugabe von Nitrat wurden alle vorhandenen Schadstoffe außer Carbazol abgebaut. Es zeigte sich jedoch auch hier, dass eine zusätzliche Gabe von Nährstoffen notwendig war.

Unter aeroben Bedingungen (Sauerstoff) wurden alle Stoffe ohne Nährstoffzugabe abgebaut. Als möglicher Sauerstoffträger kam aufgrund der zur Stimulation des biologischen Abbaus freisetzbaren Menge an Sauerstoff (Konzentrationen über 20 mg/L O₂) Wasserstoffperoxid in Frage. Da H₂O₂ jedoch in höheren Mengen toxisch auf die Mikroorganismen wirkt, wurden im Vergleich mit dem Elektronenakzeptor Nitrat (20 mg/L) vier Ansätze mit unterschiedlichen H₂O₂-Konzentrationen (1, 5, 20, 50 mg/L) inkubiert. Bei Dosierung von H₂O₂ im Überschuss (einmalig 50 mg/L H₂O₂ zu Versuchsstart) wurden die am Standort dominierenden Substanzen innerhalb von 120 Tagen abgebaut. Bei geringeren Einzeldosierungen wurden ebenfalls alle Substanzen vollständig abgebaut, es wurde jedoch eine verzögerte Abbaukinetik beobachtet. Eine toxische Wirkung des eingesetzten H₂O₂ (50 mg/L) konnte nicht beobachtet werden. In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass sich die Organismen aus unterschiedlichen Tiefen-Horizonten mit unterschiedlichen Redoxbedingungen (nitratreduzierende, bzw. eisen/sulfatreduzierende Bedingungen) erheblich schneller an Sauerstoff adaptieren konnten, als an H₂O₂.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde sowohl in den Versuchen im Technikum (Große Rinne VEGAS), als auch während der ENA-Maßnahme im Testfeld Süd mit einer Zugabe von Luftsauerstoff begonnen, um die Adaption der Mikroorganismen an aerobe Verhältnisse und die Bildung von Katalase (ein Enzym, das zur Entgiftung und damit zum Zerfall des H₂O₂s führt) zu beschleunigen (Sagner et al., 2005).

In zwei parallelen Säulenversuchen mit Boden und Grundwasser vom Testfeld Süd wurde unter aeroben und anaeroben Bedingungen der Abbau der im Abstrom vorhandenen NSO-HET untersucht. Es wurden unterschiedliche Konzentrationen an Wasserstoffperoxid zugegeben (ENA) und der Abbau mit anaeroben Kontrollsäulen verglichen. Eine Zudosierung von 35 mg/L H₂O₂ war nicht ausreichend, um die Schadstoffe vollständig abzureinigen. Zwar fand eine Konzentrationsabnahme statt, alle Substan-

zen waren aber im Ablauf noch nachweisbar. Erst bei einer Erhöhung der Dosierung auf 107 mg/L H₂O₂ war nahezu keiner der NSO-HET mehr im Ablauf zu messen. In der anaeroben Kontrollsäule fand selbst nach 187 Tagen Versuchsdauer keine Konzentrationsabnahme statt.

In Bezug auf die betrachteten PAK war der Einfluss der H₂O₂-Dosierung auf die Abbaubarkeit der Schadstoffe noch deutlicher als bei den NSO-HET sichtbar. Bei einer Zudosierung von 35 mg/L H₂O₂ fand fast keine Abnahme der Schadstoffkonzentration statt, nur Inden und Naphthalin wurden über die Säulendistanz zu 50 % abgereinigt. Mit Erhöhung der H₂O₂-Dosierung erfolgte aerob eine vollständige Abreinigung der PAK über die Säulendistanz.

4.3.3 Pilotanwendung TFS

Mit Nachweis der hydraulischen Wirksamkeit und Effektivität des stimulierten aeroben biologischen Abbaus durch Zugabe von Wasserstoffperoxid im Technikumsversuch „Große Rinne“ (Trötschler et al., 2005) in VEGAS wurde das Verfahren ab Sommer 2006 auf dem Testfeld Süd (TFS) angewendet.

Die Pilotanwendung gliederte sich in 6 Versuchsabschnitte:

- Ermittlung der Schadstofffrachten und räumlichen Konzentrationsverteilung
- Adaption der Standortorganismen an aerobe Verhältnisse (3 Wochen): Inbetriebnahme des GZB mit Zugabe von (Luft)sauerstoff in die Zirkulationsströmung
- Reichweitenbestimmung des GZB über Tracertests, intermittierender Betrieb ENA (3 Monate): GZB ohne Dosierung von Elektronenakzeptoren
- Initialisierung und Steigerung des aeroben biologischen Abbaus (6 Wochen): GZB mit hoher Förderleistung und Dosierung von Wasserstoffperoxid
- Steigerung und Konstanz des aeroben biologischen Abbaus im hydraulisch kontrollierten Reaktionsraum (5 Monate Betrieb). GZB mit reduzierter Förderleistung und Dosierung von Wasserstoffperoxid mit zusätzlichem Infiltrationsbrunnen im unterstromigen Bereich der Zirkulationswalze
- abschließende Ermittlung der Schadstofffrachten über Immissionspumpversuche (IPV) und räumliche Konzentrationsverteilung

