



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 1: Labor und Technikum

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.



Abbildung 1: Ansicht der Grossen Rinne

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 Schadstoffahme in Modellaquifer "Grosse Rinne" in VEGAS.
4. Feldanwendung am Standort "Testfeld Süd".

Ergebnisse

Um einen Überblick zu bekommen, welche Injektionstechniken sich bereits auf dem Markt etabliert haben wurden eine Internet-, sowie eine Literaturrecherche durchgeführt. Als mögliche Injektionstechniken unter Berücksichtigung des Feldstandortes und der gewählten Flüssigzugabe der Nährstoffe kamen in Betracht:

1. Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB): Mit Hilfe einer in einem Vertikalbrunnen eingebauten Pumpe wird über zwei, mittels Packern gegeneinander abgedichtete Filterstrecken eine Grundwasserzirkulation in Form einer Strömungswalze erzeugt. Über diese Strömungswalze kann eine effiziente Zugabe von Nährstoffen (Elektronenakzeptoren) erfolgen.
2. Multilevelbrunnen (MLB): Über mehrfach verfilterte Vertikal- oder Horizontalbrunnen werden flüssige Elektronenakzeptoren gezielt in die Grundwasserströmung eingebracht und somit der Bioabbau beschleunigt.

Beide Systeme wurden in kleinmaßstäblichen Küvettenexperimenten (Abb. 2) getestet.



Abbildung. 2: 2-D Küvette zur Visualisierung der Strömungs- und Transportvorgänge bei Einsatz unterschiedlicher Injektionssysteme

Vergleich beider Injektionssysteme:

Durch eine numerische Modellierung des Betriebs eines GZB mit Zugabe einer Tracerlösung über den unteren Filterbereich und Entnahme im oberen Filter (Abb. 3, rechts) konnte eine vollständige Durchmischung des abstromigen Aquifers bei einem Verhältnis von 1:1 zwischen der Förderrate am GZB (Zugabe GZB = Entnahme GZB) und dem Gesamtvolumenstrom der Grundströmung berechnet werden.

Ein Vergleich der numerisch modellierten mit den experimentellen Ergebnissen verdeutlicht die sehr gute Übereinstimmung zwischen numerischer Modellierung und experimentellen Ergebnissen (Abb. 3, links). Mit dem gewählten Ansatz der Pumpraten im Vergleich zur Grundströmung konnte die Tracerlösung homogen über den gesamten abstromigen Grundwasserleiter injiziert werden.

