

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

# EU-Projekt PURE, WP7

# Simultane Sanierung der gesättigten und ungesättigten Zone durch Dampf-Luft-Injektion und Alkoholspülung

## <u>Ziele</u>

Die In-situ-Sanierung von Grundwasserleitern, kontaminiert mit organischen Schadstoffen in Phase bzw. in residualer Sättigung stellt für herkömmliche Pump & Treat Verfahren aufgrund der zumeist geringen Wasserlöslichkeit der organischen Schadstoffe und den damit verbundenen sehr langen Sanierungszeiten ein Problem dar.

Im Rahmen des EU-Projektes PURE sollte ein Verfahren zur simultanen Sanierung der gesättigten und ungesättigten Zone entwickelt werden. Hierbei wurden die beiden innovativen In-situ-Sanierungstechnologien Co-Solvent Flooding (CSF) und Thermally Enhanced Soil Vapour Extraction (TSVE) standortbezogen weiterentwickelt und in Großbehälterversuchen einzeln und in Kombination zur Sanierung eines AKW-Schadenfalls (LNAPL) angewendet.

#### **Projektrahmen PURE**

Das von der EU im 5. Rahmenprogramm geförderte Projekt PURE (<u>P</u>rotection of Gro<u>u</u>ndwater <u>Re</u>sources at Industrially Contaminated Sites) hatte sich zum Ziel gesetzt, die Bearbeitung von Altlastenstandorten effektiver zu gestalten, sowohl hinsichtlich der Erkundungstechnik, der Altlastenbewertung als auch der Sanierungstechnik (Abb. 1). An diesem Projekt beteiligt waren vier Altlastenbesitzer, zwei Ingenieurbüros, vier Universitäten und vier Forschungseinrichtungen. Bei *VEGAS* wurde das Teilprojekt (Workpackage WP 7) "Simultaneous remediation of the saturated and the unsaturated zone" bearbeitet.



Abbildung 1: Projektstruktur PURE und Arbeitspaket (WP7) von VEGAS

Im Rahmen des Teilprojektes (WP 7) wurden zwei innovative In-situ-Sanierungsverfahren (CSF und TSVE) miteinander kombiniert und bis zur Feldanwendungsreife weiterentwickelt. Das angestrebte Ergebnis des Teilprojektes war eine pilothafte Anwendung beider Verfahren an einem Standort eines Industriepartners inklusive einer Wirtschaftlichkeitsstudie.

#### Sanierungstechnologie Co-Solvent-Flooding (CSF):

Die Alkoholspülung dient der Sanierung kontaminierter Bodenbereiche in der gesättigten Bodenzone. Durch entsprechende Alkoholinjektion und -extraktion werden die kontaminierten Bereiche eines Grundwasserleiters durchströmt. Für die Injektion und Extraktion sind geeignete Brunnenanordnungen (Horizontal-, Vertikal-, Grundwasserzirkulationsbrunnen oder Kombinationen) erforderlich.

Der Vorteil der Alkoholspülung im Vergleich zu herkömmlichen Pump-and-Treat Verfahren mit Wasser liegt in höheren Schadstoffaustragsraten, wobei der Schadstoff sowohl in gelöster Form, als auch (kontrolliert) als freie Phase ausgetragen wird. Durch die Wahl eines geeigneten Alkohols, der auf den Schadstoff bzw. das Schadstoffgemisch abgestimmt werden muss, wird die Löslichkeit des Schadstoffes erhöht und die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Schadstoff herabgesetzt. Die SO mobilisierten Schadstoffe werden infolge der Strömungsführung sowie der geringeren Dichte auf Höhe des Grundwasserspiegels transportiert und können dort abgepumpt werden. Im Anschluss an die Sanierung des Grundwasserleiters die ungesättigte Zone mittels thermisch unterstützter kann Bodenluftabsaugung (TSVE) abgereinigt werden.

Der einzusetzende Alkohol ist in Abhängigkeit von der Dichte des Schadstoffs zu wählen. Für LNAPL (Light Nonaqueous Phase Liquid), wie im Rahmen des PURE-Projektes untersucht, ist eine Mischung aus Wasser und **einem** geeigneten Alkohol ausreichend, da der mobilisierte Schadstoff aufgrund der Dichteunterschiede hydraulisch kontrollierbar ist.

Für mobilisierte DNAPL (Dense Nonaqueous Phase Liquid) besteht bei konventionellen Verfahren die potentielle Gefahr eines unkontrollierten Absinken des Schadstoffes. Durch den Einsatz eines Alkohol-Cocktails mit lipophilen Anteilen ist es möglich, die Dichte des Schadstoffes derart zu verringern, dass auch ein mobilisierter DNAPL hydraulisch kontrollierbar wird und mit einer resultierenden Dichte kleiner als die von Wasser gefördert wird. Ein DNAPL wird zum LNAPL. Eine zusätzlich angelegte aufwärtsgerichtete Strömung dient einerseits dem gezielten Einsatz des Cocktails und andererseits als zusätzliche Sicherheit gegen die vertikale Verlagerung des Schadstoffes (Einzelheiten können den folgenden Projekten entnommen werden).

Sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen Gesichtspunkten wird das extrahierte Wasser-Alkohol-Schadstoff-Gemisch getrennt, und der Alkohol bzw. die Alkohole aufkonzentriert. Somit können die Alkohole für weitere Spülvorgänge wiederverwendet werden.



