

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

O. Trötschler¹, H.-P. Koschitzky¹, B. Limburg,¹ M. Hirsch², H. Weiß²

¹ VEGAS, Universität Stuttgart, ²
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ, Leipzig,

Corresponding author: oliver.troetschler@iws.uni-stuttgart.de

Einleitung

Im Rahmen des Forschungsprojektes SAFIRA II wird in einem Teilbereich des Benzolschadens auf dem Gelände des ehemaligen Hydrierwerks Zeitz eine pilotmaßstäbliche thermische In-Situ-Sanierung mittels Dampf-Luft-Injektion (DLI) und Fester Wärmequellen (THERIS) bei gleichzeitiger Bodenluftabsaugung (BLA) durchgeführt.

Mit dem bei VEGAS entwickelten und zwischenzeitlich praxiserprobten thermischen In-Situ-Sanierungsverfahren der Dampf-Luft-Injektion in die gesättigte Zone können, im Falle mittlerer Durchlässigkeiten des Aquifers, simultan Schadensherde in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone und im dazwischen liegende Kapillarsaum binnen weniger Monate in hohem Maße effektiv entfernt werden (KOSCHITZKY ET. AL. 2003) .

Die primär verfolgte Zielsetzung der Pilotsanierung am Standort Zeitz ist die Verminderung der unterstromigen Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser durch die Entfernung (Reinigung) eines Teilbereichs der Schadensquelle („Partial Source Removal“). Die thermische Sanierung erfolgt mit einer, für derartige Pilotsanierungen im Rahmen von übergreifenden F&E-Projekten konzipierten **mobilen** thermischen **Sanierungsanlage** (MOSAM) in **Modulbauweise**. Die von VEGAS konzipierte und gebaute Anlage ist Eigentum des UFZ und wird von VEGAS im Auftrage des UFZ betrieben. Zeitgleich werden im Rahmen von SAFIRA II, bzw. BEOQUE am Standort in Zeitz verschiedene In-situ-Technologien (RF-Heating, Air-Sparging) zur partiellen Herdsanierung vergleichend untersucht.

Standortbeschreibung

Das Schadenzentrum liegt im Bereich der ehemaligen Benzolfabrik mit angeschlossenen Betriebseinrichtungen, dem Tanklager und der Bahnverladung. Neben Schäden durch Kriegseinwirkung sind Leckagen und Havarien beim Betrieb der Benzolanlage als Ursache des Grundwasserschadens (Benzolkonzentrationen im Bereich der Löslichkeit) zu nennen. Im Rahmen des Rückbaus der Altanlage wurden die oberen Bodenschichten (2 – 3 m) ausgetauscht.

Am Standort steht daher zunächst eine ca. 2 – 2,5 m mächtige Auffüllung an. Darunter steht eine ca. 2,5 m mächtige fein- bis mittelsandige, leicht schluffige Schicht ($k_f \sim 0,5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$) an (s. Abb. 1), die ab ca. 144,5 m NN von einer Schluffschicht begrenzt wird. Die Mächtigkeit der Schluffschicht beträgt ca. einen Meter. Darunter steht der eigentliche Grundwasserleiter aus sandigem Fein- bis Grobkies ($k_f \sim 5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$) an, wobei feinklastische Lagen (Mittelsand, $k_f \sim 1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$) in den Teufen 6,5 – 8,5 m u. GOK angetroffen werden. Die Unterkante des GWL liegt bei 11,5 – 12,5 m u. GOK. Der Wasserspiegel liegt etwa bei 8,5 m u. GOK.