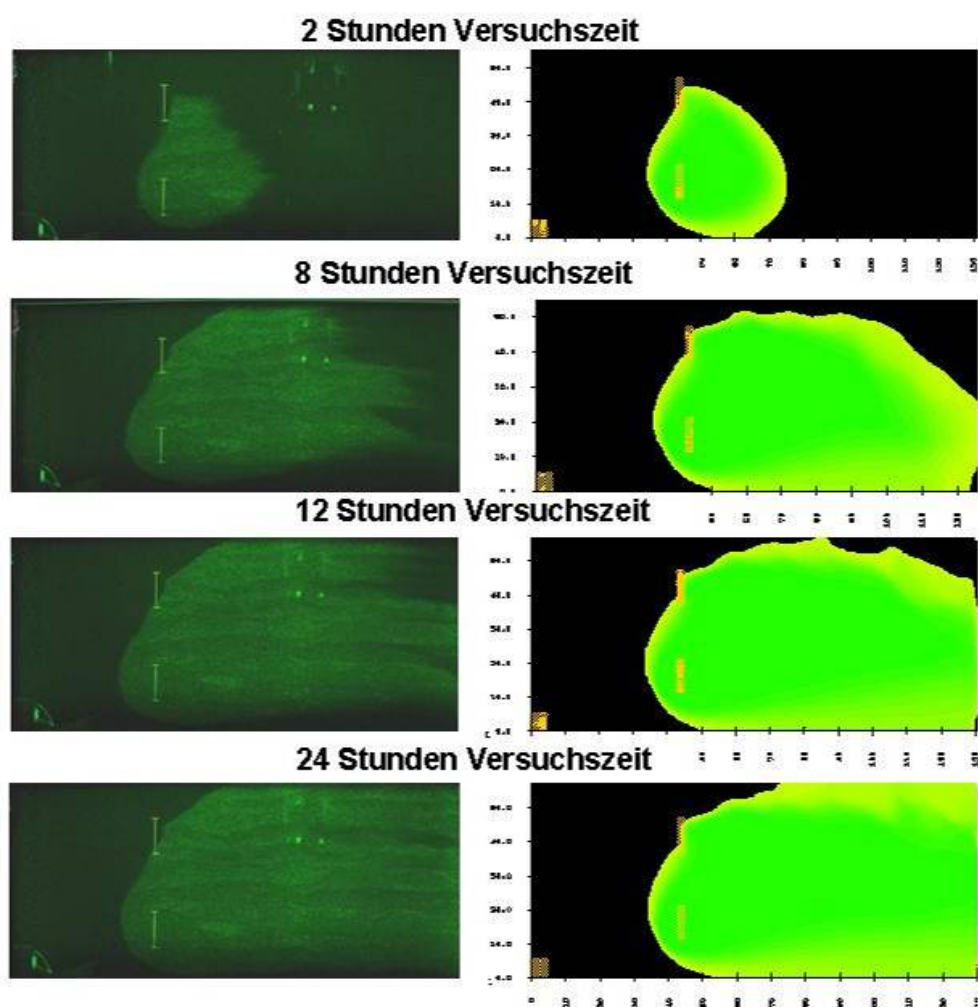


Abbildung 3: Vergleich der experimentellen (linke Spalte) mit den numerischen Ergebnissen (rechte Spalte) zum Durchmischungsverhalten des GZB

Das alternativ untersuchte System der Injektion von Nährlösungen über einen Multilevelbrunnen (MLB) besitzt den Vorteil einer vergleichsweise geringen Förderrate, jedoch erfolgt die Einmi-

schung der Nährstoffe einzig über die anstehenden Querdispersivitäten und erfordert zur homogenen Einmischung geringe Brunnenabstände und daher eine große Anzahl von Multilevel-injektionsbrunnen. Dadurch würde auch eine derartige Maßnahme kostenintensiv.

Der direkte Vergleich zwischen Experiment und numerischer Modellierung im Falle eines Verhältnisses der Grundströmung zur Injektionsrate von 2:1 (Abb. 4) zeigt eine sich in Auslaufrichtung spreizende Stoffwolke. Die transversale Durchmischung wird durch die schichtenweise Lagerung und die geringe Querdispersion des Bodenmaterials in der Küvette behindert. Dies konnte durch die Tracerexperimente verdeutlicht werden, die eine Ausbreitung des Tracers in bevorzugt horizontaler Richtung entsprechend der anstehenden horizontalen Lagerung mit Ausprägung von bevorzugten Fließwegen nachwiesen.