Abbildung 2: Prinzipskizze der simultanen Sanierung der gesättigten und ungesättigten Zone über die Kombination von CSF und TSVE

### Sanierungstechnologie Dampf-Luft-Injektion (TSVE, subTSVE)

Durch Injektion von Sattdampf bzw. einer Mischung aus Sattdampf und Luft unterhalb des Wasserspiegels wird Grundwasser verdrängt und weite Teile der gesättigten Zone, der gesamte Kapillarsaum als auch die ungesättigte Zone rasch aufgeheizt. Da sich mit dem Temperaturanstieg die Flüchtigkeit der Schadstoffe erhöht, kann so der Massenaustrag im Vergleich zur normalen (kalten) Air-Sparging-Anwendung mit Betrieb einer Bodenluftabsaugung vervielfacht und die Sanierungszeit erheblich verkürzt. Die Technologie stellt die Erweiterung der Dampf-Luft-Injektion in die ungesättigte Zone (TUBA) der Arbeiten von Färber (1997) und

Betz (1998), sowie Schmid (2001) dar. Schmid (2001) hatte bereits die Injektion in die gesättigte Zone experimentell in wenigen kleinskaligen Versuchen untersucht. Großskalige Versuche, die technische Umsetzung, der Nachweis der Anwendbarkeit in der Praxis und finanzielle Aspekte waren hierbei jedoch noch weitgehend offen geblieben.



Abbildung 3: Prinzipskizze der simultanen Sanierung der gesättigten und ungesättigten Zone über subTSVE

# **Vorgehensweise**

### Sanierungsverfahren Alkoholspülung (CSF)

Die Weiterentwicklung der Alkoholspülung erfolgte anhand von zwei der insgesamt vier am Projekt beteiligten Industriestandorte. Zur Optimierung der Prozessparameter wurden zunächst Säulenversuche durchgeführt, wobei sowohl das Untergrundmaterial als auch der jeweilige Schadstoffcocktail der Industriestandorte zum Einsatz kam.

Auf den Ergebnissen der Säulenversuche aufbauend wurden Untersuchungen zur Stabilität der "Alkoholfahne" in Abhängigkeit der aufwärtsgerichteten Abstandsgeschwindigkeit des Alkohols in einer Küvette durchgeführt. Neben der Stabilitätsuntersuchung wurde die Sanierungseffektivität der Alkoholspülung unter den testfeldspezifischen Bedingungen (Untergrundmaterial und Schadstoffcocktail) im Rahmen eines in der Küvette durchgeführten Experimentes bestimmt.

Zur Bestimmung der Sanierungseffektivität der Alkoholspülung unter realitätsnahen Testfeldbedingungen wurden zwei Sanierungsexperimente in einem der großen VEGAS-

Container (Länge: 9 m, Breite: 6 m, Höhe: 4,5 m) durchgeführt. Das erste Experiment, die Kombination aus Alkoholspülung und Dampf-Luft-Injektion diente der Behandlung eines Schadenfalls mit Kontamination der gesättigten und ungesättigten Zone. Im zweiten, reinen CSF-Experiment wurde das Augenmerk auf die Sanierung einer Kontamination in der gesättigten Zone einzig unter Einsatz von Alkohol gelegt.

Auf der Basis der Ergebnisse dieser Versuche wurde eine Wirtschaftlichkeitsstudie durchgeführt.

### Sanierungsverfahren Dampf-Luft-Injektion (TSVE)

Die Entwicklung der Sanierungstechnologie zur simultanen Sanierung der gesättigten und ungesättigten Zone erfolgte basierend auf zwei industriellen Feldstandorten (site 3 und site 4). Nach Datensichtung wurden in einem ersten Schritt die Standortverhältnisse zusammengefasst.

Nach der experimentellen Bestimmung der relevanten Bodenparameter der Feldstandorte zur Anwendung von TSVE (spezifische Wärmekapazität, Permeabilität) in Säulenversuchen, erfolgte die Bestimmung der Sanierungseffizienz bei Injektion von Sattdampf in die gesättigte Zone (SubTSVE) in 2-D Küvettenexperimenten unter Bezug auf die vorliegenden Kontaminationen an den Industriestandorten.

Zur Übertragung der Ergebnisse der Laboruntersuchungen und des entwickelten Verfahrens auf die Feldstandorte wurden Pilotuntersuchungen in einem VEGAS Großbehälter mit natürlichem Bodenmaterial vom Standort durchgeführt. Durch die Weiterentwicklung der Sanierungstechnik zur Dampfinjektion in die gesättigte Zone (SubTSVE) unter Berücksichtigung der Bedingungen an den Feldstandorten wurde die Sanierungstechnologie zur Anwendungsreife gebracht.

Abschließend erfolgte die Planung mit Kostenschätzung der Sanierung von zwei Feldstandorten mit SubTSVE.

## <u>Ergebnisse</u>

Die Ergebnisse der Standortcharakterisierung sind nachfolgend zusammengefasst.

Tabelle 1: Charakterisierung der Feldstandorte

site 3		site 4				
Kontamination und räumliche Ausbreitung						
BTEX:		BTEX, CKW:				
Kernbereich: 7.000 m² bis 10 m Tiefe,		2.000 m <sup>2</sup> bis 10 m Tiefe mit BTEX, bis 27 m Tiefe				
Umgebung: 30.000 m <sup>2</sup> bis 5 m Tiefe		mit CKW				
Schadstoffkonzentrationen						
KW	BTEX	BTEX	CKW			
Grundwasser (mg/m <sup>3</sup> )						
Ø 7800, max. 44600	Ø 6111, max. 53400	Ø 15700, max.92300	Ø 1160, max.26700			
Bodenluft (mg/m <sup>3</sup> )						
n.b.	Ø 21, max. 120	Ø 250	Ø 160			
gesättigte Bodenzone (mg/kg)						
Ø 433, max. 1350	Ø 3,28, max. 15	Ø 170,max. 700	n.b.			
ungesättigte Bodenzone (mg/kg)						

