

Universität Stuttgart Institut für Wasserbau

Wissenschaftlicher Leiter VEGAS Jürgen Braun, PhD Tel.: 685-7018 Technischer Leiter VEGAS Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky Tel.: 685-4716

Pfaffenwaldring 61 D - 70550 Stuttgart Telefon +49 (0) 711 685 - 4717 Telefax +49 (0) 711 685 - 7020 e-mail: vegas@iws.uni-stuttgart.de internet: www.vegasinfo.de

Technischer Bericht

Nr. 2005/13 (VEG 14)

Großskalige Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von hydraulischen Sanierungsverfahren unter Einsatz von Mikroemulsionen

Projekt 4 des BMBF-Projektverbundes:

Anwendung von Mikroemulsionen zur in-situ-Sanierung organischer Untergrundkontaminationen

Förderkennzeichen (Projekt 4): BMBF: 02WT0189

Projektlaufzeit (Projekt 4): 01.06.2001 – 31.05.2005

Projektförderung: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH,

Bereich Wassertechnologie und Entsorgung

Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

Projektverbundkoordination: Forschungszentrum Jülich GmbH

Dr.-Ing. Günter Subklew

Projektleiter (Projekt 4): PD Dr.-lng. B. Barczewski

Bearbeiter (Projekt 4): Dipl.-Geoökol. Dr. Matthias Stuhrmann

Dipl.-Ing. Birgit Memminger

Stuttgart, im Juli 2005

(Dr. M. Stuhrmann)

(Jürgen Braun, Ph. D.)

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Vorhaben wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter den Förderkennzeichen 02WT0188 - 0191 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Dieser technische Bericht beinhaltet nicht nur die Ergebnisse des Teilprojektes 4 (*VEGAS*, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart), sondern der Vollständigkeit halber auch die Ergebnisberichte der anderen Verbundpartner des BMBF-Projektverbundes "Anwendungen von Mikroemulsionen zur in-situ-Sanierung organischer Untergrundkontaminationen". Teilprojekt 1 wurde vom Forschungszentrum Jülich (FZJ) und Teilprojekt 2 vom Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe bearbeitet. Der Feldversuch (Teilprojekt 3) wurde gemeinsam mit allen Verbundpartnern unter Federführung der IBL Heidelberg am LfU-Modellstandort "Eppelheim" durchgeführt.

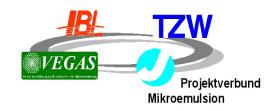
Übersicht über den BMBF-Projektverbund:



Anwendung von Mikroemulsionen zur in-situ-Sanierung organischer Untergrundkontaminationen

Teilprojekt Forschungsnehmer	Titel	Förderkennzeichen	Laufzeit
1 Forschungszentrum Jülich	Weiterentwicklung / Optimierung der Mikroemulsionseigenschaften bezüg- lich Schadstoffabtrennung, Rückge- winnbarkeit und biologischen Abbaus	02WT0188	01.06.2001 bis 30.09.2004
2 DVGW-Technologiezentrum	Biologischer Abbau verbleibender Restkomponenten im Grundwasser	02WT0190	01.06.2001 bis
Wasser, Karlsruhe	nach erfolgter Sanierung		31.12.2004
3 IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg	Durchführung von Feldversuchen zum Scale up der Labor- und Technikumsversuche	02WT0191	01.06.2001 bis 31.12.2004
4 - VEGAS - Institut für Wasserbau Universität Stuttgart	Großskalige Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von hydraulischen Sanierungsverfahren unter Einsatz von Mikroemulsionen	02WT0189	01.06.2001 bis 31.05.2005

Teilprojekt	Projektbearbeitung
Forschungsnehmer	
1	Dr. G. Subklew, Dr. J. Groeneweg, Dr. J. Ulrich, Dr. FH. Haegel,
Forschungszentrum Jülich	R. Flucht, L. Fürst, K. Heinen, A. Höltkemeier, L. Poschen, T. Joel
2	
DVGW-Technologiezentrum	Dr. A. Tiehm, H. Schell, Dr. M. Stieber, S. Kraßnitzer, A. Müller, D. Schäfer
Wasser, Karlsruhe	
3	E. Kohlmeier, F. Seitz, Dr. Thilo Schenk, Dr. Anja Greiner, M. Dercq,
IBL Umwelt- und Biotechnik	C. Strunk
GmbH, Heidelberg	C. Strunk
4	
- VEGAS -	Dr. B. Barczewski [†] , Dr. M. Stuhrmann, B. Memminger, G. Bisch,
Institut für Wasserbau	N. Fütterer, E. Patzelt, G. Tkachenko, R. Philippin
Universität Stuttgart	



Abschlussbericht der BMBF-Forschungsvorhaben 02WT0188 - 0191

BMBF-PROJEKTVERBUND

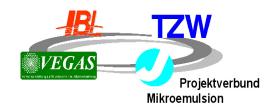
Anwendung von Mikroemulsionen zur in-situ-Sanierung organischer Untergrundkontaminationen

PROJEKT 1 02WT0188	Weiterentwicklung / Optimierung der Mikroemulsionseigenschaften bezüglich Schadstoffabtrennung, Rückgewinnbarkeit und biologischen Abbaus
	Forschungszentrum Jülich GmbH
Projekt 2 02WT0190	Biologischer Abbau verbleibender Restkomponenten im Grundwasser nach erfolgter Sanierung
021110170	DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe
Projekt 3 02WT0191	Durchführung von Feldversuchen zum Scale up der Labor- und Technikumsversuche
02W10171	IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg
Projekt 4 02WT0189	Großskalige Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von hydraulischen Sanierungsverfahren unter Einsatz von Mikroemulsionen

Koordination: Forschungszentrum Jülich GmbH

Dr.-Ing. Günter Subklew

- VEGAS - Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart



BMBF-PROJEKTVERBUND

Anwendung von Mikroemulsionen zur in-situ-Sanierung organischer Untergrundkontaminationen

Abschlussbericht

Teilprojekt Forschungsnehmer	Titel	Förderkennzeichen	Laufzeit
1 Forschungszentrum Jülich	Weiterentwicklung / Optimierung der Mikroemulsionseigenschaften bezüglich Schadstoffabtrennung, Rückgewinnbarkeit und biologischen Abbaus	02WT0188	01.06.2001 bis 30.09.2004
2 DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe	Biologischer Abbau verbleibender Restkomponenten im Grundwasser nach erfolgter Sanierung	02WT0190	01.06.2001 bis 31.12.2004
3 IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg	Durchführung von Feldversuchen zum Scale up der Labor- und Technikumsversuche	02WT0191	01.06.2001 bis 31.12.2004
4 - VEGAS - Institut für Wasserbau Universität Stuttgart	Großskalige Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von hydraulischen Sanierungsverfahren unter Einsatz von Mikroemulsionen	02WT0189	01.06.2001 bis 31.05.2005

Teilprojekt Forschungsnehmer	Projektbearbeitung
1	Dr. G. Subklew, Dr. J. Groeneweg, Dr. J. Ulrich, Dr. FH. Haegel,
Forschungszentrum Jülich	R. Flucht, L. Fürst, K. Heinen, A. Höltkemeier, L. Poschen, T. Joel
2	
DVGW-Technologiezentrum	Dr. A. Tiehm, H. Schell, Dr. M. Stieber, S. Kraßnitzer, A. Müller, D. Schäfer
Wasser, Karlsruhe	
3	E. Kohlmeier, F. Seitz, Dr. Thilo Schenk, Dr. Anja Greiner, M. Dercq,
IBL Umwelt- und Biotechnik	C. Strunk
GmbH, Heidelberg	O. Grank
4	
- VEGAS -	Dr. B. Barczewski [†] , Dr. M. Stuhrmann, B. Memminger, G. Bisch,
Institut für Wasserbau	N. Fütterer, E. Patzelt, G. Tkachenko, R. Philippin
Universität Stuttgart	

ISBN oder ISSN 2. Berichtsart Abschlußbericht		
3a. Titel des Berichts Projektverbund "Anwendung von Mikroemulsionen zur in-situ-Sanierung organischer Untergrundkontaminationen" Teilprojekt 1: Weiterentwicklung / Optimierung der Mikroemulsionseigenschaften bezüglich Schadstoffabtrennung, Rückgewinnbarkeit und biologischen Abbaus		
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Dr. Julia Ulrich, Dr. Franz-Hubert Haegel, Heinen, Agnes Höltkemeier, Lothar Poscher		5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.09.2004 / 31.05.2005 (Verbund)
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname)	n))	6. Veröffentlichungsdatum
		7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adres	sse)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
Teilprojekt 1:		*)
Institut für Chemie und Dynamik der Geos Forschungszentrum Jülich GmbH	phäre	10. Förderkennzeichen 02WT0188
D-52425 Jülich		11a. Seitenzahl Bericht 106
		11b. Seitenzahl Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)		12. Literaturangaben 27
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)		14. Tabellen 39
53170 Bonn		15. Abbildungen 52
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Karlsruhe, Bereich Wassertet Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Egg	chnologie und Entsorgung, Forschungszentru genstein-Leopoldshafen, Juli 2005	m Karlsruhe GmbH,
18. Kurzfassung In den Versuchen des Projektverbundes zur Anwendung von Mikroemulsionen (Bestandteile: anionisches und nichtionisches Tensid, Rapsmethylester (RME), Salzlösung, Wasser) bei der Schadstoffsolubilisierung und -extraktion aus den mit Tetrachlorethen (Perchlorethylen, PER) belasteten Bereichen der gesättigten Zone im Untergrund erwies sich die Mikroemulsionen im Labor- und Technikumsmaßstab als sehr gut geeignet für diese Aufgabenstellung. Da das Fließverhalten der Mikroemulsion und die Prozesse der Schadstoffaufnahme im Maßstab von mehreren Kubikmetern wegen der dort verstärkten Dispersion der Mikroemulsion nur bedingt mit Ergebnissen aus kleinskaligen Versuchen vergleichbar sind, ergab sich zunächst im Feldexperiment auf Grund der knapp bemessenen Menge an Mikroemulsion ein nicht ausreichender Austrag an Schadstoff und Mikroemulsionskomponenten. Die so gewonnenen entscheidenden Hinweise auf das Fließverhalten der Mikroemulsion und auf die Schadstoffaufnahme im Untergrund resultierten in dem erfolgreiche Gelingen eines großskaligen Versuchs im Technikum, bei dem weit über 90 % des Schadstoffs PER aus einem künstlichen Grundwasserleiter entfernt wurden. Die Ergebnisse belegen weiterhin allen Experimenten die gute Abbaubarkeit des RME und des nichtionischen Tensids, Der Abbau des anionischen Tensids ging bei aeroben Bedingungen deutlich über einen Primärabbau hinaus. Der co-metabolische Abbau von PER in Gegenwart von Mikroemulsionskomponenten konnte belegt werden. Eine Störung der Schadstoffextraktion durch mikrobiologische Prozesse wurde in keinem Experiment beobachtet. Damit ist nach erfolgter Extraktion eine komplette Sanierung durch eine biologische Nachbehandlung möglich. Die zur Aufbereitung der Spüllösung und zur Rückgewinnung der Mikroemulsionskomponenten ausgearbeiteten Verfahrensweisen erfordern einen nur verhältnismäßig geringen Aufwand. Im Rahmen des Feldexperiments wurden weiterhin die notwendigen Techniken zur Herstellung, Qualitätskontrolle, Lagerung, Handhabung und Inflitration der M		
19. Schlagwörter Bodensanierung, Grundwasserleiter, gesättigte Zone, in situ-Sanierung, DNAPL, Tetrachlorethen, Perchlorethylen, PER, Mikroemulsion, Tensid, Rapsmethylester, hydraulische Verfahren, Felduntersuchung, Mikrobiologie, mikrobieller Abbau, aerob, anaerob		
20. Verlag		21. Preis

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlußbericht	
3a. Titel des Berichts		
	ulsionen zur in-situ-Sanierung organischer U nder Restkomponenten im Grundwasser nacl	
Temprojekt 2. Biologischer Abbau verbiebe	nuci restromponence in Grundwasser naci	a crivigue Samerung
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)): Dr. Andreas Tiehm, Heico Schell, Dr. Micha		5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2004 / 31.05.2005 (Verbund)
Axel Müller, Daniel Schäfer	,	
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname)	n))	6. Veröffentlichungsdatum
		7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adres	se)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
Teilprojekt 2:		
Temprojekt 2.		*)
DVGW – Technologiezentrum Wasser Karlsruher Straße 84		10. Förderkennzeichen
		02WT0190 11a. Seitenzahl Bericht
D-76139 Karlsruhe		78
		11b. Seitenzahl Publikation
		110. Schenzam i donkadon
		12 Literatura alem
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)		12. Literaturangaben 30
Bundesministerium für		
Bildung und Forschung (BMBF)		14. Tabellen 13
53170 Bonn		
		15. Abbildungen 41
16.77 *** 11.1 A . 1		
16. Zusätzliche Angaben 17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
Projektträger Karlsruhe, Bereich Wassertechnologie und Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH,		
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Egg	genstein-Leopoldshafen, Juli 2005	
18. Kurzfassung	A (B (B (B (B	4-iliikdi-kiik Tid
In den Versuchen des Projektverbundes zur Anwendung von Mikroemulsionen (Bestandteile: anionisches und nichtionisches Tensid, Rapsmethylester (RME), Salzlösung, Wasser) bei der Schadstoffsolubilisierung und -extraktion aus den mit Tetrachlorethen		
	n der gesättigten Zone im Untergrund erwie	es sich die Mikroemulsionen im Labor- und
Technikumsmaßstab als sehr gut geeignet fü Da das Fließverhalten der Mikroemulsion u	ir diese Aufgabenstellung. Ind die Prozesse der Schadstoffaufnahme im 1	Maßstab von mehreren Kubikmetern wegen
_	pemulsion nur bedingt mit Ergebnissen aus	,
_	Grund der knapp bemessenen Menge an Mik onenten. Die so gewonnenen entscheidend	e
Mikroemulsion und auf die Schadstoffauf	fnahme im Untergrund resultierten in dem	n erfolgreiche Gelingen eines großskaligen
	90 % des Schadstoffs PER aus einem künstlicherimenten die gute Abbaubarkeit des RME	
des anionischen Tensids ging bei aeroben l	Bedingungen deutlich über einen Primärabb	au hinaus. Der co-metabolische Abbau von
_	komponenten konnte belegt werden. Eine n Experiment beobachtet. Damit ist nach erf	_
durch eine biologische Nachbehandlung mög	glich.	
	ur Rückgewinnung der Mikroemulsionskom ngen Aufwand. Im Rahmen des Feldexper	-
Techniken zur Herstellung, Qualitätsk	controlle, Lagerung, Handhabung und	Infiltration der Mikroemulsion unter
	ch getestet. Insgesamt konnte der Nachweis g r Mikroemulsion auch im großskaligen Maß	
lässt.		3
10.5.11		
19. Schlagwörter Bodensanierung, Grundwasserleiter, gesätti	gte Zone, in situ-Sanierung, DNAPL, Tetrach	lorethen, Perchlorethylen, PER,
Mikroemulsion, Tensid, Rapsmethylester, h	ydraulische Verfahren, Felduntersuchung, M	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
anaerob		21 Praje
20. Verlag		21. Preis

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlußbericht	
3a. Titel des Berichts Projektverbund "Anwendung von Mikroemulsionen zur in-situ-Sanierung organischer Untergrundkontaminationen" Teilprojekt 3: Durchführung von Feldversuchen zum Scale up der Labor- und Technikumsversuche		
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Thilo Schenk, Dr. Anja Greiner, Michael De		5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2004 / 31.05.2005 (Verbund)
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname)	(n))	6. Veröffentlichungsdatum
		7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adres	sse)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
Teilprojekt 3:		*)
IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH Technologiepark – UmweltPark		10. Förderkennzeichen 02WT0191
Wieblinger Weg 21 D-69123 Heidelberg		11a. Seitenzahl Bericht 127
		11b. Seitenzahl Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)		12. Literaturangaben 27
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)		14. Tabellen 21
53170 Bonn		15. Abbildungen 62
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Karlsruhe, Bereich Wassertechnologie und Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Juli 2005		
18. Kurzfassung In den Versuchen des Projektverbundes zur Anwendung von Mikroemulsionen (Bestandteile: anionisches und nichtionisches Tensid, Rapsmethylester (RME), Salzlösung, Wasser) bei der Schadstoffsolubilisierung und -extraktion aus den mit Tetrachlorethen (Perchlorethylen, PER) belasteten Bereichen der gesättigten Zone im Untergrund erwies sich die Mikroemulsionen im Labor- und Technikumsmaßstab als sehr gut geeignet für diese Aufgabenstellung. Da das Fließverhalten der Mikroemulsion und die Prozesse der Schadstoffaufnahme im Maßstab von mehreren Kubikmetern wegen der dort verstärkten Dispersion der Mikroemulsion nur bedingt mit Ergebnissen aus kleinskaligen Versuchen vergleichbar sind, ergab sich zunächst im Feldexperiment auf Grund der knapp bemessenen Menge an Mikroemulsion ein nicht ausreichender Austrag an Schadstoff und Mikroemulsionskomponenten. Die so gewonnenen entscheidenden Hinweise auf das Fließverhalten der Mikroemulsion und auf die Schadstoffaufnahme im Untergrund resultierten in dem erfolgreiche Gelingen eines großskaligen Versuchs im Technikum, bei dem weit über 90 % des Schadstoffs PER aus einem künstlichen Grundwasserleiter entfernt wurden. Die Ergebnisse belegen weiterhin allen Experimenten die gute Abbaubarkeit des RME und des nichtionischen Tensids. Der Abbau des anionischen Tensids ging bei aeroben Bedingungen deutlich über einen Primärabbau hinaus. Der co-metabolische Abbau von PER in Gegenwart von Mikroemulsionskomponenten konnte belegt werden. Eine Störung der Schadstoffextraktion durch mikrobiologische Prozesse wurde in keinem Experiment beobachtet. Damit ist nach erfolgter Extraktion eine komplette Sanierung durch eine biologische Nachbehandlung möglich. Die zur Aufbereitung der Spüllösung und zur Rückgewinnung der Mikroemulsionskomponenten ausgearbeiteten Verfahrensweisen erfordern einen nur verhältnismäßig geringen Aufwand. Im Rahmen des Feldexperiments wurden weiterhin die notwendigen Techniken zur Herstellung, Qualitätskontrolle, Lagerung, Handhabung und Infiltration der M		
19. Schlagwörter Bodensanierung, Grundwasserleiter, gesättigte Zone, in situ-Sanierung, DNAPL, Tetrachlorethen, Perchlorethylen, PER, Mikroemulsion, Tensid, Rapsmethylester, hydraulische Verfahren, Felduntersuchung, Mikrobiologie, mikrobieller Abbau, aerob, anaerob		
20. Verlag		21. Preis

Г		
1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlußbericht	
3a. Titel des Berichts		
	ulsionen zur in-situ-Sanierung organischer U zur Entwicklung und Optimierung von hydr:	
Einsatz von Mikroemulsionen	zar Entwicklung und Optimicrung von nyur	aunsenen Samerungsverranten unter
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)): Dr. Baldur Barczewski [†] , Dr. Matthias Stuhr		5. Abschlussdatum des Vorhabens
Fütterer, Eileen Patzelt, Genia Tkachenko, l		31.05.2005 / 31.05.2005 (Verbund)
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname)	n))	6. Veröffentlichungsdatum
		7. Form der Publikation
		7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adres	se)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		7. Sen i vi S aremamenae misatanon
Teilprojekt 4:		*/
Institut für Wasserbau		*) 10. Förderkennzeichen
Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Universität Stuttgart	Altlastensanierung	02WT0189
Pfaffenwaldring 61		11a. Seitenzahl Bericht 97
D-70550 Stuttgart		71
D-70330 Stuttgart		11b. Seitenzahl Publikation
10 Fm 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		12. Literaturangaben
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)		29
Bundesministerium für		14. Tabellen
Bildung und Forschung (BMBF)		14
53170 Bonn		15. Abbildungen
		53
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
Projektträger Karlsruhe, Bereich Wassertechnologie und Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Juli 2005		
, 30 1		
18. Kurzfassung In den Versuchen des Projektverbundes zur Anwendung von Mikroemulsionen (Bestandteile: anionisches und nichtionisches Tensid,		
Rapsmethylester (RME), Salzlösung, Was	ser) bei der Schadstoffsolubilisierung und	-extraktion aus den mit Tetrachlorethen
(Perchlorethylen, PER) belasteten Bereiche Technikumsmaßstab als sehr gut geeignet fü	n der gesättigten Zone im Untergrund erwie er diese Aufgebenstellung	es sich die Mikroemulsionen im Labor- und
	nd die Prozesse der Schadstoffaufnahme im	Maßstab von mehreren Kubikmetern wegen
-	emulsion nur bedingt mit Ergebnissen aus Grund der knapp bemessenen Menge an Mik	
2	onenten. Die so gewonnenen entscheidend	e
	inahme im Untergrund resultierten in den 90 % des Schadstoffs PER aus einem künstlic	
/	erimenten die gute Abbaubarkeit des RME	
8 8	Bedingungen deutlich über einen Primärabb	
_	komponenten konnte belegt werden. Eine n Experiment beobachtet. Damit ist nach erf	
durch eine biologische Nachbehandlung mög	glich. ur Rückgewinnung der Mikroemulsionskom	nanantan ayagaa haitatan Varfahranawaisan
0 -	ngen Aufwand. Im Rahmen des Feldexper	
G, 2	sontrolle, Lagerung, Handhabung und ch getestet. Insgesamt konnte der Nachweis s	
0 0	r Mikroemulsion auch im großskaligen Maß	
lässt.		
10 Schlagwörter		
19. Schlagwörter Bodensanierung, Grundwasserleiter, gesättigte Zone, in situ-Sanierung, DNAPL, Tetrachlorethen, Perchlorethylen, PER,		
Mikroemulsion, Tensid, Rapsmethylester, hydraulische Verfahren, Felduntersuchung, Mikrobiologie, mikrobieller Abbau, aerob, anaerob		
anaci uu		T
20. Verlag		21. Preis

1. ISBN or ISSN 2. Type of Report	1. ISBN or ISSN 2. Type of Report	
Final report		
3a. Report Title Project network "Application of microemulsion at the in situ remediation of organic underground contamination" Project 1: Further development / optimization of properties of microemulsion under the aspect of contaminant separation, recovery and microbial degradation.		
3b. Title of Publication		
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Dr Günter Subklew, Dr Joost Groeneweg, Dr Julia Ulrich, Dr Franz-Hubert Haegel, Reinhold Flucht, Leander Fürst, Katja Heinen, Agnes Höltkemeier, Lothar Poschen, Thomas Joel	5.End of Project 30.09.2004 / 31.05.2005 (network)	
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	6. Publication Date	
	7. Form of Publication	
8. Performing Organization(s) (Name, Address)	9. Originator's Report No.	
Project 1:		
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre Forschungszentrum Jülich GmbH	10. Reference No. 02WT0188	
D-52425 Jülich	11a. No. of Pages Report 106	
	11b. No. of Pages Publication	
	12. No. of References	
13. Sponsoring Agency (Name, Address)	27 22. No. of References	
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)	14. No. of Tables 39	
53170 Bonn	15. No. of Figures	
	52	
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date) Projektträger Karlsruhe, Bereich Wassertechnologie und Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, July 2005		
18. Abstract		
On different scales, from the range of the laboratory up to pilot plant station tests, the partners of the project network performed experiments, in which the microemulsion applied (anionic and non-ionic surfactant, rape oil methyl ester (RME), brine, water) showed a high solubilization and extraction capacity of Tetrachlorethen (Perchloroethylene, PER) present in the water saturated zone in the underground.		
There is only a limited comparability of the flow behaviour of the microemulsion and the uptake of pollutants at small-scale experiments with the results from experiments on the scale of several cubic meters. Because of the dispersion of the microemulsion intensified there, a not sufficient discharge of pollutant and microemulsion components resulted in the field experiment due to the scarcely measured quantity of microemulsion. The crucial clue to the flow behaviour of the microemulsion and to the pollutant admission in the underground resulted in a successful large-scale experiment, with which more than 90 % of the pollutant PER from an artificial groundwater aquifer were removed.		
Further the results of the experiments demonstrate the good degradability of RME and of the nonionic surfactant. Under aerobic conditions the anionic surfactant clearly showed more than only primary degradation. The co-metabolic degradation of RME in presence of microemulsion components could be shown. A disturbance of the pollutant extraction by micro-biological processes wasn't observed in any experiment. Thus a complete remediation of a contaminated site is possible by a biological subsequent treatment after extraction.		
The process steps for the treatment of the flushing solution and for the recovery of the microemulsion components require an only relatively small effort. In the context of the field experiment further the necessary techniques developed for the setting up, quality control, storage, handling and infiltration of the microemulsion were successfully tested under field conditions. Altogether it could be proven that in principle the whole process from making the microemulsion up to its regeneration can be performed successfully in a large scale.		
19. Keywords soil remediation, aquifer, saturated zone, in situ-remediation, DNAPL, Tetrachlorethen, Perchloroethylene, PER, microemulsion, surfactant, rape oil methyl ester, hydraulic process, field experiment, microbiology, microbial degradation, aerobic, anaerobic		
20. Publisher	21. Price	

1. ISBN or ISSN	ISBN or ISSN 2. Type of Report Final report		
3a. Report Title	•	nuovanud aantaminatian!!	
Project network "Application of microemulsion at the in situ remediation of organic underground contamination" Project 2: Microbial degradation of remaining compounds in the ground water after remediation			
3b. Title of Publication			
4a. Author(s) of the Report (Family Name, Firs Dr Andreas Tiehm, Heico Schell, Dr Michae		5.End of Project 31.12.2004 / 31.05.2005 (network)	
Axel Müller, Daniel Schäfer	i Suchei, Siike Krabinizer,	6. Publication Date	
4b. Author(s) of the Publication (Family Name	, First Name(s))		
		7. Form of Publication	
8. Performing Organization(s) (Name, Address)	9. Originator's Report No.	
Project 2:			
DVGW – Technologiezentrum Wasser Karlsruher Straße 84		10. Reference No. 02WT0190	
D-76139 Karlsruhe		11a. No. of Pages Report	
		78	
		11b. No. of Pages Publication	
		12. No. of References	
13. Sponsoring Agency (Name, Address)		30	
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)		14. No. of Tables 13	
53170 Bonn		15. No. of Figures	
		41	
16. Supplementary Notes			
17. Presented at (Title, Place, Date) Projektträger Karlsruhe, Bereich Wassertec Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Egg	chnologie und Entsorgung, Forschungszentru genstein-Leopoldshafen, July 2005	m Karlsruhe GmbH,	
18. Abstract			
experiments, in which the microemulsion	On different scales, from the range of the laboratory up to pilot plant station tests, the partners of the project network performed experiments, in which the microemulsion applied (anionic and non-ionic surfactant, rape oil methyl ester (RME), brine, water) showed a high solubilization and extraction capacity of Tetrachlorethen (Perchloroethylene, PER) present in the water saturated zone		
There is only a limited comparability of the flow behaviour of the microemulsion and the uptake of pollutants at small-scale experiments with the results from experiments on the scale of several cubic meters. Because of the dispersion of the microemulsion intensified there, a not sufficient discharge of pollutant and microemulsion components resulted in the field experiment due to the scarcely measured quantity of microemulsion. The crucial clue to the flow behaviour of the microemulsion and to the pollutant admission in the underground resulted in a successful large-scale experiment, with which more than 90 % of the pollutant PER from an artificial groundwater aquifer were removed.			
Further the results of the experiments demonstrate the good degradability of RME and of the nonionic surfactant. Under aerobic conditions the anionic surfactant clearly showed more than only primary degradation. The co-metabolic degradation of RME in presence of microemulsion components could be shown. A disturbance of the pollutant extraction by micro-biological processes wasn't observed in any experiment. Thus a complete remediation of a contaminated site is possible by a biological subsequent treatment after extraction.			
The process steps for the treatment of the flushing solution and for the recovery of the microemulsion components require an only relatively small effort. In the context of the field experiment further the necessary techniques developed for the setting up, quality control, storage, handling and infiltration of the microemulsion were successfully tested under field conditions. Altogether it could be proven that in principle the whole process from making the microemulsion up to its regeneration can be performed successfully in a large scale.			
	n situ-remediation, DNAPL, Tetrachlorethe process, field experiment, microbiology, micro	• • • •	
20. Publisher		21. Price	