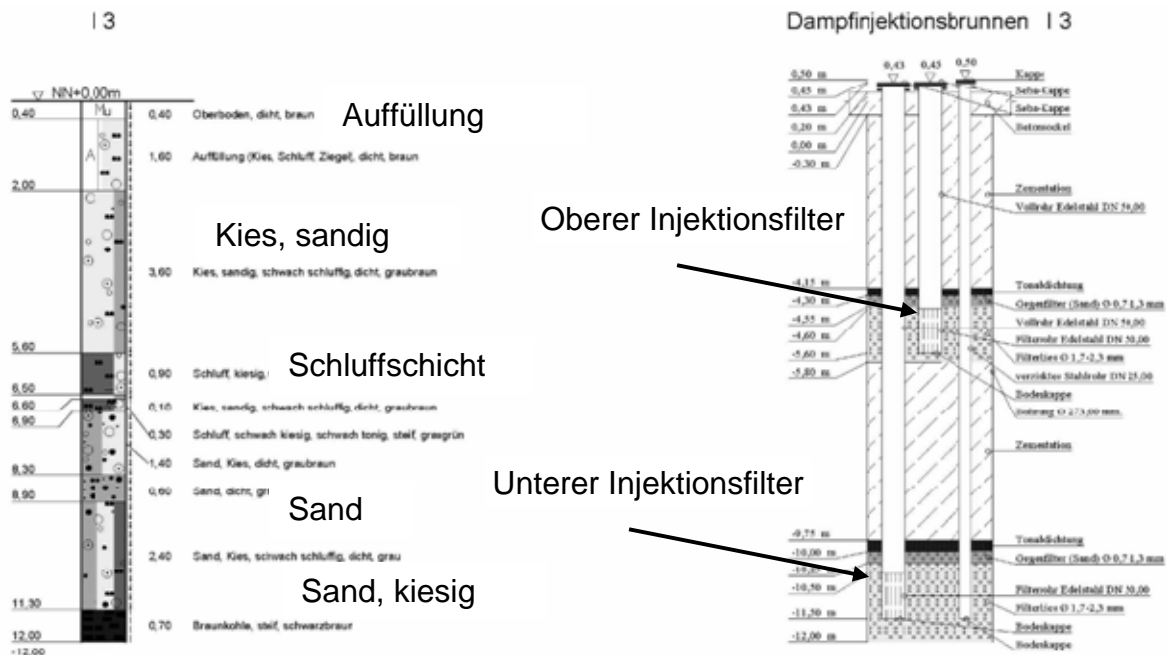


Abb. 1: Bohrprofil und Brunnenausbau Injektionsbrunnen I3

Am Standort konnten Konzentrationen in der ungesättigten Bodenzone und im Grundwasserwechselbereich im g/kg-Bereich bestimmt werden. Während den Bohrmaßnahmen zur Erschließung des Pilotfelds wurden insgesamt 28 Bodenproben als Mischprobe aus unterschiedlichen Tiefenbereichen gewonnen. Es wurden hohe Konzentrationen im oberen Grundwasserbereich (9 – 10 m Tiefe) festgestellt. An den meisten Brunnenbohrstellen wurden erhöhte Werte im Bereich der Schluffschichten (5 – 7 m Tiefe) bestimmt. Im Mittel lagen die Benzolkonzentrationen bei ca. 55 mg/kg Boden (BTEX: 61 mg/kg.) Angesichts der verlustbehafteten Probenahme kann die Schadstoffmasse auf ca. 1700 kg Benzol im Bereich der Pilotanwendung mit ca. 1500 m³ zu behandelndem Boden abgeschätzt werden.

Grundwasserproben aus den umliegenden Überwachungsbrunnen zeigen Benzolkonzentrationen zwischen 370 mg/L (oberstromig) und unterstromig der Pilotfläche im Bereich der maximalen Löslichkeit von Benzol von 1,3 g/L.

Sanierungskonzept am Pilotstandort

Zwei thermisch unterstützte Sanierungsverfahren: Dampf-Luft-Injektion (TUBA, DLI) und thermische In-Situ-Sanierung mit elektrischen Heizelementen (THERIS) werden zur Erwärmung des Bodens auf „Eutektische Temperatur“ des Benzols (75°C) mit zeitgleicher Bodenluft- und Grundwasserentnahme eingesetzt, s. Abb. 1

Grundsätzlich werden die organischen Schadstoffe durch die Aufheizung im Boden und im Grundwasser verdampft und mittels der Bodenluftabsaugung gasförmig aus dem Boden entnommen.