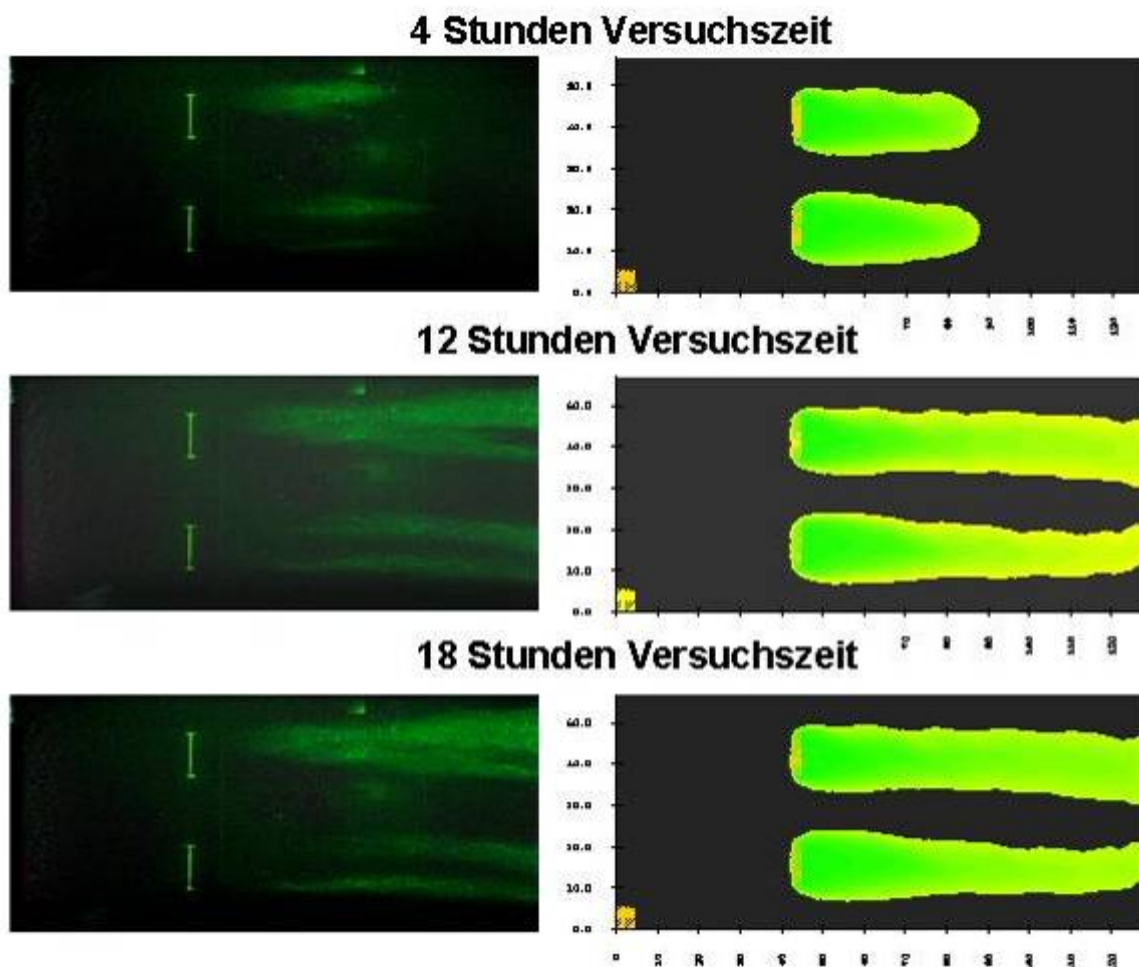


Abbildung 4: Vergleich der experimentellen (linke Spalte) mit den numerischen Ergebnissen (rechte Spalte) zum Durchmischungsverhalten des MLB

Der GZB hingegen fördert die transversale Durchmischung über die erzeugten Querströmungen im Brunnenbereich (Abb. 5, links). Nachteilig für die Injektion und Einmischung einer Nährlösung mittels MLB wirkt sich die Ablenkung der Grundwasserströmung im Einflussbereich der Injektionsbrunnen aus (Abb. 5, rechts). Dies behindert im Vergleich zum GZB eine rasche Durchmischung, der Injektionsbereich wird umströmt. Bei ungünstiger hydraulischer Auslegung (Brunnengalerie mit hoher Zugabemenge) kann die Abbauzone umströmt werden. Im Falle ver-

gleichbarer Sorptionskoeffizienten der Nährstoffe und der Kontaminanten erfolgt dann keine Durchmischung, wohingegen bei unterschiedlichen Sorptionskoeffizienten durch eine pulsierende Nährstoffzugabe eine Durchmischung erreicht werden könnte.

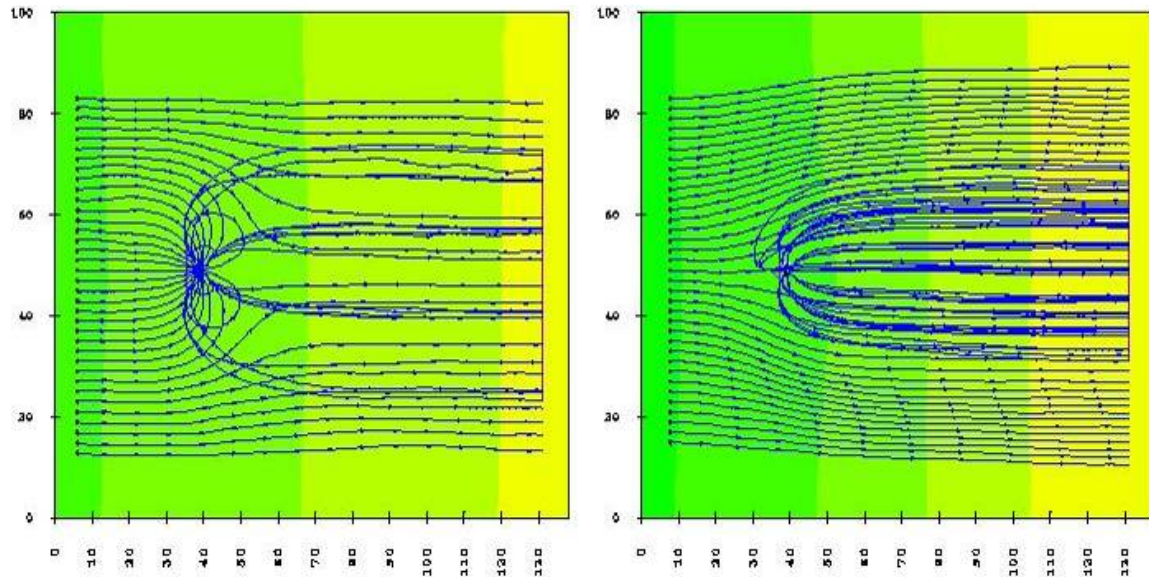


Abbildung 5: Vergleich der Strömungsverhältnisse bei Einsatz des GZB (links) und eines Vertikalbrunnens (rechts) bei gleicher Förderrate

Infolge der sehr guten Übereinstimmung zwischen Experiment und numerischer Modellierung konnte die hydraulische Auslegung der Injektionstechnik mit numerischen Mitteln entsprechend den hydrogeologischen Bedingungen am Standort erfolgen.