1. ISBN or ISSN	BN or ISSN 2. Type of Report Final report	
3a. Report Title Project network "Application of microemulsion at the in situ remediation of organic underground contamination" Project 3: Performing field tests to scale up laboratory and pilot plant experiments		
3b. Title of Publication		
4a. Author(s) of the Report (Family Name, Fire Eberhard Kohlmeier, Frank Seitz, Dr Thilo Michael Dercq, Carolin Strunk		5.End of Project 31.12.2004 / 31.05.2005 (network)
4b. Author(s) of the Publication (Family Name	e, First Name(s))	6. Publication Date
		7. Form of Publication
8. Performing Organization(s) (Name, Address	s)	9. Originator's Report No.
Project 3:		10. Reference No.
IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH Technologiepark – UmweltPark		02WT0191
Wieblinger Weg 21 D-69123 Heidelberg		11a. No. of Pages Report 127
		11b. No. of Pages Publication
13. Sponsoring Agency (Name, Address)		12. No. of References 27
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)		14. No. of Tables 21
53170 Bonn		15. No. of Figures 62
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date) Projektträger Karlsruhe, Bereich Wassertechnologie und Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, July 2005		
18. Abstract		
experiments, in which the microemulsion	laboratory up to pilot plant station tests, the applied (anionic and non-ionic surfactant, 1 capacity of Tetrachlorethen (Perchloroethyles	rape oil methyl ester (RME), brine, water)
There is only a limited comparability of the flow behaviour of the microemulsion and the uptake of pollutants at small-scale experiments with the results from experiments on the scale of several cubic meters. Because of the dispersion of the microemulsion intensified there, a not sufficient discharge of pollutant and microemulsion components resulted in the field experiment due to the scarcely measured quantity of microemulsion. The crucial clue to the flow behaviour of the microemulsion and to the pollutant admission in the underground resulted in a successful large-scale experiment, with which more than 90 % of the pollutant PER from an artificial groundwater aquifer were removed.		
Further the results of the experiments demonstrate the good degradability of RME and of the nonionic surfactant. Under aerobic conditions the anionic surfactant clearly showed more than only primary degradation. The co-metabolic degradation of RME in presence of microemulsion components could be shown. A disturbance of the pollutant extraction by micro-biological processes wasn't observed in any experiment. Thus a complete remediation of a contaminated site is possible by a biological subsequent treatment after extraction.		
The process steps for the treatment of the flushing solution and for the recovery of the microemulsion components require an only relatively small effort. In the context of the field experiment further the necessary techniques developed for the setting up, quality control, storage, handling and infiltration of the microemulsion were successfully tested under field conditions. Altogether it could be proven that in principle the whole process from making the microemulsion up to its regeneration can be performed successfully in a large scale.		
19. Keywords soil remediation, aquifer, saturated zone, in situ-remediation, DNAPL, Tetrachlorethen, Perchloroethylene, PER, microemulsion, surfactant, rape oil methyl ester, hydraulic process, field experiment, microbiology, microbial degradation, aerobic, anaerobic		
20. Publisher		21. Price

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report		
3a. Report Title	Final report a. Report Title		
Project network "Application of microemulsion at the in situ remediation of organic underground contamination" Project 4: Large-scale experiments for the development and the optimization of hydraulic remediation thechniques using a microemulsion			
3b. Title of Publication			
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Dr Baldur Barczewski [†] , Dr Matthias Stuhrmann, Birgit Memminger, G. Bisch, Nadine Fütterer, Eileen Patzelt, Genia Tkachenko, Ralf Philippin		5.End of Project 31.05.2005 / 31.05.2005 (network) 6. Publication Date	
4b. Author(s) of the Publication (Family Name	b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))		
		7. Form of Publication	
8. Performing Organization(s) (Name, Address	s)	9. Originator's Report No.	
Project 4:			
Institut für Wasserbau Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung Universität Stuttgart Pfaffenwaldring 61		10. Reference No. 02WT0189	
		11a. No. of Pages Report 97	
D-70550 Stuttgart		11b. No. of Pages Publication	
13. Sponsoring Agency (Name, Address)		12. No. of References 29	
Bundesministerium für		14. No. of Tables	
Bildung und Forschung (BMBF)		14. No. of Tables 14	
53170 Bonn		15. No. of Figures 53	
16. Supplementary Notes			
17. Presented at (Title, Place, Date) Projektträger Karlsruhe, Bereich Wassertechnologie und Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, July 2005			
18. Abstract			
On different scales, from the range of the laboratory up to pilot plant station tests, the partners of the project network performed experiments, in which the microemulsion applied (anionic and non-ionic surfactant, rape oil methyl ester (RME), brine, water) showed a high solubilization and extraction capacity of Tetrachlorethen (Perchloroethylene, PER) present in the water saturated zone in the underground.			
There is only a limited comparability of the flow behaviour of the microemulsion and the uptake of pollutants at small-scale experiments with the results from experiments on the scale of several cubic meters. Because of the dispersion of the microemulsion intensified there, a not sufficient discharge of pollutant and microemulsion components resulted in the field experiment due to the scarcely measured quantity of microemulsion. The crucial clue to the flow behaviour of the microemulsion and to the pollutant admission in the underground resulted in a successful large-scale experiment, with which more than 90 % of the pollutant PER from an artificial groundwater aquifer were removed.			
conditions the anionic surfactant clearly someone of microemulsion components components	howed more than only primary degradation uld be shown. A disturbance of the polluta	nd of the nonionic surfactant. Under aerobic in. The co-metabolic degradation of RME in ant extraction by micro-biological processes I site is possible by a biological subsequent	
The process steps for the treatment of the flushing solution and for the recovery of the microemulsion components require an only relatively small effort. In the context of the field experiment further the necessary techniques developed for the setting up, quality control, storage, handling and infiltration of the microemulsion were successfully tested under field conditions. Altogether it could be proven that in principle the whole process from making the microemulsion up to its regeneration can be performed successfully in a large scale.			
19. Keywords soil remediation, aquifer, saturated zone, in situ-remediation, DNAPL, Tetrachlorethen, Perchloroethylene, PER, microemulsion surfactant, rape oil methyl ester, hydraulic process, field experiment, microbiology, microbial degradation, aerobic, anaerobic			
20. Publisher		21. Price	

Inhalt		
1 E	EINLEITUNG	2
1.1	Aufgabenstellung	2
1.1.1		2
1.1.2		
1.1.3	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
1.1.4		
1.1.5		
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	
1.2.1		
1.2.2		
1.2.3	,	
1.2.4		
1.2.5	VEGAS – Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart	5
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	
1.3.1	Projektverbund	
1.3.2		
1.3.3	,	
1.3.4		
1.3.5	· ·	
1.4	Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn	
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	16
2 E	EINGEHENDE DARSTELLUNG DES PROJEKTVERBUNDES	17
2.1	Ergebnisse	17
2.1.1		
2.1.2		
	DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe	
	IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg	
	VEGAS – Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart	
2.2	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	20
2.3	Fortschritt bei anderen Stellen	21
2.3.1	Sanierungsverfahren	
2.3.2		
2.3.3		
2.3.4		
2.3.5		
2.3.6		
2.3.7		
2.3.8		
2.4	Veröffentlichungen	27

Wir trauern um Herrn Dr. Baldur Barczewski

Als wir uns zuletzt am 13. Dezember 2004 nach einem langen Arbeitstag von unserem Kollegen Herrn Dr. Barczewski in Stuttgart verabschiedeten, konnte niemand ahnen, dass es kein Wiedersehen mehr geben würde. Auch wenn einige um die Schwere seiner Erkrankung wussten, beunruhigte uns die Ankündigung seines geplanten mehrwöchigen Krankenhausaufenthaltes nicht so sehr, als dass wir auch nur im Ansatz mit dem Schlimmsten gerechnet hätten.

Während der Fertigstellung dieses Abschlussberichtes erreichte uns die Nachricht von seinem Tode. Nach vielen Jahren einer engen und stets vertrauensvollen Zusammenarbeit haben wir jetzt für immer einen bewundernswert engagierten, umsichtigen und erfahrenen wissenschaftlichen Weggefährten verloren. Sein sachlich begründeter Optimismus wird uns stets als vorbildlich in Erinnerung bleiben.

Kurz vor seinem Tode sprach er am Telefon noch sehr zuversichtlich davon, bei dem zehnjährigen Jubiläum von *VEGAS* im September 2005 zumindest für eine kurze Zeit wieder dabei sein zu wollen. Dieser Wunsch ist ihm verwehrt geblieben.

Wir sind dankbar dafür, mit ihm eine Strecke des Lebens gemeinsam gegangen zu sein und werden stets mit großem Respekt an ihn denken.

Im Juli 2005

EINLEITUNG

1.1 Aufgabenstellung

In dem Projektverbund Anwendung von Mikroemulsionen zur in-situ-Sanierung organischer Untergrundkontaminationen verfolgten die Partner das Ziel, die wissenschaftlich-technischen Voraussetzungen für eine in-situ-Sanierung von DNAPL-Schadensherden in Grundwasserleitern unter Anwendung von Mikroemulsionen zu erarbeiten.

Die grundlegenden Fragestellungen waren:

- Bestimmung von Eigenschaften und Fließverhalten der Mikroemulsionen;
- Optimierung der Mikroemulsionen durch Variation der Zusammensetzung;
- Abtrennung des extrahierten Schadstoffs und Rückgewinnung der Mikroemulsionsbestandteile nach einer Durchspülung des Untergrundes;
- Synthese eines neuen anionischen Tensides;
- Biologischer Abbau der im Boden verbleibenden organischen Restbestandteile der Mikroemulsion sowie von nicht entfernten Schadstoffen.

Zudem war die Durchführung zweier Feldexperimente am Modellstandort Eppelheim der Landesanstalt für Umweltschutz des Landes Baden-Württemberg (LfU) geplant, um Hinweise auf das Verhalten von Mikroemulsionen in Grundwasserleitern unter möglichst realitätsnahen Bedingungen zu erhalten. Die Versuche sollten in Stahlsäulen durchgeführt werden, die für andere Sanierungsexperimente in den Boden der ehemaligen Deponie gerammt worden waren. Zwei dieser Säulen waren noch ungenutzt.

1.1.1 Forschungszentrum Jülich

Dem Forschungszentrum Jülich (FZJ) oblag dabei die Aufgabe, sein Wissen und seine Erfahrungen zum physikalisch-chemischen Verhalten von Mikroemulsionen sowie zur Analytik der Mikroemulsionskomponenten den Partnern zur Verfügung zu stellen und in Abstimmung mit diesen die Mikroemulsionen für die Anwendung zu optimieren. Dazu gehörten insbesondere Versuche zur Verringerung des Ölgehaltes der Mikroemulsionen und die Synthese eines neuen anionischen Tensids mit einem Potenzial zur verbesserten biologischen Abbaubarkeit. Ferner sollten in Jülich Grundlagenversuche zum Fließverhalten von Mikroemulsionen in Bodensäulen und zur Rückgewinnung der organischen Komponenten sowie zur Regeneration der Mikroemulsion durchgeführt werden.

In einer zweiten Arbeitsgruppe des FZJ waren Untersuchungen zum anaeroben und aeroben Abbau von Natrium-bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat, dem Wirkstoff des anionischen Tensides Leophen RA, vorgesehen. Hierzu sollten auch Abbauversuche mit radioaktiv markierten Verbindungen durchgeführt werden.

1.1.2 <u>Technologiezentrum Wasser</u>

Am Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe sollten die Elutions- und Abbauprozesse der Mikroemulsionskomponenten näher untersucht werden, um Aussagen darüber zu gewinnen, ob eine mögliche Gefährdung des Grundwasserleiters durch die Infiltration und den Verbleib von Mikroemulsionskomponenten im Untergrund ausgeschlossen werden kann bzw. welche geeigneten Maßnahmen zur Stimulierung des biologischen Abbaus zu treffen sind. Zunächst sollte unter unterschiedlichen Redoxbedingungen, wie sie in der gesättigten Bodenzone nach Infiltration der Mikroemulsion zu erwarten sind, die biologische Abbaubarkeit der Komponenten sowie die Toxizität der mit diesen in Kontakt gekommenen flüssigen Phase untersucht werden. Durch vergleichende Untersuchungen im Labor und an Proben aus den Feldexperimenten sollte die Übertragbarkeit der Laborergebnisse getestet werden.

1.1.3 IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH Heidelberg

Dem Unternehmen IBL oblag die Durchführung und Evaluierung der beiden geplanten Feldversuche. Im ersten Feldversuch sollten das hydraulische System, die technische Anlage und die Betriebsweise optimiert werden. Im zweiten Feldversuch war die Entfernung von Perchlorethylen, das in die Säule eingebracht werden sollte, mit Hilfe einer Mikroemulsion vorgesehen. Mit diesem Versuch sollte der Nachweis geführt werden, dass die Entfernung von DNAPL-Schadensherden durch die Mikroemulsionstechnik unter Bedingungen "natürlicher" Untergrundstrukturen ein effektives und sicheres Verfahren darstellt. Zusätzlich sollten die Feldversuche durch Modellrechnungen mit einem Reaktiv-Transport-Simulationsmodell begleitet werden, um Abschätzungen über die Notwendigkeit und das Ausmaß von biologischen Nachsorgemaßnahmen vornehmen zu können. Die Durchführung der biologischen Nachsorge in den beiden Säulen gehörte ebenfalls zur Aufgabenstellung von IBL.

1.1.4 VEGAS – Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart

VEGAS sollte Untersuchungen zum Strömungsverhalten von Mikroemulsionen und zur Rückgewinnung der Mikroemulsionskomponenten durchführen. Es sollten geeignete hydraulische Systeme entwickelt werden, die es ermöglichen, Schadstoff und Mikroemulsion sicher aus einem gesättigten Grundwasserleiter zu entfernen. Die Entwicklung technischer Brunnensysteme, welche angepasst an die Schadstoffverteilung im Schadensherd trotz zeitlich und räumlich variabler Dichteunterschiede einen sicheren Transport der schadstoffbeladenen Mikroemulsion in Richtung der Extraktionsbrunnen gewährleisten, stand im Vordergrund der geplanten Arbeiten. In mittel- und großskaligen Experimenten sollten Ansätze zur Übertragung in Feldanwendungen entwickelt werden.

Zur Rückgewinnung der Mikroemulsion sollten in Stuttgart Versuche zur Entfernung des Schadstoffs aus der Extraktionslösung mittels eines Strippverfahrens stattfinden.

1.1.5 Feldexperimente am Modellstandort Eppelheim

Die Arbeiten der einzelnen Partner waren auf die Durchführung von zwei Feldversuchen am Modellstandort Eppelheim der Landesanstalt für Umweltschutz des Landes Baden-Württemberg (LfU) ausgerichtet. Die LfU hatte Eppelheim als Modellstandort ausgewiesen mit dem Ziel, innovative Techniken zur Altlastensanierung zu erproben. Die Versuche sollten unter finanzieller und fachlicher Beteiligung der LfU stattfinden. Im ersten Feldversuch sollten vor allem die hydraulischen Maßnahmen optimiert werden. Durch die gemeinsamen Arbeiten von FZJ, VEGAS, TZW und IBL bei der Vorbereitung und Durchführung dieses Versuches sollte auch der Wissenstransfer zwischen den Partnern und insbesondere zu IBL ermöglicht werden. Im zweiten Versuch war schließlich die Entfernung einer künstlich eingebrachten Perchlorethylen-Kontamination vorgesehen.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

1.2.1 Projektverbund

Am 29.07.1998 wurde von den Partnern des Projektverbundes eine Projektskizze eingereicht. Die Anträge wurden 14.10.1999 gestellt. Die Genehmigung erfolgte zum 01.06.2001. Die Koordinierung des gesamten Projektverbundes erfolgte durch das Forschungszentrum Jülich.

Die Landesanstalt für Umweltschutz des Landes Baden-Württemberg (LfU) beteiligte sich mit 75.000,- EUR an den Kosten der Untersuchungen im Feld.

1.2.2 Forschungszentrum Jülich

Die Arbeiten des Forschungszentrums basierten auf dem fundierten Know-how über Tenside und Mikroemulsionen und hierbei auch zur Abtrennung von Schadstoffen aus kontaminierten Materialien, das im Laufe von 7 Jahren vor Stellung der Anträge erarbeitet worden war.

Zu Beginn und während der Laufzeit des Vorhabens ergaben sich Verzögerungen bei der Besetzung bzw. Wiederbesetzung von Stellen. Durch vorübergehende Einschränkungen bei den experimentellen Arbeiten wegen eines Umzugs, der zum Zeitpunkt der Antragstellung noch nicht abzusehen war, trat eine weitere Verzögerung ein. Durch eine kostenneutrale Verlängerung konnten die Arbeiten aber im vorgesehenen zeitlichen Umfang durchgeführt werden.

1.2.3 DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Unter Leitung von Prof. W. Kühn beschäftigt sich das Technologiezentrum Wasser bereits seit Anfang der achtziger Jahre mit der Altlastenproblematik. Im Rahmen von Forschungsvorhaben und Aufträgen von Versorgungsunternehmen und Kommunen wurden grundlagen und praxisorientierte Fragestellungen zum mikrobiellen Abbau von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen bearbeitet. Unter anderen sind Natural Attenuation und Enhanced Natural Attenuation chlorierter Kohlenwasserstoffe die Themen derzeit laufender Projekte. Wissenschaftliches und technisches Stammpersonal führte die Arbeiten des vorliegenden Vorhabens während der gesamten Laufzeit aus. Im Rahmen des Projektes wurde eine Diplomarbeit betreut.

1.2.4 IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg

IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH wurde 1984 in Heidelberg gegründet und verfügt über Vertretungen in Baden-Württemberg, Bayern, Hessen und Rheinland-Pfalz. Im Unternehmen sind über 46 Mitarbeiter aller aufgabenrelevanten Naturwissenschaften und Ingenieurdisziplinen beschäftigt.

Die biologische in-situ Sanierung kontaminierter Standorte respektive die Betrachtung der natürlichen Abbauprozesse unter Einbeziehung numerischer Modellierung der Grundwasserströmung und des Schadstofftransports sowie die Sanierungsausführung sind ein festes Standbein der IBL. Die Laboratorien und Werkstätten sind eine wesentliche Voraussetzung für die angewandte Forschung und die technische Weiterentwicklung von Sanierungsverfahren.

IBL entwickelt seit über 20 Jahren Verfahren und Verfahrenskombinationen zur Reinigung von belasteten Wässern und Böden. Auch klassische pump and treat-Verfahren werden kombiniert mit Desorptionstechniken und mikrobiologischen Reinigungs- und Anreicherungsverfahren, die auf eine aerobe und anaerobe Prozesssteuerung abgestimmt sind. Das Basicund Detail-Engineering wird im Fachbereich Anlagenbau projektiert und umgesetzt. Als insitu-Technologien werden neben biologischen, chemischen und kombinierten Verfahren auch Airsparging, Bioslurping, Bioventing und eine Aufbereitung der Grundwässer mittels Phytopflanzenfilter und Photooxidation eingesetzt. Vor-Ort-Parameter werden mittels Datenlogger erfasst und per Fernabfrage zur kontinuierlichen Prozessüberwachung abgerufen.

In der technischen Werkstatt konstruiert und fertigt IBL Pilotanlagen und innovative Sanierungsanlagen entsprechend den jeweiligen Standortbedingungen für die Altastensanierung (Boden, Grundwasser) und die Reinigung von Wasser/Abwasser sowie Luft/Abluft. Die Koordination notwendiger Bohr- und Tiefbauarbeiten sowie die Verlegung von Versorgungs- und Entnahmeleitungen (ober- und unterflurig) erfolgt durch eigene Techniker.

Für das Sanierungsmonitoring und die Überprüfung des laufenden Sanierungsbetriebes auf komplexen geologischen Standorten sowie zur Gewinnung von horizontal zonierten Grundwasserproben kommt das IBL-Multilevelsystem zum Einsatz. Hierdurch kann eine gesicherte Dokumentation der Schadstoffverteilung, des Schadstofftransportes und des Sanierungsfortschrittes erfolgen. Des Weiteren ermöglichen numerische Modellierungen und Simulationen die Überprüfung des Sanierungsverfahrens, die optimale Platzierung der Sanierungsinfrastruktur sowie die ständige Kontrolle der hydraulischen Sicherung und Anpassung des Sanierungsbetriebes.

Die Projektteams der IBL bestehen aus qualifizierten Biologen, Chemikern, Geologen sowie Ingenieuren, Chemieingenieuren, Technikern und bio-/chemietechnischen Laborfachkräften.

Intern erfolgt eine kontinuierliche Überprüfung der etablierten Maßnahmen der Qualitätssicherung, die im vorgeschriebenen Turnus durch externe Institutionen überprüft und bewertet werden (Zertifizierung, Akkreditierung). Die IBL GmbH ist akkreditiert gemäß DIN EN ISO/IEC 17025:2000.

IBL technische Werkstätten verfügen über die zur Fertigung der Sanierungsanlagen erforderlichen Einrichtungen zur Metall- und Kunststoffbearbeitung.

1.2.5 <u>VEGAS – Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart</u>

In der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (*VEGAS*) werden seit Anfang der 90er Jahre Technologien zur Sanierung kontaminierter Grundwasserleiter untersucht und entwickelt. Durch zahlreiche großskalige Laboruntersuchungen und Technologieentwicklungen sowie Pilotstudien im Feld besitzt *VEGAS* vielseitige und umfassende Erfahrungen beim Aufbau sowie bei der Durchführung und Interpretation von großskaligen Labor- und Feldexperimenten. Beispielhaft seien hier erfolgreiche Feldsanierungen mit thermisch unterstützter Bodenluftabsaugung und mit Tensidspülung sowie großskalige Laboruntersuchungen zur Alkoholspülung genannt. Darüber hinaus wurden in den letzten Jahren mehrere neue Methoden zur in-situ-Messung von Schadstoffen im Boden und Bodenwasser entwickelt.

Zu Beginn des Projektes konnte die Stelle des Wissenschaftlers erst zum 01.12.2001 besetzt werden. Insbesondere die umfangreichen Vorarbeiten zum Feldversuch und die Dauer des

Feldversuchs machten eine kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit bis zum 31.05.2005 notwendig.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

1.3.1 **Projektverbund**

Für den gesamten Projektverbund wurden Änderungen des Zeitplanes notwendig. Sie waren vor allem bedingt durch Erkenntnisse, die erst während der Laufzeit des Projektverbundes gewonnen wurden, und durch Verzögerungen bei der Besetzung bzw. Wiederbesetzung von Stellen. Dadurch ergaben sich notwendige Änderungen in der Gewichtung und im zeitlichen Ablauf der geplanten Arbeiten bei den einzelnen Partnern. Für den gesamten Projektverbund oder mehrere Partner galt dies vor allem für die geplanten Feldversuche und die Arbeiten zur Aufbereitung.

Abweichend vom ursprünglich vorgesehenen Programm wurde insbesondere nur ein Versuch am Feldstandort durchgeführt, weil das in der Säule vorhandene Material die Durchführung des vorgesehenen Versuches nicht zuließ. Die Säule musste deshalb ausgekoffert und mit standortnahem Material wieder verfüllt werden. Auf Grund dadurch anfallender zusätzlicher Kosten war die Durchführung eines zweiten Versuches nicht mehr möglich.

Während der Durchführung des Feldversuches kam es zu einem unerwartet geringen Austrag der Mikroemulsionskomponenten. Zur Ursachenforschung wurden von allen Partnern zusätzliche Arbeiten durchgeführt, die letztlich zur Klärung des Problems führten und die erfolgreiche Durchführung eines großskaligen Experimentes in *VEGAS* ermöglichten.

An Hand von Ergebnissen aus den Projektarbeiten wurden zur Aufbereitung andere Methoden als ursprünglich vorgesehen untersucht. Die zum Ende des Projektverbundes ausgearbeiteten Techniken sind wesentlich einfacher als die in den Anträgen vorgesehenen.

1.3.2 Forschungszentrum Jülich

Bei der Gewichtung einzelner Aufgaben mussten aus sachlichen Gründen Änderungen vorgenommen werden. Dies gilt insbesondere für die geplanten Arbeiten zur Optimierung der Mikroemulsion hinsichtlich einer Verringerung des Ölgehalts und einer möglichen Verbesserung des biologischen Abbaus durch die Synthese eines neuartigen Tensids. Diese Arbeiten mussten wegen unvorhersehbarer Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Bildung von Flüssigkristallen, die während der Planung des Feldversuches plötzlich in den Mikroemulsionen auftraten, im Umfang deutlich reduziert werden. Zur Behebung des Problems, das durch die Änderung der Formulierung einer der Mikroemulsionskomponenten seitens des Herstellers bedingt war, waren umfangreiche zusätzliche Untersuchungen zum Phasenverhalten notwendig.

Die Ergebnisse der biologischen Arbeiten zum Abbau des Wirkstoffes in der Formulierung des anionischen Tensids machten das Arbeiten mit radioaktiv markierten Verbindungen nicht mehr erforderlich, da unter aeroben Bedingungen die Abspaltung von Schwefel aus der Verbindung bereits über die Sulfatbildung nachgewiesen werden konnte und unter anaeroben Bedingungen gar kein Abbau stattfindet.

Zu Beginn des Projektes wurden eine Wissenschaftlerin und ein Diplom-Ingenieur (FH) für die mikrobiologischen Arbeiten eingestellt. Die zweite Ingenieur-Stelle im Bereich der Analytik und Schadstoffabtrennung konnte erst zum 01.10.2001 mit einer Diplom-Ingenieurin besetzt werden. Diese Mitarbeiterin schied am 31.03.2003 auf eigenen Wunsch aus. Die

Stelle konnte danach zum 01.06.2003 wiederbesetzt werden. Wegen der Leerzeiten bei den Stellenbesetzungen und der Verzögerungen durch Umzugsmaßnahmen wurde die Laufzeit des Projektes kostenneutral vom 31.05.2003 zunächst auf 31.12.2003 und später wegen der zusätzlich erforderlichen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Durchführung des Feldversuchs bis zum 30.09.2004 verlängert.