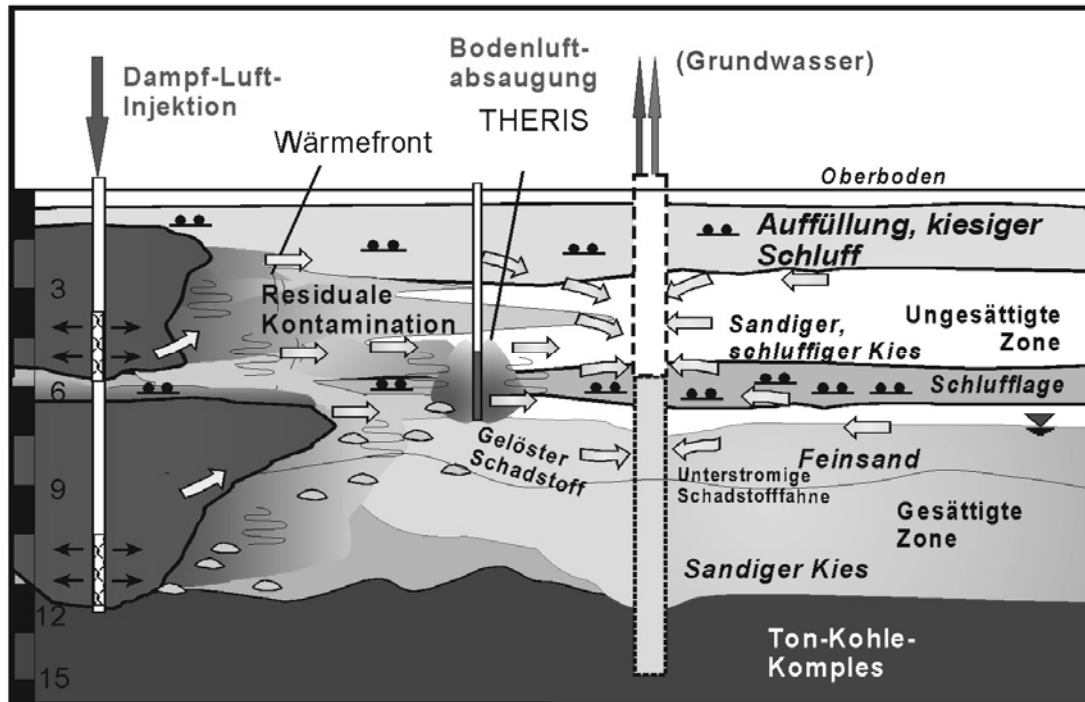


Abb. 2: Prinzipskizze DLI & THERIS, Standort Zeit

Bei der DLI dient der in die mitteldurchlässigen Bodenschichten injizierte Dampf als Energieträger zur Erwärmung des ungesättigten oder gesättigten Untergrunds, während der Luftanteil als inertes Trägergas dem Transport der Schadstoffe in Richtung Bodenluftextraktionsbrunnen dient. Im Gegensatz zur Luftausbreitung bei der reinen Luftinjektion (Airsparging) im Grundwasser (fingering) entwickelt sich die Ausbreitungsfreund des injizierten Dampf-Luft-Gemisches aufgrund der Wärmeabgabe des heißen Wasserdampfs an den Boden homogener und langsamer. THERIS wird in der ungesättigten Bodenzone in den schlecht durchlässigen Bodenschichten eingesetzt, um die Schadstoffe über konduktive Erwärmung des Bodens zu verdampfen.

Zur Unterscheidung der ausgetragenen Schadstoffmassen aus der ungesättigten und gesättigten Zone wird die Dampf-Luft-Mischung (90 – 110°C) im ersten Schritt in die ungesättigte Zone injiziert: oberer Filterbereich (Abb. 1, Abb. 2). Nach Dampf-durchbruch an den Extraktionsbrunnen und deutlichem Rückgang der Schadstoffkonzentrationen auf Werte $< 1 \text{ g/m}^3$ extrahierter Bodenluft wird die Dampf-Luft-

Mischung in die gesättigte Zone injiziert.

Als Sanierungszeitraum kann aufgrund der Energiebilanz und der gesonderten Behandlung der ungesättigten und gesättigten Zone ein Zeitraum von vier Monaten Dampf-Luft-Injektion angesetzt werden.

Durchführung der Pilotinjektion

Erschließung des Sanierungsfeldes

Die Pilotanwendung erfolgt auf einem Sanierungsfeld mit einer Grundfläche von ca. 15 x 9 m und einer Tiefe von ca. 11,5 m, s. Abb. 3.