Ø 391, max. 637	Ø 1850, max. 3020	oberflächennahe hochkontaminierte ungesättigte			
		Bodenzone ausgekoffert.			
Geologie					
Rheintal:		Rheintal:			
Holozäner Lehm: 0 - 4,5	m u. GOK	Holozäner Lehm: 0 - 4,5 m u. GOK			
Niederterrasse (4,5 - 12,	5 m u. GOK):	Niederterrasse(4,5 – 14 m. u. GOK):			
Mittelsand		Grobsand, unterliegend Feinsand			
Unt. Mittelterrasse (12,5	- 30 m u. GOK): Fein-,	Unt.Mittelterrasse (14 - 18,5 m u. GOK):			
Mittelsand (kiesig)		Fein-, Mittelsand (lehmig)			
Rinnenschotter (30 - 37 r	n u. GOK):	Obere Mittelterrasse (18,5 - 21 m u. GOK):			
Grobkies (sandig)		Feinkies (sandig)			
Tertiärer Aquiclude (> 37	m u. GOK):	Hauptterrasse (21 - 28 m u. GOK):			
sandiger Schluff, Ton		Grobkies mit Feinsand			
		Tertiärer Aquiclude (> 28 m u. GOK):			
		sandiger Schluff, Ton			
Hydrologie					
System direkt an Rhein gekoppelt		System effluent zum Rhein			
Flurabstand: 8 m $\pm$ 2 m Schwankung		Flurabstand: 6,3 m $\pm$ 1,5 m Schwankung			
effluent in Rhein bei Ni	edrigwasser, parallel zu	Grundwasserfließgeschwindigkeit: 0,3 m/d			
Rhein bei Mittelwasser,	diffluent aus Rhein bei				
Hochwasser,					
Grundwasserfließgeschw	vindigkeit:				
Mittelwasser: 0,43 m/d, N	liedrigwasser: 0,2 m/d,				
Hochwasser: bis 0,9 m/d					

Beide Standorte sind im Bereich der gesättigten und ungesättigten Zone mit BTEX und höhersiedenden Aromaten kontaminiert. In den Laboruntersuchungen wurden die sanierungsrelevanten Bodenkenngrößen ermittelt.

### Sanierungsverfahren Alkoholspülung

#### **Säulenversuche**

Die Säulenversuche wurden mit dem Untergrundmaterial (Abb. 4) als auch dem Schadstoffcocktail des jeweiligen Industriestandortes durchgeführt.



Abbildung 4:: Sieblinie der verwendeten Säulenmaterialien

Das mit dem Schadstoffcocktail residual gesättigte Säulenmaterial wurde von unten nach oben mit einer Alkoholmischung der Zusammensetzung 60 Vol.-% Isopropanol und 40 Vol.-% Wasser gespült (Abb. 5).

Nach Injektion von drei Porenvolumen der Alkoholmischung wurden laut Analyse der Auslaufproben rund 75 % des eingebrachten Schadstoffs aus der Säule ausgetragen (Abb. 6). Die Analyse des Säulenmaterials im Anschluss an die Alkohol- bzw. Wasserspülung ergab einen Restgehalt an Schadstoff von rund 0,1% sowie einen Restgehalt an Isopropanol von unter 1 %.



Abbildung 5: Foto des Säulenversuchsstandes



Abbildung 6: Verlauf der kumulativen Austragsrate in Abhängigkeit vom injizierten Porenvolumen der Alkoholmischung (Alkoholcocktail)

Zu Beginn der Alkoholspülung setzten sich die Proben am Säulenauslauf aus zwei Phasen zusammen - einer wässrigen und einer organischen Phase. Die Dichte der wässrigen Phase lag im Bereich der Dichte von Wasser, während die Dichte der organischen Phase annähernd der des Schadstoffs entsprach (Abb. 7).



Abbildung 7: Dichteänderung der Auslaufproben in Abhängigkeit vom injizierten Porenvolumen an Alkoholmischung

Aufgrund der zwei Flüssigphasen am Säulenauslauf ist davon auszugehen, dass in der Anfangsphase des Versuchs nur ein geringer Alkoholanteil in die Schadstoffphase partitionierte und der Schadstoff dementsprechend hauptsächlich durch Mobilisierung und in einem nur untergeordnetem Maße durch Solubilisierung aus der Säule ausgetragen wurde. Im weiteren Verlauf der Alkoholspülung ging ein zunehmender Anteil der Alkoholmischung in die Schadstoffphase über, so dass ab der Injektion von zwei Porenvolumen Alkoholmischung der Säulenauslauf nur noch aus einer Flüssigphase (Mischung aus Alkoholen und Schadstoff) bestand. In dieser Versuchsphase wurde der Schadstoff also ausschließlich infolge von Solubilisierung aus der Säule entfernt. Nach Injektion von drei Porenvolumina Alkoholmischung wurde das Säulenmaterial mit Wasser gespült. Der zunehmende Wassergehalt führte zu einem Wiederanstieg der Dichte am Säulenauslauf.

#### **Küvettenexperimente**

Für die Anwendung der Alkoholspülung im Feldmaßstab ist ein hydraulisch kontrollierbares Strömungsfeld von essentieller Bedeutung. Die hydraulische Stabilität der Alkoholspülung während des nach oben gerichteten Spülprozesses hängt von unterschiedlichen Parametern wie z.B. der Dichte und Viskosität der Sanierungslösung sowie der Porenraumverteilung des Grundwasserleiters ab. Zudem spielt die mittlere Abstandsgeschwindigkeit der Sanierungslösung im Untergrund eine entscheidende Rolle. Der Einfluss der Abstandsgeschwindigkeit der Sanierungslösung auf die Stabilität des Fließfeldes wurde unter Nachbildung der Standortbedingungen 'Testfeld 3' (site 3) untersucht. Dazu wurde eine Küvette (Höhe: 0,60 m, Länge: 1,40 m, Breite: 0,08 m) so homogen wie möglich mit dem Aquifermaterial vom Testfeld gefüllt (HOFSTEE et al. 1998) und mittels zweier Horizontalbrunnen vertikal mit der Alkohol-Sanierungslösung durchströmt. Zur Visualisierung der Strömungsprozesse wurde ein fluoreszierender Tracer der infiltrierten Alkohollösung zugegeben (Uranin).