Das aus dem Projekt finanzierte Personal führte mit Ausnahme der Arbeiten mit radioaktiv markierten Verbindungen und der Planung des zweiten Feldversuchs, die beide aus inhaltlichen bzw. finanziellen Gründen nicht durchgeführt wurden, die antragsgemäßen Arbeiten durch. Die für die beiden genannten Themen vorgesehenen Zeiträume wurden durch umfangreichere Arbeiten zu den anderen projektbezogenen Inhalten ausgefüllt. So wurden im Rahmen der biologischen Arbeiten zum anaeroben Abbau zusätzliche Untersuchungen mit schwefelreduzierenden Reinkulturen durchgeführt. Statt der Planung des zweiten Feldversuchs waren umfangreichere Arbeiten zur Auswertung und Interpretation des durchgeführten Feldversuches notwendig.

Im Rahmen der Eigenleistung des Forschungszentrums wurden Arbeiten zu allen antragsgemäßen Themen durchgeführt. Der Umfang der analytischen Arbeiten war dabei größer als geplant. Auf Grund von Zusatzuntersuchungen im Zusammenhang mit dem Feldexperiment mussten die Arbeiten zur Tensidsynthese Ende 2003 eingestellt werden.

1.3.3 <u>DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe</u>

Zu Beginn des Vorhabens konnten die Aufgaben planmäßig aufgenommen und bearbeitet werden. Zeitliche Verschiebungen ergaben sich durch die Verzögerungen beim Feldversuch. Der Beginn von weiterführenden Experimenten am TZW wurde teilweise verschoben, um Erkenntnisse des Feldversuchs und aus Untersuchungen der Partner im Versuchsaufbau berücksichtigen zu können. Deshalb wurde eine kostenneutrale Verlängerung der Laufzeit beantragt.

1.3.4 IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg

Im Rahmen des Projekts war die Vorbereitung und Durchführung von zwei Feldversuchen am Modellstandort der Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) in Eppelheim vorgesehen. Die vorbereitenden Untersuchungen dort führten zu dem Kenntnisstand, dass der obere Auffüllbereich der Kontrollsäule in der vorliegenden Zusammensetzung (undurchlässige Kunststoffschichten etc.) nicht für die Feldversuche geeignet war. Der anschließende Bereich der Ton-Schluffschicht konnte wegen der sehr niedrigen Durchlässigkeit und der geringen Mächtigkeit ebenfalls nicht genutzt werden. Die anstehende Sand-Kiesschicht wäre von der Durchlässigkeit am besten für die Mikroemulsionsuntersuchungen geeignet gewesen, wies aber wiederum eine zu geringe Mächtigkeit auf.

Um den Feldstandort trotz der vorliegenden Bodenverhältnisse am effektivsten für einen Feldversuch nutzen zu können, wurde die Versuchssäule (Reservesäule) im Rahmen der weiteren Versuchsplanung ausgehoben und nach eingehenden Untersuchungen mit sandigem Material aus dem nahen, mit DNAPL kontaminierten Aquifer wiederverfüllt. Parallel hierzu wurde der Boden der Säule durch Einschweißen einer Platte gegen den Untergrund abgeschlossen. Es wurden Infiltrationslanzen (Brunnen) für Grundwasser, Mikroemulsion und DNAPL, Extraktionsbrunnen sowie Sonden zur Probenahme und Fluoreszenzdetektion in unterschiedlichen Ebenen installiert. Ein künstlicher Schadstoffpool (Perchlorethylen) in

Residualkonzentration wurde mit eingebaut. Das Versuchsgelände wurde präpariert und eingezäunt.

Onsite wurde die Anlagentechnik zur Infiltration, zur Extraktion, zur Behandlung der extrahierten Stoffströme, zur Steuerung und Dokumentation des gesamten Prozesses, etc. installiert. Hierzu gehörte auch ein Brunnensystem zur vollständigen Erfassung der Wasserund Luftpfade. Für die Bilanzierung des Versuchs wurde ein System zur Homogenisierung der geförderten Extrakte mit anschließender repräsentativer Probenahme entwickelt und installiert. Das entstehende Abwasser sollte vor Ort gesammelt und bei geringer Belastung direkt entsorgt oder aber bei hohen Schadstoffgehalten onsite bzw. offsite aufbereitet werden. Die Mikroemulsion für den Feldversuch wurde nach Angaben von FZJ hergestellt und zwischengelagert. Die Testläufe mit Wasser durch die Gesamtanlage sowie mit Mikroemulsion durch die Anlagentechnik onsite verliefen erfolgreich.

Der Feldversuch wurde nach dem Ende der Frostperiode am 07.04.2003 gestartet. Die vorbereitete Menge Mikroemulsion (ME) wurde innerhalb eines kurzen Zeitraumes infiltriert. Während und nach der Infiltration wurde die Bewegung der Mikroemulsionsfront durch den Bodenkörper durch gezielte Durchströmung mit Grundwasser unterstützt. Dieser Prozess des Durchströmens der Versuchssäule wurde durch die Analyse von Proben aus verschiedenen Ebenen sowie durch Detektion der mit einem Tracer versehenen Mikroemulsion mittels Fotosensoren verfolgt und dokumentiert.

Die Begleitung der Feldversuche durch Modellrechnungen mit einem Reaktiv-Transport-Simulationsmodell sollte zur Abschätzungen über die Notwendigkeit und das Ausmaß von biologischen Nachsorgemaßnahmen dienen. Es stellte sich aber im Verlauf des Projektes heraus, dass für das vorliegende komplexe Mehrphasensystem die vorhandene Datenbasis zur Modellierung nicht ausreicht.

Mit Eintritt der Frostperiode wurde die Anlage am 08.12.2003 stillgelegt, um witterungsbedingte Schäden zu vermeiden. Bis zu diesem Zeitpunkt waren die nachgewiesene Extraktion an Schadstoff sowie die Wiedergewinnung an Mikroemulsionsbestandteilen deutlich geringer als erwartet. Des Weiteren war während des Versuchsverlaufs eine zunehmende Verlangsamung der Bewegung der Mikroemulsion durch die Säule beobachtet worden, die zu einer wesentlichen Verlängerung des ursprünglich geplanten Versuchsablaufs geführt hatte.

Da die Auswertung der über die Flüssigphase gewonnenen Daten nicht zu einem befriedigenden Ergebnis zum Versuchsablauf führte und festgestellt werden musste, dass nur durch einen direkten Eingriff in die Säule mit Sondierbohrungen der Erfolg des Versuchs quantifizierbar ist, die damit verbundenen Störungen im Sandkörper jedoch die Fortsetzung eines regulären Versuchsbetriebs unmöglich gemacht hätten, wurde nach längeren Diskussionen im Einvernehmen mit allen Projektpartnern beschlossen, den Versuch endgültig zu beenden.

Nach umfangreichen Vorbereitungsarbeiten wurden die Sondierbohrungen Ende März 2004 begonnen. Es wurden aus der Säule mehrere Linerproben entnommen, die nach einer ersten optischen Überprüfung keine Heterogenitäten in der Säule und damit auch keine mögliche Blockierung des Vertikalflusses erkennen ließen. Diese Proben wurden auf die Hauptbestandteile der Mikroemulsion sowie auf PER hin analytisch untersucht.

Mit den Ergebnissen dieser und weiterer Untersuchungen konnten zahlreiche mögliche Ursachen für den verminderten Austrag ausgeschlossen bzw. erhärtet werden.

1.3.5 <u>VEGAS – Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart</u>

Zu Beginn des Vorhabens konnte die Stelle des Wissenschaftlers erst sechs Monate nach Projektbeginn besetzt werden. Weitere Verzögerungen entstanden durch Schwierigkeiten bei der Herstellung einer stabilen Mikroemulsion. Dieses Problem war auf eine Änderung der Formulierung eines der Tenside durch den Hersteller zurückzuführen und wurde vom FZJ durch Formulierung einer neuen Mikroemulsionsrezeptur Anfang 2003 behoben. Insbesondere die umfangreichen Vorarbeiten zum Feldversuch und die Dauer des Feldversuchs machten eine kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit bis zum 31.05.2005 notwendig. Die Durchführung eines großskaligen quasi 3-D-Experimentes war in Anbetracht der Ergebnisse des Feldversuchs nicht sinnvoll. Stattdessen wurden mehr als 30 mittelskalige 2-D-Experimente durchgeführt, die für das Verständnis des Fließ- und Transportverhaltens der Mikroemulsion im gesättigten Untergrund essentiell waren. Das erfolgreiche großskalige Experiment im VEGAS-Technikum konnte nur mit zusätzlichen Eigenleistungen durchgeführt werden.

1.4 Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn

Für die Sanierung von Altlasten wurden in der Vergangenheit neben Sicherungsmaßnahmen und Bodenaushub für den gesättigten Bereich vor allem Pump-and-Treat-Verfahren (P+T) eingesetzt. Diese zielen jedoch genauso wie die damals gerade neu propagierten reaktiven Wände (Funnel-and-Gate-Verfahren) auf die Beseitigung der im Abstrom des Schadensherds gelösten Schadstoffe ab (Fahnensanierung). In-situ-Verfahren dagegen gehen hingegen davon aus, die Schadstoffe aus dem Schadensherd zu extrahieren oder durch mikrobiellen Abbau in unschädliche Substanzen umzuwandeln. International wird auch verstärkt diskutiert, nach Entfernung des Hauptschadensherdes die verbliebene Restkontamination und die Kontaminationsfahne natürlichen Abbauprozessen zu überlassen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass chlorierte Stoffe, z.B. LCKW, deren Dichte meist über der Dichte des Wassers liegt, keinen oder nur einen sehr geringen vollständigen Abbau zeigen, so dass sich im Abstrom des Schadensherdes sehr lange Schadstofffahnen mit teilweise über 10 km Länge ausbilden.

Zur Entfernung schlecht wasserlöslicher flüssiger Schadstoffe (non aqueous phase liquids = NAPL) aus dem Schadensherd muss entweder durch Erniedrigung der Grenzflächenspannung ihre Mobilität erhöht oder durch Zugabe von Lösungsvermittlern ihre Löslichkeit verbessert werden. In beiden Fällen können Tenside eingesetzt werden [1]. Zur Verbesserung der Löslichkeit ist auch die Verwendung organischer Lösungsmittel (cosolvents), wie Alkoholen möglich [2, 3]. In Feldversuchen zeigten Alkohole, bezogen auf die Masse an organischen Komponenten, aber eine geringere Effektivität als Tensidlösungen [2, 4]. Die Infiltration von Ethanol im Rahmen eines Pilotprojektes führte zwar zum Austrag eines beträchtlichen Anteils der PER-Menge (ca 62 %) aus dem Schadensherd unter einer ehemaligen Textilreinigung [5]. Letztlich kann eine Schadstoffentfernung in dieser Größenordnung aber noch nicht als ausreichend angesehen werden. Allerdings wurden auch bereits erfolgreiche Laborversuche zur Steigerung der Effektivität von Alkoholmischungen beschrieben [6].

Die Erhöhung der Mobilität von Schadstoffen mit einer höheren Dichte als Wasser (dense non aqueous phase liquids = DNAPL) ist außerordentlich kritisch, da sie auf Grund von Dichteströmungen zu einer Verlagerung des Schadstoffes in tiefere Bodenschichten führen kann [7]. Die Unabdingbarkeit einer Mobilitätskontrolle wurde bereits frühzeitig erkannt. Als notwendig wurde deshalb erachtet, dass die Grenzflächenspannung nicht zu stark herabgesetzt wird und somit keine nennenswerte Mobilisierung einsetzt [8], damit der Schadstoff

mit Hilfe der Solubilisierung entfernt wird. Dass aber bereits bei der Solubilisierung mit Tensiden eine abwärtsgerichtete Strömung auftritt, wurde in *VEGAS* nachgewiesen [9].

Unter günstigen Umständen, d. h. bei Anwesenheit einer dichten Schicht unterhalb der Kontamination, wurden zwar einige Feldversuche zur Extraktion von DNAPL mit Tensiden erfolgreich durchgeführt [10 – 12], jedoch besteht zumindest in einem Fall der begründete Verdacht, dass eine Verfrachtung von TCE nach unten stattgefunden hat [13]. In einem weiteren Fall blieb die Anwendung von Tensiden erfolglos [14].

Am Forschungszentrum Jülich wurden deshalb Mikroemulsionen als alternative Extraktionsmedien entwickelt [15, 16] und erstmals 1997 bei einem Versuch in der Großen Rinne von VEGAS im Maßstab von mehreren Kubikmetern für die Entfernung von Trichlorethen aus einem relativ gut durchlässigen künstlichen Aquifer eingesetzt. Die wesentlichen Ergebnisse dieses Versuches waren:

- Die vorgeschaltete Spülung mit einer Tensidlösung führte zu einer geringfügigen Solubilisierung des DNAPL Trichlorethen und zu einem Transport in den unteren Bereich des Auslaufs.
- 2. Die Mikroemulsion war aufgrund ihrer hervorragenden Benetzungseigenschaften in der Lage, auch in gering durchlässige Bereiche einzudringen.
- 3. Der DNAPL Trichlorethen wurde aufgrund der geringeren Dichte der Mikroemulsion nach oben transportiert.
- 4. Nach dem Spülen mit Tensid und Wasser verblieben Reste der Mikroemulsion im Boden.
- 5. Während der Spülung setzte unter anaeroben Bedingungen biologische Aktivität ein.
- 6. Der Schadstoffgehalt konnte, mit weniger als 2 Porenvolumina Mikroemulsion, innerhalb einer vergleichsweise kurzen Zeit sicher um mindestens 90 % reduziert werden. Eine genaue Angabe war jedoch nicht möglich, da vorher bereits andere Experimente in der Rinne durchgeführt worden waren.

Das Verfahren wurde vom FZJ später mehrfach bei Messen mit einem Modellschadstoff in Säulen mit einem Bodeninhalt von mehreren Kilogramm vorgestellt. Das FZJ war zu diesem Zeitpunkt zusammen mit *VEGAS* die einzige Institution, die dieses Verfahren durchführte. Als Alternative wurde auch die Mikroemulsionsbildung mit dem Schadstoff im Aquifer durch Infiltration geeigneter Tensidsysteme diskutiert [17–20]. Allerdings besteht dabei, ähnlich wie bei den Tensiden, das Problem einer eventuellen Mobilisierung in tiefer gelegene Bereiche des Bodens. Dem versucht man durch Verwendung von Konzentrationsgradienten bei der Infiltration der Tensidlösung oder bei der Einstellung eines optimalen Salzgehaltes entgegenzuwirken [21]. Zudem sind Tenside für die Solubilisierung von DNAPL wegen deren höherer Polarität in der Regel weniger effektiv. Für LNAPL gab es bereits Beispiele erfolgreicher Feldexperimente [22].

Da aus Sicherheitsgründen zusätzlich zur Extraktionslösung noch Grundwasser gefördert wird, müssen tensidhaltige Lösungen nach der Schadstoffabtrennung aufkonzentriert werden. Hierzu wurden vor allem Membranverfahren eingesetzt [23 – 25]. Diese wurden deshalb auch im Projektverbund als Aufbereitungsmethode vorgesehen. Zur Rückgewinnung der Tenside oder sonstiger Hilfsstoffe muss zusätzlich der Schadstoff abgetrennt werden. Für flüchtige Stoffe wurden hierzu Hohlfasermodule verwendet, um das Problem des Schäumens in den Griff zu bekommen, das bei tensidhaltigen Lösungen in besonders starkem Maß auftreten kann [26].

Hinsichtlich der biologischen Prozesse, die in der Nachfolge einer Schadstoffextraktion die Beseitigung der im Boden verbleibenden Mikroemulsionsbestandteile sicherstellen sollten, waren in erster Linie Fragen zur Abbaubarkeit der einzelnen Komponenten unter den spezifischen Umgebungsbedingungen der gesättigten Bodenzone zu beantworten (Vollständigkeit, Metabolitenbildung, Geschwindigkeit des Abbaus, Hemmung, Toxizität oder Adaptationsdauer der autochthonen Mikroflora). Dabei war die Verhinderung einer negativen Beeinflussung der Grundwasserqualität im Abstrom als Gesamtziel zu betrachten.

Die gute biologische Abbaubarkeit der organischen Bestandteile der Mikroemulsion, d.h. des Öl- und Tensidanteils, bilden eine Grundvoraussetzung für die Praxisanwendung der Methode. Diesbezügliche Literatur- und Herstellerangaben beziehen sich im Allgemeinen auf den mikrobiellen Abbau mit Sauerstoff unter den Bedingungen einer Kläranlage [27-30].

Laut Hersteller galt die Ölkomponente der Mikroemulsion, Rapsölmethylester, als untoxisch für aquatische Organismen (Wassergefährdungsklasse 1). Im Standard-Abbautest wird Rapsölmethylester innerhalb von 28 Tagen zu 85-88 % abgebaut (National Biodiesel Board).

Zum Abbau von Rapsölmethylester unter sauerstoffarmen bzw. völlig anaeroben Bedingungen lagen keine konkreten Daten vor. Es galt allerdings als wahrscheinlich, dass auch in diesem Milieu ein Abbau stattfindet, wobei nach Hydrolyse des Esters Methanol und freie Fettsäuren vorliegen. Aus den Fettsäuren wird in der mikrobiellen \(\mathbb{G}\)-Oxidation Acetat gebildet. Methanol und Acetat können unter denitrifizierenden, sulfatreduzierenden und methanogenen Bedingungen mikrobiell metabolisiert werden [31-33]. Über Umsatzraten, die beim Abbau in der gesättigten Bodenzone und bei niedrigem Redoxpotential zu erwarten sind, lagen allerdings keine Angaben vor. Gegenüber Abbauversuchen in wässrigen Systemen musste mit einer Limitierung der Abbaugeschwindigkeit (eingeschränkte Bioverfügbarkeit, begrenzte Austauschflächen) gerechnet werden. Gleichzeitig wurde vermutet, dass ein Abbau noch vorhandener Schadstoffe (z.B. LHKW) durch die Reste an Rapsölmethylester bzw. seiner Abbauprodukte begünstigt und beschleunigt werden kann, da diese die Funktion des erforderlichen Co-Substrates übernehmen können [34-38].

Viele nichtionische und anionische Tenside werden in der Literatur unter aeroben Bedingungen als (vollständig) biologisch abbaubar bezeichnet [28, 39-43]. Allerdings wurde häufig nur der Primärabbau, d.h. der Verlust des Tensidcharakters, unter aeroben Milieubedingungen ermittelt und als Abbau bezeichnet; der vollständige Abbau des Tensids blieb oft ungeklärt [40, 44]. Da im Zuge einer Mineralisierung von Tensiden viele verschiedene Metaboliten auftreten können, erfordert die Aufklärung eines vollständigen Abbaus aufwendige Analysenmethoden (z.B. mit ¹⁴C-markierten Verbindungen [45]) oder zumindest Untersuchungen der Toxizität.

Demgegenüber fehlten Daten für einen biologischen Tensidabbau unter sauerstoffarmen und anaeroben Milieubedingungen fast vollständig. Ausnahmen waren z.B. Wagener & Schink [46], die den vollständigen Abbau eines linearen Alkylethoxylates zeigten, und Hales [42], der den Primärabbau eines anionischen Dialkylsulfosuccinats unter anaeroben Bedingungen beschrieben.

Inhibitorische oder toxische Effekte, die auf Tenside zurückzuführen sind, werden im Allgemeinen durch Interaktionen des hydrophoben Molekülanteils mit den Zellmembranen der Organismen erklärt [47, 48]. Daher wird ein funktioneller Bezug zwischen der Hydrophilie-Lipophilie-Balance des Tensidmoleküls und seiner toxischen Wirkung gesehen. Diese Effekte sind darüber hinaus konzentrationsabhängig und wurden erst bei Tensidkonzentrationen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration beobachtet [49]. In der Bodenzone treten andererseits komplexe Wechselwirkungen zwischen Tensiden und der

Bodenmatrix hinzu, die eine Sorption der Tensidmoleküle und eine Verminderung der Bioverfügbarkeit zur Folge haben.

Die positive Wirkung nicht-toxischer Tenside auf den mikrobiellen Abbau hydrophober Substanzen wurde von Tiehm et al. am Beispiel der PAK sowohl in wässriger Lösung [50] als auch für kontaminierten Gaswerksboden gezeigt [51].

Literatur

[1] R.C. Knox, B.Shiau, D.A. Sabatini, J.H. Harwell

Field demonstration studies of surfactant-enhanced solubilization and mobilization at Hill Air Force Base, Utah

in: ACS Symp. Ser 725, 1999, pp. 49-63

[2] P.S.C. Rao, M.D. Annable, R.K. Sillan, D. Dai, K. Hatfield, W.D. Graham, A.L. Wood, C.G. Enfield

Field scale evaluation of in situ cosolvent flushing for enhanced aquifer remediation Water Resour. Res. **1997**, 33(12) 2673-2686

[3] R.W. Falta, C.M. Lee, S.E. Brame, E. Roeder, J.T. Coates, C. Wright Field test of high molecular weight alcohol flushing for subsurface NAPL remediation Water Resour. Res. 1999, 35(7), 2095-2108

[4] J.H. Harwell, D.A. Sabatini, R.C. Knox, **Surfactants for ground water remediation** Colloids Surfaces A **1999**, 151, 255-268

[5] J.W. Jawitz, R.K. Sillan, M.D. Annable, P.S.C. Rao, K. Warner In-situ alcohol flushing of a DNAPL source zone at a dry cleaner site Environ. Sci. Technol. **2000**, 34(17), 3722-3729

[6] S.D. Lunn, B.H. Kueper

Manipulation of density and viscosity for the optimization of DNAPL recovery by alcohol flooding

J. Contamin. Hydrol. 1999, 38(4), 427-445

[7] K.D. Pennell, G.A. Pope, L.M. Abriola

Influence of viscous and bouancy forces on the mobilization of residual tetrachloroethylene during surfactant flushing

Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 1328-1335

[8] J.C. Fountain

Field tests of surfactant flooding - Mobility control of dense nonaqueous-phase liquids in: *Transport and Remediation of Subsurface Contaminants*, ACS Symposium Series 491, eds.: D.A. Sabatini, R.C. Knox, American Chemical Society, Washington, 1992, pp. 182-191

[9] B. Barczewski, O. Trötschler, P. Thiele

Hydraulische Sanierung einer TCE-Kontamination in einem künstlichen Aquifer mit einer Mikroemulsion

Technischer Bericht des Instituts für Wasserbau 98/9 (HG 259), Universität Stuttgart, 1998

[10] J. C. Fountain, C. Waddell-Sheets, A. Lagowski, C. Taylor. D. Frazier, M. Byrne Enhanced removal of dense nonaqueous-phase liquids using surfactants. Capabilities and limitations from field trials

in: Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation. Emerging Technologies, ACS Symposium Series 594, eds.: D.A. Sabatini, R.C. Knox, J.H. Harwell, American Chemical Society, Washington, 1995, pp. 177-190

[11] J.C. Fountain, R.C. Starr, T. Middleton, M. Beikirch, C. Taylor, D. Hodge **A controlled field test of surfactant enhanced aquifer remediation** Ground Water 1996, 34(5), 910-916

[12] R. Martel, P.J. Gelinas, L. Saumure

Aquifer washing by micellar solutions: 3 Field test at the Thouin Sand Pit (L'Assomption, Quebec, Canada)

J. Contamin. Hydrol. 1998, 30(1-2), 33-48

[13] C. Oostrom, C. Hofstee, R.C. Walker, J.H. Dane

Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated, heterogeneous porous media. Part 2: Pump-and-treat and surfactant flushing

J. Contamin. Hydrol. **1999**, (37), 179-197

[14] J.H. Nash, R.P. Traver

Field studies on in situ soil washing

Princ. Pract. Pet. Contam. Soils 1993, 403-407

[15] K. Hoppe, F.-H. Haegel, F. Dierkes, K. Mönig, G. Subklew

Neue Mikroemulsionen mit Komponenten zur Unterdrückung von Flüssigkristallen, insbesondere für die in-situ-Bodensanierung

DE 19716953 A1 (Offenlegungstag: 29. 10. 1998; Anmeldetag: 22. 4. 1997)

[16] F. Dierkes, F.-H. Haegel, M.J. Schwuger

Low-temperature microemulsions for the in situ extraction of contaminants from soil Colloids Surfaces A 1998, 141, 217-225

[17] J.R. Baran, G.A. Pope, W.H. Wade V. Weerasooriya

Phase behavior of water/perchloroethylene/anionic surfactant systems Langmuir 1994, 10(4), 1146-1150

[18] B.J. Shiau, D.A. Sabatini, J.H. Harwell

Solubilization and microemulsification of chlorinated solvents using direct food additive (edible) surfactants

Ground Water 1994, 32(4), 561-569

[19] B.J. Shiau, D.A. Sabatini, J.H. Harwell, D.Q. Vu

Microemulsion of mixed chlorinated solvents using food grade (edible) surfactants Environ. Sci. Technol. 1996, 30(1), 97-103

[20] J.R. Baran, G.A. Pope, W.H. Wade, V. Weerasooriya

Water/chlorocarbon Winsor I ⇔ III ⇔ II microemulsion phase behavior with alkyl glucamide surfactants

Environ. Sci. Technol. 1996, 30(7), 2143-2147

[21] D.A. Sabatini, R.C. Knox, J.H. Harwell, B. Wu

Integrated design of surfactant enhanced DNAPL remediation: efficient supersolubilization and gradient systems

J. Contamin. Hydrol. **2000**, 45(1-2), 99-121

[22] J.W. Jawitz, M.D. Annable, P.S.C. Rao, R.D. Rhue

Field implementation of a Winsor type I surfactant/alcohol mixture for in situ solubilization of a complex LNAPL as a single-phase microemulsion

Environ. Sci. Technol. 1998, 32(4), 523-530

[23] D. A. Sabatini, R.C. Knox, J.H. Harwell, B.J. Shiau

Surfactant enhanced NAPL remediation: From the laboratory to the field

in: Soil and Aquifer Pollution, ISBN 3-540-62586-0, eds.: H. Rubin, N. Narkis, J. Carberry, Springer-Verlag, Heidelberg, 1998, pp.373-391

[24] A.N. Clarke, K.H. Oma, M.M. Megehee, D.J. Wilson

Soil clean-up by surfactant washing. II. Design and evaluation of the components of the pilot-scale surfactant recycle system

Sep. Sci. Technol. 1993, 28(13-14), 2103-2135

[25] M. Lipe, D.A. Sabatini, M. Hasegawa, J.H. Harwell

Micellar-enhanced ultrafiltration and airstripping for surfactant-contaminant separation and surfactant Reuse

Ground Water Monit. Remediation 1996, 16(1), 85-92

[26] D.A. Sabatini, J.H. Harwell, M. Hasegawa, R. Knox

Membrane processes and surfactant-enhanced subsurface remediation: result of a field demonstration

J. Membrane Sci. 1998, 151(1), 87-98

[27] M.J. Stiff, R. Rootham, G. Culley

The effect of temperature on the removal of non-ionic surfactants during small-scale activated-sludge sewage treatment

Wat. Res., 1973, 7, 1003-1010.

[28] P. Gerike, W. Jasiak

How completely are surfactants biodegraded?