4.3.4 ENA-Maßnahme: Stichtagsmessung und GZB-Installation

Zur Eingrenzung der Schadstofffahne wurde nach Durchführung der Immissionspumpversuche und Betrieb des GZB ohne Zugabe von Elektronenakzeptoren eine Stichtagsmessung an den Kontrollebenen CP1, CP2 und CP2-3 und an 30 Rammpegeln (RP) im Wirkungsbereich des GZB durchgeführt, s. Abb. 4.1. Deutlich erkennbar ist die Erfassung eines Teilabschnitts der Schadstofffahne durch den GZB mit Konzentratio-

nen um $100 \mu\text{g/L}$, sowie der natürliche Rückhalt entlang der Centerline der Fahne auf Werte um $80 \mu\text{g/L}$ im Abstand von ca. 80 m unterstromig des GZB.

In der vorhandenen 6“-Messstelle B86 wurde ein GZB im westlichen Teilstrom der Schadstofffahne installiert und einschließlich der erforderlichen Verfahrenstechnik in Betrieb genommen.

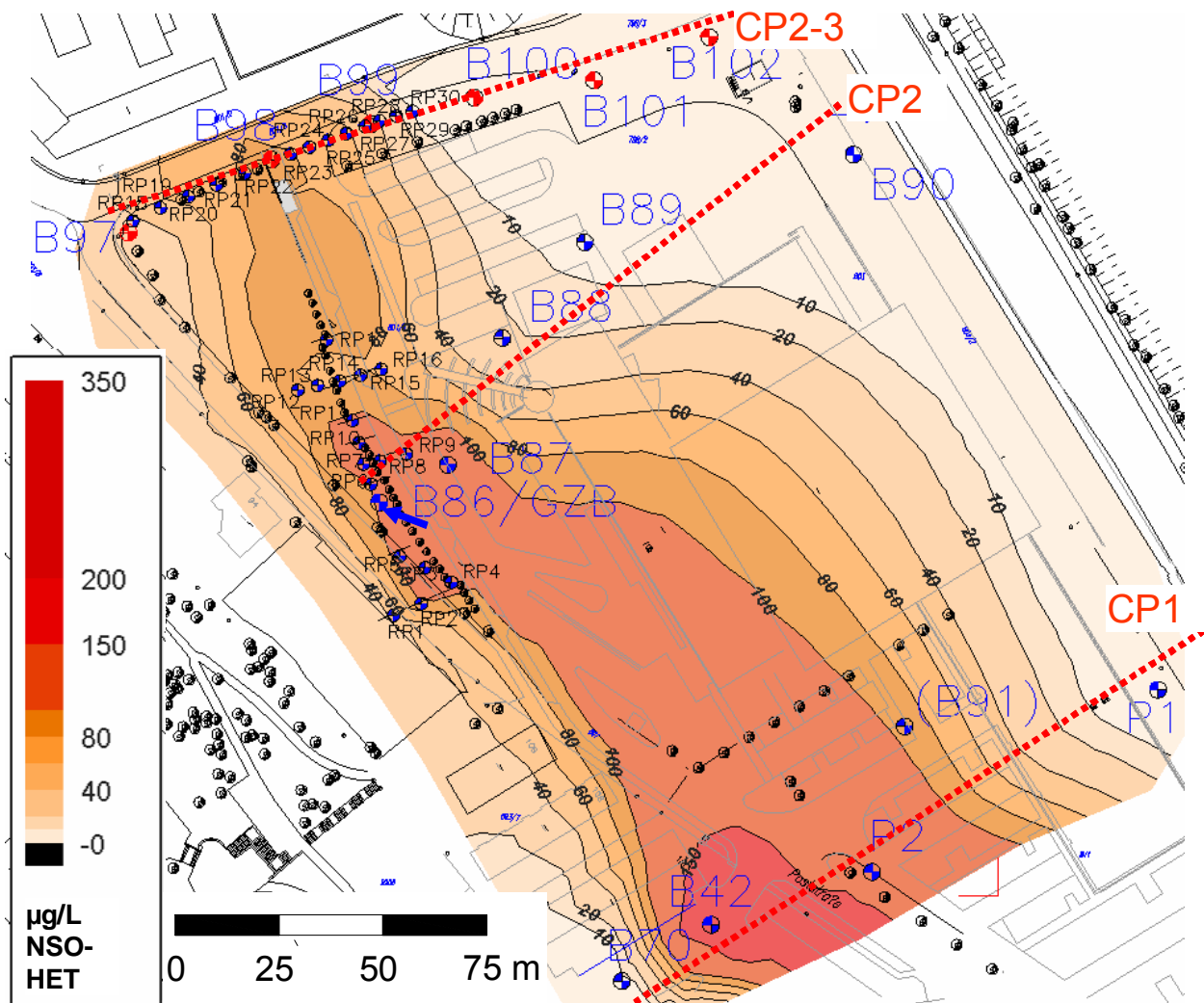


Abb. 4.1: Konzentrationsverteilung NSO-HET vor Zugabe von H_2O_2

Der Grundwasserzirkulationsbrunnen wurde auf dem Testfeld mit einem unten gelegenen Entnahmefilter und einem mittels Packer ($l \sim 1 \text{ m}$) abgetrennten oberen Zugabefilter im ca. 4 m mächtigen quartären Aquifer installiert. Die Funktion des GZB beruht auf der Ausbildung einer Zirkulationsströmung zwischen Zugabe- und Entnahmefilter. Generell gilt die Regel: je mächtiger der Aquifer und je weiter im Abstand die abgepackerten Filterelemente liegen und umso höher der Volumenstrom, umso weiträumiger ist die Reichweite. Das zudosierte H_2O_2 wird über die Zirkulationsströmung in den Aquifer eingemischt, s. Abb. 4.2. Die numerischen Berechnungen zur hydraulischen Auslegung

ergaben einen Volumenstrom von ca. 12 m³/h, um eine Erfassungsbreite von ca. 10 m zu erzielen.

Die Anlage zur Zugabe von H₂O₂, bzw. Luftsauerstoff ist sowohl zulauf-, wie ablaufseitig mit Sandfiltern ausgestattet, um den Eintrag von Fe (III)- und Mn(IV)-Verbindungen in den Aquifer zu minimieren. Mittels einer Injektorpumpe (Wasserstrahlprinzip) kann Luftsauerstoff, bzw. über Membrandosierpumpen H₂O₂ der Zirkulationsströmung des GZB zugegeben werden.