Injéktionsbrunnen

Pumpe

Abbildung 8: Foto des Küvettenversuchsstandes mit kontinuierlicher Fluoreszensmessung

Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit der aufwärts gerichteten Strömung betrug in einem Fall 0,7 m/d und im anderen Fall 5 m/d. Wie man anhand der Abbildung 9 erkennen kann, traten während des Durchströmungsversuchs mit der geringeren Abstandsgeschwindigkeit Strömungsinstabilitäten auf, wohingegen dies bei der höheren Fließgeschwindigkeit nicht der Fall war.





Abbildung 9: Vorderansicht der Küvette während des Durchströmungsversuchs mit einer Abstandsgeschwindigkeit von 0,7 m/d (links, Durchströmungsdauer: 480 min) und 5,0 m/d (rechts, Durchströmungsdauer: 120 min)

Die Destabilisierung des Fließfeldes ist auf eine dichteinduzierte Migration sowohl der Sanierungslösung als auch des Porenwassers zurückzuführen: Bedingt durch die geringe Dichte der Sanierungslösung von 0.88 kg/l migriert diese nach oben während das schwerere Wasser nach unten sinkt. Im Gegensatz zu den Dichteeffekten wirken sich die unterschiedlichen Viskositäten der beiden Fluide stabilisierend auf das Fließfeld aus (Kueper & bevorzugten Frind, 1988). Die Ausbildung von Fließwegen während des Durchströmungsversuchs mit der Abstandsgeschwindigkeit von 0,7 m/d weist auf eine Dominanz der Dichteeffekte hin. Mit zunehmender Filtergeschwindigkeit gewinnen die Viskositätseffekte an Bedeutung bis sie schließlich die Dichteeffekte kompensieren und sich ein stabiles Fließfeld ausbildet. Die während des zweiten Durchströmungsversuchs beobachtete stabile Alkoholfahne (Abb. 9, rechts) deutet darauf hin, dass dies bei der gewählten mittleren Abstandsgeschwindigkeit von 5 m/d der Fall war.

Im Anschluss an die Stabilitätsstudie wurde die Sanierungseffizienz des Verfahrens getestet. Hierzu wurde das Einbaumaterial der Rinne mit 219,61 g des "Testfeld 3"-spezifischen Schadstoffcocktails (44 % m-/p-Xylol (m/m), 35 % 1, 2, 4 Trimethylbenzol, 13 % o-Xylol, 4 % 1, 3, 5 Trimethylbenzol, 2 % Ethylbenzol and 2 % Toluol) kontaminiert. Die Sanierungslösung wurde dann in die Rinne injiziert, die mittlere Abstandsgeschwindigkeit der nach oben gerichteten Strömung betrug 2,1 m/d. Der kumulative Schadstoff-Austrag aus der Rinne während der Alkoholspülung ist in Abb. 10 als Funktion des durchströmten Porenvolumens dargestellt.



Abbildung 10: Kumulativer Schadstoff- und Isopropanol-Austrag als Funktion des durchströmten Porenvolumens

Die Analysen der Auslaufproben ergaben einen kumulativen Austrag des Schadstoffcocktails von 182,02 g, bezogen auf die eingesetzte Schadstoffmenge von 219,61 g entspricht das einer Extraktionsrate von 82,88 % (Abb. 10). Die Analyse der Bodenproben, die im Anschluss an die Alkoholspülung über die gesamte Rinne verteilt genommen wurden, zeigte eine verhältnismäßig heterogene Schadstoffverteilung zwischen 0,5 mg und 542,8 mg Schadstoffcocktail pro Über Bodenproben Kilogramm Trockensubstanz. alle gemittelt betrug die Schadstoffkonzentration 73,11 mg Schadstoffcocktail pro Kilogramm Trockensubstanz. Unter Berücksichtigung der Trockenmasse des gesamten eingebauten Bodens von 116,86 kg entspricht dies einer Restschadstoffmasse von 8,54 g. Daraus ergibt sich eine Sanierungseffizienz von 96,11 %. Die Diskrepanz zwischen der Extraktionsrate und der Verdunstungsverluste während der Probennahme Sanierungseffizienz ist auf und Probenvorbereitung sowie auf eine analytische Bestimmungsgenauigkeit von 95 % zurückzuführen. Unter Einbeziehung der Verdunstungsverluste sowie der Bestimmungsgenauigkeit liegt die erzielte Sanierungseffizienz bei ca. 90 %.

#### Großbehälterexperimente

Basierend auf den positiven Ergebnissen der Laboruntersuchungen wurde ein Konzept zur kombinierten Sanierung der gesättigten und ungesättigten Bodenzone im Pilotmaßstab entwickelt. Hierzu wurde in einen *VEGAS*-Großbehälter mit den Innenmaßen 5,8 m x 2,9 m x 4,2 m (L x B x H) natürliches Bodenmaterial vom "Testfeld 3" eingebracht.



Beginn der Containerbefüllung



Einbau der Feinsandlinse



Einbau der Vertikalbrunnen



Einbau der Temperaturfühler



Einbau der Grundwasserdrainage



Abschließende Feinsandschicht

Abbildung 11: Befüllung des Großbehälters

Im unteren Bereich des Behälters wurde eine Feinsandlinse eingebaut (Abb. 12).