Tenside Detergents 1986, 23, 300-304

[29] P. Kölbener, U. Baumann, T. Leisinger, A. Cook

Nondegraded metabolites arising from the biodegradation of commercial linear alkylbenzenesulfonate (LAS) surfactants in the laboratory trickling filter

Environ. Toxicol. Chem. 1995 14, 561-569

[30] Y. Fujita, M. Reinhard

Identification of metabolites from the biological transformation of the nonionic surfactant residue octylphenoxyacetic acid and ist brominated analog

Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 1518-1524

[31] G. Gottschalk

in: M. P. Starr et al. (Eds.)

The Prokaryotes, Springer, New York 1981

[32] H. G. Schlegel

Allgemeine Mikrobiologie, 7. Auflage unter Mitarbeit von C. Zaborosch, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992, pp. 328-350

[33] J. Postgate

Sulphate reduction by bacteria

in: Annual Review of Microbiology, vol. 13, C.E. Clifton, S. Raffael, M.P. Starr (eds.), Annual Reviews, Inc., Palo Alto, California, USA, 1959, pp. 505-520

[34] T.M. Vogel and P.L. McCarty

Biotransformation of tetrachloroethylene to trichlorethylene, dichloroethylene, vinyl chloride and carbon dioxide under methanogenic conditions

Appl. Environ. Microbiol. 1985, 49, 1080-1083

[35] T. DiStefano, J. Gossett, S. Zinder

Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture

Appl. Environ. Microbiol. 1992, 58, 3622-3629

[36] W. DeBruin, M. Kotterman, M. Posthumus, G. Schraa, J. Zehnder

Complete biological reductive transformation of tetrachloroethene to ethane

Appl. Environ. Microbiol. 1992, 58, 1996-2000

[37] G. Rasmussen, J. Komisar, J. Ferguson

Transformation of tetrachloroethene to ethene in mixed methanogenic cultures: Effect of electron donor, biomass levels and inhibitors

in: Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds,

R. E. Hinchee, A. Leeson, L. Semprini and S.K. Ong (eds.), Lewis Publishers, 1994, pp. 309-313

[38] P. Sharma, P. McCarty

Isolation and characterization of a facultative aerobic bacterium that reductively dehalogenates tetrachloroethene to cis-1,2-dichlorethene

Appl. Environ. Microbiol. 1996, 62, 761-765

[39] W. Fischer

Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und biologischer Abbaubarkeit bei nichtionogenen Tensiden

in: Chemie, physikalische Chemie und Anwendungstechnik der grenzflächenaktiven Stoffe, Band III, Bericht vom VI. Internationalen Kongress für grenzflächenaktive Stoffe Zürich 11.-15.09.72, Carl Hanser Verlag, München, 1973

[40] H. Brüschweiler, H. Gämperle, F. Schwager

Primärabbau, vollständiger Abbau und Abbauzwischenprodukte von Alkylphenolethoxylaten

Tenside Detergents 1983, 20, 317-324

[41] C. Ang, A. Abdul

A laboratory study of the biodegradation of an alcohol ethoxylate surfactant by native soil microbes

J. Hydrol. 1992, 138(1-2), 191-209

[42] S. Hales

Biodegradation of the anionic surfactant dialkyl sulphosuccinate

Environ. Toxicol. Chem. 1992, 12, 1821-1828

[43] L. Cavalli, A. Gellera, A. Landone

LAS removal and biodegradation in a wastewater treatment plant

Environ. Toxicol. Chem. 1993, 12, 1777-1788

[44] W. Janicke

Biologischer Abbau nichtionischer Tenside

Tenside Surf. Det. 1988, 25, 345-355

[45] A. Quick, N. J. Russell, S.G. Hales, G. F. White

Biodegradation of sulphosuccinate: direct desulphonation of a secundary sulphonate Microbiol. **1994**, 140, 2991-2998

[46] S. Wagener, B. Schink

Fermentative degradation of nonionic surfactants and polyethylene glycol by enrichment cultures and by pure cultures of homoacetogenic and propionate-forming bacteria

Appl. Environ. Microbiol. 1988, 54, 561-565

[47] T. Cserhati, Z. Illes, I. Nemes

Effect of non-ionic tensides on the growth of some soil bacteria

Appl. Environ. Biotech. 1991, 35, 115-118

[48] I. Ribosa, M. Garcia, J. Sanches Leal, J. Gonzalez

Photobacterium phosphoreum test data of non-ionic Surfactants

Toxicol. Environ. Chem. 1993, 39, 237-241

[49] J. Rouse, D. Sabatini, J. Suflita, J. Harwell

Influence of surfactants on the microbial degradation of organic compounds

Environ. Sci. Technol. 1994, 24, 325-370

[50] A. Tiehm

Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants

Appl. Environ. Microbiol. 1994, 60(1), 258-263

[51] A. Tiehm, M. Stieber, P. Werner, F.H. Frimmel

Surfactant-enhanced mobilization and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soil

Environ. Sci. Technol. **1997**, 31, 9, 2570-2576

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Feldversuch fand am Modellstandort Eppelheim der Landesanstalt für Umweltschutz des Landes Baden-Württemberg (LfU) statt. Die LfU stellte die vorhandene Infrastruktur kostenlos zur Verfügung und beteiligte sich mit 75.000,- EUR an den Kosten zur Vorbereitung und Durchführung des Feldversuchs. Darüber hinaus war sie fachlich in die Arbeiten einbezogen, um auch die genehmigungsrechtlichen und verwaltungstechnischen Fragen des neuen Verfahrens zu klären.

Mit den Genehmigungsbehörden des Rhein-Neckar-Kreises wurden vor Durchführung des Feldversuchs Gespräche geführt. Federführend für den Projektverbund war hierbei IBL. Hierbei wurde die Auskofferung, Abdichtung der Säule, Neubefüllung mit Boden und Vorgehensweise nach Versuchsende besprochen und mit Schreiben vom 12.11.2002 dokumentiert. Der Säuleninhalt wurde absprachegmäß nach Versuchsende ausgekoffert und ordnungsgemäß entsorgt. Dies wurde dem LRA des Rhein-Neckar-Kreises mitgeteilt.

Die im Projektverbund verwendeten Tenside wurden von der BASF AG kostenlos zur Verfügung gestellt.

Zwischen VEGAS und der Nationalen Bergbau-Universität Dnepropetrowsk (Ukraine) bestehen seit Anfang 2002 wissenschaftliche Kontakte im Bereich Erkundung und Sanierung von Altlasten. Im Sommer 2003 reisten zwei Wissenschaftler von VEGAS und FZJ für fünf Tage nach Dnepropetrowsk, um die Möglichkeiten einer zukünftigen Zusammenarbeit auch im Hinblick auf eine mögliche Pilotanwendung des Mikroemulsionsverfahrens zu prüfen. Derzeit werden Projektanträge geschrieben, die in einer ersten Phase einen Know-how-Transfer in Form von Short Courses und Schulungen und in einer zweiten, optionalen Phase

Demonstrationen bzw. pilothafte Anwendungen von innovativen Sanierungsverfahren vorsehen.

Zwischen dem FZJ und dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (UFZ) besteht ein intensiver Erfahrungsaustausch im Bereich der Altlastensanierung. Die Nutzung der Anlage SAFIRA des UFZ ist eine mögliche Option für die Weiterentwicklung des Verfahrens. Das TZW verfügt aus Projekten bereits über Erfahrungen mit der SAFIRA-Anlage in Bitterfeld.

Bezüglich der Schadstoff-Boden-Wechselwirkung bestehen langjährige Kontakte zwischen der Universität für Technik und Wirtschaft Budapest und dem Forschungszentrum Jülich.

2 EINGEHENDE DARSTELLUNG DES PROJEKTVERBUNDES

2.1 Ergebnisse

2.1.1 Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

In den Versuchen des Projektverbundes auf verschiedenen Skalen vom Labormaßstab bis zum Versuch am Feldstandort Eppelheim haben sich Mikroemulsionen als Medien mit hohem Vermögen für die Schadstoffsolubilisierung und -extraktion aus mit Tetrachlorethen (Perchlorethylen; PER) hoch kontaminierten Bereichen der gesättigten Zone erwiesen. Ihre Handhabung setzt jedoch Erfahrung voraus, die teilweise erst im Rahmen des Projektverbundes gewonnen werden konnte.

Die wesentlichen Ergebnisse wurden in folgenden Bereichen erzielt:

- Verhalten der Mikroemulsion im Boden
- Berechenbarkeit und Skalierbarkeit
- Optimierung des Verfahrens im Hinblick auf eine Feldanwendung
- Ausarbeitung technischer Prozesse (Herstellung, Qualitätskontrolle, Aufbereitung)
 zur Handhabung des Verfahrens im Feld
- biologische Prozesse und biologische Nachsorge
- Verbesserung der Wirtschaftlichkeit

Im folgenden sollen die im Projektverbund erzielten Ergebnisse zunächst zusammenfassend bewertet werden. Dabei wird weniger Wert auf eine vollständige Aufzählung aller Ergebnisse als auf die Zusammenführung und Gewichtung derjenigen Resultate gelegt, die für eine zukünftige Anwendung von Mikroemulsionen zur Sanierung von DNAPL-Schäden entscheidend sind. Erkenntnisse aus dem Feldversuch spielen dabei eine zentrale Rolle.

Im Laufe der Projektarbeiten stellte sich heraus, dass das Fließverhalten der Mikroemulsion und die Prozesse der Schadstoffaufnahme im Maßstab von mehreren Kubikmetern nur bedingt mit Ergebnissen aus kleinskaligen Versuchen vergleichbar sind. Diese Erkenntnis, zu der die Ergebnisse des Feldversuchs entscheidend beitrugen, ermöglichte letztlich die erfolgreiche Durchführung eines großskaligen Experimentes im *VEGAS*-Technikum, in dessen Verlauf weit über 90 % des Schadstoffes PER aus dem künstlichen Grundwasserleiter entfernt werden konnten.

Die Restkonzentrationen des Schadstoffs und der im Boden verbliebenen Mikroemulsionskomponenten erlauben eine Beseitigung dieser Fremdstoffe im Rahmen einer biologischen Nachsorge. Gerade in den Bereichen der höchsten Restkonzentrationen an PER und Rapsmethylester (RME) trat im Versuchsbehälter biologische Aktivität auf. Dies korrespondiert mit Ergebnissen aus Laborversuchen und aus dem Versuch am Feldstandort. Ein Versuch mit Bodenproben aus dem Rinnenexperiment mit kurzer Fließstrecke im *VEGAS*-Technikum konnte einen co-metabolischen Abbau von PER durch die Mikroemulsionskomponenten belegen.

Für die Aufbereitung des Abwassers und die Rückgewinnung der Mikroemulsionskomponenten wurden Verfahrensweisen ausgearbeitet, die mit geringem Aufwand durchgeführt werden können. Somit konnte im Projektverbund der Nachweis geführt werden, dass sich das Verfahren von der Herstellung bis zur Rückgewinnung der Mikroemulsion auch im großskaligen Maßstab grundsätzlich erfolgreich durchführen lässt.

Der Versuch am Feldstandort Eppelheim war für das Gesamtergebnis von großer Bedeutung und soll deshalb mit seinen Resultaten und deren Verbindung zu Labor- und Technikumsversuchen ausführlicher dargestellt werden. Die Erkundung des Deponiekörpers im Bereich der Säulen hatte ergeben, dass Schichten undurchlässigen Bodenmaterials vorhanden waren, welche jedes in-situ-Extraktionsverfahren von vornherein ausschlossen. Deshalb wurde eine der Säulen ausgekoffert und mit standortnahem sandigen Material befüllt. In diese Säule wurde eine PER-Schadstoffquelle eingebaut, die mit Hilfe einer Mikroemulsion entfernt werden sollte. Der Austrag von Schadstoff und Mikroemulsionskomponenten im Verlauf des Experimentes war jedoch unzureichend. Dank der umfangreichen Beprobungstechnik lieferte der Versuch allerdings wichtige Hinweise auf das Fließverhalten der Mikroemulsion und auf die Schadstoffaufnahme im großskaligen Maßstab, die im späteren Verlauf des Projektverbundes wesentlich zum Gelingen des großskaligen Versuches im *VEGAS*-Technikum beitrugen.

Zudem wurden im Rahmen des Versuches in Eppelheim die notwendigen Techniken zur Herstellung, Qualitätskontrolle, Lagerung, Handhabung und Infiltration der Mikroemulsion unter Standortbedingung entwickelt und erfolgreich getestet.

Nachgeschaltete Laborversuche zur Ursachenforschung für das unbefriedigende Ergebnis beim Austrag von Schadstoff und Mikroemulsion ergaben, dass die Ursache hierfür im Wesentlichen die für die vorgesehene Fließstrecke zu knapp bemessene Menge der Mikroemulsion war. Bei einer Dispersion, wie sie in Laborversuchen vorher beobachtet worden war, hätte die infiltrierte Menge ausgereicht, um am Schadstoffherd noch weitestgehend als Phase vorzuliegen und den Schadstoff komplett aufzunehmen. Dies scheint auch der Fall gewesen zu sein. Die Ergebnisse aus den Sondenbeprobungen zwischen der Infiltrationsstelle und dem Schadstoffherd entsprechen diesem Verhalten. Ebenso lag die Zeit des Durchtritts durch die erste Sondenebene im erwarteten Bereich. Allerdings zeigte sich, dass die Dispersion der Mikroemulsion in der Versuchssäule in Eppelheim stärker ausgeprägt war, als in kleinskaligen Laborversuchen.

Zudem hat sich der Verzicht auf die fokussierende Wirkung eines Absaugbrunnens oberhalb der Kontamination als nachteilig erwiesen. Wie der großskalige Versuch in Stuttgart zeigte, wurde der im Boden vorliegende Mikroemulsionskörper durch den in Richtung des Brunnens wirkenden Unterdruck deutlich deformiert. Es wurde somit eine fokussierte Bewegung in Richtung des Brunnens festgestellt, die der Dispersion entgegenwirkte. Bei der Absaugung des Wassers am Säulenkopf, wie er im Feld durchgeführt wurde, entfiel dieser günstige Einfluss.

Aus den Daten der Sonden während des Feldversuchs kann geschlossen werden, dass wesentliche Annahmen bezüglich der Wirkung der Mikroemulsion auf den Schadstoff bei deren Aufeinandertreffen korrekt waren. So kam es zwar kurzzeitig zu einer Verlagerung von PER unter die ursprünglich kontaminierte Zone. Der Schadstoff wurde durch nachdrängende Mikroemulsion aber wieder nach oben befördert. Eine Mobilisierung nach unten wurde nicht

beobachtet. Allerdings führte das Auftreffen auf den Schadstoff wohl zu einer verstärkten Dispersion der Mikroemulsion. In der zweiten Sondenebene oberhalb des Schadstoffherdes wurde Mikroemulsion zunächst in den Randbereichen der Säule beobachtet. Die abschließenden Bodenanalysen ergaben allerdings, dass Mikroemulsion auch in den Bereich des Schadstoffherdes eingedrungen war. Eine nennenswerte Ausbreitung des Schadstoffs hatte nicht stattgefunden. Die Hauptkontamination lag immer noch in der Mitte der Säule und unterhalb der zweiten Sondenebene.

Ebenso dürfte nach den Ergebnissen von Säulenversuchen im Labor eine kurzfristige Infiltration von Luft die Dispersion der Mikroemulsion verstärkt haben. Insgesamt führte die verstärkte Dispersion zu einem schnelleren Verlust der Phasenkohärenz der Mikroemulsion, so dass sie oberhalb der Schadstoffquelle nicht mehr als Mikroemulsionskörper bewegt werden konnte. Der Austrag erfolgte deshalb nur noch in Form einer Emulsion. Die durch die stärkere Dispersion verursachte verstärkte Emulsionsbildung und die starke Zunahme der Kontaktfläche zwischen Mikroemulsion und Wasser führten zu einer starken Auslaugung der wasserlöslichen Komponenten aus der Mikroemulsion. Diese verlor deshalb rasch ihre günstigen Fließeigenschaften, die im Wesentlichen auf der guten Benetzung des Bodens basieren. Letztlich verblieben dadurch bei dem Versuch am Feldstandort große Mengen an Rapsmethylester im Boden, in denen der Schadstoff gelöst vorlag.

Dass bei geringeren Fließstrecken eine Extraktion der Mikroemulsion möglich ist, konnte durch einen großskaligen Versuch in der großen Rinne des *VEGAS*-Technikums gezeigt werden. Hier wurde sogar eine größere Schadstoffmenge mit einer geringeren Mikroemulsionsmenge als im Versuch in Eppelheim weitgehend aus dem Boden entfernt. Die Fließstrecke betrug in diesem Fall allerdings nur etwa 1 m im Gegensatz zu den beabsichtigten 4,5 m Fließstrecke am Feldstandort. Außerdem wurde in *VEGAS* die fokussierende Wirkung eines Absaugbrunnens genutzt. Aus den Daten der Sonden in Eppelheim lässt sich schließen, dass bei Verwendung eines Absaugbrunnens unmittelbar oberhalb der Kontamination die Mikroemulsion weitgehend als Phase hätte extrahiert werden können, da in der entsprechenden Sondenebene auf jeden Fall noch Mikroemulsion angekommen ist.

Die biologischen Untersuchungen am Feldstandort erbrachten wesentliche Erkenntnisse zum biologischen Abbau bei allen relevanten Redoxmilieubedingungen. In Bodenproben des Feldversuches fanden sich ebenso wie in Proben aus groß- und kleinskaligen Experimenten der Projektpartner nach Schadstoffextraktion und Nachspülphase, auch bei optimierter Brunnengeometrie, Restkonzentrationen der Mikroemulsionskomponenten. Wesentlicher Bestandteil war dabei das RME. Deshalb wurden unter allen relevanten Redoxmilieubedingungen umfangreiche Versuchsreihen zur Bilanzierung des RME-Abbaus durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen in allen Experimenten die Abbaubarkeit des RME. Uniperol zeigt ein ähnliches Abbauverhalten bei geringerer Abbaugeschwindigkeit. Der Abbau des anionischen Tensids Dioctylsulfosuccinat ging bei aeroben Bedingungen deutlich über einen Primärabbau hinaus. Der co-metabolische Abbau von PER in Gegenwart von Mikroemulsionskomponenten konnte sowohl in Laborversuchen als auch im Feldversuch belegt werden. Eine Störung der Schadstoffextraktion durch mikrobiologische Prozesse konnte in keinem Experiment beobachtet werden. Damit ist eine komplette Sanierung, nach erfolgter Extraktion, durch eine biologische Nachbehandlung möglich.

Nach dem gegenwärtige Stand der Kenntnisse zum Einsatz von Mikroemulsionen für die Extraktion von DNAPL aus der gesättigten Zone ist eine Anwendung der Methode im Feld nur in Verbindung mit ausführlichen vorbereitenden und begleitenden Untersuchungen möglich, da insbesondere die Problematik der Inhomogenitäten eines realen Bodenkörpers nicht abschließend bewertet werden kann und eine ausreichende Sicherheit des Verfahrens durch den einen gelungenen Versuch in *VEGAS* noch nicht gewährleistet ist. Andererseits

zeigen die Ergebnisse der Arbeiten sehr deutlich das Potenzial, das Mikroemulsionen für die Sanierung von DNAPL-Schadstoffherden bieten.

2.1.2 Forschungszentrum Jülich

Dieses Kapitels ist als Anhang 1 beigefügt. Hierzu besteht eine separate Untergliederung, die dem zugehörigen Text vorangestellt ist.

2.1.3 <u>DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe</u>

Dieses Kapitels ist als Anhang 2 beigefügt. Hierzu besteht eine separate Untergliederung, die dem zugehörigen Text vorangestellt ist.

2.1.4 IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg

Dieses Kapitels ist als Anhang 3 beigefügt. Hierzu besteht eine separate Untergliederung, die dem zugehörigen Text vorangestellt ist.

2.1.5 <u>VEGAS – Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart</u>

Dieses Kapitels ist als Anhang 4 beigefügt. Hierzu besteht eine separate Untergliederung, die dem zugehörigen Text vorangestellt ist.

2.2 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Rahmen des Projektverbundes wurden unmittelbar nutzbare Erkenntnisse vor allem im Bereich der biologischen Untersuchungen gewonnen. Zum Abbau von Rapsmethylester wurden die bisher wohl umfangreichsten systematischen Untersuchungen zum Abbau im Boden unternommen. Sie belegen das vermutete geringe Gefahrenpotential dieses Stoffes unter allen in Grundwasserleitern potenziell auftretenden Redox-Bedingungen. Er ist sowohl unter reduzierenden als auch oxidierenden Bedingungen gut abbaubar. Das physikochemische Verhalten von Rapsmethylester (RME) im Porenraum des Bodens gestattet andererseits nur eine geringe Mobilität dieses Stoffes, sobald die Sättigungsgrenze im Porenraum erreicht ist. Selbst bei Anwesenheit von grenzflächenaktiven Substanzen, die RME gut solubilisieren, kommt es zu sehr geringen Austrägen. Rapsmethylester ist deshalb, wie die Arbeiten des TZW zeigen, auch als Co-Substrat für den Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe unter reduzierenden Bedingungen sehr geeignet.

Unmittelbar nutzbar sind auch die Strategien zur Aufbereitung von Mikroemulsionen, die im Rahmen des Projektverbundes entwickelt wurden. Sie sind grundsätzlich für Systeme mit ionischen Tensiden anwendbar.

Bezüglich der ursprünglichen Zielstellung, ein anwendbares Verfahren zur Sanierung von DNAPL-Schäden zu entwickeln, wurden deutliche Fortschritte erzielt. Ohne weitere begleitende Forschungs- und Entwicklungsarbeit wird man jedoch bei der Umsetzung des Verfahrens in einem Pilotprojekt nicht auskommen. Einige wichtige Fragestellungen konnten im Projektverbund nicht mehr aufgegriffen werden, wie zum Beispiel eine Quantifizierung des Einflusses von Heterogenitäten auf den Transport der Mikroemulsionen im Maßstab von einigen Kubikmetern. Die erzielten Ergebnisse erlauben aber eine sinnvolle Dimensionierung weiterer Experimente.

2.3 Fortschritte bei anderen Stellen

2.3.1 Sanierungsverfahren

Die Teilnehmer des Projektverbundes sind auch weiterhin die einzigen, welche die Infiltration von Mikroemulsionen für die Entfernung von Schadstoffherden aus der gesättigten Zone nutzen. Über Weiter- und Neuentwicklungen von Verfahren wird vor allem aus den USA berichtet.

Neben der Solubilisierung mit Tensiden wurden Versuche mit Alkoholen, Butanolemulsionen und mikroemulsionsbildenden Tensiden (supersolubilization) durchgeführt. Die meisten Verfahren arbeiten nach dem neuesten Stand mit Komponenten, die eine Reduzierung der Dichte des Schadstoff-Extraktionsmedium-Gemisches unter diejenige von Wasser erlauben, da das Problem der Mobilisierung inzwischen klar erkannt ist [52, 53]. Als Alternative wurde auch die Infiltration von Salzlösungen unter den Schadensherd mit einer anschließenden Mobilisierung durch Tenside im Labor untersucht [54, 55]. Alle Verfahren haben Vor- und Nachteile. Welches der Verfahren sich für die Anwendung im Fall des bislang immer noch ungelösten Problems von DNAPL in der gesättigten Zone durchsetzen wird, ist zur Zeit nicht abzusehen. Es ist auch denkbar, dass Kombinationen der Verfahren eingesetzt werden oder verschiedene Verfahren für unterschiedliche Fälle angewendet werden.

2.3.2 Stand der Technik

Die Zusammenfassung eines Workshops, der im August 2001 vom Strategic Environmental Research and Development Program und dem Environmental Security Technology Certification Program in den USA abgehalten wurde, schildert den Stand der Technik zur Sanierung von LCKW-Schäden in der gesättigten Zone zum damaligen Zeitpunkt und benennt die notwendigen Schritte zur Verbesserung der Situation [56]. LCKW-Schäden werden als grundsätzlich schwierig eingeschätzt, die Gefährdung des Grundwassers als bedeutend. Ein Forschungsbedarf zur Evaluierung neuartiger Technologien für die Schadensherdsanierung wird festgestellt. Die Bewertung von Sanierungserfolgen vor allem auch nach Maßstäben der Wirtschaftlichkeit wird als bisher nicht im gewünschten Umfang möglich dargestellt. Hohe Priorität wird daher u.a. der Verbesserung von Techniken zur Erkundung und Charakterisierung von Schadensherden, der Quantifizierung von Vorteilen, die mit einer teilweisen Schadstoffentfernung verbunden sind, der verbesserten Beurteilung von Sanierungstechnologien, aber auch Grundlagenuntersuchungen zu physikalischen, chemischen und biologischen Wechselwirkungen an der Schadstoffgrenzfläche eingeräumt. Auch die Verbesserung der Datenbasis für eine Beurteilung thermischer Verfahren wird als vordringlich angesehen. Die genannten Probleme bestehen im Wesentlichen auch heute noch, wenn auch schrittweise zu einzelnen Fragen Fortschritte erzielt wurden.

Interessante Ergebnisse finden sich in der Literatur zu thermischen Verfahren, zur Mikroemulsionsbildung im Aquifer, zum Alkohol-flushing und einer Variante, dem DMD-Verfahren (density-modified displacement) bei dem eine wässrige Emulsion aus Tensid und einem nicht vollständig mit Wasser mischbaren Alkohol in den Aquifer infiltriert wird. Dieses Verfahren kommt dem Mikroemulsionsverfahren am nächsten.

2.3.3 Thermische Verfahren

Thermischen Verfahren wird für die DNAPL-Entfernung aus der gesättigten Zone in [56] ein hohes Potenzial zugesprochen. Versuche in VEGAS zeigten, dass die reine Dampfinjektion nicht geeignet ist, da die Schadstoffsättigung vor der Front der erhitzten Zone zunimmt und eine Mobilisierung des DNAPL nach unten erfolgt. Während der Forschungsarbeiten zur Wasserdampfinjektion (TUBA) kam es in VEGAS zur Weiter- und Neuentwicklung eines Verfahrens, bei dem an Stelle von reinem Wasserdampf ein Gemisch aus Wasserdampf und

Luft in den Boden injiziert wird [57]. Durch den Einsatz des Trägergases Luft wird eine Anreicherung des Schadstoffes an der fortschreitenden Dampffront reduziert. und ein Absinken der flüssigen Schadstoffe bei geeigneter Luftströmung vermieden. Im Rahmen des EU-Projektes PURE (Protection of Groundwater Resources at Industrially Contaminated Sites) konnte dieses in-situ-Verfahren für die gesättigte Zone weiterentwickelt und zur Anwendungsreife gebracht werden. 2003 wurde von VEGAS mit diesem Verfahren ein Pilotprojekt durchgeführt [58], bei dem PER extrahiert auch aus der gesättigten Zone extrahiert werden konnte. Mittlerweile wurde mit einem zweiten Pilotprojekt in der Nähe von Karlsruhe begonnen, das weiteren Aufschluss über die Eignung des Verfahrens für die Sanierung auch der gesättigten Zone geben soll.