Untersuchungen in der Grossen Rinne

Der erforderliche Nachweis zur Steigerung des biologischen Abbaus der Heterozyklischen Kohlenwasserstoffe erfolgt im technischen Maßstab im Rahmen eines ENA-Experimentes in der "Grossen Rinne" von VEGAS. Ein Prototyp eines GZB in 3"-Ausführung (Abb. 6) zur Installation in Rammfiltern wurde angefertigt und in die Grosse Rinne eingebaut.

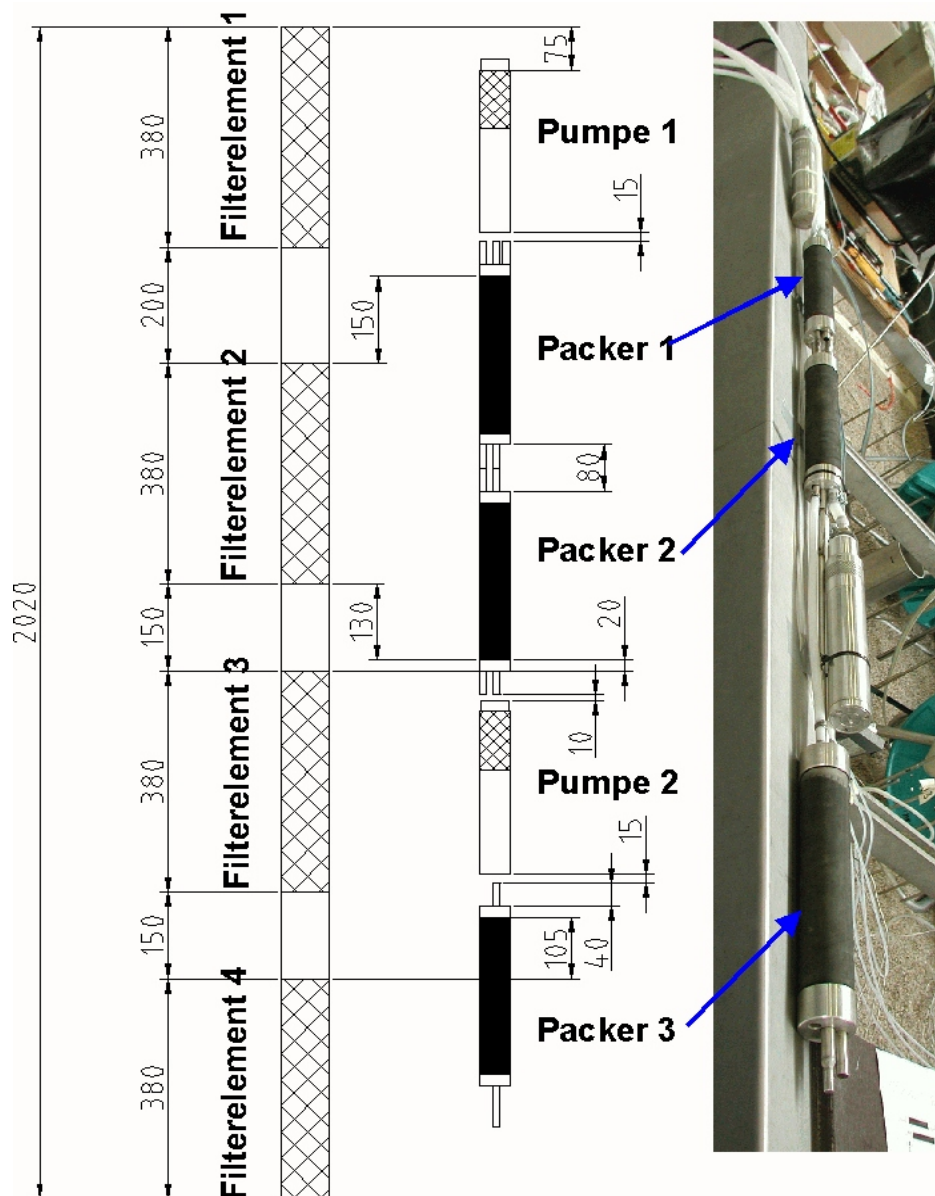


Abbildung 6: Prototyp des GZB zur Installation in der Grossen Rinne

Eine erste Beprobung der Rinne durch den Projektpartner ZAG, Universität Tübingen, Ende 2003 zeigte das gänzliche Fehlen der Heterozyklischen Kohlenwasserstoffe. Als mögliche Erklärung kann die langjährige Durchströmung der Grossen Rinne (2000-2004) und die größten-

teils hohe Wasserlöslichkeit dieser vergleichsweise polaren Verbindungen angeführt werden. Die zur Untersuchung von Lösungsprozessen im Modellaquifer konzipierte Blobzone im Zulaufbereich der Grossen Rinne bewirkte zudem einen großen Übergang der Schadstoffe in das Grundwasser und deren vergleichsweise rasche Ausspülung im Verlauf von 4 Jahren.