Der Grundwasserspiegel wurde über einen am Rand umlaufend eingebauten Kiesfilter (30 cm Dicke) konstant gehalten. Über 80 im gesättigten Bereich des Behälters integrierte Probenahmestellen konnte die Änderung der Grundwasserzusammensetzung während des Sanierungsexperimentes verfolgt werden. Die im unteren Bereich des Behälters eingebauten drei Horizontalbrunnen (4") dienten der Injektion der Alkoholmischung bzw. von Frischwasser (Abb. 11). Während der Alkoholspülung erfolgt die hydraulische Sicherung über vier vollverfilterte Extraktionsbrunnen (Abb. 12). Über zwei Multilevel-Extraktionsbrunnen im Zentrum des Containers erfolgte die Extraktion der kontaminierten Sanierungslösung.

Im zweiten Schritt des Sanierungsexperiments wurde neben der Grundwasserentnahme Bodenluft aus den vier Extraktionsbrunnen abgesaugt. Es wurde eine Dampf-Luft-Mischung unterhalb des Wasserspiegels, oberhalb der Feinsandlinse injiziert. Die verbliebenen Schadstoffe sollten aus der gesättigten Zone und der nicht durch die Alkoholspülung erfassten Schadstoffe aus dem Grundwasserwechselbereich und der ungesättigten Zone extrahiert werden (Abb. 13).

Vor der Durchführung des Sanierungsexperimentes wurde der Schadstoffcocktail über Injektionslanzen in der ungesättigten und gesättigten Zone bei abgesenktem Wasserspiegel eingebaut und über Anheben des Wasserspiegels im "Grundwasserwechselbereich" verteilt.



Abbildung 12: Prinzipskizze Schritt 1 zur großskaligen Anwendung der Alkoholspülung (Kombination CSF-TSVE)



Abbildung 13: Prinzipskizze Schritt 2 zur großskaligen Anwendung der Alkoholspülung (Kombination CSF-TSVE)

Durch die 72-stündige Alkoholspülung konnten nur ca. 30 % des eingesetzten Schadstoffs entfernt werden (Abb. 12). Mehr als 97 % der injizierten Isopropanol-Masse (3311 kg) wurden während der Alkoholspülung bzw. der anschließenden dreitägigen Wasserspülung extrahiert, ca. 67 % des extrahierten Alkohols wurden recycelt. Etwa 33% des eingesetzten Isopropanols wurden über eine aerobe biologische Abwasseraufbereitung aufbereitet.

Die beobachtete geringe Sanierungsleistung beruhte im Wesentlichen auf einem Ausfall der Isopropanol-Dosierpume. Dadurch wurde über einem Zeitraum von zwölf bis vierundzwanzig Stunden nach Begin der Alkoholinjektion stark verdünnter Alkohol in den Aquifer injiziert. Nach erfolgtem Austausch der defekten Pumpe stieg der Isopropanol-Gehalt in der injizierten Alkoholmischung zwar wieder an, die Ausgangskonzentration konnte jedoch aufgrund kontinuierlich fortschreitender Verdünnung nicht wieder erreicht werden.



Abbildung 14: Schadstoffaustrag und Wiedergewinnung von Isopropanol während Schritt 1 des Sanierungsexperiments

Mit Einsatz der Dampf-Luft-Injektion konnte der Massenaustrag an Schadstoffen gesteigert werden und nach Ende der thermischen Sanierungsphase (3 Tage) ergab sich nachfolgend dargestellte hohe Sanierungsleistung von ca. 96%.

Tabelle 2: Zusammenstellung des Schadstoffaustrags (LNAPL) im kombinierten Sanierungsexperiment

Gesamtaustrag LNAPL Kombiniertes Sanierungs- experiment	CSF Alkohol- spülung	TSVE Dampf-Luft- Injektion	
LNAPL als organische Phase	<0.1%	3.1%	
LNAPL als Kondensat (BLA)		8.5%	
Wässrig gelöster LNAPL	< 0.1%	0.4%	
Adsorbiert auf Luftaktivkohle	17.2%	66.3%	
Bodenproben nach Sanierung	< 0.1%		
Austrag über Co-Solvent Flooding	17.2%	-	
Austrag über Dampf-Injektion		78.3%	
Gesamtaustrag	95.5%		

Zur Überprüfung des aus den Küvettenversuchen erwarteten hohen Reinigungspotentials der Alkoholspülung wurde in einem zweiten Sanierungsexperiment der Schadstoff gezielt in die gesättigte Zone infiltriert. Das Strömungsregime wurde unter Einsatz eines dreidimensionalen numerischen Modells (Modflow) des Behälters simuliert und die hydraulische Sanierung mit Einsatz einer 60%-igen Isopropanol-Lösung ausgelegt (Abb. 15).

Mit einer Gesamtentnahme von 200 l/h aus zwei ehemaligen Dampfinjektionsbrunnen (mittlerer Injektionsfilter) und Zugabe der Alkohollösung über den mittleren, unteren Horizontalbrunnen (160 l/h) konnte eine hydraulisch gesicherte Alkoholspülung durchgeführt werden.



Abbildung 15: Numerische Simulation des Strömungsfelds und der Isopropanolkonzentrationen während der Sanierung der kontaminierten gesättigten Zone

Über Gewährleistung einer Mindestkonzentration von 150 g/l Isopropanol in den Entnahmebrunnen (Zugabekonzentration zwischen 380 – 450 g/l) konnte die gesättigte Zone innerhalb von 2 Tagen mittels Alkoholspülung gereinigt werden. Insgesamt wurden über 88% der infiltrierten Schadstoffmasse entfernt. Über die Nachspülphase mit einer Dauer von ca. 10 Tagen konnte die gesamte Spülmenge an Isopropanol wieder gewonnen werden.