2.3.4 Alkohol-Flushing

Parallel zu den Versuchen zur Mikroemulsion wurde in VEGAS eine Sanierungstechnologie basierend auf Alkoholspülung entwickelt. Durch Injektion von Alkoholen (Dichte ca. 0,8 g/cm³), die sich bei Kontakt mit der Schadstoffphase vermischen, wird die Dichte des Schadstoffs (DNAPL) herabgesetzt. Damit wird der DNAPL (im DNAPL-Wasser-Alkohol-Gemisch) hydraulisch kontrollierbar, eine unkontrollierte nach unten gerichtete Verlagerung des Schadstoffs lässt sich verhindern.

In Säulenexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass nach der Durchströmung des Schadensherdes mit weniger als zwei Porenvolumina Alkohol-Cocktail die Schadstoffphase zu über 95 % abgereinigt war [59].

Aufbauend auf den Säulenexperimenten (1D) wurden großskalige, zweidimensionale Experimente in der Großen *VEGAS*-Rinne durchgeführt. Hierbei wurde die notwendige Vertikalströmung durch Horizontalbrunnen aufgebaut und auch in diesen Experimenten konnte der Schadstoff durch den Einsatz weniger Porenvolumina abgereinigt werden [60].

Parallel zu den in *VEGAS* durchgeführten Experimenten wurde an der Universität Karlsruhe eine gezielte Injektion (2D) getestet, d.h. Alkohol-Cocktail führende Stromröhren wurden durch wasserführende Stromröhren gestützt. Ziel dieser Experimente war die Reduzierung der benötigten Cocktailmenge, um das Verfahren mittelfristig auch für die Praxis ökonomisch anwendbar zu machen [61].

In der letzten Phase des Forschungsvorhabens wurden die Stuttgarter und die Karlsruher Komponenten in einem heterogenen dreidimensionalen Versuch (*VEGAS*-Großbehälter) zusammengeführt. Diese Versuche wurden kürzlich abgeschlossen, die Ergebnisse wurden nach Kenntnis der Berichter bisher noch nicht veröffentlicht.

Aussagen über die Wettbewerbsfähigkeit und auch über den direkten Vergleich der einzelnen Methoden können derzeit noch nicht gemacht werden, da die endgültigen Forschungsergebnisse insbesondere im Projekt Alkoholspülung noch nicht veröffentlicht worden sind. Eine Veröffentlichung detaillierter Ergebnisse ist nach dem Abschluss laufender Promotionsvorhaben zu erwarten.

2.3.5 DMD-Verfahren

Als Variante des Alkohol-Flushings kann ein Verfahren angesehen werden, bei dem ein nicht vollständig mit Wasser mischbarer Alkohol, wie z.B. 1-Butanol, mit Hilfe einer Emulsion in den Aquifer eingebracht wird [62]. Zur Stabilisierung der Öl-in-Wasser-Emulsionen werden Tenside zugesetzt. Mit diesem Verfahren wird die mobilisierende Wirkung von Tensiden mit

einer Dichtereduktion verknüpft. Es wurden verschiedene anionische [63] oder nichtionische Tenside [64] verwendet, u. a. auch Aerosol OT (Natrium-bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat). Die Emulsionen enthielten zusätzlich Elektrolyte (CaCl₂, NaCl). Das Verfahren nimmt eine Stellung zwischen Tensidspülung, Alkohol-Flushing und Mikroemulsionsverfahren ein. Es befindet sich allerdings noch im Stadium von Laborversuchen. Die Experimente zur Schadstoffextraktion wurden bisher nur bei Raumtemperatur durchgeführt [63 - 65]. Eine Beurteilung im Vergleich zu den alternativen Verfahren ist noch nicht möglich, weil gerade die Reduzierung der Temperatur und Effekte der Aufwärtskalierung für Emulsionen für das Fließen im Boden kritisch und nicht vorhersagbar sind.

2.3.6 <u>Mikroemulsionsbildung im Aquifer</u>

Während der Laufzeit des Projektverbundes wurden Arbeiten zur Optimierung der Tenside [66], zur Verwendung von Konzentrationsgradienten [67] und zur Modellierung der Mikroemulsionsbildung im Aquifer [68] veröffentlicht. Ein entscheidender Durchbruch bei der Anwendung dieses Verfahrens, das für LNAPL im Feldmaßstab bereits erfolgreich durchgeführt wurde, konnte zur Sanierung von DNAPL-Schäden allerdings nicht erzielt werden.

2.3.7 Fortschritte zu anderen Fragestellungen

Neben Fortschritten zu alternativen Verfahren gab es auch eine Weiterentwicklung zu anderen Fragestellungen, welche die Arbeiten der Projektpartner betreffen. Diese lagen vor allem bei der Formulierung von Mikroemulsionen durch die (potenzielle) Verwendung alternativer Komponenten, der Aufbereitung und der biologische Nachsorge.

2.3.7.1 Mikroemulsionen

In einer Dissertation [69] an der TU Freiberg wurden Mikroemulsionen mit ausschließlich nichtionischen Tensiden für die gleichzeitige Extraktion von Schwermetallen und organischen Schadstoffen untersucht. Das dort gezeigte Phasendiagramm des Systems RME/Wasser/Brij 30 + Butoxyethanol (Seite 86) weist keine Flüssigkristalle bei 10 °C auf. Allerdings wurde der für die insitu-Sanierung wichtige Temperaturbereich offensichtlich auch nicht eingehend untersucht.

Der Vorteil dieser Mikroemulsion ist eine wahrscheinlich problemlose Abbaubarkeit der einzelnen Komponenten. Nachteilig sind der hohe Tensidgehalt (> 40 %) und die Verwendung von Butoxyethanol (Ethylenglykolmonobutylether). Dieses weist ähnliche Eigenschaften wie Hexanol auf und unterliegt somit der gleichen Problematik wie die Alkohole, die beim Alkohol-flushing eingesetzt werden. Wegen der Explosionsgrenze von 1,9 - 10,3 Vol-% müssen bei der Handhabung des Stoffes besondere Schutzmaßnahmen ergriffen werden. Wegen des vergleichsweise niedrigen Siedepunktes von 170 °C ist die Abtrennung von PER aufwändiger als bei der im Projektverbund verwendeten Mikroemulsion.

Für die Extraktion von Schadstoffen aus Böden wurden von Yayanti et al. [70] Propylenglykolethersulfate verzweigter Alkohole verwendet, die in der Lage sind, mit verschiedenen Ölen Mikroemulsionen zu bilden. Dabei kann die hierfür notwendige Polarität durch den Grad der Propoxylierung in gewissen Grenzen eingestellt werden. Diese Tenside könnten sich auch zur Substitution von Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat eignen. Sie sind allerdings nicht kommerziell erhältlich. Zu ihrer Herstellung ist eine Propoxylierungsanlage notwendig, die in Jülich nicht zur Verfügung stand. Entsprechende Produkte wären nur zu sehr hohen Preisen über Auftragssynthesen erhältlich gewesen. Deshalb wurde von einer Untersuchung dieser Substanzklasse abgesehen.

2.3.7.2 Aufbereitung

Als Alternativen zu dem im Projektverbund verwendeten Fallfilmverdampfer käme für die Schadstoffabtrennung eventuell auch die Pervaporation in Frage, die in [71, 72] als Verfahren bei der Rückgewinnung von Tensidlösungen eingesetzt wurde. Von Interesse könnte auch die Zersetzung des Schadstoffs mittels Ultraschall sein [72].

2.3.7.3 Messtechnik

Einen interessanten Ansatz für die Verfolgung von Emulsionen (und wohl auch Mikroemulsionen) im Grundwasserleiter bieten Leitfähigkeitsmessungen, wie sie in [22] beschrieben sind.

2.3.8 Biologische Nachsorge

Yang & McCarty [74] zeigten die Eignung eines Pflanzenöls als Co-Substrat für den biologischen PER-Abbau. In Ihren Untersuchungen wurde neben Pentanol und Calcium-Oleat Olivenöl eingesetzt, um den mikrobiellen Abbau von PER zu stimulieren. Dabei ergab sich, dass Olivenöl am besten als Auxiliarsubstrat geeignet war, da es sich aufgrund seiner DNAPL-Eigenschaften mit der PER-Phase vermischte und dadurch die reduktive Dechlorierung direkt stimulierte, ohne die Bildung überschüssiger Methanmengen.

J. Hunter [75] stellte fest, dass Pflanzenöle den biologischen Abbau von Trichlorethen fördern können, in dem man sie direkt in den kontaminierten Aquifer als Emulsion einpresst. Er empfiehlt die Verwendung von Sojaöl. Diese Publikationen untermauern die TZW-Untersuchungsergebnisse zur Eignung von Mikroemulsion (Hauptkomponente Rapsmethylester, hergestellt aus Rapsöl) als Auxiliarsubstrat für die reduktive PER-Dechlorierung.

Im Anschluss an eine teilweise Schadstoffextraktion mit Tensiden wurde in einem Feldversuch reduktive Dechlorierung von PER festgestellt [76].

Literatur

[52] J.D. Childs, E. Acosta, R. Knox, J.H. Harwell, D.A. Sabatini Improving the extraction of tetrachloroethylene from soil columns using surfactant gradient systems

J. Contamin. Hydrol. **2004**, 71, 27-45

[53] C. Hofstee, C. Gutiérrez Ziegler, O. Trötschler, J. Braun

Removal of DNAPL contamination from the saturated zone by combined effect of vertical upward flushing and density reduction

Contamin. Hydrol. **2003**, 67, 61-78

[54] E.H. Hill III, M. Moutier, T. Alfaro, C.T. Miller

Remediation of DNAPL pools using dense brine barrier strategies

Environ. Sci. Technol. 2001, 35(14), 3031-3039

[55] D.N. Johnson, J.A. Pedit, C.T. Miller

Efficient, near-complete removal of DNAPL from three-dimensional heterogeneous porous media using a novel combination of treatment technologies

Environ. Sci. Technol. 2004, 38(19), 5149-5156

[56] A. Leeson, M.C. Kavanaugh, J.A. Marqusee, B. Smith, H. Stroo, M. Unger, C. Vogel, H.C. Ward

Remediating Chlorinated Solvent Source Zones

Compounds, Monterey, California, USA, 5/2004.

Environ. Sci. Technol. A-Pages 2003, 37(11), 224A-230A

[57] R. Schmidt, H.-P. Koschitzky

Pilothafte Sanierung eines BTEX-Schadens an einem ehemaligen Gaswerkstandort mit der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung (TUBA) durch Dampfinjektion Wiss. Bericht WB 99/5 (HG 262), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart

[58] A. Färber, H. Class, D. Jie, H.-P. Koschitzky, C. Müller, S. Ochs, O. Trötschler Dampf-Luft-Injektion zur in-situ-Sanierung der gesättigten Bodenzone: Anwendungsmöglichkeiten und Erfahrungen aus einer PCE-Sanierung in Albstadt in: *Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 131, VEGAS-Statuskolloquium 2004*, Herausgeber: B. Barczewski, H.-P. Koschitzky, K. Weber, R. Wege, ISBN: 3-933761-35-2, Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart, 2004, Seiten 78-87.

[59] P. Greiner, J. Braun, J. Schnieders, H. Koschitzky, O. Trötschler, K. Weber **Alcohol Flushing: From Lab Scale to Field Scale**Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant

[60] J. Braun, P. Greiner, H. Koschitzky, J. Schnieders, K. Weber: Übersicht über Technologieentwicklungen zur NAPL-Sanierung mittels Alkoholcocktails

in: Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 131, Symposium Ressource Fläche und VEGAS-Statuskolloquium 2003, Herausgeber: V. Schrenk, K. Baterau, B. Barczewski, K. Weber, H.-P. Koschitzky, ISBN: 3-933761-27-1, Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart, Seiten 141-152

[61] U. Mohrlok, K. Heinrich,

In-situ-Grundwassersanierung durch gezielte Alkoholinjektion mittels Grundwasser-Zirkulations-Brunnen (GZB): Ergebnisse aus Laborversuchen

in: *Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 131, VEGAS-Statuskolloquium 2004*, Herausgeber: B. Barczewski, H.-P. Koschitzky, K. Weber, R. Wege, ISBN: 3-933761-35-2, Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart, 2004, Seiten 113-120.

[62] T.C.G. Kibbey, C.A. Ramsburg, K.D. Pennell, K.F. Hayes Implications of alcohol partitioning behavior for in situ density modification of entrapped nonaqueous phase liquids
Environ. Sci. Technol. 2002, 36(1), 104-111

[63] C.A. Ramsburg, K.D. Pennell

Density-modified displacement for DNAPL source zone remediation: density conversion and recovery in heterogeneous aquifer cells

Environ. Sci. Technol. 2002, 36(14), 3176-3187

[64] C.A. Ramsburg, K.D. Pennell, T.C.G. Kibbey, K.F. Hayes

Use of a surfactant stabilized emulsion to deliver 1-butanol for density-modified displacement of trichloroethene

Environ. Sci. Technol. **2003**, 37(18), 4246-4253

[65] C.A. Ramsburg, K.D. Pennell, T.C.G. Kibbey, K.F. Hayes

Refinement of the density-modified displacement method for efficient treatment of tetrachloroethene source zones

J. Contamin. Hydrol. 2004, 74(1-4), 105-131

[66] E. Acosta, S. Tran, H. Uchiyama, D.A. Sabatini, J.H. Harwell

Formulating chlorinated hydrocarbon microemulsions using linker molecules

Environ. Sci. Technol. 2002, 36(21), 4618-4624

[67] J.D. Childs, E. Acosta, R. Knox, J.H. Harwell, D.A. Sabatini

Improving the extraction of tetrachloroethylene from soil columns using surfactant gradient systems

J. Contamin. Hydrol. 2004, 71(1-4), 27-45

[68] Y. Ouyang, J.S. Cho, R.S. Mansell

Simulated formation and flow of microemulsions during surfactant flushing of contaminated soil

Water Res. 2002, 36(1), 33-40

[69] S. Katzer:

Einsatz von Mikroemulsionen zur Behandlung schwermetallkontaminierter und organisch belasteter Böden

Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 06.05.2002

[70] S. Yayanti, L.N: Britton, V. Dwarakanath, G.A. Pope

Laboratory evaluation of custom-designed surfactants to remediate NAPL source zones

Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 5491-5497

[71] L. Hitchens, L.M. Vane, F.R. Alvarez

VOC removal from water and surfactant solutions by pervaporation: a pilot study Sep. Purif. Technol. 2001, 24(1-2), 67-84

[72] L.M. Vane, L. Hitchens, F.R. Alvarez, E.L. Giroux

Field demonstration of pervaporation for the separation of volatile organic compounds from a surfactant-based soil remediation fluid

J. Hazard. Mat. 2001, B81, 141-166

[72] H. Destaillats, T.W. Alderson II, M.R. Hoffmann

Application of ultrasound in NAPL remediation: Sonochemical degradation of TCE in aqueous surfactant solutions

Environ. Sci. Technol. 2001, 35(14), 3019-3024

[73] V. Jain, A.H. Demond

Conductivity reduction due to emulsification during surfactant enhanced-aquifer remediation. 2. Formation of emulsion in situ

Environ. Sci. Technol. 36(24), 5434-5440

[74] Y. Yang, P.L. McCarty

Comparison between donor substrates for biologically enhanced tetrachloroethene DNAPL dissolution

Environ. Sci. Technol. 2002, 36(15), 3400-3404

[75] Hunter, J.:

Agency says vegetable oil removes pollutant from water

Watertechonline (2002), http://www.watertechonline.com/News.asp?mode=4&N ID=30886

[76] C.A. Ramsburg, L.M. Abriola, K.D. Pennell, F.E. Löffler, M. Gamache, B.K. Amos, E.A. Petrovskis

Stimulated microbial reductive dechlorination following surfactant treatment at the Bachman Road site

Environ. Sci. Technol. 2004, 38(22), 5902-5914

2.4 Veröffentlichungen

Anlässlich des achten International FZK/TNO-Kongresses ConSoil Conference on Contaminated Soil in Gent / Belgien (12.-16.05.2003) stellte der Projektverbund seine Arbeiten in sieben Vorträgen und vier Posterbeiträgen vor. Sie wurden auf der CD mit den Tagungsbeiträgen veröffentlicht und sollen hier zusammengefasst aufgelistet werden.

Beiträge in

ConSoil 2003, Proceedings of the 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent (Belgien) 12.-16. Mai 2003, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6943. G.J. Annokkée, F. Arendt, O. Uhlmann(Herausgeber), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 340, Karlsruhe, 2004

Lecture Session C.10: Electrochemical and Microemulsions

Seitz, F.; Kohlmeier, E.; Schenk, T.:

Field studies for the application of microemulsions

Seiten 1812-1816

Subklew, G.; Barczewski, B.; Kohlmeier, E.; Tiehm, A.:

Microemulsion – an efficient solution for the in situ-remediation of DNAPL-contaminated sites; general overview on the research and field test activities of the project network

Seiten 1817-1823

Special Session 17: Microemulsions: An efficient Solution for the in situ-Remediation of DNAPL-Contaminated Sites

Memminger, B.; Barczewski, B.; Fütterer, N.; Schlüpen, J.; Fürst, L.: Hasse, H.:

Microemulsion enhanced in-situ remediation – recycling concepts for the additive Seiten 3830-3833

Schenk T.; Seitz, F.; Kohlmeier, E.:

Field studies for the application of microemulsions

Seiten 3825-3829

Stuhrmann, M.; Schlüpen, J.:

Design of hydraulic systems for in-situ remediation of DNAPLs with microemulsion Seiten 3822-3824

Subklew, G.; Barczewski, B.; Kohlmeier, E.; Tiehm, A.:

Microemulsion – an efficient solution for the in situ-remediation of DNAPL-contaminated sites. The project network: General overview on the research and field test activities

Seiten 3819-3821

Tiehm, A.; Schell, H.; Stieber, M.:

Biodegradation of microemulsion components

Seiten 3834-3838

Short Communications Theme C: Remediation Technologies & Concepts

Memminger, B.; Barczewski, B.; Schlüpen, J.; Fürst, L.:, Hasse, H.:

Microemulsion enhanced In-situ remediation – recycling concepts for the additive.

Seiten 2356-2357

Schenk, T.; Seitz, F.; Kohlmeier, E.:

Field studies fort he application of microemulsions

Seiten 2897-2901

Schlüpen, J.; Subklew, G.:

Microemulsion – a solution for in situ soil remediation

Seiten 2425-2426

Stuhrmann, M.; Schlüpen, J.:

Design of hydraulic systems for in-situ remediation of DNAPLs with microemulsion

Seiten 2358

Weitere Veröffentlichungen

C. Strunk

Status-quo-Bestimmung von geologischen, chemischen und hydraulischen Bodenparametern an einem Feldstandort in Eppelheim.

Diplomarbeit, Fachhochschule Weihenstephan, 27.02.2002

Fütterer, N.

Untersuchungen zur Aufbereitung von Mikroemulsions-Waschlösungen bei der in situ Sanierung von CKW-Schadensfällen

Diplomarbeit, erstellt am Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart;

Fachhochschule Nordhausen, 2002

Patzelt, E.

In situ-Sanierung von DNAPL-Schadensfällen mit Hilfe von Mikroemulsionen. Anwendbarkeit hydraulischer Verfahrenstechnologien unter Berücksichtigung der Strömungseigenschaften der Mikroemulsion

Diplomarbeit, erstellt am Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart;

Fachhochschule Nordhausen, 2002

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre:

Wissenschaftlicher Ergebnisbericht 2001 des Forschungszentrums Jülich; 36.72.0 Grundlagen der Schadstoffisolierung und Behandlung

Im Internet verfügbar unter www.fz-juelich.de/scientific-report-2001/index.lw?index=171

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre: ICG-V Sedimentäre Systeme:

Wissenschaftlicher Ergebnisbericht 2002 des Forschungszentrums Jülich

Im Internet verfügbar unter www.fz-juelich.de/scientific-report-2002/index.php?_p=15&fe=40

Kohlmeier, E.; Seitz, F.; Schenk, T.:

Untersuchungen zur Feldtauglichkeit mikroemulsionsunterstützter DNAPL-Sanierungen am Feldstandort "Eppelheim"

VEGAS-Statuskolloquium, Universität Stuttgart, 10.10.2002,

Kurzfassungen der Beiträge, 56-72

Schlüpen, J.:

Mikroemulsion – eine Lösung für die Bodensanierung

VEGAS-Statuskolloguium, Universität Stuttgart, 10.10.2002,

Kurzfassungen der Beiträge, 45-50

Stuhrmann, M., Barczewski, B.: Memminger, B.:

Technologienentwicklung zur in situ-Sanierung von DNAPL mittels Mikroemulsionen

VEGAS-Statuskolloquium, Universität Stuttgart, 10.10.2002,

Kurzfassungen der Beiträge, 51-56

Tiehm, A.; Schell, H.; Stieber, M.:

Mikrobieller Abbau von Restkomponenten der Mikroemulsion

VEGAS-Statuskolloguium, Universität Stuttgart, 10.10.2002

Kurzfassungen der Beiträge, 57-64

Schäfer, D.:

Bilanzierung des sanierungsbezogenen Abbaus von Rapsmethylester unter verschiedenen aeroben und aeroben Bedingungen

Diplomarbeit, durchgeführt am Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, Fachhochschule Giessen Friedberg, 2003

Subklew, G.; Barczewski, B.; Kohlmeier, E.; Tiehm, A.:

Mikroemulsionen für die in situ-Sanierung DNAPL-belasteter Standorte

Beiträge zum 5. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt, 02.-03.12.2003, DECHEMA e.V. (Hrsg.) 149-151

Subklew, G.; Ulrich, J.; Haegel, F.-H.; Flucht, R.; Fürst, L.; Groeneweg, J.; Höltkemeier, A.; Joel T.; Barczewski, B.; Stuhrmann, M.; Memminger, B.; Fütterer N.; Seitz, F.; Schenk, T.; Kohlmeier, E.; Schell, H.; Stieber, M.; Tiehm A.:

Mikroemulsionen für die in situ-Sanierung DNAPL-belasteter Standorte

Beiträge zum Symposium Ressource Fläche und VEGAS-Statuskolloquium, 30.09.-01.10.2003, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2003, V. Schrenk, K. Batereau, B. Barczewski, K. Weber, H.-P. Koschitzky (Hrsg), ISBN 3-933761-27-1 ISSN 0343-1150, 205-214

Subklew, G.; Ulrich, J; Haegel, F.-H.:

In situ-remediation of aguifers at DNAPL-contaminated sites. The research and field test activities of a project network

Book of Abstracts; Workshop of Research on Ecology and Environmental Protection at Yangtze River, Chongqing Institute of Three Gorges, Wanzhou, Chongqing (China), 14.-15.10.2003, Seiten 23-24

Subklew, G.; Barczewski, Kohlmeier, E.; Tiehm, A.;

Microemulsions as solution for the in-situ-remediation of DNAPL-contaminated sites Tagungsband PORANAL - 9th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology, Balatonfüred (Ungarn), 05.09.-07.09.2004. Ungarische Chemische Gesellschaft für Messtechnik, Automatisierung und Informatik (Herausgeber), Budapest, 2004, Seite 39

Subklew, G.; Ulrich, J.; Fürst, L.; Höltkemeier, A.; Joel, T.; Barczewski, B.; Stuhrmann, M.; Tkachenko, G.; Phillipin, R.; Seitz, F.; Schenk, T.; Kohlmeier, E.; Derg, M.; Schell, H.; Stieber, M.; Tiehm, A.;

In-Situ-Sanierung von DNAPL-Schadensfällen mittels Mikroemulsionen

in: Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 131, VEGAS-Statuskolloquium 2004, Herausgeber: B. Barczewski, H.-P. Koschitzky, K. Weber, R. Wege, ISBN: 3-933761-35-2, Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart, 2004, Seiten 98-105.

Subklew, G.; Barczewski, Kohlmeier, E.; Tiehm, A.; **Mikroemulsion – eine Lösung für die Bodensanierung** Tagungsband 3. Workshop ENA-In-situ Sanierung, Schwerte, 17.-18.03.2005

Geplante Veröffentlichungen

Zu den Ergebnissen des Projektverbundes sind noch Veröffentlichungen des TZW zu den biologischen Arbeiten sowie von VEGAS gemeinsam mit FZJ zum Fließverhalten der Mikroemulsionen und zu den Ergebnissen des Großversuchs in referierten Zeitschriften geplant.

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Vorhaben wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter den in der Tabelle auf dem Deckblatt aufgeführten Kennzeichen gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren.

Untergliederung zu Kapitel 2.1.5

1 EIN	NLEITUNG	3
	UNDLAGENORIENTIERTE UNTERSUCHUNGEN ZUM FLIEßVERHALTEN	
MII	KROEMULSION	4
2.1 1-	D-Versuche	4
2.1.1	Material und Methoden	
2.1.2	Versuchsdurchführung	
2.1.3	Ergebnisse	
2.1.4	Zusammenfassende Bewertung	
	skositätsmessungen	
2.2.1	Material und Methoden	7
2.2.2	Ergebnisse	
2.2.3	Zusammenfassende Bewertung	9
2.3 2-	D-Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen	9
2.3.1	Material und Methoden	9
2.3.2	Versuchsdurchführung	9
2.3.3	Ergebnisse	10
2.3.4	Zusammenfassende Bewertung	11
3 UN	ITERSUCHUNGEN ZUR HYDRAULISCHEN BEHERRSCHUNG VON DICHT	'E-
	RÖMUNGEN UND MEHRPHASENFLÜSSEN BEI DNAPL-SANIERUNGEN	
3.1 Ve	ertikale Strömungsführung mit Horizontal-Infiltrationsbrunnen	12
3.1.1	Material und Methoden	
3.1.2	Versuchsdurchführung	
3.1.3	Ergebnisse	
3.1.4	Zusammenfassende Bewertung	
3.2 Sc	chräg-Horizontale Strömungsführung mit Schräg-Infiltrationsbrunnen	14
3.2.1	Material und Methoden	
3.2.2	Versuchsdurchführung	
3.2.3	Ergebnisse	
3.2.4	Zusammenfassende Bewertung	
	onzentrische Strömungsführung mit Push&Pull-Verfahren	
3.3.1	Zusammenfassende Bewertung	18

6

	ENTWICKLUNG UND OPTIMIERUNG HYDRAULISCHER SYSTEME FÜR DEN MIKROEMULSIONSEINSATZ	10
4.1		
4.1 4.1.1	Push&Pull-Systeme Vorversuch I: klassischer Push&Pull-Brunnen	19 10
4.1.1	Entwicklung einer neuen Methode zur Herstellung residualgesättigter	19
	Schadstoffpools leichtflüchtiger DNAPL	20
4.1.2	Vorversuch II: tiefer gesetzter Push&Pull-Brunnen	
4.1.3	Vorversuch III: tiefer gesetzter Push&Pull-Brunnen mit RME-Vorinjektion	24
4.1.4	Vorversuch IV: Push&Pull-Brunnen mit 5-fach langsamerer Injektion	
4.1.5	Vorversuch V: Push&Pull-Brunnen mit 5-fach schnellerer Injektion	
4.1.6	Großskaliges Rinnenexperiment mit Push&Pull-Brunnen	
	·	
4.2	Systeme mit Schräg-Injektion	35
4.2.1	Vorversuch: Schräg-Injektion mit zwei Infiltrationsbrunnen	
4.2.2	Großskaliges Rinnenexperiment mit vier Schräg-Infiltrationsbrunnen	37
	SPÜLWASSERAUFBEREITUNG UND REGENERIERUNG DER MIKROEMULSION	13
		43
5.1	Schadstoffabtrennung und Aufkonzentrierung	43
5.1.1	Dünnschichtverdampfer	43
5.1.2		
5.1.3	Strippanlage in der VEGAS-Versuchshalle	
5.1.4	Vakuumverdampfer bei der IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg	52
5.2	Emulsionsspaltung und Regenerierung	55
5.2.1	Laborversuche mit verschiedenen Salzen	
5.2.2		
. .		
5.3	Leitfähigkeitsmessungen	6 1
5.4	Gesamtkonzept der Spülwasseraufbereitung	63

LITERATUR65

EINLEITUNG 1

Im Sommer 1997 waren in der großen verglasten VEGAS-Rinne erstmals Mikroemulsionen im Maßstab von mehreren Kubikmetern zur Entfernung eines DNAPL (TRI) eingesetzt worden. Dieser Versuch hatte die prinzipielle Eignung und die besonderen Vorteile von Mikroemulsionen zur Sanierung von DNAPL-Schäden in der gesättigten Zone gezeigt. Mit den bei diesem Versuch verwandten hydraulischen Systemen waren jedoch die Dichteströmung der Mikroemulsion und der Mehrphasenfluss der sich an der Injektionsfront bildenden Emulsionen nicht beherrschbar gewesen.