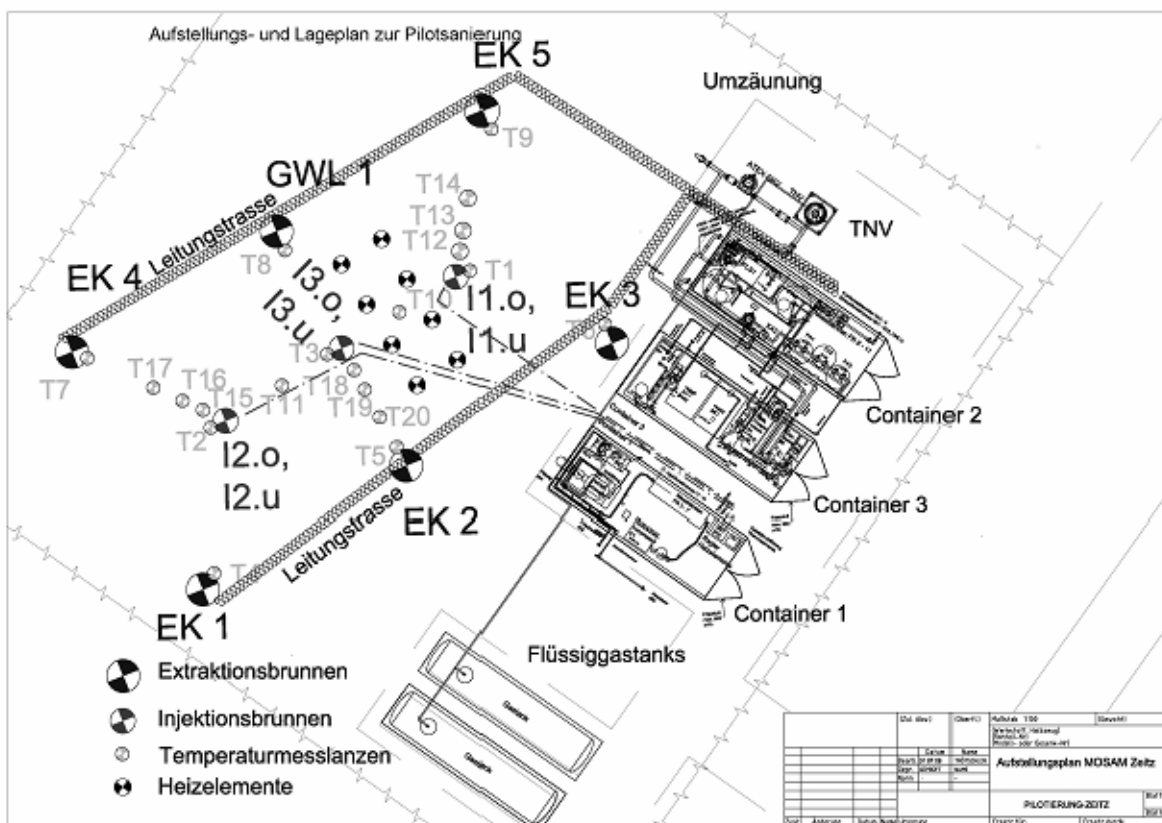


Abb. 3: Lageplan des Pilotierungsfeldes

Das Sanierungsgebiet ist in drei etwa gleichgroße Parzellen unterteilt, die nacheinander thermisch behandelt werden, beginnend im Nordosten (I1), dann ein Wechsel nach Südwesten (I2) und abschließend in der Mitte (I3).

Das Sanierungsfeld ist erschlossen durch:

- 3 Injektionsbrunnen mit je 2 Injektionsfilter zwischen 4,5 – 6 m und 10 – 11,5 m u. GOK
- 6 Bodenluftbrunnen, teilweise mit leichter Grundwasserhaltung, vollverfiltert 1 – 10 (11) m. u. GOK
- 8 elektrische Heizelemente mit je 1,5 kW-Leistung, beheizte Teufe: 4,5 – 6 m

u. GOK.

- 20 Temperaturmesslanzen (Pt100), radialsymmetrisch um Injektionsbrunnen und im Ringraum der Extraktionsbrunnen zur Temperaturüberwachung (121 Messstellen)
- Geoelektrisches Temperatur-Monitoring-System (M. Hirsch, UFZ), 128 Oberflächen- und 48 Bohrlochelektroden (16 m Tiefe)

Zusätzlich sind 20 kleinskalige Überwachungsbrunnen um das Sanierungsfeld zur Kontrolle der Emissionen angeordnet.



Abb. 4: Sanierungsanlage MOSAM (oben) und Ausstattung Sanierungsfeld

Als innovative und kostengünstige Alternative zur Messung der Temperaturverteilung über Temperaturmesslanzen (Pt100) wird ein geophysikalisches Verfahren als essentielles Werkzeug zur Überwachung und Steuerung der Dampfausbreitung angewendet. Mittels elektrischen Widerstandsmessungen wird der Einflussbereich des injizierten Dampfes festgestellt. Da eine Temperaturänderung eine direkte Änderung des elektrischen Widerstandes zur Folge hat, ist es möglich die Bereiche, die von aktiver Sanierung betroffen sind von Bereichen abzugrenzen die keine Dampf-Luft-Durchströmung erfahren. Vergleiche von elektrischen Widerstandsmessungen mit

Temperatur- und geologischen Profilen zeigen, dass mit Hilfe der Messung des elektrischen Widerstands wasserdampfgesättigte Bereiche, und somit die Bereiche der Wirksamkeit des Dampf-Injektionsverfahrens lokalisiert werden können. Eine deutliche Abnahme des elektrischen Widerstandes in den von Wasserdampf erhitzten Bereichen ist durch Kondensation von Wasserdampf an den Kornoberflächen des Bodenmaterials zu erklären. Ein zweiter, die Widerstandsverteilung bestimmender Faktor, ist die durch den Dampfeintrag hervorgerufene Temperaturänderung, die sich mit der elektrischen Widerstandsverteilung korrelieren lässt.

Einen innovativen Messansatz an diesem Standort stellt die Verwendung von versenkten Elektroden (Bohrlochelektroden) dar, denn hierdurch wird eine deutlich verbesserte Auflösung der Untergrundes gegenüber der Verwendung von reinen Oberflächenelektroden erreicht.

Die Sanierungsanlage (Abb. 4) ist mit einem Datenerfassungssystem mit Funkmodem ausgestattet, das eine Online-Überwachung aller kritischen Anlagenparameter (Drücke, Temperaturen, Volumenströme (Dampf, Luft, Wasser) und Schadstoffkonzentrationen erlaubt. Zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen wurden infolge der Explosionsgefahr bei der Förderung explosibler Gase (benzolhaltige Bodenluft) entsprechend ATEX getroffen. Die Schadstoffkonzentrationen werden online mittels PID (Ex-Schutz), sowie im Stundentakt über einen Prozess-GC bestimmt.