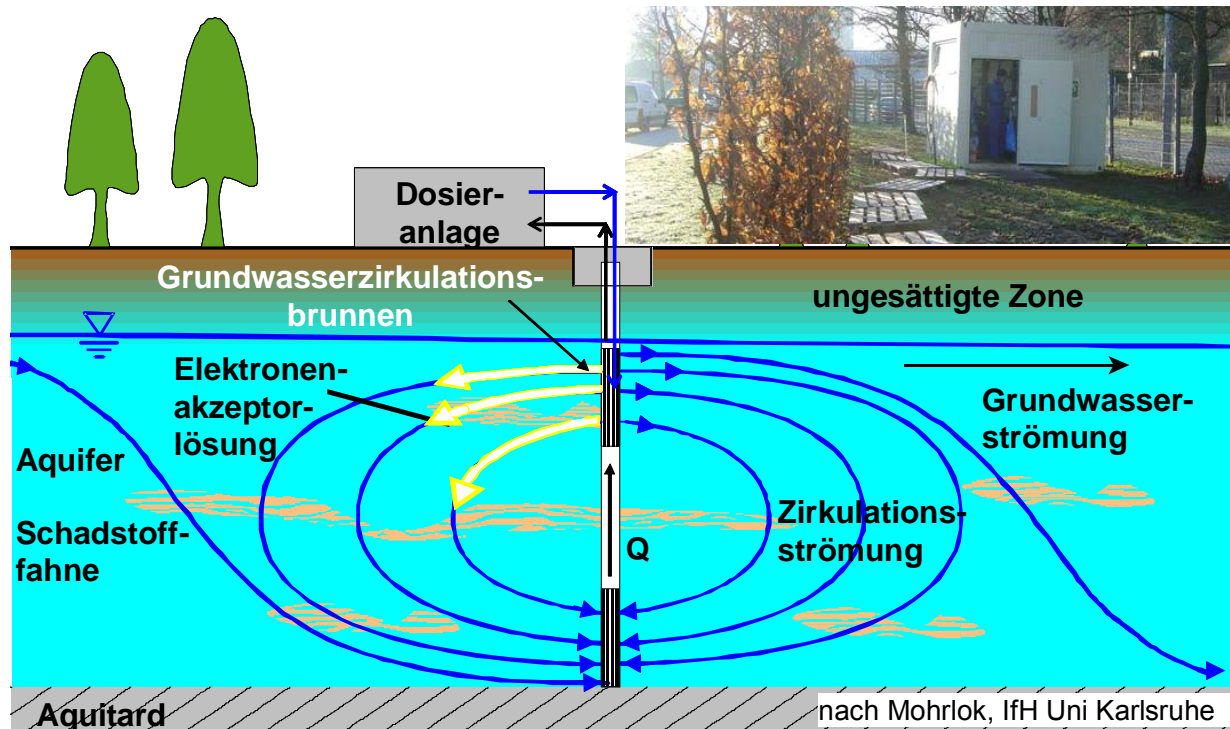


Abb. 4.2: Wirkungsweise des GZB und Anlagencontainers auf dem Testfeld

4.3.5 Tracertests

Im ersten Schritt der Pilotanwendung wurden 3 Tracerversuche zur Bestimmung der Erfassungsbreite des GZB, sowie der unterstromigen Ausbreitung des angereicherten Grundwassers durchgeführt. Die Tracertests zeigten, dass selbst mit einer Förderrate des GZB von ca. 4 m³/h eine oberstromige Erfassungsbreite um 18 - 20 m erzielt wird. Das Strömungsmodell wurde entsprechend den Durchbruchzeiten über Veränderung der Anisotropie (K_{hor}/K_{ver}) des Aquifers ($1 \rightarrow 6$) und der Porosität ($0,25 \rightarrow 0,15$) angepasst. Die unterstromige Ausbreitung des konservativen Tracers (Uranin) entsprach der Hauptströmungsrichtung (NNO) entlang einer Linie GZB-B98. Der Tracerdurchbruch entlang der Grundwasserströmung auf der „Centerline“ erfolgte nach ca. 55 Tagen Versuchszeit mit einer mittleren Abstandsgeschwindigkeit von: 1,6 m/d. Die Breite des Tracerdurchbruchs an der Kontrollebene CP2-3 im Abstand von 80 m zum GZB lag um 60 m und bestätigt die Erhöhung der transversalen Dispersion durch den GZB.

4.3.6 Sauerstoffzugabe und Verockerung des GZB

Die initiale Belüftung des Aquifers erfolgte über Einmischung von Luftsauerstoff in den umgewälzten Grundwasserstrom des GZB. Die Konzentrationen lagen um 4,5 mg/L, es wurden ca. 0,8 kg/d Sauerstoff eingeleitet. Nach einer Woche konnte eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts nur im Nahbereich des GZB festgestellt werden: 1,5 – 4,4 mg/L O₂. Zeitgleich konnte ein deutlicher Abbau der NSO-HET im Nahbereich des GZB mit einem Rückgang der Konzentrationen von 30 – 90 µg/L auf Werte zwischen 0,3 und 7 µg/L beobachtet werden.