Abbildung 16: Schadstoffkonzentrationen und –austrag während der Alkoholspülung im Großbehälter (CSF in gesättigter Zone)

Im Rahmen einer zusätzlichen Untersuchung zur Sanierung eines Carbondisulfid-Grundwasserschadens (CS<sub>2</sub>) in England konnte der Vorteil von CSF, der Behandlung und Extraktion eines DNAPL sowohl hydraulisch als auch monetär untersucht werden (Weber et. al., 2003). Der Standorteigner war einer der Industriepartner aus dem PURE-Projekt.

Die dabei anzusetzenden Alkoholmengen und deren Aufbereitung entstammen den Untersuchungen im Rahmen des PURE-Projekts. Gesondert untersucht wurde in Küvettenexperimenten der zu erwartende Schadstoffaustrag. Untere Einbeziehung der Ergebnisse aus Küvetten- und Großbehälterversuchen wurden die Sanierungskosten im Vergleich zur hydraulischen Sanierung für den Standort in England bestimmt.

Es zeigte sich ein leichter finanzieller Vorteil der klassischen hydraulischen Sanierung gegenüber CSF. Aufgrund der Kostenstruktur bedarf der Einsatz von CSF eines hohen Anteils an Investitionskosten, die vor der Sanierung innerhalb vergleichsweise kurzer Zeit aufgebracht werden müssen. Der vergleichbar hohe Anteil an Betriebskosten während einer klassischen hydraulischen Sanierung, bedingt durch die lange Sanierungszeit, wirkt sich unter dem Aspekt der Bereitstellung von Finanzmitteln positiv für die klassische Sanierungstechnologie aus.



Abbildung 16: Kostenvergleich Co-Solvent-Flooding gegenüber hydraulischer Sanierung für einen  $CS_2$ -Schadensfall in England

### Sanierungsverfahren Dampf-Luft-Injektion

Die grundlegenden, zur Anwendung einer Dampf-Luft-Injektion bestimmbaren Bodenkennwerte wurden bestimmt und sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

	Teufe	Schütt-	c <sub>p</sub> Boden	Porosität	Hydr.	d <sub>50</sub>
		dichte	trocken		Leitfähigkeit	
	(m u. GOK)	(kg/m³)	(kJ/kg x K)	(-)	(x 10 <sup>-4</sup> m/s)	(mm)
site 3	4 - 5	1680	0.06	0,32	1,6	0,39
	6 - 7	1730	0,90	0,30	1,9	0,43
site 4	4 - 5	2000	0,94	0,25	0,8	0,92
	5 – 6	1800		0,31	1,0	0,52
	6 – 7	1840		0,30	1,9	0,99

Tabelle 3: Bodenkennwerte des Bodens von den Industriestandorten

#### Küvettenexperimente

Die Untersuchungen im 2-D Maßstab (Küvettenexperimente) zeigten die Eignung zur Sanierung der kapillar- und der wassergesättigten Zone über die Injektion von Sattdampf in die gesättigte Zone für das eingesetzte Bodenmaterial von den Feldstandorten auf.



## Kontaminationsbereich

# Versuchsbedingungen

- Dampfrate ~ 1,6 kg/h
- Wärmeverluste ~ 150 W
- Masse Boden von Feldstandorten ~ 100 kg
- Höhe Grundwasserspiegel 30 cm
- Auslaufbedingung: constant head
- Schadstoffmenge ~ 250 g BTEX/ KW- Mischungen entsprechend Feldstandorten

Abbildung 17: Versuchsbedingungen während den Küvettenexperimenten

Das Verhalten der Dampfausbreitung bei Injektion von Sattdampf in die wassergesättigten Zone lässt sich zusammenfassen:

## Mechanismus der Dampfausbreitung 2-D TSVE

 Verdrängung des Grundwassers
Gleichmäßige Ausbreitung in vertikaler und horizontaler Richtung
Oberhalb Kapillarsaum 5-fach schnellere horizontale Ausbreitung
Verdrängungsmechanismus auch bei Injektion in den Kapillarsaum infolge

hoher Injektionsdrücke

Abbildung 18: Mechanismus der Dampfausbreitung in den Küvettenexperimenten

Die nachfolgenden Darstellungen der im Verlauf der Experimente gemessenen Temperaturen verdeutlichen dies.





Abbildung 19: Vergleich der Wärmeausbreitung bei Injektion von Sattdampf in die gesättigte Zone (links) und in den Kapillarsaum (rechts)

Insgesamt konnte ein verstärkter Austrag an Schadstoffen bei Einsatz der Dampfinjektion unterhalb des Wasserspiegels (SubTSVE) im Vergleich zum Austrag bei Injektion in den Kapillarsaum (TSVE) festgestellt werden.



## Schadstoffaustrag der Einzelkomponenten

Abbildung 20: Vergleich der erzielten Sanierungseffizienz bei Einsatz von SubTSVE und TSVE

Während den Sanierungsexperimenten wurde der größte Anteil an Schadstoffen als organische Phase, aufschwimmend auf dem Wasserspiegel entfernt. Zur Vermeidung der Kondensation von gasförmigem Schadstoff im kalten Boden und Grundwasser wurde die Technologie um den Einsatz von Luft, entsprechend Färber, A., Betz, C. und Schmidt, R. (1997-2001) erweitert.

Die Technik der Dampf-Luft-Injektion unterhalb des Wasserspiegels wurde in den Großbehälterversuchen umgesetzt. Hierzu wurde in einen *VEGAS*-Großbehälter mit den Innenmaßen 5,8 m x 2,9 m x 4,1 m (L x B x H) natürliches Bodenmaterial von "site 3" eingebracht. Im unteren Bereich des Behälters wurde eine Feinsandlinse eingebaut (Abb. 21). Der Grundwasserspiegel konnte über einen am Rand umlaufend eingebauten Kiesfilter (30 cm Dicke) konstant gehalten werden. Insgesamt 120 in der gesättigten und ungesättigten Zone installierte Temperaturfühler dienten zur Bestimmung der Temperaturverteilung im Großbehälter. Vier vollverfilterte Extraktionsbrunnen (5") wurden während der Sanierung als Extraktionspegel für die Bodenluft und das Grundwasser eingesetzt. Über höhenverstellbare, wassergekühlte Lanzen konnte im Bedarfsfall an den Extraktionsbrunnen aufschwimmende organische Phase abgezogen werden. Die Injektion des Dampfes (Abb. 21) erfolgte wahlweise über einen der drei verfilterten Bereiche der beiden Dampfinjektionspegel (4").