Fachkundiges Personal betreut und steuert die Anlage 3 x wöchentlich vor Ort. Der Betrieb erfolgt automatisch, die Anlage wird täglich durch die Online-Überwachung seitens VEGAS kontrolliert. Die Anlage wird im zweiwöchigen Rhythmus gewartet und die messtechnische Ausrüstung kalibriert. Neben der Beprobung der einzelnen Bodenluftbrunnen werden repräsentative Wasserproben des geförderten Grundwassers und an der Übergabestelle zur Kanalisation (Wasseraktivkohle) genommen und analysiert. Kontrollmessungen der gasförmigen Proben (Abluftbehandlung) erfolgen im zweiwöchentlichen Turnus.

Versuchsdurchführung und Versuchsphasen

Die In-situ-Sanierung untergliedert sich in mehrere Phasen:

Phase 1: Bodenluftabsaugung und Grundwasserhaltung,
3 Woche Dauer
Ungesättigte Bodenzone über Bodenluftabsaugung (50 – 200 kg/h),
Grundwasser über unterstromige GW-Entnahme an GWL1 und EK5

Die Bodenluft wird mittels einer thermischen Nachverbrennungsanlage (s. Abb. 4) behandelt.

Phase 2: Bodenluftabsaugung, Grundwasserhaltung und Air-Sparging,
3 Wochen Dauer
Gesättigte Bodenzone mittels Air-Sparging: 20 Nm³/h, Pulsgabe 10/30 min, über die unteren Injektionsebenen in den Aquifer injiziert.

Phase 3: Dampf-Luft-Injektion und THERIS, ca. 16 Wochen Dauer

Phase 3.1, 6 Wochen:

ungesättigte Bodenzone mit Injektionsraten zwischen 80 – 150 kg/h Dampf (max. 120 kW) und 40 – 70 m³/h Luft.

Ziel: mittlere Temperatur im Sanierungsfeld > 75 °C

- Phase 3.2, 10 – 12 Wochen:

gesättigte Bodenzone und Schlufflagen mit maximalen Injektionsraten (120 kW und 70 m³/h Luft):

Ziel: mittlere Temperatur im Sanierungsfeld > 60°C,
radiale Ausbreitung der Dampffront in gesättigter Zone > 2,5 m
Rückgang der Benzolkonzentrationen < 450 mg/m³ Bodenluft

Phase 4: Abkühlungsphase, ca. 6 Wochen

Infolge der sequentiellen Behandlung der Sanierungsfläche erfolgt die Abkühlung des Sanierungsfelds quasi kontinuierlich mit Fortschreiten der Sanierung. Zur Intensivierung der Abkühlung wird weiterhin Druckluft für die Dauer von 3 – 4 Wochen injiziert werden (Air-Sparging) mit 50 – 70 m³/h. Die Abkühlphase ist beendet, wenn Temperaturen < 35 °C erreicht sind.

Erste Ergebnisse der Pilotinjektion

Die Pilotsanierung wurde Anfang Mai mit dem Betrieb der kalten Bodenluftabsaugung begonnen. Aus Ex-Schutz-Gründen wurde der Anteil an Bodenluft aus dem Pilotierungsfeld an der Gesamtförderrate zunächst sehr gering gehalten (max. 10%), jedoch sukzessive erhöht. Bedingt durch die Verdünnung lag die maximale tägliche Austragsrate bei 110 kg Benzol. Während Phase 2 fiel die Extraktionsleistung auf ca. 80 kg/d. Nach 3 Wochen Dampf-Luft-Injektion konnten noch ca. 70 kg/d extrahiert werden.

Bereits zu Beginn der Pilotierung innerhalb der dreiwöchigen Bodenluftabsaugungsphase konnten ein hoher Anteil Benzol entfernt werden: 2130 kg, s.. Dies ist erheblich mehr Masse als durch die Bodenproben im Sanierungsfeld erwartet wurde und liegt in der Reichweite der Bodenluftabsaugung begründet.

Das für eine „kalte“ Bodenluftabsaugung (Phase 1) typische logarithmische Abklingverhalten der Bodenluftkonzentrationen konnte mit Anfangswerten um 70 g/m³ Benzol fallend auf ca. 25 g/m³ festgestellt werden, s., gestrichelte Linie.

Der Rückgang der Brunnenluftkonzentrationen setzte sich während Phase 2, dem Air-Sparging fort. Bei intervallweiser Luftinjektion in Feld 1 und 2 fielen die Konzentrationen mit einem logarithmischen Verlauf ab und lagen vor Umschaltung auf Feld 3 bei ca. 16 g Benzol / m³ Bodenluft. Mit Beginn des Air-Spargings in Feld 3 stiegen die Konzentrationen der Brunnenluft auf Werte um 25 g/m³ für die Dauer von mehreren Tagen an. Zum Ende von Phase 2 lagen die Werte um 15 g/m³. Insgesamt konnten in 3 Wochen 1890 kg Benzol extrahiert werden. Das dreiwöchige Air-Sparging zeigte sich hinsichtlich einer Steigerung des Schadstoffaustrags als weniger effizient als erwartet.