In Übereinstimmung mit den Projektpartnern wurde in der Grossen Rinne zur Vermeidung von Sorptionsprozessen der einzuleitenden Mischung von Heterozyklen in der verbliebenen organischen Teerphase der "Blobzone" diese unter Beibehaltung der Modellstruktur komplett ausgebaut. Es wurde ein Infiltrationskasten anstelle der Blobzone (Abb. 7) eingebaut. Über diesen Infiltrationskasten konnte eine künstlich generierte Schadstoffmischung entsprechend den am Standort "Testfeld-Süd" anzutreffenden heterozyklischen Verbindungen gezielt infiltriert werden.

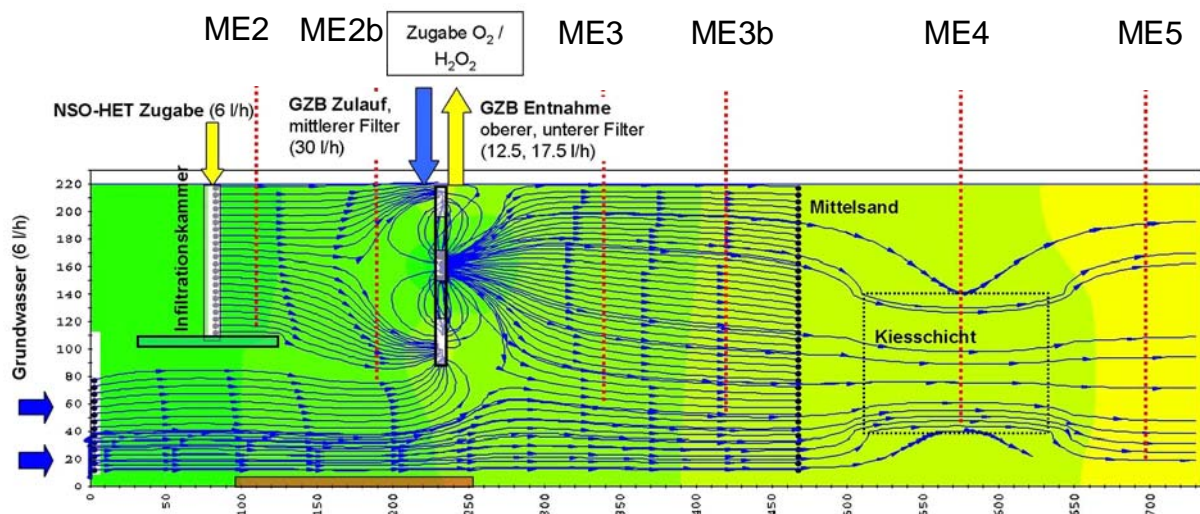


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Grossen Rinne mit Visualisierung der berechneten Stromlinien

Anfang 2004 wurde planungsgemäß der GZB über einen Rammbrunnen in der Grossen Rinne installiert. Es erfolgt die Entnahme des Grundwassers über den oberen und unteren Filterbereich (Abb. 7). Nach Dosierung der ausgewählten Nährstoffe (TZW) wird die Elektronenakzeptorlösung im mittleren Filterbereich des GZB injiziert. Vorab wurden im Zeitraum zwischen April und Juni 2004 Tracertests durchgeführt, um die hydraulischen Bedingungen in der Grossen Rinne, sowie die Wirksamkeit der Einmischung der Nährstofflösung durch den GZB zu ermitteln. Die gewonnenen Daten zum Durchbruchverhalten wurden zur Parametrisierung des numerischen Modellansatzes verwendet.

Nach 10 Tagen Tracerzugabe über den Infiltrationskasten ergab eine Stichtagsmessung an allen Probenahmestellen eine inhomogene Tracerverteilung oberstromig vom GZB und eine vergleichsweise homogene Verteilung unterstromig des GZB (Abb. 8).

Anhand der gemessenen Durchbruchkurven an den Messebenen ME 3 bis ME4 wurden die Parameter des numerischen Modells ermittelt. Der beispielhafte Vergleich der gemessenen mit den numerisch berechneten Durchbruchkurven des Tracers an 4 Messstellen der Ebene ME3b (180 cm nach GZB, Abb. 9) zeigt eine gute Übereinstimmung.