Während der Zugabe von Luftsauerstoff konnte ein kontinuierlicher Anstieg des Grundwasserstands im Filterbereich des GZB festgestellt werden. Nach 9 Tagen Betrieb stand Grundwasser im Bereich des GZB auf dem Gelände an. Ursache war die massive Verockerung des oberen Filternahbereichs durch oxidiertes Fe(II) (Eisenhydroxid). Vor Beginn der nachfolgenden H₂O₂-Zugabe wurde zusätzlich eine Feinfilteranlage (500-200-50 µm Filter) installiert. Dies führte zur Abtrennung von ca. 80 % der Eisenfracht (15 mg/L → 3 mg/L).

Die Luftzugabe wurde in Folge der Verockerung ausgeschaltet und der Brunnennahbereich wurde mit Schwefelsäure zur Lösung und Entnahme der ausgefallenen Eisenhydroxide gespült. Danach konnte der GZB mit Förderraten um 4 m³/h problemlos betrieben werden. Innerhalb von zwei Monaten ohne Dosierung von O₂ oder H₂O₂ konnte ein Rückgang des biologischen Abbaus der NSO-HET und PAK auf Werte im Bereich der Konzentrationen vor Beginn der Sauerstoffzugabe bestimmt werden.

4.3.7 Zugabe von Wasserstoffperoxid mit Änderung des hydraulischen Systems

Mit Beginn der Zugabe von Wasserstoffperoxid im Dezember 2006 wurde massiv Eisenhydroxid in der Filteranlage abgeschieden. Aufgrund der sich stark ändernden Druckverhältnisse, schwankten die Grundwasserförderraten erheblich, was zu Problemen bei der Zugabe von Wasserstoffperoxid führte. Erst die Aufteilung des Zugabestroms Anfang Februar 2007 führte zu einem stabilen Betrieb. Etwa 50% des Volumenstroms wurde über einen zusätzlichen Infiltrationsbrunnen (RP6, 1 1/2“, vollverfiltert) im unterstromigen Bereich der Zirkulationsströmung des GZB zugegeben. Die auf Dauer realisierbare Förderrate des GZB lag um 1,2 m³/h. Das Strömungsmodell des GZB berechnete für die geänderte Betriebsweise des GZB einen Erfassungsbereich von ca. 12 m und eine Abgabebreite von ca. 14 m, s. Abb. 4.3.