Während Phase 3.1 konnte stets zu Beginn der Injektion der Dampf-Luft-Mischung in das jeweilige Sanierungsfeld ein Anstieg der Konzentrationen, teilweise über mehrere Tage festgestellt werden. Prinzipiell fielen die Konzentrationen der Bodenluft weiterhin ab, jedoch wesentlich langsamer als die Extrapolation der logarithmischen Abklingkurve der Phase 1 ergab, s. Eine deutliche Erhöhung des Austrags ergab die Erhöhung der Luftinjektionsrate am 02.07.07 (60,5 Tage). Bis zum Ende der Injektion in die ungesättigte Bodenzone am 02.08.07 (6 Wochen Dampf-injektion) konnten ca. 2290 kg Benzol ausgetragen werden. Die Benzolkonzentrationen in der Bodenluft lagen bei Umstellung auf die Injektion in die gesättigte Zone kleiner 1 g/m^3 .

Abgeschätzt aus dem „typischen Abklingverhalten“ und der tatsächlich extrahierten Masse ergibt sich seit Beginn der Dampf-Luft-Injektion in die ungesättigte Zone bis zum Schnittpunkt der beiden Kurven am 25.07.07 eine theoretisch extrahierbare Masse mittels kalter Bodenluftabsaugung von ca. 1550 kg Benzol. Dies sind ca. 630 kg weniger als tatsächlich ausgetragen wurden. Aufgrund der Lage des Pilotfelds kann diese Masse der ungesättigten Zone des thermisch sanierten Pilotfelds zugeordnet werden.

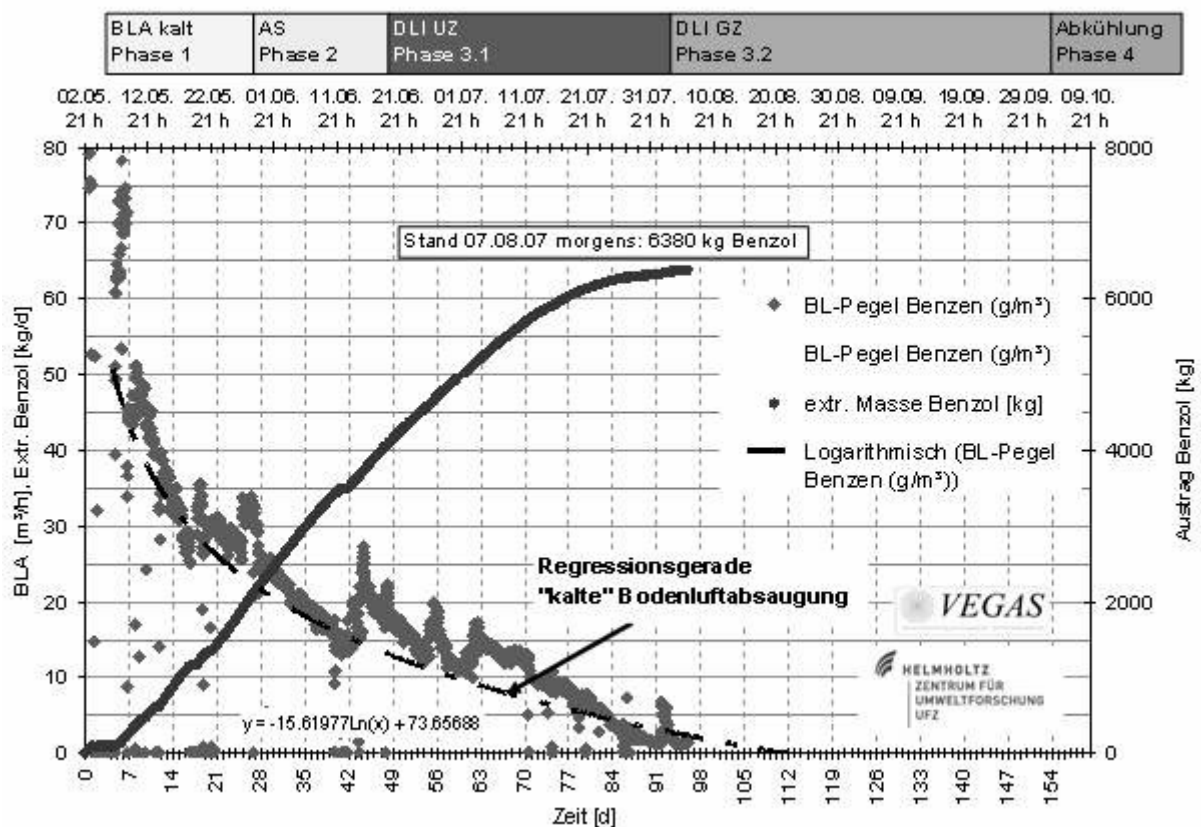


Abb. 5: Verlauf Benzolkonzentrationen und Massenbilanz Phase 1 - 3.1

Die Dampfausbreitung in der ungesättigten Zone erfolgte homogen (radial symmetrisch) im Bereich von I2 und I3. Um I1 strömte der Dampf bevorzugt in Richtung EK2, EK2 und GWL1. Durch Injektion eines Teils der Dampfmenge in EK3 konnte dieser Bereich gezielt auf die angestrebte Temperatur in der ungesättigten Zone von 85°C erwärmt werden, s. Abb. 6. Entsprechend der Zuschaltung der Brunnen I1o \rightarrow I2o \rightarrow I3o wurde Dampf mit einer Leistung von $50 \rightarrow 100 \rightarrow 120 \text{ kW}$ injiziert. An I2

musste die Injektionsrate aufgrund hoher Injektionsdrücke (> 2 bar) auf 20 kW begrenzt werden.