Abbildung 21: Prinzip der Dampf-Luft-Injektion in das Grundwasser (subTSVE)

In einem Wärmeexperiment wurde die Reichweite der Ausbreitung der Wärmefront untersucht. Die Ausbreitung erfolgte ähnlich den Experimenten im 2-D Maßstab. Bereits nach 17 Stunden Dampfinjektion erreichte die Dampffront die Extraktionsbrunnen. Zu diesem Zeitpunkt lag der Radius der Dampffront um die Injektionsbrunnen bei ca. 0,7 m (Abb. 22). Die nachfolgende Erhöhung der Dampfrate führte zu einer gleichmäßigen Ausbreitung des Dampfes in der gesättigten und ungesättigten Zone. Nach ca. 200 Stunden lag der Radius der Wärmefront auf Höhe des Grundwasserspiegels bei ca. 1 m. Die Injektion erfolgte ca. 1.7 m unterhalb des Wasserspiegels. Die Ausbreitung in der wassergesättigten Zone zeigt eine steile vertikale Wärmefront.



Abbildung 22: Wärmeausbreitung wahrend der Dampfinjektion im Pilotmaßstab (SubTSVE)

Im anschließenden Sanierungsexperiment wurden ca. 20 kg einer TEX-Mesitylen-Mischung entsprechend der Kontamination von "site 3" im Grundwasserwechselbereich zwischen 2,5 und 3,5 m Höhe infiltriert und der Wasserspiegel auf 3 m Höhe eingestellt. Nach ca. 24 h Wartezeit wurde die Bodenluftabsaugung gestartet und anschließend der Dampf (30 kg/h) gemischt mit der Luft (15 kg/h) injiziert. Die Behandlung der Bodenluft erfolgte über Kondensation der heißen Bodenluft mit anschließender Phasenabscheidung. Dem kalten Luftstrom (20°C) wurde Fremdluft beigemischt (Abluftkonzentration maximal 0,1 x UEG). Die Konzentrationen wurden mit einem GC-PID gemessen. Die Abreinigung der Abluft erfolgte nach dem Verdichter über Aktivkohle. Während der Versuchsdurchführung konnte an den Extraktionsbrunnen keine organische Phase festgestellt und vom Grundwasserspiegel entnommen werden.

Die Ausbreitung der Dampffront während des Sanierungsexperiments entsprach derjenigen des Wärmeexperiments. Es konnte ein Massenaustrag der leichtflüchtigen Komponenten TEX von über 98% der infiltrierten Masse festgestellt werden, der Mesitylenaustrag lag bei ca. 93%. Der Austrag erfolgte zu über 98% über die Bodenluftabsaugung mit einem Anteil von ca. 10 % als kondensierbare flüssige Schadstoffphase. In der abschließenden Bodenuntersuchung mittels Rammkernsondierung im Bereich der initialen Kontamination konnte kein Schadstoff nachgewiesen werden.



Abbildung 23: Schadstoffkonzentration der Bodenluftabsaugung nach dem Kondensator

Die Austragskurve der Bodenluft zeigt eine signifikante Erhöhung der Konzentrationen nach dem Durchbruch der Wärmefront (14 h, Abb. 23). Jede weitere Erhöhung der Dampfrate mit Verringerung der Luftinjektionsrate zur weitergehenden Erwärmung des Bodens führte, teilweise kurzfristig, zu einer weiteren Konzentrationserhöhung bei abklingenden Austragsraten.

Zu Sanierungsende (ca. 50 h) lagen die Bodenluftkonzentrationen des TEX-Anteils kleiner 1 mg/Nm<sup>3</sup>, die des Mesitylen um 5 mg/Nm<sup>3</sup>.

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Dampf- und Wärmeausbreitung erfolgte die Planung und Kostenschätzung der Sanierung für beide Feldstandorte unter dem Ansatz einer gleichförmigen linearen Ausbreitung der Dampffront. Die Planung umfasste die Bestimmung der erforderlichen Injektions- und Extraktionsraten, die Bestimmung der Lage und des Ausbaus der erforderlichen Brunnen, die Auslegung der erforderlichen Anlagentechnik, sowie der Spezifikation des Sanierungsablaufs. Entsprechend der Größe und der Lage der Kontamination an den Standorten "site 4" ("site 3") sind 19 (37) Dampf-Luft-Injektionsbrunnen, sowie 34 (50) Entnahmebrunnen erforderlich. Die Injektionsleistung liegt bei 250 kW (1.250 kW), die Bodenluftabsaugrate liegt bei 1.100 Nm³/h (1.900 Nm³/h). Die Sanierungszeit errechnete sich zu 10 Monaten (15 Monaten). Die Gesamtkosten der Sanierung wurden unter marktüblichen Gesichtpunkten abgeschätzt. Je nach Standort lagen diese zwischen 50 €/m³ (site 3) und 120 €/m³ (site 4) behandelten Bodens.