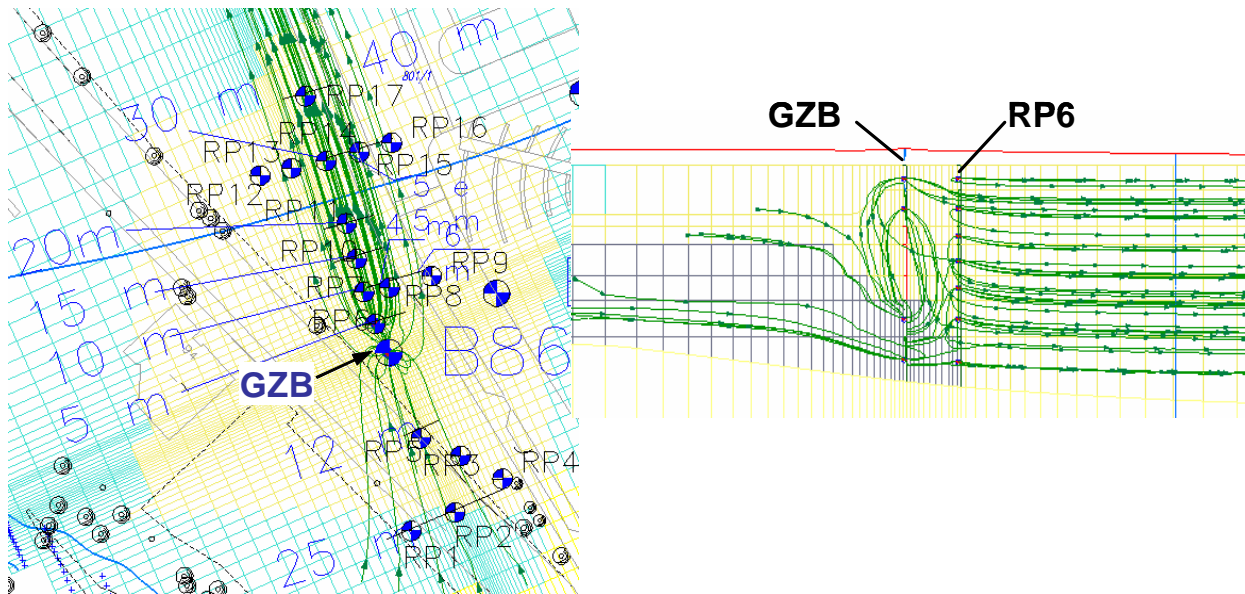


Abb. 4.3: numerische Simulation des GZB nach Umstellung des hydraulischen Systems

Die H₂O₂-Konzentration des eingeleiteten Grundwassers wurde aufgrund des hohen geogenen Sauerstoffbedarfs durch Fe(II) im Grundwasser und im Boden auf 50 mg/L eingestellt. Die angelegte Dosierleistung lag zwischen 0,1 – 0,25 kg/h Wasserstoffperoxid, dies entspricht einer Sauerstoffzugabe zwischen 1,1 – 2,8 kg/d. Nach Umstellung des hydraulischen Systems (GZB mit Infiltrationsbrunnen) wurde die Zugabemenge infolge der erzielten Ausbreitung des Sauerstoffs (s. Abb. 4.4) auf 0,15 kg/h, bzw. 1,7 kg/d Sauerstoff reduziert.

Erhöhte Sauerstoffkonzentrationen konnten 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) konnten keine aeroben Verhältnisse festgestellt werden (O₂-Gehalt < 1,5 mg/L), wohl aber eine verstärkte Ausfällung von Eisen in den Brunnenrohren. Dies lässt den Schluss einer sich ausbildenden Fe(III)-Zone im Aquifer zu.