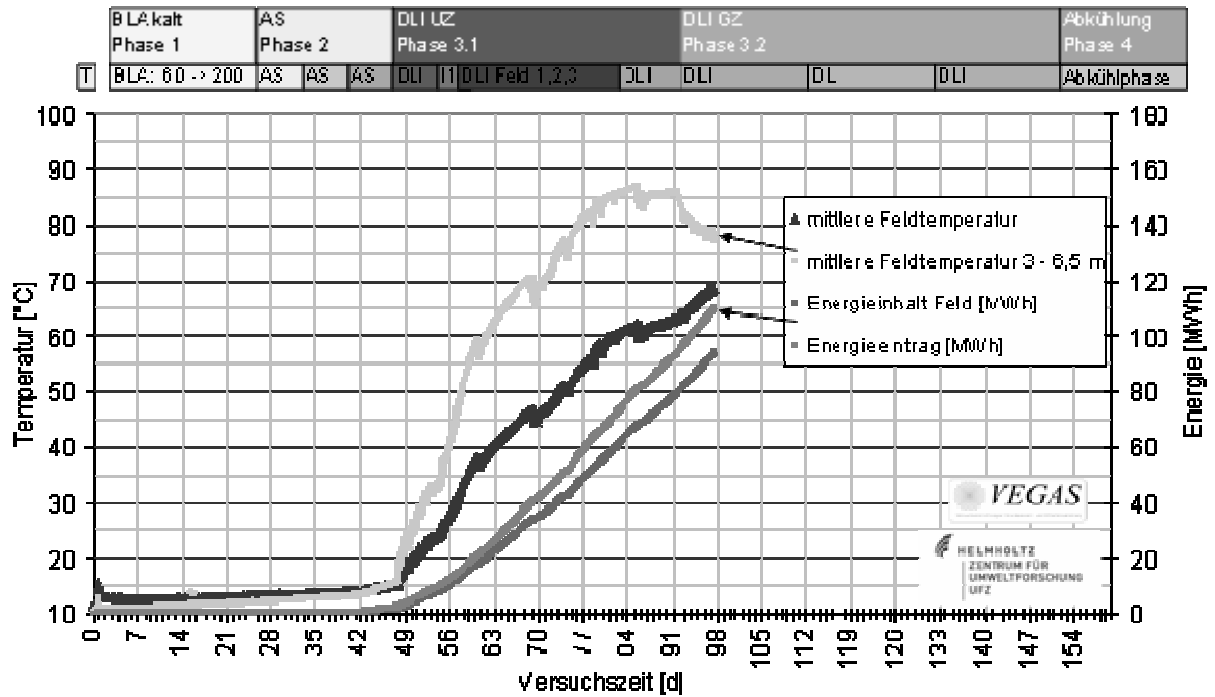


Abb. 6: Erwärmung des Sanierungsfelds und Energieeinsatz

Zum Ende der Dampf-Luft-Injektion in die ungesättigte Zone wurden ca. 90 MWh an thermischer Energie (ca. 7 ct./kWh) eingesetzt, über die Bodenluftabsaugung wurden ca. 10 MWh dem Sanierungsfeld entzogen (Abb. 6).