Im Rahmen des Projektverbundes, der das Ziel verfolgte, ein marktreifes und kostengünstiges Sanierungsverfahren unter Einsatz von Mikroemulsionen zu entwickeln, übernahm VEGAS folgende Arbeitsschwerpunkte:

- Grundlagenorientierte Untersuchungen zum Fließverhalten der Mikroemulsion durch Laborversuche (**Kap. 2**)
- Untersuchungen zur hydraulischen Beherrschung von Dichteströmungen und Mehrphasenflüssen bei DNAPL-Sanierungen (Kap. 3)
- Entwicklung und Optimierung hydraulischer Systeme für den Mikroemulsionseinsatz (Kap. 4)
- Mitgestaltung der Feldversuche bei Planung, Aufbau (Messeinrichtungen, Infrastruktur), Durchführung und wissenschaftlicher Bewertung der Ergebnisse wie in Kapitel 2.1.4 des allgemeinen Teils ausgeführt.
- Ausarbeitung eines kostensparenden Verfahrens zur Spülwasseraufbereitung und zur Rückgewinnung der Mikroemulsionskomponenten in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Forschungszentrum Jülich (**Kap. 5**)

Während der Projektlaufzeit wurden mehr als 30 mittelskalige Küvettenversuche durchgeführt, die nicht alle im Rahmen dieses Berichtes im Detail gezeigt werden können. Es werden jedoch alle Ergebnisse, die für die Gesamtbewertung und für das Verständnis des Transport- und Fließverhaltens der Mikroemulsion bei DNAPL-Sanierungen von Relevanz sind, erläutert und bewertet. Mit Hilfe dieser Vielzahl von mittelskaligen Untersuchungen konnten umfassende Erkenntnisse zum Fließ- und Extraktionsverhalten der Mikroemulsion in der gesättigten Zone sowie auch bei unterschiedlichen Aguifer-Temperaturen erarbeitet werden. Diese bildeten die Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung des abschließenden, großskaligen Sanierungsexperimentes.

2 GRUNDLAGENORIENTIERTE UNTERSUCHUNGEN ZUM FLIESS-VERHALTEN DER MIKROEMULSION

2.1 1-D-Versuche

Zur Untersuchung der grundsätzlichen Fließeigenschaften der Mikroemulsion und der Beeinflussung der Durchlässigkeit des mit Mikroemulsion erfüllten Porenraums wurden kleinskalige Säulenexperimente mit unterschiedlichen Bodenmaterialien durchgeführt.

2.1.1 Material und Methoden

Als Säulenmaterial wurden Glassäulen mit einer Länge von 50 cm und einem Durchmesser von 10 cm verwandt. Die Säulen wurden mit folgenden Materialien gefüllt: Mittelsand (0/4), Feinsand (0/2), Feinsand-"Geba"-Sandgemisch im Verhältnis 70 zu 30 %. Bei "Geba"-Sand" handelt es sich um einen sehr feinen Quarzsand der Fa. Dorfner mit engem Kornband (0,1 - 0,2 mm) und einem k-Wert von 1,0 x 10⁻⁴ m/s). Die Kornverteilungskurven der verwandten Sande (Siebung nach DIN 18123) sind in **Abbildung 1** dargestellt.

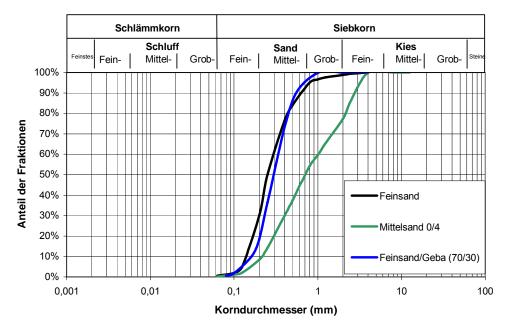


Abb. 1: Sieblinien der verwandten Sande

Zur Einstellung eines Festpotentials wurden die Säulen in Anlehnung an DIN 18130-1 (1998) mit Überlaufbehältern für Zu- und Ablauf ausgestattet (**Abb. 2**). Die Durchströmung der Säulen erfolgte von unten nach oben. Der hydraulische Gradient wurde auf einen Wert von $0.26~(\delta h/\delta l)$ eingestellt.

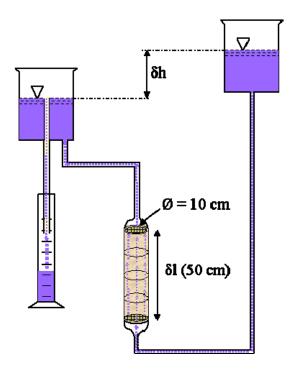


Abb. 2: Schematisch dargestellter Versuchsaufbau

Die Berechnung der Durchlässigkeitsbeiwerte (k_f -Werte) erfolgte unter Anwendung der DARCY-Gleichung:

0 9	K_f	Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
$k = \frac{Q \cdot \delta l}{l}$	Q	Durchfluss pro Zeiteinheit [m³/s]
$A \cdot \delta h$	\boldsymbol{A}	Querschnittsfläche [m²]
	δΙ	Fließstrecke [m]
	δh	Höhendifferenz [m]

2.1.2 Versuchsdurchführung

Die Säulen wurden eine Woche lang mit entgastem Wasser gespült. Anschließend folgte eine Durchströmung mit Mikroemulsion. Die Systemparameter des Versuchsstandes wurden hierbei beibehalten, um direkte Vergleiche zur normalen Wasserströmung ziehen zu können. Zur Visualisierung des Mikroemulsionsfließverhaltens wurde die Mikroemulsion mit dem öllöslichen Farbstoff Solvent Green 3 (SIGMA S-8007) blaugrün angefärbt. Nachdem der gesamte Porenraum der Säulen mit Mikroemulsion ausgefüllt war, folgte wieder eine Spülung mit Wasser. Die Dokumentation des Versuchsverlaufs wurde durch Fotos und tägliche Messungen des Durchflusses (fünf Messungen pro Tag) dokumentiert.

2.1.3 Ergebnisse

Während der ersten Wasserspülung stellten sich die für die verwandten Sande charakteristischen k_f -Werte ein (**Tab. 1**).

Tab. 1: Durchlässigkeitsbeiwerte (k_f) der verwandten Sande

	Säule 1	Säule 2	Säule 3
Material	Feinsand/Geba (70/30)	Feinsand	Mittelsand
k _f [m/s]	1,2 * 10 ⁻⁴	2,5 * 10 ⁻⁴	2,8 * 10 ⁻⁴

Kurz nach dem Beginn der Mikroemulsionsspülung nahmen in allen drei Säulen die Durchflüsse und damit die k_{F} Werte deutlich ab.

— Kapitel 2.1.5 — VEGAS – Universität Stuttgart Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

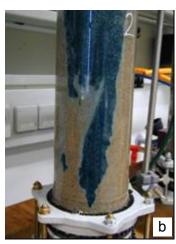


Abb. 3: Durchlässigkeitsbeiwert (k_f) des Mittelsandes während verschiedener Spülphasen

Diese Abnahme ist auf die höhere Viskosität der Mikroemulsion im Vergleich zu Wasser zurückzuführen. Nach zwei bis drei Tagen war der gesamte Porenraum der Säulen mit Mikroemulsion erfüllt. Ab diesem Zeitpunkt stellte sich ein konstanter kr-Wert ein, der im Bereich von 5 * 10⁻⁶ m/s, also um mehr als einer Zehnerpotenz unter dem k_f-Wert für Wasser lag (Abb. 3). Bei der anschließenden Wasserspülung, bei der innerhalb von drei Tagen die Mikroemulsion visuell vollständig ausgetragen bzw. ausgewaschen wurde, stiegen die Durchlässigkeitsbeiwerte in den Säulen wieder auf die ursprünglichen Werte an.

Die visuelle Beobachtung während der unterschiedlichen Spülphasen zeigte, dass sich die Mikroemulsion kohärent als stabiler Phasenkörper durch den Sandkörper ausbreitet. Lediglich an den Grenzflächen bildete sich durch Wasseraufnahme ein weißer Emulsionssaum. Die Emulsionsbildung war umso stärker ausgeprägt, je grobkörniger der verwandte Sand war (Abb. 4 a).





a) Beginn der Mikroemulsionsspülung (Mittelsand); b) Wasserspülung (Feinsand)

Bei der anschließenden Wasserspülung kam es zu keiner stabilen Frontausbreitung des Wassers. Das niedrig viskosere Wasser suchte sich Wegsamkeiten und strömte teilweise um die viskosere Mikroemulsion herum. Am Mikroemulsionsphasenkörper entstand eine Vielzahl von Grenzzonen, an denen es zur Emulsionsbildung und schließlich zur kompletten Auflösung der Mikroemulsionsphase kam. Dieses Phänomen wird als "Fingering" bezeichnet (**Abb. 4 b**). Nach drei bis vier Tagen Wasserspülung konnten visuell weder Mikroemulsion noch Emulsion in den Sandsäulen festgestellt werden.

2.1.4 Zusammenfassende Bewertung

- Die Mikroemulsion breitet sich im gesättigten Boden als stabiler Phasenkörper aus
- An der Kontaktzone mit dem Bodenwasser bildet sich eine Emulsion
- Die Emulsionsbildung ist in grobkörnigeren Materialien stärker ausgeprägt
- Eine Wasserspülung führt zu "Fingering"-Effekten
- Mit einer Wasserspülung kann die Mikroemulsion in kurzer Zeit zum größten Teil wieder aus dem Sandmaterial entfernt werden
- Die k_f-Werte nach Wasserspülung bestätigen die Auswaschung und weitgehende Entfernung der Mikroemulsion aus den Bodenmaterialien

2.2 Viskositätsmessungen

Viskositätsmessungen wurden an reiner Mikroemulsion, an Verdünnungen mit Wasser (Emulsionen) und an definierten Mikroemulsion/PER-Mischungen durchgeführt.

2.2.1 Material und Methoden

Zur experimentellen Bestimmung der Viskositäten wurde anfangs ein Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillarverfahren) verwandt. Für weitergehende Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen konnte ein Rotationsviskosimeter der Fa. Haake (VT 550) herangezogen werden. Die Messungen erfolgten sowohl im Labor (17 – 22 °C) als auch in speziellen Klimaräumen (8 – 14 °C).

2.2.2 Ergebnisse

Die mit dem Ubbelohde-Viskosimeter durchgeführten Messungen (**Tab. 2**) verdeutlichen den großen Unterschied der Viskositäten zwischen Mikroemulsion und Wasser. Bei 22 °C ist die Viskosität der Mikroemulsion etwa 30 Mal größer als die von Wasser. Die Mikroemulsion hat nur ein begrenztes Aufnahmevermögen für Wasser. Ab einer Wasseraufnahme von etwa 20 % zerfällt die Mikroemulsion in eine Emulsion, deren Viskosität deutlich niedriger ist. Verdünnungen mit Wasser führen so zu einem raschen Abfall der Viskosität. Mischungen mit einem Mikroemulsionsanteil von 5 % haben bereits die gleiche Viskosität wie reines Wasser.

Tab. 2: Viskositätsmessungen (Kapillarverfahren) bei 22 °C:

Stoffgemisch	Dynamische Viskosität [mPa*s]	
Mikroemulsion 100 %	30,6	
Verdünnung mit Wasser 1 : 2	6,7	
Verdünnung mit Wasser 1 : 10	1,2	
Verdünnung mit Wasser 1 : 50	0,9	
Verdünnung mit Wasser 1 : 100	0,9	
Wasser 100 %	0,9	

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse VEGAS – Universität Stuttgart

In Kapitel 2.1 wurden mit Hilfe von Permeatertests (1D-Säulenversuche) k_f-Werte für reine Mikroemulsion im Verhältnis zu Wasser bei 22°C ermittelt. K_f-Wert und Viskosität hängen direkt voneinander ab. Deshalb sollten die Verhältniszahlen zu Wasser bei beiden Größen in etwa gleich sein. Der Faktor 30 bei der Viskositätsmessung (22°C) liegt deutlich unter der Verhältniszahl des Permeametertests (Faktor >100).

Bei niedrigeren Temperaturen nehmen die Viskositäten der Mikroemulsion und der Emulsionen sehr viel stärker zu, als die des Wassers. Bei 10 °C ist die Mikroemulsion etwa 100 Mal viskoser als Wasser (Abb. 5).

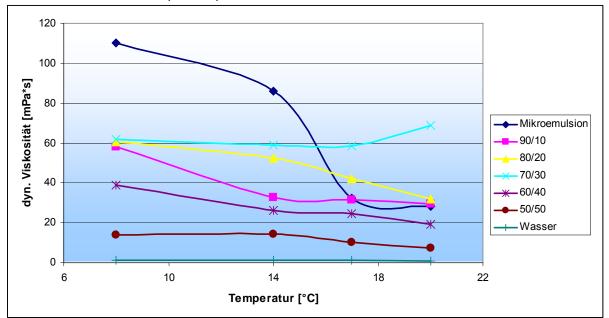


Abb. 5: Viskositätsmessungen unterschiedlicher Mischungen mit dem Rotationsviskosimeter

Mikroemulsion/Wasser-Mischungen im Verhältnis 90/10 und 80/20 verhalten sich bei 20 °C wie Mikroemulsionen; bei niedrigeren Temperaturen bilden sich dagegen Emulsionen mit deutlich niedrigeren Viskositäten als die der reinen Mikroemulsion. Dieses Ergebnis korrespondiert mit Ergebnissen des Forschungszentrums Jülich zu Wasseraufnahmekapazitäten der Mikroemulsion bei niedrigen Temperaturen. Bei 8 und 15 °C kann die Mikroemulsion weniger Wasser aufnehmen als bei 20 °C.

Bei einem Mischungsverhältnis von 70/30 liegen zwei Phasen gleichzeitig vor. Die Viskositätsmessung dieses Zweiphasengemisches ist kritisch zu beurteilen, da eine vollständige Mischung im Rotationsviskosimeter nicht gewährleistet war. Zusätzlich ist mit der Bildung von Flüssigkristallen zu rechnen, die selbst bei 20 °C zu sehr hohen Viskositäten führen können (Abb. 5).

Zur näheren Untersuchung des Einflusses der PER-Aufnahme auf die Viskosität der Mikroemulsion wurden die Viskositäten unterschiedlicher Mischungen von Mikroemulsion und PER bei 10 und 17 °C gemessen. Reines PER hat eine sehr niedrige Viskosität von 0,87 mPa*s (20 °C). Es wurde deshalb mit einer Erniedrigung der Viskosität durch PER-Zugabe gerechnet. Bei 17 °C konnte diese Herabsetzung der Viskosität mit Zunahme des PER-Anteils beobachtet werden. Bei 10 °C waren die Ergebnisse teilweise widersprüchlich. In der Tendenz wurde jedoch die Viskosität der Mikroemulsion durch PER-Zugabe bei 10 °C erhöht. Das Abscheiden einer zweiten Phase konnte nicht beobachtet werden, Flüssigkristallbildung wurde nicht näher untersucht, ist aber bei PER-Zugaben von 1 – 10 % nicht zu erwarten.

2.2.3 Zusammenfassende Bewertung

- Die Viskositäten der Mikroemulsion und ihrer Verdünnungen (Emulsionen) zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und nehmen mit sinkenden Temperaturen sehr viel stärker zu als die Viskosität des Wassers
- Im Temperaturbereich von 10 20 °C ist die Viskosität der Mikroemulsion 30 bis 100 mal höher als die des Wassers
- Mikroemulsion/Wassergemische im Verhältnis 90/10 und 80/20 sind bei 20 °C Mikroemulsionen, bei 10 °C Emulsionen
- Die PER-Aufnahme in die Mikroemulsion hat insgesamt betrachtet nur einen geringen Einfluss auf die Viskosität. Eine zusätzliche Wasseraufnahme kann jedoch zur Abscheidung einer zweiten Phase und zu Flüssigkristallbildung und damit zu einer substantiellen Erhöhung der Viskosität führen
- Weitergehende Untersuchungen mit definierten Mikroemulsions-/Wasser-/Schadstoff-Gemischen sind notwendig, konnten aber im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Diese Ergebnisse sind für die Modellierung des Mikroemulsions-Transports während einer Sanierung von großer Bedeutung.

2.3 2-D-Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen

Weitere, grundsätzliche Untersuchungen zu Fließ- und Strömungseigenschaften der Mikroemulsion wurden in mittelskaligen, einseitig verglasten Küvetten durchgeführt.

Typische Aquifertemperaturen in Mitteleuropa liegen zwischen 8 und 12 °C. Aufgrund der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Viskosität der verwandten Mikroemulsion (s.o.) wurden zusätzlich vergleichende Experimente bei 8 °C vorgenommen.

2.3.1 <u>Material und Methoden</u>

Für die Experimente wurden einseitig verglaste Versuchsstände mit den Abmessungen 100 x 70 x 12 cm angefertigt. Als Bodenmaterial wurden verschiedene Sande (Feinsand 0/2, Feinsand/Geba 70/30 und Eppelheim-Sand) mit k_f-Werten von 1 bis 2 * 10⁻⁴ m/s verwandt, die möglichst homogen in die Küvetten eingebaut wurden. An den teilgesättigten Versuchsständen konnten unterschiedliche Festpotentiale für verschiedene horizontale Grundwasserströmungen eingestellt werden. Infiltrations- und Extraktionsbrunnen stellten Mitarbeiter der *VEGAS*-Metallwerkstatt aus 10 mm Edelstahlrohren her. Der verfilterte Bereich der Brunnen wurde mit einem feinen Edelstahl-Drahtgewebe gegen das Eindringen von Sand ummantelt. Die Lage der Brunnenverfilterungsstrecken war mit einem weißen Lackstift an der Glasscheibe gekennzeichnet. Zur Visualisierung des Fließverhaltens wurde die Mikroemulsion mit dem lipophilen Farbstoff Solvent Green 3 (SIGMA S-8007) grünblau eingefärbt. Für die Injektion und die Extraktion konnten Peristaltik-Pumpen der Fa. Watson Marlow (323 S) mit mikroemulsionsbeständigen Tygon-Schläuchen (F-4040-A) verwandt werden.

2.3.2 Versuchsdurchführung

2.3.2.1 Versuch bei Raumtemperatur

In der Küvette wurde ein Gradient von 0,01 eingestellt. Zwei Vertikalfilterbrunnen waren im Abstand von 25 cm in den Versuchsstand eingebaut worden. Die Filterstrecke des linken Infiltrationsbrunnens war 10 cm, die des rechten Extraktionsbrunnens 20 cm lang. Ein Liter Mikroemulsion wurde etwa sechs Stunden mit einer Rate von 2,8 ml/min injiziert. Die Extraktion am rechten Brunnen erfolgte mit 15 ml/min. Nachdem die Mikroemulsion injiziert war, wurde am Infiltrationsbrunnen bis Versuchsende mit Wasser mit der gleichen Rate nachgespült. Der Versuch endete nach 17 Stunden.

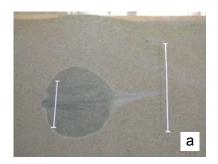
2.3.2.2 Versuch bei 8 °C

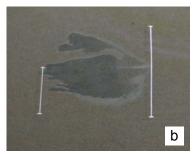
Der Gradient sowie die Injektionsrate wurden nicht verändert. Als Brunnen wurden jedoch spezielle, T-förmige Brunnen für eine optimale 2-D-Visualisierung verwandt (vgl. Zwischenbericht 2003). Der Abstand der Brunnen betrug bei diesem Versuch 60 cm. Wegen des vergrößerten Abstands wurde die Extraktionsrate auf 67 ml/min hochgesetzt. Außerdem lag der Extraktionsbrunnen um 20 cm (im Vergleich zur Horizontalen) höher, um die aufwärtsgerichtete Komponente der Mikroemulsion (wegen geringerer Dichte als Wasser) für eine effektivere Extraktion zu nutzen. Bei diesem Versuch wurden zwei Liter Mikroemulsion injiziert und anschließend mit rot gefärbtem Wasser nachgespült. Der Versuch dauerte 36 Stunden.

2.3.3 Ergebnisse

2.3.3.1 Versuch bei Raumtemperatur

Die Mikroemulsion breitete sich während der Injektion kugelförmig aus (Abb. 6 a). Die Grundwasserströmung und die Extraktion am rechten Brunnen bewirkten einen Transport der Mikroemulsion in Richtung des Grundwasserabstroms bzw. des Extraktionsbrunnens. An den Randzonen (Kontaktzone Mikroemulsion / Wasser) zerfiel ein geringer Anteil der Mikroemulsion in eine Emulsion, welche der Mikroemulsionsfront vorauseilte. Die Wasserspülung und die Grundwasserströmung beschleunigten die Emulsionsbildung und führten v. a. an der Rückseite des kugelförmigen Phasenkörpers zu Fingering-Effekten (Abb. 6 b).





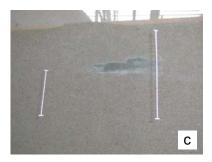


Abb. 6: 2-D-Versuch bei Raumtemperatur: a) nach 6 h; b) nach 10 h;

Die Mikroemulsion erreichte nach etwa 10 Stunden den Extraktionsbrunnen und wurde dort sowohl als Mikroemulsion als auch als Emulsion ausgetragen. Nach 17 Stunden war keine Mikroemulsion mehr an der Glasscheibe sichtbar und der Versuch wurde beendet. Beim anschließenden Ausgraben des Versuchsstandes konnten visuell keine Mikroemulsionsreste festgestellt werden.

2.3.3.2 Versuch bei 8 °C

Auch bei diesem Versuch breitete sich die infiltrierte Mikroemulsion kugelförmig aus (Abb. 7 a). Verursacht durch die höhere Viskosität fiel die Injektionsrate mehrmals ab und musste durch Erhöhung der Pumpleistung nachkorrigiert werden. Der kugelförmige Phasenkörper wurde langsamer in Richtung Extraktionsbrunnen transportiert als beim Versuch bei Raumtemperatur. Dadurch und auch durch die längere Fließstrecke verursacht kam es zu sehr starken Fingering-Effekten (Abb. 7 b), die eine Aufspaltung der gesamten Mikroemulsion in Emulsionen bewirkte, bevor sie den Extraktionsbrunnen erreichen konnte. Das rot angefärbte Wasser zeigte deutlich die bevorzugten Strömungslinien, die um die mit Mikroemulsion erfüllten Bereiche herum verliefen. Nach 36 Stunden hatten sich alle mikroemulsionserfüllten Bereiche aufgespalten und waren als Emulsionen am Extraktionsbrunnen ausgetragen worden (Abb. 7 c). Beim anschließenden Entleeren des Versuchsstandes konnten visuell keine Mikroemulsionsreste festgestellt werden.



Anhang 4





Abb. 7: 2-D-Versuch bei 8 °C:

a) nach 10 h; b) nach 19 h;

c) nach 24 h

2.3.4 **Zusammenfassende Bewertung**

- Die Mikroemulsion bildet während der Injektion einen stabilen Phasenkörper, der meist eine Kugelform darstellt
- An der Kontaktzone zum Bodenwasser kommt es zur Aufspaltung der Mikroemulsion in Emulsionen; der Anteil der Aufspaltung ist jedoch im Verhältnis zur infiltrierten Menge gering
- Grundwasserströmung, aktives Nachspülen mit Wasser und lange Fließstrecken führen zu Fingering-Effekten und zur Aufspaltung der Mikroemulsion in Emulsionen
- Trotz Aufspaltung lassen sich die Bestandteile der Mikroemulsion als Emulsionen hydraulisch aus dem Aquifer problemlos entfernen
- Die Mikroemulsion kann selbst bei Aquifer-Temperaturen von 8 °C eingesetzt werden
- Aufgrund des Auftriebs der Mikroemulsion führt ein Hochsetzen des Extraktionsbrunnens bei Dipol-Anordnung der Brunnen zu kürzeren Extraktionszeiten und damit zu weniger Spülwasseranfall.

3 Untersuchungen zur hydraulischen Beherrschung von Dichteströmungen und Mehrphasenflüssen bei DNAPL-Sanierungen

Die folgenden mittelskaligen Küvettenversuche wurden mit künstlichen Schadstoffherden in Form von PER-Phasen-Injektionen (DNAPL) durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es, mit Hilfe der Mikroemulsionsspülung den Schadstoff zu entfernen und hierbei die Dichteströmungen zu kontrollieren. Verschiedene Strömungsrichtungen und Pumpraten wurden hierbei getestet.

3.1 Vertikale Strömungsführung mit Horizontal-Infiltrationsbrunnen

3.1.1 Material und Methoden

Für dieses Experiment wurde eine der bereits oben beschriebenen, einseitig verglasten Versuchsstände (100 x 70 x 12 cm) verwandt. Das ausgewählte Bodenmaterial, das aus einer Feinsandmischung (Feinsand/Geba 70/30) mit einem k_F Wert von 1,2 * 10⁻⁴ m/s bestand, wurde möglichst homogen in die Küvette eingebaut. Beim Befüllen wurde im unteren Bereich ein Horizontalbrunnen (Edelstahlrohr, Ø 10 mm) als Infiltrations- und Spülbrunnen platziert, der auf einer Länge von 27 cm verfiltert war. Im oberen Bereich kam ein Vertikalbrunnen als Extraktionsstelle zum Einsatz. Der Abstand zwischen Infiltrations- und Extraktionsbrunnen betrug etwa 40 cm. Nach Gleichgewichtseinstellung wurden 65 ml PER (102 g) von der Seite in den zentralen Bereich zwischen Infiltrations- und Extraktionsbrunnen injiziert. Zur Visualisierung war das PER zuvor mit dem lipophilen Farbstoff Sudan IV rot eingefärbt worden.