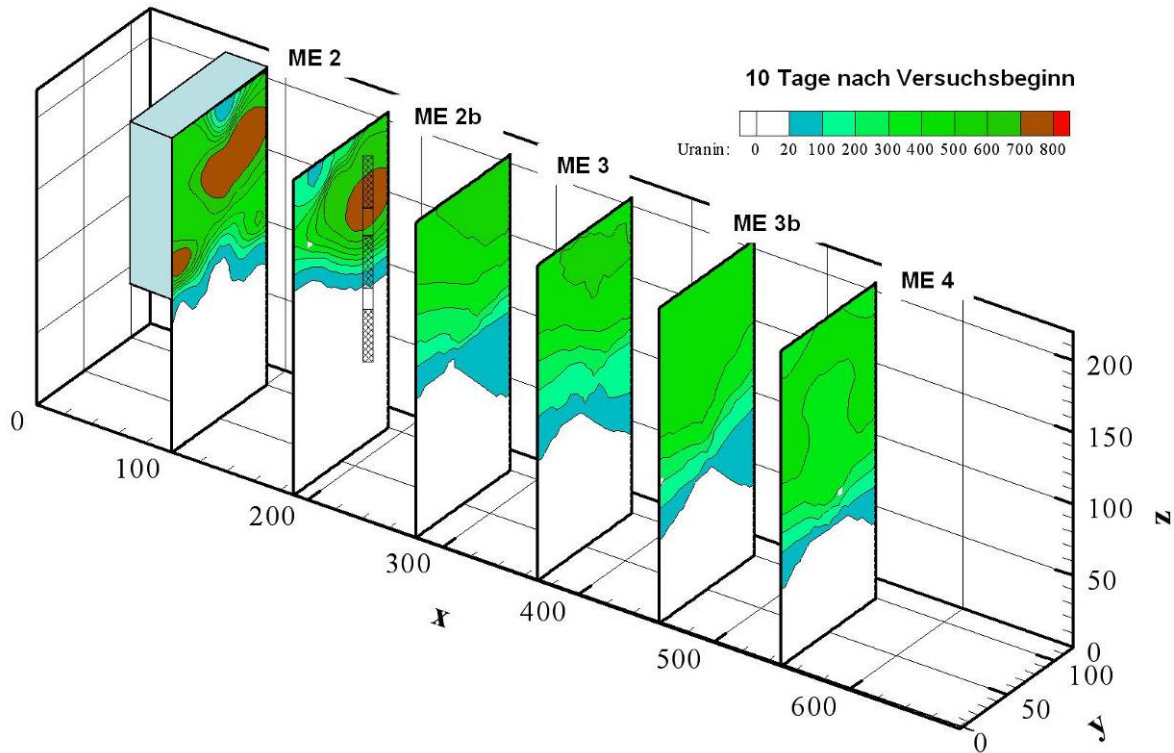


Abbildung 8: Verteilung des Uranintracers in der Grossen Rinne 10 Tage nach Versuchsbeginn