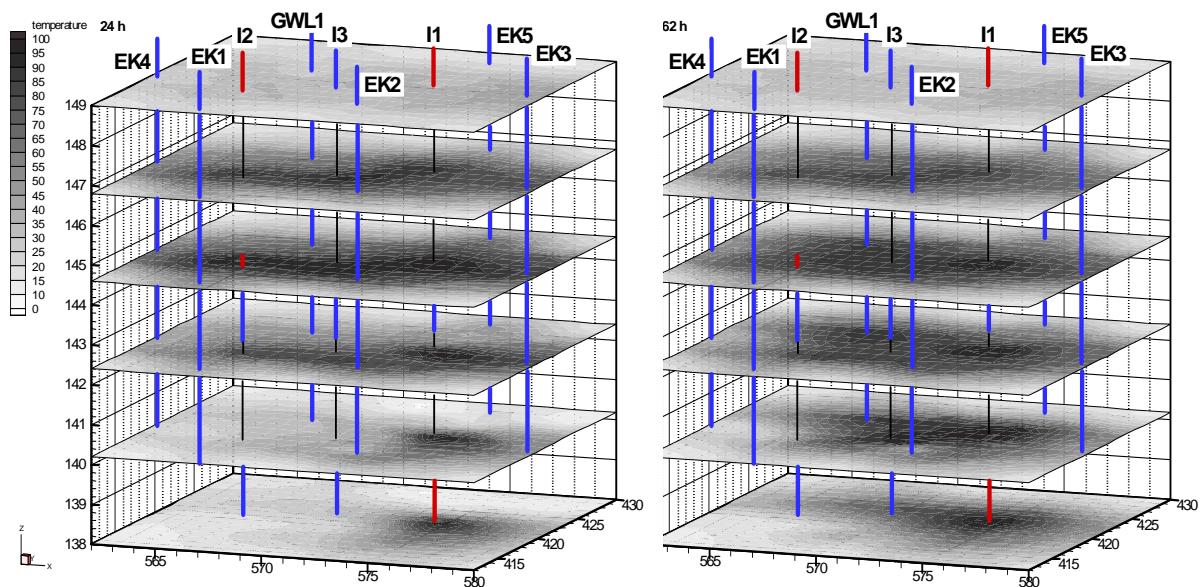


Abb. 7: Dampfausbreitung 24 h und 6 Tage nach Start Injektion in I1u

Zurzeit wird das Dampf-Luft-Gemisch (150 kg/h Dampf + 80 kg/h Luft) über I1u in

die gesättigte Zone auf Höhe des anstehenden Ton-Kohle-Komplexes (9,5 – 10,5 m u. GOK) injiziert. Bereits nach 6 Tagen konnte der Dampfdurchbruch auf einer Tiefe zwischen 8 – 10 m u. GOK an den Extraktionsbrunnen GWL1, EK2 und EK5 bestimmt werden, Abb. 7, rechts. Die „thermische“ Reichweite liegt am Standort größer 5,5 m. Die Wärmeverteilung nach Ende der Injektion in die ungesättigte Zone, 24 h nach Start der Injektion in die gesättigte Zone ist in Abb. 7 links dargestellt.

Zusammenfassung und Ausblick

Auf dem Gelände einer ehemaligen Benzolfabrik wird im Rahmen des Forschungsvorhabens SAFIRA II eine thermische Pilotsanierung durchgeführt. Es soll die Auswirkung einer teilweisen Sanierung des Schadensherds („Partial Source Removal“) auf die Schadstoffemission untersucht werden. Das Schadstoffinventar im Pilotfeld (ca. 1500 m³) wurde zu Beginn der Sanierung auf 1700 kg Benzol abgeschätzt. Eine erste große Schadstoffmenge konnte bereits während Phase 1 (kalte Bodenluftabsaugung: 2100 kg) entfernt werden. Während Phase 2 (Air-Sparging) konnte eine geringe Steigerung des Austrags erzielt werden (insgesamt 1900 kg). Während der Injektion der Dampf-Luft-Mischung in die ungesättigte Zone wurden weitere 2300 kg Benzol entfernt. Die Benzol-Konzentrationen in der Bodenluft nahmen kontinuierlich ab: von ca. 70 g/m³ auf Werte unter 1 g/m³ zu Beginn der derzeit betriebenen Injektion in die gesättigte Zone. Aufgrund erhöhter Benzolkonzentrationen im Bereich des oberen Aquifers und des Kapillarsaums ist mit einem nochmaligen Anstieg der Austragsraten zu rechnen. Die „thermische“ Reichweite (horizontale, radiale Dampfausbreitung) in der gesättigten Zone liegt derzeit bei 5,5 m, mit einer Injektionsrate von ca. 220 kg/h Dampf-Luft. Die Injektion in die gesättigte Zone wird abschnittsweise weiter geführt. Mit einem Ende der Sanierung (mittlere Temperatur im Pilotfeld > 75 °C) ist im September 2007 zu rechnen. Die Pilotsanierung soll nach der Abkühlphase im November 2007 abgeschlossen werden.

Danksagung

Die Forschungsarbeiten zur pilothaften thermischer Sanierung werden im Rahmen des Forschungsvorhabens SAFIRA II mit finanzieller Unterstützung durch das Helmholtz Zentrum für Umweltforschung UFZ, Leipzig durchgeführt.

Literaturhinweise

KOSCHITZKY, H.-P., FÄRBER A., TRÖTSCHLER O., STEIDINGER S., 2003: Thermisch unterstützte In-situ-Sanierung der Untergrundverunreinigung durch Perchloroethylen (PCE) auf dem ehemaligen Betriebsgelände "Werk III" der Mettler-Toledo (Albstadt) GmbH in Albstadt-Ebingen, Zollernalbkreis 12/2003. – Abschlußbericht, Technischer Bericht TB 2004/16, Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, VEGAS

Ein besonderer Dank gilt Thomas Haslwimmer für die Unterstützung beim Bau von MOSAM und der Inbetriebnahme in Zeitz.