4" Auf "site erfolgte eine Sanierung mittels Air-Sparging, kombiniert mit einer Bodenluftabsaugung und einer Grundwasserhaltung. Unter dem Ansatz einer konstant hohen jährlichen Austragsrate und einer jährlichen biologischen Abbaurate von 4.500 kg Schadstoff (2002) würde die Sanierung weitere fünf Jahre dauern. Zur Aufrechterhaltung der hohen Sanierungsleistungen müssten Luftinjektionsbrunnen 10 weitere und 15 weitere Extraktionsbrunnen installiert werden. Sowohl das geförderte Grundwasser, als auch die Bodenluft würden über Aktivkohle gereinigt.

Die technische Ausstattung und die Kostenkalkulation wurden durch ein Ingenieurbüro, dem Projektpartner VHE für den Britischen Markt verifiziert. Die Kosten für den Betrieb dieser Sanierungsmethode wurden mit der Dampf-Luft-Injektionstechnik verglichen (Abb. 24). Durch Einsatz der Dampf-Luft-Injektion könnten die Sanierungskosten um ca. 30% gesenkt werden und lägen um 120 €/m<sup>3</sup> behandelten Bodens.



Abbildung 24: Vergleich der Sanierungskosten für "site 4"

#### Zusammenfassung

Im Rahmen des EU-Forschungsprojektes PURE wurde die In-situ-Sanierungstechnologie "Dampf-Luft-Injektion" zur simultanen Sanierung der gesättigten und ungesättigten Bodenzone

von organischen Kontaminationen weiterentwickelt und im Rahmen von naturnahen Technikumsversuchen erfolgreich getestet. Die Sanierung von zwei Standorten der Industriepartner wurde geplant und die Kosten ermittelt (Kostenschätzung). Ein Vergleich mit dem an einem der Standorte eingesetzten Standardsanierungsverfahren zeigte deutlich geringere Kosten für die Dampf-Luft unterstützte Sanierung auf.

Die Berechnung der Dampffrontausbreitung in der gesättigten Zone erfolgte unter dem vereinfachten Ansatz eines linearen Zusammenhangs zwischen dem Ausbreitungsradius und dem Abstand zwischen Injektionstiefe und Grundwasserspiegel. Zudem wurde ein logarithmischer Zusammenhang zwischen Dampfinjektionsrate und dem Radius der Dampfausbreitung angesetzt. Die Bestimmung der Dampfausbreitung soll im Rahmen zukünftiger Projekte über numerische Methoden erfolgen.

Für den Einsatz der In-situ-Sanierungstechnologie CSF (Co-solvent Flooding, Alkohol-Flooding) machten die Untersuchungen deutlich, dass beim Einsatz dieser Technologie die genaue Einhaltung der erforderlichen, optimalen Verhältnisse der Alkohole, bzw. des Mischungsverhältnisses mit Wasser ein Grundvoraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz ist. Eine genaue Kenntnis der hydraulischen Bedingungen und der Schadstoffverteilung am Standort ist eine weitere Voraussetzung für eine hydraulische Dimensionierung der Maßnahme anhand numerischer Modelle. Ist das System hydraulisch kontrollierbar, so kann eine vollständige Sanierung der gesättigten Zone erreicht werden.

Während für das In-situ-Verfahren der Dampf-Luft-Injektion zwischenzeitlich erfolgreiche Pilotvorhaben vorliegen, steht der Nachweis der Einsatzfähigkeit und Praxistauglichkeit der Alkoholspülung (CSF) im Rahmen eines Pilotvorhabens noch aus.

#### Danksagung

Die Forschungsarbeiten wurden im Rahmen von Framework 5 durch die EU mit der Fördernummer EVK1-CT-1999-00030 finanziell und personell unterstützt.

#### Literaturhinweise

Färber, A. (1997): Wärmetransport in der ungesättigten Bodenzone: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie. Mitteilungsheft Nr. 096, (Promotionsschrift) Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1997. ISBN: 3-921694-96-5.

Betz, C. (1998): Wasserdampfdestillation von Schadstoffen im porösen Medium: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie. Mitteilungsheft Nr. 097, (Promotionsschrift) Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 1998. ISBN: 3-921694-97-3

Schmid, R. (2001): Wasserdampf- und Heißluftinjektion zur thermischen Sanierung kontaminierter Standorte. Mitteilungsheft Nr. 106, (Promotionsschrift) Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2001. ISBN: 3-933761-09-3, 2001.

Trötschler, O.; Hofstee, C.; & Koschitzky, H.-P. (2001): Kombination von Dampfinjektion und Alkoholspülung zur Entfernung von organischen Kontaminationen in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone. - Vorträge zum VEGAS Statuskolloquium am 12. Oktober 2001, Stuttgart.

2003, May 16 – 18, 2003, Gent, Belgium.

Gudjberg, J., Trötschler O., Färber, A., Sonnenborg, T.O. and Jensen, K.H. (2003): Unphysical behavior during numerical simulation of steam injection into water saturated soil. Journal of Contaminant Hydrology 75 (2004) 297 – 318

injection for the saturated and unsaturated zone. " pp. 1868 – 1877 in: Proceedings of Consoil

Trötschler, O., Färber, A., Koschitzky, H.-P.,. (2003): Wasserdampf-Luftinjektion im Grundwasser zur Extraktion von organischen Schadstoffen, Symposium Ressource Fläche und VEGAS-Statuskolloquium 2003, pp. 163 – 172, Eds. Schrenk, Batereau, Barczewski, Weber, Koschitzky, Heft 124, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart

Kueper, BH and Frind, EO (1988): An overview of immiscible fingering in porous media. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 2, No. 2, pp. 95-110.

Weber, K., Trötschler, O., Koschitzky, H.-P. (2003): Investigation of Remediation Options for a CS2-Contaminated Aquifer Applying Alcohol Flushing. Technical Report 03/09(VEG03), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.

# **Ansprechpartner**

Dr.-Ing. Hans-Peter Koschitzky (Projektleiter) Dipl. Ing. (FH) Oliver Trötschler

Dr. rer. nat. Karolin Weber