3.1.2 Versuchsdurchführung

Zu Versuchsbeginn wurden am Horizontalbrunnen innerhalb von 40 Minuten zwei Liter Mikroemulsion injiziert (Injektionsrate: 50 ml/min). Die gleichzeitig betriebene Extraktion am darüber liegenden Brunnen belief sich auf 150 ml/min. Nach vier Stunden wurden erneut zwei Liter Mikroemulsion mit einer Rate von 50 ml/min injiziert. Die Beprobung der Extraktionslösung erfolgte anfangs alle 15 Minuten, später stündlich. Die Proben wurden im *VEGAS*-Labor auf RME-, Leophen-, Uniperol- und PER-Konzentrationen analysiert. Am Abend des ersten Versuchstags (sieben Stunden nach Versuchsbeginn) wurde die Extraktion über Nacht abgestellt. Am zweiten Versuchstag, nach Einschaltung der Extraktion, erfolgte am Horizontalbrunnen die Injektion von vier Litern Tensidlösung (15 % Leophen, 5 % Uniperol, 80 % Wasser). Anschließend wurde bis zum Abend mit Leitungswasser nachgespült. Auch am dritten Tag wurde die Wasserspülung beibehalten. Am Ende des dritten Versuchstages (nach 19 Stunden Versuchsbetrieb) war das Experiment beendet.

3.1.3 Ergebnisse

Die blau-gefärbte Mikroemulsion wurde bereits 17 Minuten nach Injektionsbeginn an der Glasscheibe sichtbar. Sie breitete sich zunächst entlang der Verfilterungslänge des Horizontalbrunnens aus. Nach 40 Minuten – entsprechend der Infiltration von zwei Litern Mikroemulsion -, hatte sich die Mikroemulsion an der Glasscheibe als eine etwa 40 cm breite und 20 cm hohe "Walze" ausgebreitet. Am oberen Rand dieser Walze bildete sich ein weißer, etwa 3 cm breiter Emulsionsrand aus (**Abb. 8 a**). In den darauf folgenden drei Stunden, in denen nur die Extraktionspumpe lief, veränderte sich die Ausbreitungsform der Mikroemulsion kaum. Deshalb wurden vier Stunden nach Versuchsbeginn erneut zwei Liter Mikroemulsion injiziert. Zu diesem Zeitpunkt kam es zu einer teilweisen Mobilisierung der PER-Phase, so dass rotes PER nach unten sank. Die mobilisierten Anteile der Schadstoffphase wurden jedoch von der entgegenströmenden Mikroemulsion aufgefangen (**Abb. 8 b**). Die Ausbreitungsform der infiltrierten Mikroemulsion hatte inzwischen eine ovale Form von 50 cm Breite und 30 cm Höhe angenommen. Die Tensidspülung am nächsten Tag führte zu einem

schnellen Transport der Mikroemulsion nach oben in Richtung des Extraktionsbrunnens. Eine starke Ausbreitung fand jedoch auch in alle anderen Richtungen statt. Das PER wurde zum Teil in die Mikroemulsion aufgenommen, zum Teil wurde die reine PER-Phase in der Mikroemulsionsfront nach oben verdrängt und so in Richtung Extraktion transportiert. Bereits knapp zwei Stunden nach Tensidspülbeginn erreichte die PER-Mikroemulsionsfront den Extraktionsbrunnen (Abb. 8 c). Erst zu diesem Zeitpunkt trübte sich das extrahierte Spülwasser ein und verfärbte sich anfangs milchig rosa, dann bläulich. Die Wasserspülung am Horizontalbrunnen, die auch am dritten Versuchstag weiterlief, führte im zentralen Bereich zu starken Fingering-Effekten (Abb. 8 d). Die Wasserspülung spaltete die Mikroemulsion in Emulsionen und bewirkte dadurch bevorzugte Wegsamkeiten zwischen Spülund Extraktionsbrunnen, die wiederum die Aufspaltung im zentralen Bereich beschleunigten. Im Randbereich dagegen und insbesondere unterhalb des Horizontalbrunnens spaltete sich die Mikroemulsion nur in geringem Maße auf. Ein Transport als Mikroemulsionsphase konnte kaum festgestellt werden und war durch den Extraktionsbrunnen hydraulisch nicht beeinflussbar. Am Ende des dritten Versuchstages war der zentrale Bereich, in dem sich ursprünglich der Schadstoffherd befunden hatte, komplett saubergespült (Abb. 8 e). Da das extrahierte Spülwasser kaum noch Trübe aufwies, wurde der Versuch nach 19 Betriebsstunden beendet. Insgesamt waren 150 Liter Abwasser angefallen, wovon jedoch





nur 75 Liter sichtbar mit Mikroemulsionsbestandteilen eingetrübt waren.

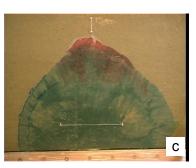


Abb. 8: Horizontal-Infiltrationsbrunnen:

a) nach 40 min;

b) nach 6 h;

c) nach 10 h







d) Fingering durch Wasserspülung; e) Versuchsende nach 19 h; c) Fingerartiger Aufstieg

Die Analyseergebnisse des extrahierten Spülwassers sind in **Abbildung 9** dargestellt. Da zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung die Analytik der Mikroemulsionsbestandteile noch nicht ganz ausgereift war, sind die Absolutwerte der Konzentrationen nicht belastbar. Eine Bilanzrechnung auf Grundlage dieser Messwerte ist aus diesem Grund nicht sinnvoll.

Anhang 4 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

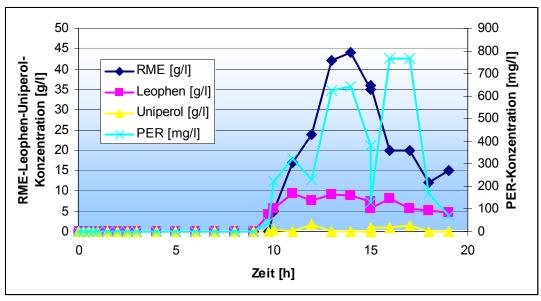


Abb. 9: Konzentrationsverlauf der gemessenen Komponenten im extrahierten Spülwasser

Nach Beendigung des Experiments wurde die Ausbreitung der im Versuchsstand verbliebenen Mikroemulsion ohne Wasserströmung über die nachfolgenden Wochen beobachtet. Aufgrund der geringen Dichte der Mikroemulsion stieg ein Teil fingerartig nach oben (Abb. 8 f). In anschließend genommenen Bodenproben konnte kein PER mehr nachgewiesen werden.

3.1.4 Zusammenfassende Bewertung

- Die hohe Injektionsrate und die anschließende Tensidspülung führten zu einer weiträumigen Ausbreitung der Mikroemulsion in alle Richtungen
- Die Wasserspülung beschleunigte die Fingering-Effekte und die Ausbildung von bevorzugten Wegsamkeiten an den Stellen, an denen sich die Mikroemulsion als erstes aufspaltete
- Der Schadensherd im zentralen Bereich wurde vollständig mit Mikroemulsion durchströmt. Dies führte zu einer vollständigen Entfernung der DNAPL-Phase
- Die Randbereiche und v.a. der Bereich unterhalb des Horizontalbrunnens konnte hydraulisch nicht erfasst werden
- Mit Horizontalbrunnen kann das Absinken mobilisierter DNAPL-Phase effektiv verhindert werden, eine hydraulische Beherrschung der Randbereiche ist jedoch schwierig
- Mit zusätzlichen horizontalen Heterogenitäten (Schichtungen) im Aquifer sind Kontrolle und Beherrschung einer vertikalen Strömungsführung noch problematischer
- Das Bohren und der Einbau von Horizontalbrunnen im Feld sind sehr kostenintensiv und könnten dazu führen, dass das Mikroemulsionsverfahren mit Horizontalinfiltration nicht konkurrenzfähig bzw. in vielen Fällen nicht finanzierbar ist.

3.2 Schräg-Horizontale Strömungsführung mit Schräg-Infiltrationsbrunnen

Beim Einsatz von Mikroemulsion hatte sich eine horizontale Strömungsführung als hydraulisch besser beherrschbar herausgestellt (vgl. Kap. 2). Um ein Absinken mobilisierter DNAPL auch ohne Horizontalbrunnen zu verhindern, wurde der Einsatz von Schrägbrunnen getestet. Das Einbringen von Schrägbrunnen im Feld ist technisch ohne größere Probleme machbar und sehr viel weniger kostenintensiv als der Einbau von Horizontalbrunnen.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Allerdings muss die vertikale Verteilung des Schadstoffherdes bekannt sein, um mit dem Schrägbrunnen sicher unter die Kontamination zu gelangen.

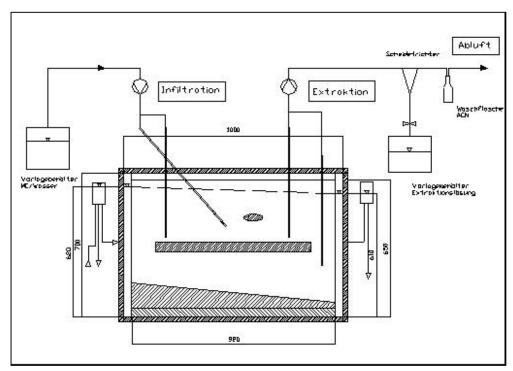


Abb. 10: Versuchsstand für Schrägbrunnen-Infiltration

3.2.1 Material und Methoden

In den Versuchsstand wurden künstliche Heterogenitäten mit k_f-Werten kleiner 1 * 10⁻⁴ aus Geba-Feinsand-Mischung (50/50) eingebaut. Die Grundmatrix bestand aus einer Mittelsand / Feinsand-Mischung (70/30) mit einem k_f-Wert von 1,7 * 10⁻⁴ m/s. In der Küvette wurden ein vertikaler und ein Schräg-Infiltrationsbrunnen sowie zwei vertikale Extraktionsbrunnen installiert. Abb. 10 zeigt schematisch den Aufbau des Versuchsstandes. Geringer durchlässige Bodenschichten (Heterogenitäten) sind schraffiert dargestellt. Der Abstand zwischen Extraktionsbrunnen Infiltrationsund betrug 25 cm. Ein Festpotential ca. (Grundwassergradient) von 1 % (von links nach rechts) wurde eingestellt. Kurz vor Versuchsbeginn erfolgte eine PER-Injektion von 15 ml PER (24 g) auf die obere Geba-Linse.

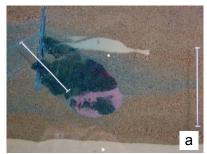
3.2.2 <u>Versuchsdurchführung</u>

Noch bevor der Versuch gestartet wurde, hatte der injizierte DNAPL die Geba-Linse durchdrungen und war etwa 10 cm abgesunken. Dadurch lag die Position des Schrägbrunnens nicht mehr direkt unter dem Schadstoffherd. Innerhalb von 3,5 Stunden wurde ein Liter Mikroemulsion mit einer Rate von 5 ml/min über den Schrägbrunnen injiziert. Die Extraktionsrate lag bei 80 ml/min. Nach der Mikroemulsionsinfiltration folgte eine Wasserspülung, für die ebenfalls der Schrägbrunnen verwandt wurde. Das extrahierte Spülwasser wurde stündlich beprobt und im *VEGAS*-Labor analysiert. Beprobung und fotographische Dokumentation konnten auch während der Nachtstunden durchgeführt werden. Nach 39 Stunden wurde der Versuch beendet.

Für die Bodenbeprobung, die direkt im Anschluss an das Experiment stattfand, wurde der Versuchsstand in 12 Kompartimente eingeteilt, die jeweils eine Mischprobe darstellten (**Abb. 12**). Neben der Analyse der Komponenten RME, AOT und PER wurden auch AOT / RME-Quotienten berechnet. Diese liegen in reiner Mikroemulsion bei 0,22. Verschiebungen dieses Verhältnisses sollten Rückschlüsse auf bevorzugte Adsorptionen in bestimmten Aquiferbereichen aufzeigen und zudem Hinweise für die Regenerierung der Mikroemulsion aus dem extrahierten Spülwasser liefern.

3.2.3 Ergebnisse

Trotz des Absinkens des DNAPL vor Versuchsbeginn (s.o.) wurde die Infiltration, wie vorgesehen, am Schrägbrunnen durchgeführt. Die Mikroemulsion breitete sich am unteren Ende des Schrägbrunnens kugelförmig in Richtung des Extraktionsbrunnens aus. Beim Kontakt mit dem rot gefärbten PER verfärbte sich die Mikroemulsion rosa-weiß. Nachströmende Mikroemulsion löste diese teilweise wieder auf (Abb. 11 a). Ein Verdrängen und Voranschieben der Schadstoffphase an der Mikroemulsionsfront, wie bei der vertikalen Strömungsführung festgestellt, konnte hierbei nur in sehr geringem Maße beobachtet werden; der Prozess der Solubilisierung (Aufnahme des Schadstoffs in die Mikroemulsion) dominierte.





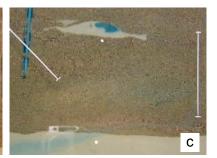


Abb. 11: Schrägbrunnen-Infiltration:

a) Solubilisierung; b) Fingering; c) Versuchsende

Die darauf folgende Wasserspülung führte zu starken Fingering-Effekten, die bevorzugte Wegsamkeiten bzw. Strömungslinien in den Bereichen verursachten, die zuerst freigespült wurden (Abb. 11 b). Auf diese Weise wurde nur ein Teil der Mikroemulsion bis zum Extraktionsbrunnen transportiert, der überwiegende Anteil wurde als abgespaltete Emulsionen ausgetragen. Nach 39 Stunden verblieb nur noch ein kleiner Rest Mikroemulsion in der Geba-Linse, der hydraulisch nicht erfasst werden konnte (Abb. 11 c). Emulsionen und PER wurden visuell, d.h. an der Glasscheibe des Versuchstandes, nicht mehr festgestellt.

Konzentrationen der Mikroemulsionskomponenten und des PER nahmen im extrahierten Spülwasser erst vier Stunden nach Infiltrationsbeginn zu. Nach sechs Stunden wurden maximale PER-Konzentrationen von über 3000 mg/l erreicht; diese lagen damit mehr als 20-fach über der PER-Wasserlöslichkeit (ca. 150 mg/l). Die Maxima der RME- und Leophen-Konzentrationen traten erst nach neun Stunden auf. Im weiteren Verlauf des Versuchs nahmen die Konzentrationen der gemessenen Komponenten wieder ab. Nach 39 Stunden, nachdem das Extraktionswasser wieder klar war, wurde das Experiment beendet.

Im Laufe des Versuchs waren etwa 190 Liter Abwasser angefallen. Die Massenanteile der extrahierten Komponenten wurden errechnet und mit den eingegebenen Massen verglichen. Die Bilanzierung ergab folgende Werte:

RME: 81 %; AOT: 72 %; PER: 54 %.

Von den 24 g PER, die zu Beginn in den Versuchsstand injiziert wurden, konnten im Extraktionswasser nur 54 % ermittelt werden. Es ist davon auszugehen, dass wesentlich mehr PER extrahiert wurde, jedoch durch die Art der Probennahme (Unterdruckförderung mit Peristaltikpumpen) und die Schwierigkeiten bei der Entnahme eines homogenen Aliquots aus Mehrphasengemischen für die Analyse zu Verlusten und zu einer Unterschätzung der tatsächlich extrahierten PER-Mengen geführt haben. Die im Boden verbliebenen geringen PER-Anteile (s.u.) bekräftigen diese Vermutung.

Tab. 3: Bodengehalte in den unterschiedlichen Kompartimenten

	RME [g/kg]	AOT [g/kg]	AOT / RME	PER [mg/kg]
Komp. 1	1,0	< 0,05	-	< 0,1
Komp. 2	1,1	< 0,05	-	1,2
Komp. 3	0,4	< 0,05	-	< 0,1
Komp. 4	0,7	< 0,05	-	0,7
Komp. 5	2,3	< 0,05	-	48,7
Komp. 6	1,0	0,05	0,04	5,0
Komp. 7	0,1	< 0,05	-	< 0,1
Komp. 8	1,8	0,1	0,08	1,2
Komp. 9	1,2	0,1	0,11	0,8
Komp. 10	0,5	0,1	0,23	< 0,1
Komp. 11	0,4	0,1	0,33	1,0
Komp. 12	0,2	0,1	0,44	0,2

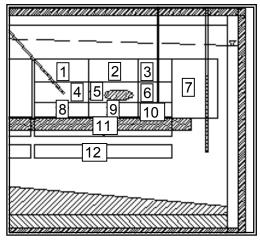


Abb. 12: Bodenkompartimente

In den Bodenproben wurden insgesamt 4 bzw. 5 % der ursprünglich infiltrierten AOT- und RME-Menge und nur 0,6 % des injizierten PER wiedergefunden. Die im Boden ermittelte PER-Menge ist durch unvermeidliche Verluste bei der Probennahme unterschätzt, der Fehler hierbei kann aber nicht so groß sein, dass er die Diskrepanz zwischen PER-Eingabe und gemessener Gesamtwiederfindung (Extraktionswasser + Boden) erklärt. Auch bei RME und AOT ergibt sich die Gesamtbilanz nicht zu 100 %, sondern nur zu 86 % bzw. 76 %. Verluste durch Verflüchtigung sind hierbei nicht zu erwarten. Es könnte sein, dass das für die Bodenextraktion verwandte Extraktionsmittel Methanol nicht in der Lage war, RME und AOT quantitativ aus den Bodenproben zu lösen. Bei den folgenden Experimenten wurde deshalb Acetonitril als Extraktionsmittel verwandt. In Tabelle 3 sind die ermittelten Bodenkonzentrationen von RME, AOT und PER sowie der AOT/RME-Quotient aufgelistet. In der durch Mikroemulsion blau gefärbten Geba-Linse wurden die höchsten RME- und PER-Konzentrationen ermittelt. AOT konnte dagegen nicht gefunden werden, so dass davon auszugehen ist, dass die verbliebene blaue Phase nicht aus Mikroemulsion, sondern aus einer PERhaltigen RME-Phase bestand, die ohne Tenside immobil war und sich deshalb auch nicht mehr hydraulisch bewegen ließ.

3.2.4 Zusammenfassende Bewertung

- Die oberstromige Infiltration der Mikroemulsion über einen Schrägbrunnen ermöglichte die Solubilisierung und die fast quantitative Extraktion (> 90 %) des DNAPL aus dem Aguifer. PER-Konzentrationen von mehr als 3.000 mg/l im Extraktionswasser unterstreichen die hohe Solubilisierungsfähigkeit der eingesetzten Mikroemulsion
- Eine Mobilisierung und Verlagerung des DNAPL in tiefere Aguiferbereiche trat nicht auf
- Die Probennahmetechnik am Extraktionsbrunnen führte zu hohen PER-Verlusten; dadurch ließen sich über die Abwasserkonzentrationen keine aussagekräftige PER-Bilanzen erstellen
- Die Injektionstechnik mit Schrägbrunnen lässt sich in einem 2-D-Versuch sehr einfach realisieren. Im Feld müssen jedoch eine Vielzahl von Schrägbrunnen im 3-D-Raum genau positioniert werden, dass zwischen den Mikroemulsionsphasen keine Lücken entstehen. Außerdem muss die Lage und die Ausdehnung des Schadensherdes genau bekannt sein.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse VEGAS – Universität Stuttgart

3.3 Konzentrische Strömungsführung mit Push&Pull-Verfahren

Aufwand und Kosten bei einer dreidimensionalen hydraulischen Sanierung im Feld können beträchtlich sein. Dies war mit ein Grund, die Sanierungstechnologie mit Hilfe von Horizontalbrunnen nicht weiter zu verfolgen. Wie oben ausgeführt, kann die Realisierung der Schrägbrunnentechnik im Feld ebenfalls sehr aufwändig sein. Deshalb wurden alternative hydraulische Verfahren in Erwägung gezogen. Als weitere hydraulische Variante wurde das Push&Pull-Verfahren getestet, das in der Regel als in-situ-Tracertest angewendet wird.

Beim Push&Pull-Verfahren wird ein und derselbe Brunnen sowohl für die Injektion (push) als auch für die anschließende Extraktion (pull) verwandt. Beim In-situ-Tracertest infiltriert man einen Tracer. Anschließend werden die Tracer-Derivate am selben Brunnen extrahiert. Als Sanierungsmethode unter Einsatz von Mikroemulsion war angedacht, die Mikroemulsion direkt in die Mitte eines Schadensherdes zu injizieren. Nach Solubilisierung des Schadstoffs sollte das Mikroemulsions-/Schadstoff-Gemisch vom selben Brunnen extrahiert werden.

Die prinzipielle, hydraulische Eignung der Mikroemulsion für das Push&Pull-Verfahren konnte in einem Vorversuch ohne Schadstoff aufgezeigt werden (siehe Zwischenbericht 2004, Kap. 1.4).

3.3.1 Zusammenfassende Bewertung

- Die hohe Viskosität und die Stabilität der Mikroemulsion stellen ideale Voraussetzungen für den Push&Pull-Einsatz dar
- Bei dieser Verfahrensvariante fällt im Vergleich zu den oben dargestellten Verfahren wesentlich weniger Abwasser an
- Der größte Vorteil dieses Verfahren liegt jedoch in der Dreidimensionalität seiner Reinigungswirkung, die den Aufwand und die Kosten für eine Sanierung mit Mikroemulsion erheblich reduzieren kann
- Allerdings müssen auch bei dieser Sanierungsvariante Lage und Ausdehnung des Schadensherdes im Vorfeld genau eruiert werden.

ENTWICKLUNG UND OPTIMIERUNG HYDRAULISCHER SYSTEME FÜR DEN MIKROEMULSIONSEINSATZ

4.1 Push&Pull-Systeme

Aufgrund des großen Potentials des oben dargestellten Push&Pull-Verfahrens für den Mikroemulsionseinsatz konzentrierten sich die Arbeiten in VEGAS im dritten Jahr der Projektlaufzeit auf die Optimierung dieser Sanierungsvariante. Gleichzeitig wurden Vorbereitungen zur Durchführung eines großskaligen Rinnenexperimentes getroffen. Die mittelskaligen Küvettenexperimente dienten gleichzeitig als Vorversuche für das Upscaling und wurden deshalb weitestgehend an die Verhältnisse und Möglichkeiten in der großskaligen Rinne angeglichen. Dies galt im Besonderen dem definierten Einbau des Schadensherdes, für den eigens eine neue Einbaumethode entwickelt wurde (s.u.).

Vorversuch I: klassischer Push&Pull-Brunnen

4.1.1.1 Material und Methoden

Die Experimente wurden in den bereits oben beschriebenen, mittelskaligen Versuchsständen (Küvetten) mit Grundwasserströmung (GW-Gradient 1 %) durchgeführt. Das Bodenmaterial. das ebenfalls für den Großversuch vorgesehen war, bestand aus einem Feinsand mit Schwemmkornanteilen. Die Siebkurve ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Messung des Durchlässigkeitsbeiwertes nach DIN 18130-1 erbrachte einen k_f-Wert von 8*10⁻⁵ m/s. Mit nur einer Messung ist dieser Wert jedoch nicht abgesichert, da einzelne k_r-Messungen unter Umständen sehr stark schwanken können.

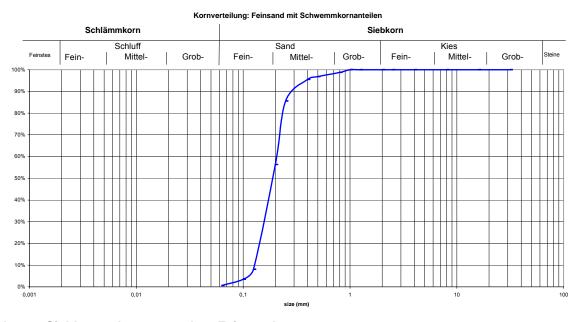


Abb. 13: Siebkurve des verwandten Feinsandes

Bei den vorangegangen Experimenten war die Schadstoffphase PER mit Hilfe einer Injektionsnadel direkt in den Aquifer eingebracht worden, wobei es oft zu ungewollter Verlagerung des DNAPL in tiefere Aquiferbereiche kam (Zwischenbericht 2004). Deshalb sollte bei den folgenden Experimenten und beim großskaligen Versuch das PER in Residualsättigung in die Versuchsstände eingebaut werden. Die bei VEGAS gängige Methode bestand aus der Herstellung einer Wechsellagerung von dünnen PER- und Sandschichten. Das PER wurde hierbei auf den Sand aufgesprüht und sofort mit einer dünnen Sandlage abgedeckt, um die Verflüchtigung des PER zu minimieren. Verdunstungsverluste waren dabei

20

jedoch unvermeidbar, weshalb aufwändige und teure Sicherheitsvorkehrungen zum Schutz der Mitarbeiter getroffen werden mussten.

Entwicklung einer neuen Methode zur Herstellung residualgesättigter Schadstoffpools leichtflüchtiger DNAPL

Verdunstungsverluste und damit auch orale bzw. dermale Vergiftungsgefahren sind bei gefrorenem PER äußerst gering. Da PER bei etwa –20 °C in eine feste Form übergeht, wurden erste Experimente mit flüssigem Stickstoff durchgeführt. Schockgefrorener PER-haltiger Sand verband sich jedoch so fest mit den Behälterwandungen, dass sich die gefrorenen Blöcke nicht vollständig aus den Behältern entfernen ließen. Vielversprechendere Ergebnisse lieferte das Einfrieren wasser- und PER-gesättigter Sande (-40 °C) in PE-Behältern:

1. Vorversuche:

In Vorversuchen werden die maximale Wassersättigung und die Trockendichte des zu verwendenden Bodenmaterials bestimmt.

2. Berechnungen:

Die benötigte PER-Menge wird berechnet: für eine Residualsättigung sollten bei Feinsand 7 % des Porenvolumens (ca. 2 % des Gesamtvolumens) nicht überschritten werden. Bei grobkörnigeren Materialien muss der Wert nach unten korrigiert werden, da es sonst zu Verlagerungsprozessen von PER-Phase kommen kann.

Befüllen:

Ein PE-Kanisters (kleine Öffnung, abgedichteter Schraubdeckel) wird mit getrocknetem Sandmaterial befüllt: der Kanister sollte ein maximales Volumen von 20 Litern nicht überschreiten. Bei größeren Behältern sind die Blöcke aufgrund des hohen Gewichtes nicht mehr handhabbar. Anschließend wird die berechnete PER-Menge mit einer Injektionsspritze (notfalls mit Glastrichter) in die Mitte des Sandvolumens eingegeben. Der Deckel wird sofort fest verschlossen und das Sand/PER-Gemisch durch intensives Schütteln und Wälzen des Kanisters homogenisiert. Zuletzt erfolgt die Zugabe der für Wassersättigung benötigten Wassermenge. Der Deckel wird sofort nach Eingabe fest verschlossen, um Verdunstungsverluste zu vermeiden.

Anmerkung: Bei der beschriebenen Methode wurde davon ausgegangen, dass die Reihenfolge der Benetzung (Sand war bei Eintrag von PER trocken, also könnte Per als benetzende Phase auftreten) bei der Herstellung der Schadstoffquelle eine vernachlässigbare Rolle spielt, zumal die Einfrier- und Auftauvorgänge eine gewisse Umverteilung der PER- und Wasserphase bewirken können.

4. Einfrieren:

Der so befüllte Kanister wird ohne weiteres Schütteln oder Mischen in einer Gefriertruhe bei -40 °C eingefroren.