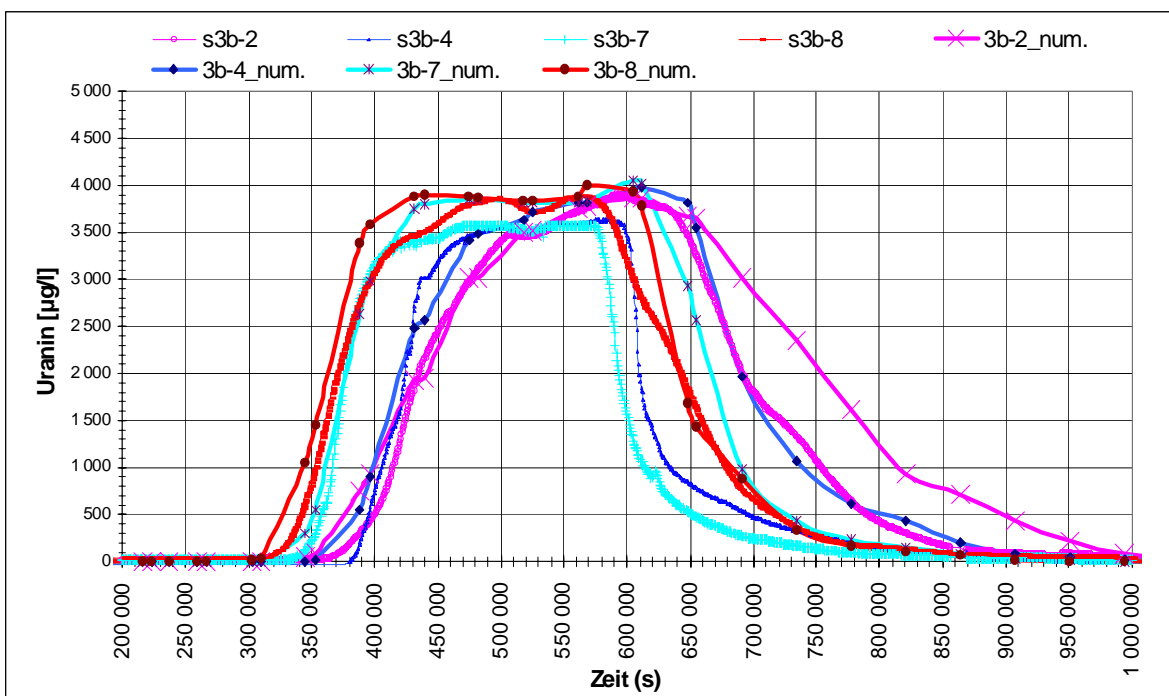


Abbildung 9: Vergleich der numerisch berechneten Durchbruchkurven an der Messebene ME3b (s3b-2_num, s3b-4_num, s3b-7_num und s3b-8_num) mit den experimentellen Ergebnissen (s3b-2, s3b-4, s3b-7 und s3b-8)

Zur Untersuchung des mikrobiellen Schadstoffabbaus wurde in unterschiedlichen Versuchsphasen Luft(sauerstoff), bzw. Wasserstoffperoxid mit unterschiedlichen Konzentrationen (50 mg/L, 25 mg/L) oder keine Elektronenakzeptoren im intermittierenden Betrieb, bzw. Sulfat als Elektronenakzeptor zur Simulation der Standortbedingungen über den GZB in die angelegte Grundströmung eingemischt.

Entsprechend dem gewählten Elektronenakzeptor entwickelte sich der Sauerstoffgehalt (Abb. 10). Bei Einsatz von Wasserstoffperoxid konnte ein annähernd stöchiometrischer Umsatz zu Sauerstoff und Wasser (50 mg/L H₂O₂ -> 20 mg/L O₂) unterstromig der Strömungswalze (ME3, Abb. 10) bestimmt werden. Bei Zugabe von Luft lagen die Sauerstoffkonzentrationen bei ca. 5 mg/L.