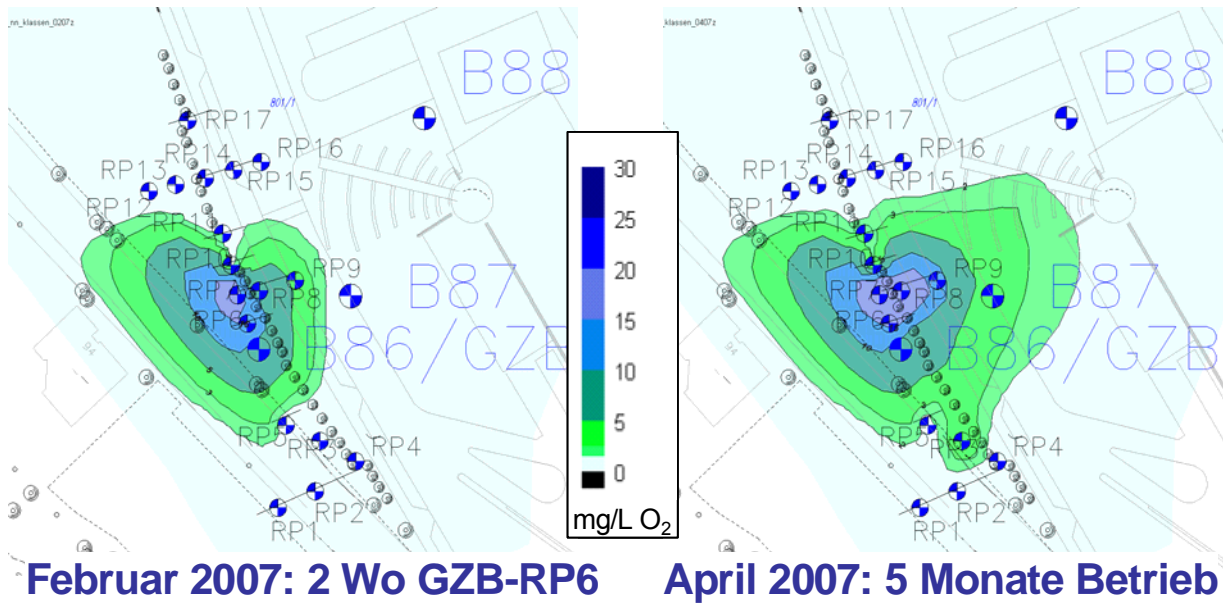


Abb. 4.4: Entwicklung des Sauerstoffgehalts im Nahbereich des GZB

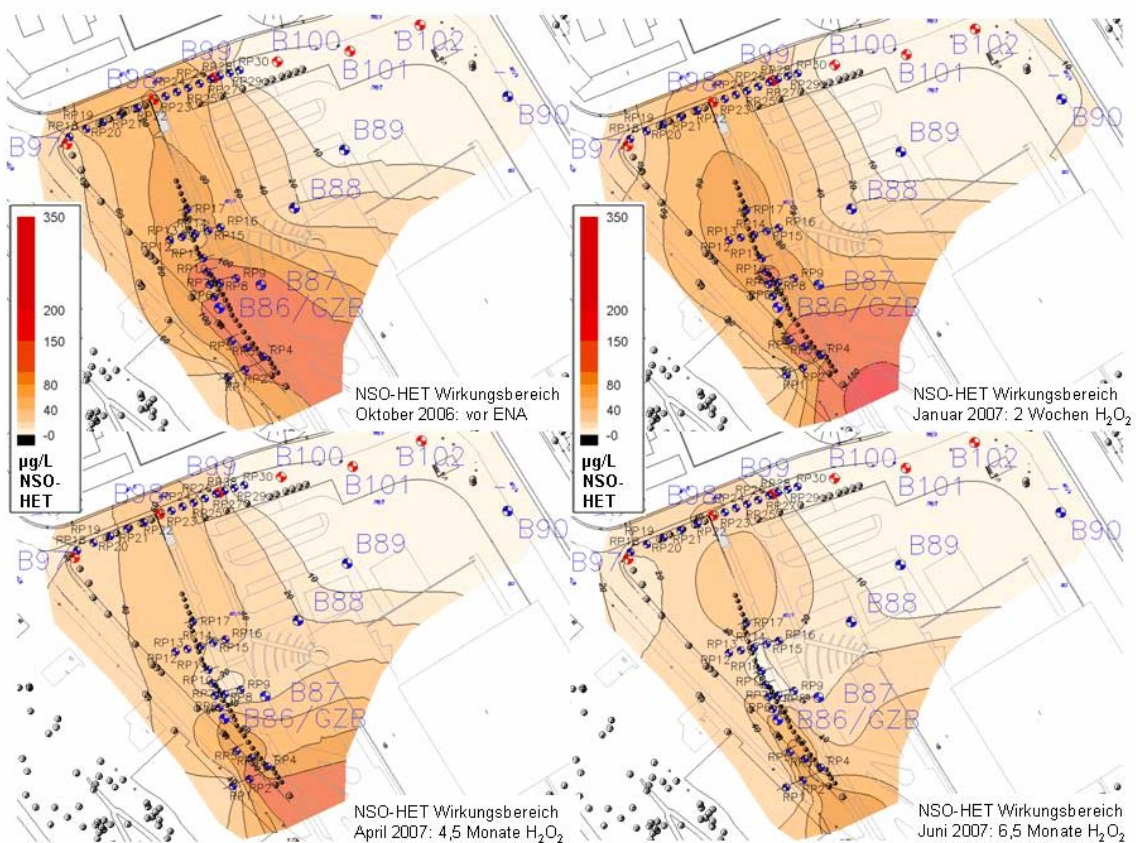


Abb. 4.5: Entwicklung der NSO-HET Konzentrationen bei Zugabe H₂O₂

Bereits nach 2 Wochen H₂O₂-Zugabe konnten im Nahbereich des GZB (RP6-RP11) verringerte NSO-HET-Gehalte bestimmt werden: 12 – 61 µg/L, im Mittel (Mittelwert aus

RP6-RP11) bei 34 µg/L. Vor Beginn der Zugabe lagen diese Werte zwischen 94 – 117 µg/L, im Mittel bei 106 µg/L. Im weiteren Abstrom (RP12 – RP17) betrugen die Werte 26 – 67 µg/L, im Mittel 47 µg/L (Abb. 4.5, oben rechts) im Vergleich zu Werten vor Beginn der Zugabe zwischen 50 – 117 µg/L (Abb. 4.5, oben links), im Mittel bei 75 µg/L. Nach Umstellung des hydraulischen Systems lagen die Konzentrationen im Nahbereich des GZB zwischen 5 – 59 µg/L, im Mittel bei 25 µg/L (Abb. 4.5, unten links). Der Abbau steigerte sich im weiteren Verlauf der Anwendung. Nach 6 Monaten Zugabe von Wasserstoffperoxid lagen die NSO-HET-Konzentrationen um 60 -100 µg/L entnahmeseitig des GZB und zwischen 1,5 - 50 µg/L, im Mittel um 23 µg/L im Bereich des Wirkungsraums des GZB (RP6 – RP11, RP12 – 16 und RP17), sowie zwischen 25 – 43 µg/L, im Mittel 31 µg/L an der Kontrollebene CP2-3, also ca. 80 m unterstromig des GZB, s. Abb. 4.5 unten rechts.

Ein ähnliches Abbauverhalten konnte für die PAK mit dem dominierenden Schadstoff Acenaphthen beobachtet werden. Die Konzentrationen lagen nach ca. 4 Monaten Zugabe im Nahbereich des GZB zwischen 0,2 – 37 µg/L, im Mittel bei 11,5 µg/L, während die Konzentrationen am GZB bei 134 µg/L lagen. Unterstromig (RP12-17) lagen die Konzentrationen zwischen 49 – 84 µg/L, im Mittel bei 70 µg/L. Nach 6 Monaten H₂O₂-Zugabe fielen auch die Konzentrationen in diesem Bereich auf Werte zwischen 0,8 – 71 µg/L, im Mittel 43 µg/L. Die Konzentrationen am GZB lagen zwischen 110 – 135 µg/L, an der Kontrollebene CP2-3 zwischen 15 – 55 µg/L, im Mittel um 30 µg/L.

4.3.8 Entwicklung der Keimzahlen

Im Rahmen der Überwachung der Maßnahme wurden in regelmäßigen Abständen auch die im Feld vorhandenen Bakterien (MPN-Verfahren) bestimmt. Neben den aeroben Gesamtkeimzahlen (GKZ) wurden auch die Schadstoffverwerter und 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. 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 innerhalb des untersuchten Zeitraums von $5,62 \times 10^3$ auf $6,62 \times 10^5$ 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, Abb. 4.5). Dies weist auf eine Zehrung des organischen Kohlenstoffs und einer Verwertung der Schadstoffe unter eisenreduzierenden Bedingungen hin. Diese Tatsache stellt einen interessanten Aspekt in Bezug auf einen intermittierenden Betrieb der Zugabe von Sauerstoff unter Nutzung des frisch gefällten Eisenhydroxids und der anaeroben Abbau-Prozesse dar.

4.3.9 Kostenbetrachtung

Der Betrieb des Grundwasserzirkulationsbrunnens war in der ursprünglichen Implementierung in Folge der hohen Konzentrationen an Eisen im Bereich des Brunnens B86 und den hierdurch erforderlichen Wartungsintervallen (2 – 3 Mal wöchentlich) personal- und kostenintensiv. Anfängliche Probleme wie die Dosierung des H₂O₂, die Fällung und Entfernung von Eisen sowie in der Konfiguration der Zirkulationsbrunnen konnten überwunden werden. Es ist geplant, die Anlage im Auftrag des Standortbesitzers zu optimieren, damit sie im Pilotmaßstab wartungsarm und automatisiert betrieben werden kann.

Basierend auf den Kosten der ersten Implementierung lassen sich jedoch die standortspezifischen Kosten einer Umsetzung der Technologie am Standort abschätzen.

Tab. 4.1: Kostenschätzung der ENA-Maßnahme „Testfeld Süd“

Kosten [EUR] netto	Pilotanwendung [EUR / Monat]	Einsparpotenzial bei Dauerbetrieb [%]
Personalkosten: Überwachung, Betrieb und Wartung der Dosieranlage	2.800	40
Betriebskosten: Chemikalien	450	10
Betriebskosten: Strom	220	-
Investitionskosten: (auf 5 Jahre abgeschrieben)	520	-
Summe EUR netto	3.990	2.825

4.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der am KORA-Standort Testfeld Süd verfolgte ENA-Ansatz der Steigerung des aeroben biologischen Abbaus von NSO-HET mittels Zugabe von Wasserstoffperoxid über einen Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB), konnte erfolgreich verwirklicht werden. Die Methodik zur Auswahl und Umsetzung der effektiven Einmischung von Elektronenakzeptoren, die Kombination der Methoden zur Bestimmung der Schadstofffrachten mittels IPV und Installation von kleinskaligen Rammpegeln zur Überwachung der Wirksamkeit der Maßnahme („Centerline“-Methode) waren der Schlüssel zum Erfolg. Das Ziel einer deutlichen und konstanten Reduzierung der Schadstofffrachten konnte innerhalb von 6 Monaten erreicht werden. Die Schadstoffkonzentrationen im Wirkungsbereich der Pilotanwendung (Fahnenbreite ca. 20 - 30 m) konnten zwischen 55 – 80% reduziert werden.