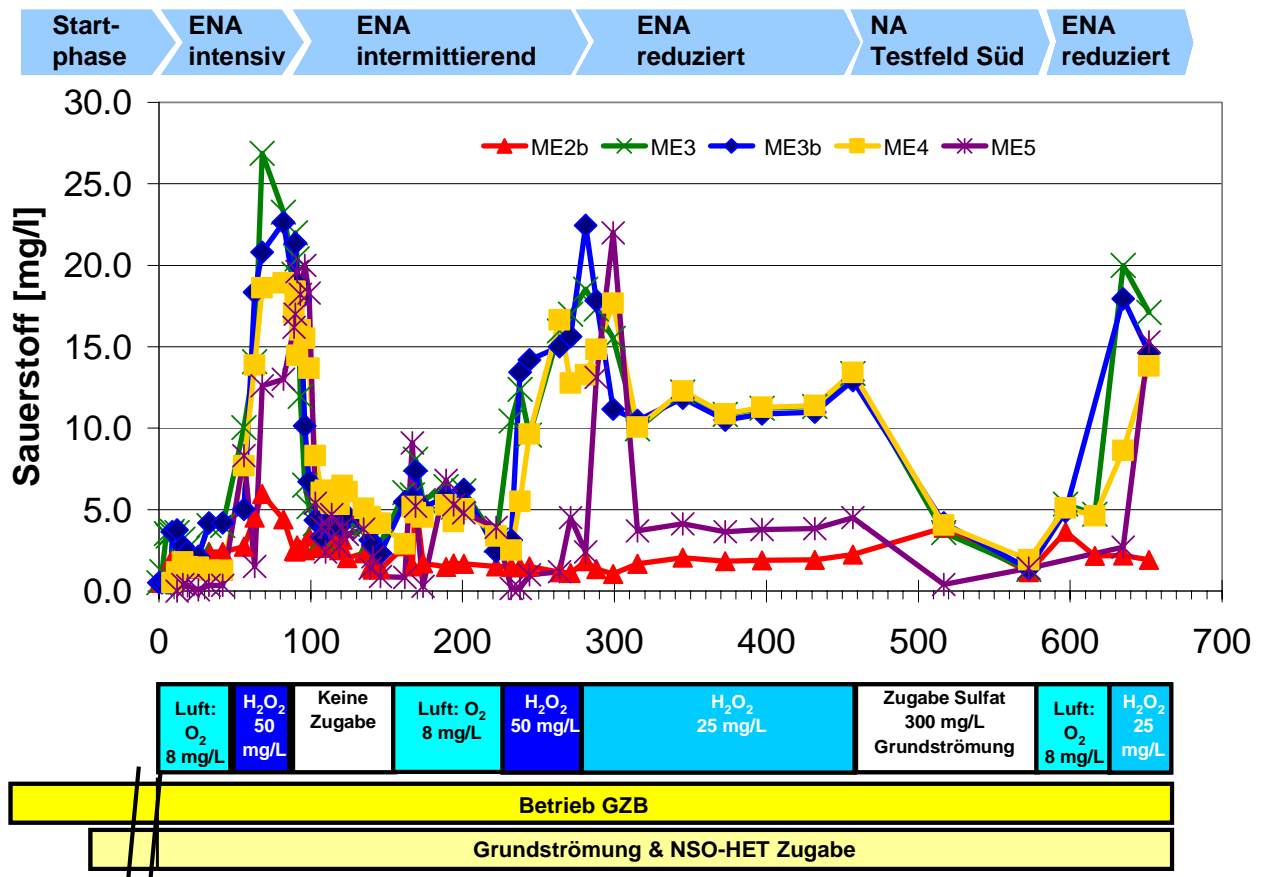


Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffverteilung

Entsprechend den Sauerstoffgehalten im Grundwasser erfolgte der biologische Abbau der NSO-HET primär im Bereich der Strömungswalze des GZB (Abb. 11). Bei Zugabe von Luftsauerstoff erfolgte ein annähernd kompletter Abbau (Abb. 11, links). Ein annähernd vollständiger aerober biologischer Abbau konnte stets während der Zugabe von Wasserstoffperoxid festgestellt werden (Abb. 11). Im intermittierenden Betrieb lagen die Sauerstoffgehalte durch die Umwälzung des Grundwassers im GZB um 3 mg/L. Es erfolgte ein etwa 50%-iger Abbau in der Zirkulationswalze des GZB. Unterstromig des GZB (ME3) lag der Abbau jedoch bei 90% (Abb. 11, Mitte). Bei Einsatz von Sulfat als Elektronenakzeptor fielen die Sauerstoffgehalte auf Werte

unter 2 mg/L. In Folge der „anaeroben“ Verhältnisse ging die Abbaurrate deutlich auf Werte kleiner 10% zurück (Abb.11, rechts).

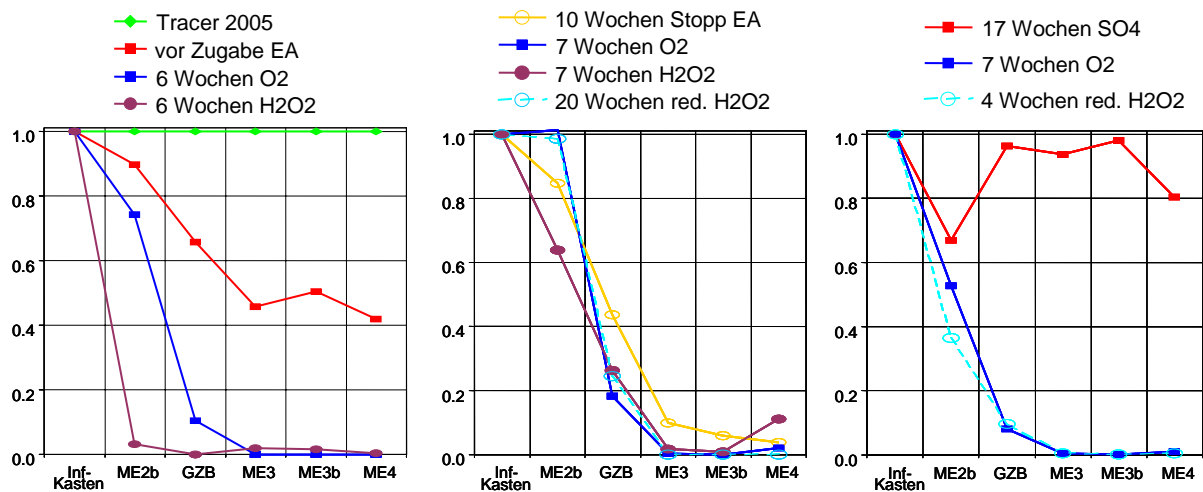


Abbildung 11: Normierte NSO-HET Konzentrationen

Feldanwendung am Standort "Testfeld Süd":

Für die ENA-Pilotanwendung auf dem Testfeld Süd ergab sich daraus die Konsequenz, dass auf die Zugabe von Elektronenakzeptoren zur Förderung des biologischen Abbaus der NSO-HET nicht verzichtet werden konnte. 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.

Ansprechpartner

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

+49 (0)711 - 685 - 64716

Dipl.-Ing. (FH) Oliver Trötschler

+49 (0)711 - 685 - 67021

Dipl.-Ing. (FH) Thomas Haslwimmer