Es ist beabsichtigt, im Rahmen eines Demonstrationsprojektes den Wirkungsbereich zu verdoppeln und der offenen Frage des Einflusses der sich in Folge der Sauerstoffzugabe ausbildenden Fe(III)-Zone auf den Schadstoffabbau nachzugehen.

Problematisch für den Einsatz des GZB, bzw. aller Injektionsmethoden von Wasserstoffperoxid (Sauerstoff) ist ein hoher Eisengehalt im Grundwasser. Die einhergehende Verockerung des Filternahbereichs führt zu einem starken Rückgang des infiltrierbaren, mit Wasserstoffperoxid versetzten Grundwassers. Die auf Dauer infiltrierbare Grundwassermenge sank im Testfeld um einen Faktor 5 – 10 ab. Als praktikable Methode zur Steigerung und Aufrechterhaltung der erforderlichen Mindestfördermenge (Erfassungsbereich 12 – 15 m) hat sich die Installation, bzw. Nutzung von kleinskaligen Infiltrationsbrunnen im unterstromigen Bereich der Zirkulationswalze des GZB erwiesen.

Der standortspezifische Kosteneinsatz für den Aufbau und Betrieb der Anlage, einschließlich der Verbrauchskosten liegt bei ca. 36.000 EUR jährlich. Ob das ausgefällte Eisen gegebenenfalls von Nutzen für die Sanierungsstrategie sein könnte, soll ebenfalls im Rahmen des Demonstrationsbetriebs geklärt werden.

4.5 Danksagung

Dieses Verbundprojekt wird im Rahmen des Förderschwerpunktes ‚KORA‘ vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert, Fkz: 02WN0361 - 02WN0363.

4.6 Literatur

Piepenbrink, M., Krüger, M., Ptak, T., Grathwohl, P. (2005): Natural attenuation of N-S-O heteroaromatic compounds in groundwater: chemical analyses, reactive transport experiments and field studies. in: Groundwater Quality 2004: Bringing Groundwater Quality Research to the Watershed Scale, IAHS Publication 297, 338-345, ISBN 1-901502-18-X.

Zamfirescu, D., Grathwohl, P. (2001): Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. Journal of Contaminant Hydrology 53 (3-4), 407-427.

Trötschler, O., Haslwimmer, T., Sagner, A., Tiehm, A., Koschitzky, H.-P. (2005): ENA of heterocyclic hydrocarbons by adding hydrogen peroxide in groundwater circulation wells -A field based study on a large physical model scale-. In: Uhlmann, O., Annokké, G., Arendt, F. (Hrsg.) Proceedings (CD) of the 9th international FZK/TNO conference on soil-water systems, Bordeaux, 3-7 Oct. 2005: pp. 1452 - 1462

Sagner, A., Tiehm, A. (2004): Mikrobieller Abbau von Heterozyklischen Kohlenwasserstoffen: Einfluss der Redoxbedingungen. In: Barczewski et. al. (Hrsg.), VEGAS-

- Statuskolloquium 2004. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 131: 18 – 27 ISSN 0343-1150
- Sagner, A., Tiehm, A., Trötschler, O., Haselwimmer, T., Koschitzky, H.-P. (2005): Enhanced Natural Attenuation zum In-situ-Abbau von heterozyklischen Kohlenwasserstoffen. In: Braun et. al. (Hrsg.), *VEGAS-Statuskolloquium 2005*. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 145: 131 –140 ISSN 0343-1150
- Piepenbrink, M., De Biase, C., Dietze, M., Grathwohl, P., Herold, M., Ptak, T., Trötschler, O., Haslwimmer, T., Koschitzky, H.-P., (2006): Enhanced Natural Attenuation (ENA) zur In-situ-Sanierung von NSO-Heterozyklen im Grundwasser: Verfahrensentwicklung im Technikums-Maßstab sowie Pilotanwendung an einem ehemaligen Gaswerksstandort. In: Braun et. al. (Hrsg.) *VEGAS-Statuskolloquium 2006*. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 150: 1 – 10, ISBN 3-933761-53-0
- Schulze, S., Tiehm, A. (2004): Assessment of microbial natural attenuation in groundwater polluted with gasworks residues. *Water Science & Technology* 50(5): 347-353
- Tiehm, A., Schulze, S. (2003): Intrinsic aromatic hydrocarbon biodegradation for groundwater remediation. *Oil & Gas Science and Technology* 58 (4): 449-462
- Stieber, M., Haeseler, F., Werner, P., Frimmel, F. H. (1994): A rapid screening method for micro-organisms degrading polycyclic aromatic hydrocarbons in microplates. *Applied Microbiology Biotechnology* 40: 753-755