Für den Einbau muss der PE-Kanister zerstört werden. Der tiefgefrorene Kanister wird direkt von der Gefriertruhe zum Versuchsstand gebracht und dort mit einem Teppichmesser oder einer Säge aufgeschnitten (Abb. 14 a). Der gefrorene Sandblock wird in der gewünschten Position im Versuchsstand eingebaut und mit Sandmaterial abgedeckt. Durch Anheben des Wasserspiegels kann der Auftauvorgang erheblich beschleunigt werden. Nach dem Auftauen wird der Bereich nachverdichtet.







Abb. 14: Schadstoffeinbaumethode: a) Testblock; b) und c) Einbau in die mittelskalige Küvette

Für den Großversuch war ein Schadstoffherdvolumen von 200 Litern vorgesehen. Das Gesamtvolumen-Verhältnis zwischen großskaliger Rinne und mittelskaliger Küvette betrug 1:90. Dementsprechend wurden für die Küvetten der Vorversuche Schadstoffherde mit einem Volumen von 2,2 Litern und einem PER-Volumen von 44,4 ml (7 % des Porenvolumens) hergestellt und im Zentrum der Versuchsstände eingebaut (Abb. 14 b. c).

Der Push&Pull-Brunnen des Vorversuchs I war über die gesamte vertikale Ausdehnung des kontaminierten Bereiches auf einer Länge von 11 cm verfiltert.

4.1.1.2 Versuchsdurchführung

2,2 Liter Mikroemulsion wurden über einen vertikalen Push&Pull-Brunnen mit einer Rate von 2,8 ml/min direkt in das Zentrum des künstlichen Schadstoff-Pools injiziert. Direkt im Anschluss an die 14 Stunden dauernde Injektion erfolgte am selben Brunnen die Extraktion mit einer Rate von 15 ml/min. Spülwasserproben wurden stündlich aus dem Pumpenstrom entnommen und anschließend im VEGAS-Labor analysiert. Nach 90 Stunden Extraktion wurde der Versuch beendet. Im direkten Anschluss an das Experiment fanden der Ausbau des Versuchsstandes und die Entnahme ausgewählter Bodenproben statt. Die mit Acetonitril extrahierten Bodenproben wurden im Labor analysiert.

4.1.1.3 Ergebnisse

Etwa drei Stunden nach Injektionsbeginn kam die blau-gefärbte Mikroemulsion an der Glasscheibe an und breitete sich kugelförmig aus. Die Mikroemulsion trat jedoch nicht entlang der vertikalen Verfilterungsstrecke, sondern lediglich am oberen Ende des Filters aus. Dadurch durchströmte nur die untere Hälfte der Mikroemulsionskugel den Schadstoffherd. Bei der Ausbreitung durch den kontaminierten Bereich verdrängte die Mikroemulsion einen großen Teil des rot-gefärbten PER, ohne es zu solubilisieren. Die reine PER-Phase wurde auf diese Weise vor der Mikroemulsionsfront her geschoben und reicherte sich deutlich an. Schließlich kam es zur Mobilisierung und Verfrachtung der angereicherten PER-Phase in tiefere Aquiferbereiche (Abb. 15 a). Verursacht durch den ausschließlichen Austritt der Mikroemulsion am oberen Ende des Filters reichte die infiltrierte Menge nicht aus, den gesamten Schadstoffherd zu erfassen. Auch die mobilisierte und nach unten verfrachtete PER-Phase konnte nicht mehr eingeholt werden. Bei der anschließend durchgeführten Extraktion wurden wieder deutliche Fingering-Effekte beobachtet, die an der oberstromigen (linken) und unteren Seite der Kugel zuerst auftraten und zu einer schnellen Aufspaltung und Auswaschung der Emulsionen in diesen Bereichen führten. Nach 29 Stunden Extraktion lag nur noch im abstromig gelegenen oberen Viertel der ursprünglichen Kugel Mikroemulsion vor (Abb. 15 b). Erst nach weiteren 60 Stunden des Pumpens konnte auch dieser Bereich weitgehend freigespült werden (Abb. 15 c). An der ursprünglichen, runden Kugelfront verblieb v.a. abstromseitig ein blauer Rand. Von der nach unten verfrachteten PER-Phase konnte durch die lang andauernde Extraktion nur ein geringer Teil hydraulisch zurückgeholt werden.

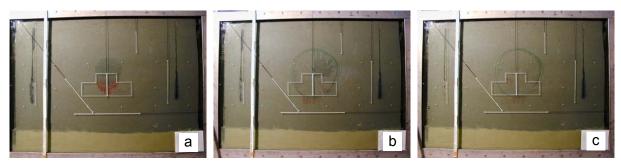


Abb. 15: Vorversuch I: a) nach 8 h Infiltration; b) nach 29 h Extraktion; c) Versuchsende

Die Auswertung der Analyseergebnisse des extrahierten Spülwassers ergab folgende
Austräge:

RME: 98 %, AOT: 93 %, PER: 29 %.

Bodenanalysen ausgewählter Einzelproben innerhalb und außerhalb der ursprünglichen Mikroemulsionskugel zeigt **Abb. 16**. Proben aus der oberstromig gelegenen Seite sind deutlich geringer belastet. Der verbliebene blaue Rand (Probe 1) besteht wider Erwarten nicht aus tensidverarmtem RME, sondern aus einer Mischung aus RME, AOT und PER.

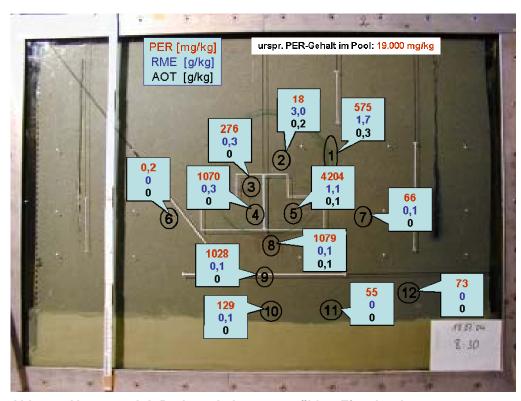


Abb. 16: Vorversuch I: Bodengehalte ausgewählter Einzelproben

4.1.1.4 Zusammenfassende Bewertung

- Die Mikroemulsion ist von ihren hydraulischen Eigenschaften her für das Push&Pull-Verfahren gut geeignet
- Die Austrittstelle der Mikroemulsion lag zu hoch, so dass nicht der gesamte kontaminierte Bereich durch die Mikroemulsion erfasst werden konnte
- Zwischen dem Ausbreitungsverhalten der Mikroemulsion innerhalb und außerhalb des Schadstoff-Pools konnten keine Unterschiede festgestellt werden; der PERgesättigte Bereich stellt demnach keinen höheren Eindringwiderstand für die Mikroemulsion dar

23

- Die teilweise Verdrängung der PER-Phase durch die Mikroemulsion führte zur Anreicherung des PER an der Mikroemulsionsfront und schließlich zur Mobilisierung und Verfrachtung des DNAPL in tiefere Aquiferbereiche
- Die nicht vollständige Erfassung des Schadstoffherds durch die Mikroemulsion und die zusätzliche PER-Verfrachtung führten zu einem unbefriedigenden Sanierungsergebnis.

4.1.2 Vorversuch II: tiefer gesetzter Push&Pull-Brunnen

Um eine PER-Verfrachtung zu vermeiden, wurde im nächsten Experiment der Brunnen tiefer gesetzt. Man rechnete zwar wieder mit PER-Verdrängungseffekten, hoffte jedoch durch eine nach oben gerichtete Verdrängungsrichtung die Verfrachtung der PER-Phase nach unten verhindern zu können.

4.1.2.1 Material und Methoden

Im Vergleich zum vorangegangenen Versuch wurde die Filterstrecke des Push&Pull-Brunnens von 11 cm auf 9 cm reduziert. Außerdem wurde der Brunnen tiefer gesetzt, so dass die untere Hälfte der Verfilterung unterhalb des Schadstoff-Pools lag.

4.1.2.2 Versuchsdurchführung

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie das vorhergehende Experiment (Vorversuch I) durchgeführt. Der Versuch endete nach 71 Stunden Extraktion.

4.1.2.3 Ergebnisse

2½ Stunden nach Injektionsbeginn wurde die Mikroemulsion an der Glasscheibe sichtbar. Wieder lag die Austrittstelle am oberen Ende der Verfilterung, jedoch diesmal, durch das Tiefersetzen des Brunnens, im unteren Bereich der Kontamination. Im weiteren Verlauf wurde abermals ein Teil des PER durch die Mikroemulsion verdrängt und an der Ausbreitungsfront angereichert. Schließlich floss die verdrängte PER-Phase entlang der Kugeloberfläche nach unten und breitete sich unterhalb der Kugel fingerartig in tiefere Aquiferbereiche aus (Abb. 17 a). Die PER-Verfrachtung ist auf dem Foto nur schwach zu erkennen, da das PER mit zu wenig Farbstoff eingefärbt worden war. Nachdem 2,2 Liter Mikroemulsion injiziert worden waren, hatte das entstandene Kugelvolumen den ursprünglichen Schadensbereich vollständig erfasst (Abb. 17 b). Die direkt im Anschluss stattgefundene Extraktion verlief wie beim vorangegangenen Vorversuch. Fingering-Effekte fanden zuerst an der oberstromigen und unteren Seite statt und führten zu einem schnellen Auswaschen der Mikroemulsion in diesen Bereichen, - im Gegensatz zum oberen und abstromigen Bereich, deren Abreinigung wesentlich länger dauerte. Die in tiefere Aquiferbereiche abgesunkene PER-Phase konnte mit dem Pullbrunnen hydraulisch nicht zurückgeholt werden (Abb. 17 c).



Abb. 17: Vorversuch II: a) nach 8 h Infiltration; b) nach 15 h Infiltration; c) Versuchsende

Die Auswertung der Analyseergebnisse des extrahierten Spülwassers ergab folgende
Austragsbilanz:

RME: 90 %, AOT: 88 % PER: 35 %.

Bodenanalysen an ausgewählten Einzelproben innerhalb und außerhalb der ursprünglichen Mikroemulsionskugel sind in **Abbildung 18** dargestellt.

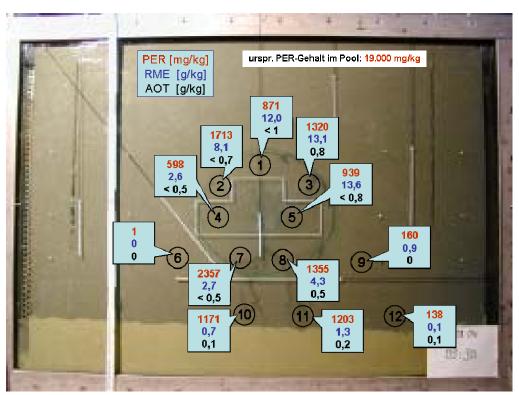


Abb. 18: Vorversuch II: Bodengehalte ausgewählter Einzelproben

4.1.2.4 Zusammenfassende Bewertung

- Trotz Tiefersetzen des Push&Pull-Brunnens konnte eine Verfrachtung der mobilisierten PER-Phase nicht verhindert werden
- Die an der Mikroemulsionsfront angereicherte PER-Phase war so mobil, dass sie vom obersten Bereich der Kugel entlang der Front nach unten lief
- Es zeigte sich, dass der tensidhaltige Emulsionssaum, der sich an der Grenzzone zwischen Mikroemulsion und Grundwasser bildet, die Grenzflächenspannung des DNAPL herabsetzt und auf diese Weise mobilisiert
- Das Grundwasser, das sich zu Beginn der Infiltration im Brunnen befindet, könnte, da es die ersten Milliliter der Mikroemulsion in Emulsionen spaltet, für das Vorlaufen gelöster, mobilisierender Tenside verantwortlich sein.

4.1.3 Vorversuch III: tiefer gesetzter Push&Pull-Brunnen mit RME-Vorinjektion

Das Ziel dieses Experimentes war, durch Vorinjektion von RME die Mobilisierung der PER-Phase zu verhindern. Der RME sollte das zu Beginn der Infiltration im Brunnen vorhandene Wasser verdrängen und auf diese Weise im Brunnenrohr eine Aufspaltung der nachströmenden Mikroemulsion und damit das Vorlaufen mobilisierender Tenside verringern.

4.1.3.1 Material und Methoden

Bei diesem Experiment wurde der Push&Pull-Brunnen noch ein Stück tiefer gesetzt, so dass die gesamte Verfilterungstrecke des Brunnens unterhalb des Schadstoff-Pools lag. Außerdem wurde im Abstrombereich ein weiterer vertikaler Extraktionsbrunnen installiert. Für die Vorinjektion wurden 100 ml RME mit dem lipophilen Farbstoff *Oil Blue* eingefärbt. Sonstiger Aufbau des Versuchsstandes und verwandte Materialien entsprachen Vorversuch II.

4.1.3.2 Versuchsdurchführung

Zu Versuchsbeginn wurden 100 ml RME mit einer Rate von 2,8 ml/min injiziert. Die anschließende Mikroemulsionsinjektion sowie die Extraktion erfolgten in Anlehnung an Vorversuch II. Das Experiment endete nach 87 Stunden Extraktion.

4.1.3.3 Ergebnisse

Nach etwa 11/2 Stunden zeigten sich an der Glasscheibe unterhalb des Schadensherdes erste blaue RME-Flecken im Bereich der oberen Brunnenfilterstrecke. Im weiteren Verlauf breitete sich der RME ungleichmäßig knollenartig aus und erfasste den unteren Kontaminationsbereich (Abb. 19 a). Dort färbte sich das RME-PER-Gemisch dunkelrot. Nach drei Stunden tauchte an der Glasscheibe die blassblaue, sich kugelförmig ausbreitende Mikroemulsion am oberen Ende der Brunnenverfilterung auf und schob den RME bzw. das RME-PER-Gemisch radialsymmetrisch nach außen. Nur geringe Anteile des RME wurden von der verdrängenden Mikroemulsion aufgenommen. Noch während der Push-Phase (nach ca. 9 Stunden) setzte sich die aufkonzentrierte PER(-RME)-Phase entlang des Kugelrandes nach unten in Bewegung (Abb. 19 b). Um an der abstromigen Seite ein weiteres Absinken der PER-Phase zu verhindern, wurde am vertikalen Extraktionsbrunnen mit einer Rate von 20 ml/min bis zum Versuchsende gepumpt. Auf diese Weise konnten 21 g PER (29 % der ursprünglich eingebauten PER-Menge), 93 g RME und 0,7 g AOT extrahiert werden. Am zentralen Push&Pull-Brunnen wurde nach 13 Stunden Mikroemulsionsinfiltration ebenfalls mit einer Rate von 15 ml/min abgepumpt (Abb. 19 c). Von diesem Brunnen konnten bis Versuchsende lediglich 15 g PER (21 %) extrahiert werden.

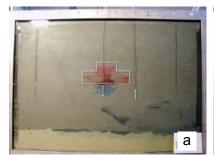






Abb. 19: Vorversuch III: a) nach 2,5 h Infiltration; b) nach 9 h Infiltration; c) Versuchsende Die Gesamtauswertung der extrahierten Spülwässer ergab folgende Austragsbilanz:

RME: 76 %, AOT: 70 %, PER: 50 %.

Demzufolge führte die RME-Vorinjektion zu einer deutlich geringeren Extraktion der Komponenten RME und AOT. Die niedrigen RME-Austräge über die Extraktionsbrunnen werden durch hohe RME-Restgehalte im Boden von bis zu 14,5 g/kg bestätigt.

4.1.3.4 Zusammenfassende Bewertung

- Die RME-Vorinjektion konnte die Mobilisierung und Verfrachtung von PER während der Mikroemulsionsinfiltration nicht verhindern
- Die RME-Vorinjektion verringerte die Spülwasserausträge der Komponenten RME und AOT

4.1.4 Vorversuch IV: Push&Pull-Brunnen mit 5-fach langsamerer Injektion

Das Verdrängen und Anreichern der PER-Phase an der Mikroemulsionsfront während der Infiltration wurde als Hauptproblem beim Push&Pull-Verfahren erkannt. Scheinbar hat die Mikroemulsion während der Injektion nicht genug Zeit, den Schadstoff zu solubilisieren. Deshalb sollte getestet werden, ob eine deutlich geringere Injektionsrate dazu beiträgt, die Verdrängungseffekte zu reduzieren und die PER-Solubilisierung zu begünstigen. Der niedrigere Injektionsdruck sollte zudem das schnelle Vorlaufen gelöster, mobilisierender Tenside (Emulsionen) verringern.

4.1.4.1 Material und Methoden

Der Versuchsstand wurde analog zu Vorversuch III aufgebaut. Aufgrund der geplanten langsamen Injektion wurde jedoch der zentrale Brunnen etwa 2,5 cm in Richtung Oberstrom verschoben; der zusätzliche, abstromige Extraktionsbrunnen wurde weggelassen.

4.1.4.2 Versuchsdurchführung

Der Versuch wurde mit einer Injektionsrate von nur 0,5 ml/min gestartet. Dadurch verlängerte sich die insgesamte Injektionsdauer von 14 auf 70 Stunden. Aufgrund starker PER-Verfrachtung wurde der Versuch nach der Push-Phase abgebrochen. Bodenanalysen wurden nicht durchgeführt.

4.1.4.3 Ergebnisse

Nach einer Injektionsdauer von 13 Stunden wurde die Mikroemulsion an der Glasscheibe sichtbar. Die erste Austrittsstelle befand sich wieder am obersten Ende der Verfilterung, unterhalb der Kontamination (Abb. 20 a). Von dort aus breitete sich die Mikroemulsion langsam kugelartig aus. Beim Durchströmen des Kontaminationsherdes färbte sich die Mikroemulsion rot. 16 Stunden nach Injektionsbeginn zeigten sich jedoch bereits Mobilisierungs- und Verfrachtungs-Effekte der roten PER-Phase an der Mikroemulsionsfront. Außerdem konnte die Ausbildung eines weißen Emulsionsrandes an der äußeren Front der Mikroemulsionskugel beobachtet werden, der später wieder verschwand (Abb. 20 b). Im weiteren Verlauf wurde mehr und mehr PER an den Rand der Kugel gedrängt und entlang der Front nach unten verfrachtet (Abb. 20 c). Nachdem 2,2 Liter Mikroemulsion injiziert waren, wurde der Versuch abgebrochen.





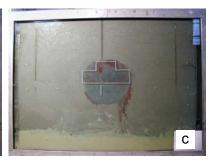


Abb. 20: Vorversuch IV: a) nach 15 h Infiltration; b) nach 24 h Infiltration; c) nach 70 h

4.1.4.4 Zusammenfassende Bewertung

- Bei fünffach langsamerer Mikroemulsionsinjektion treten Mobilisierung und Verfrachtung der PER-Phase bereits bei geringer Mikroemulsionsmenge auf
- Bei langsamerer Injektion wird zwar ein Teil des PER von der Mikroemulsion aufgenommen, die Geschwindigkeit des Nachströmens ist jedoch zu gering um das durch vorlaufende Tenside bereits mobilisierte PER einzuholen

4.1.5 Vorversuch V: Push&Pull-Brunnen mit 5-fach schnellerer Injektion

Als letzter Vorversuch vor dem großskaligen Experiment sollte das Push&Pull-Verfahren mit hoher Injektionsrate getestet werden.

4.1.5.1 Material und Methoden

Der Versuchsstand wurde analog zu Vorversuch IV aufgebaut.

4.1.5.2 Versuchsdurchführung

Der Versuch wurde mit einer Injektionsrate von 15 ml/min gestartet. Die Injektionsdauer für 2,2 Liter Mikroemulsion verkürzte sich von 14 (bzw. 70) auf 3 Stunden. Der Versuch wurde nach der Push-Phase abgebrochen. Bodenanalysen wurden nicht durchgeführt.

4.1.5.3 Ergebnisse

Die Mikroemulsion wurde bereits nach weniger als einer Stunde an der Glasscheibe sichtbar. Die Austrittsstelle lag jedoch deutlich über der eigentlichen Verfilterungsstrecke des Brunnens, innerhalb des kontaminierten Bereiches (**Abb. 21 a**). Zu Beginn war die Farbe der sich schnell im Schadstoffherd ausbreitenden Mikroemulsion rosa-weißlich. Erst im weiteren Verlauf strömte blaue Mikroemulsion im Zentrum der Kugel nach. Mit der Zeit reicherte sich, wie bei den vorangegangenen Experimenten, PER-Phase an der Mikroemulsionsfront an. Nach 2 Stunden, nachdem etwa ¾ der Mikroemulsion injiziert worden waren, ließen sich erste PER-Mobilisierungs- und Verfrachtungsprozesse am Kugelrand beobachten (**Abb. 21 b**). Bis zum Ende der Injektion fand jedoch keine PER-Verfrachtung in tiefere Aquiferbereiche mehr statt (**Abb. 21 c**).







Abb. 21: Vorversuch V:

a) nach 1 h;

b) nach 2 h;

c) nach 3 h

4.1.5.4 Zusammenfassende Bewertung

- Bei fünffach schnellerer Mikroemulsionsinjektion treten PER-Mobilisierung und PER-Verfrachtung relativ spät und in geringerem Ausmaß auf

4.1.6 Großskaliges Rinnenexperiment mit Push&Pull-Brunnen

Die in den mittelskaligen Versuchen beobachteten PER-Mobilisierungs- und -Verfrachtungsprozesse sind zum Teil auf die sehr hohen PER-Gehalte der eingebauten Schadstoffquelle
zurückzuführen. Bei realen PER-Schadensfällen im Feld liegen die PER-Konzentrationen
weit unterhalb der hier getesteten maximalen Residualsättigung vor, da durch Kapillarkräfte
nicht der gesamte Porenraum gleichförmig kontaminiert ist, sondern sich einerseits "MiniLinsen" ausbilden, aber andererseits Bereiche auch nicht kontaminiert sind (Mercer &
Cohen, 1990; Kueper & Gerhard, 1995; Allan et al., 2000). Nachdem bei den großskaligen
Experimenten der Schadstoff aufgrund der Einbauweise in einer geringeren Sättigung (wie
sie auch im Feldfall erwartet würde) eingebaut sein wird, ist bei der Versuchsdurchführung
zu testen, ob sich damit die Mobilisierung des Schadstoffs auf der größeren Skala ganz vermeiden lässt, die Mobilisierung also skalenabhängig ist.

Mit dem Upscaling sollte außerdem getestet werden, ob das Ausbreitungs- und Rückholungsverhalten der Mikroemulsion beim Push&Pull-Verfahren im großskaligen Maßstab vergleichbar ist. Nur wenn das Verhalten der Mikroemulsion bei Eingabe und bei Kontakt mit Bodenwasser und Schadstoff im Untergrund über genaue visuelle und messtechnische Beobachtungen verstanden und berechenbar ist, kann das Mikroemulsionsverfahren auch im dreidimensionalen Raum, z.B. im Rahmen einer Pilotsanierung im Feld, ohne Risiko eingesetzt werden.

Um maximale Vergleichbarkeit mit den Küvettenexperimenten zu erreichen, wurde die in *VEGAS* zur Verfügung stehende einseitig verglaste Rinne modifiziert. Das Höhen- und Längenverhältnis zwischen Küvette und Rinne lag bei 1:4,5. Um auch die Breite auf dieses Verhältnis zu bekommen, musste diese in der Rinne von 1 m auf 0,5 m durch den Einbau einer Edelstahlwand reduziert werden. Auf diese Weise ergab sich zwischen mittelskaligem und großskaligem Experiment ein Größenverhältnis von etwa 1:90 (4,5 x 4,5 x 4,5). Dieses Verhältnis wurde auch zur Dimensionierung des Schadensherdes herangezogen.

4.1.6.1 Material und Methoden

Für das Experiment wurde die große VEGAS-Rinne (6 m Länge, 1 m Breite und 3 m Höhe) verwandt. Durch die einseitige Verglasung konnte der zu sanierende Aquifer auf der gesamten Länge eingesehen werden. Als unterste Schicht wurde Ton mit einem 1 %igen Gefälle in Richtung des Grundablasses eingebaut. Anschließend erfolgte die Installation der Edelstahlwand zur Reduzierung der Breite (s.o.). An den Seiten wurden mit Hilfe von Edelstahl-Lochblechen, die mit feinem Edelstahlnetz umwickelt waren, 50 cm lange Kiesbereiche für eine gleichmäßige Wassergrundströmung im gesamten Aquiferbereich geschaffen. Als Aguifermaterial wurde der schon oben beschriebene Feinsand mit Schwemmkornanteilen verwandt, mit dem auch die Vorversuche durchgeführt wurden. Der Einbau des feuchten Sandes erfolgte in Lagen von etwa 20 cm, die jeweils mit Stampfern verdichtet wurden. Nach jeder Lage wurde der Wasserstand bis ca. 20 cm unterhalb der aktuellen Bodenoberfläche angehoben. In vier verschiedenen Tiefen erfolgte die Installation von jeweils sechs Teflonschläuchen, deren mit Edelstahl-Netzkappen versehenen Enden in unterschiedlichen Abständen in die Mitte des 50 cm breiten Aquifers eingebaut wurden. Diese Schläuche dienten der gezielten Probennahme und zur kontinuierlichen Messung der Mikroemulsionskonzentration über speziell konstruierte Durchflussmesszellen-Fluorometer (Abb. 22). Hierzu war die Mikroemulsion mit dem lipophilen Fluoreszenz-Farbstoff LUMILUX® (2 mg/l) markiert worden. Diese Messtechnik war bereits beim Feldversuch in Eppelheim eingesetzt und im Zwischenbericht 2003 (Kapitel 1.4) beschrieben worden.



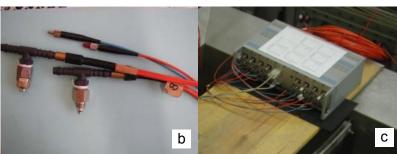


Abb. 22: Fluorometer: a) Lichtleiterkopf; b) Durchfluss-Messzellen; c) 8-Kanal-Fotomultiplier

Der Schadensherd wurde mit Hilfe der neu entwickelten Gefriermethode (s.o.) mit Sudan IV-gefärbtem PER in Restsättigung eingebaut (**Abb. 23**). Während des Einbaus der gefrorenen Schadstoffblöcke erfolgte die Installation des Push&Pull-Brunnens, der mit einem ausziehbaren Packersystem zur gezielten Injektion im unteren Bereich der Verfilterung versehen war. Für den Einbau war der Brunnen in ein 8 x 8 x 70 cm-Vierkant-Stahlrohr mit Filterkies und Tonsperren eingebettet (**Abb. 25**). Nach dem Auftauen des Schadensherdes wurde das Stahlrohr gezogen und der ganze Bereich nachverdichtet. Der gesamte Schadstoff-Pool beinhaltete insgesamt 4.308 ml PER (6.979 g) und hatte ein Volumen von 212 Litern. Wie bei den Vorversuchen lag die PER-Restsättigung bei etwa 7 % des Porenvolumens.





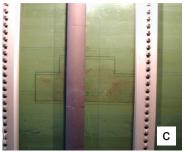


Abb. 23: Schadstoffherd-Einbau mit der neuen Gefriermethode a) gefrorene Blöcke b) vor der Anhebung des Wasserspiegels

c) nach der Verdichtung

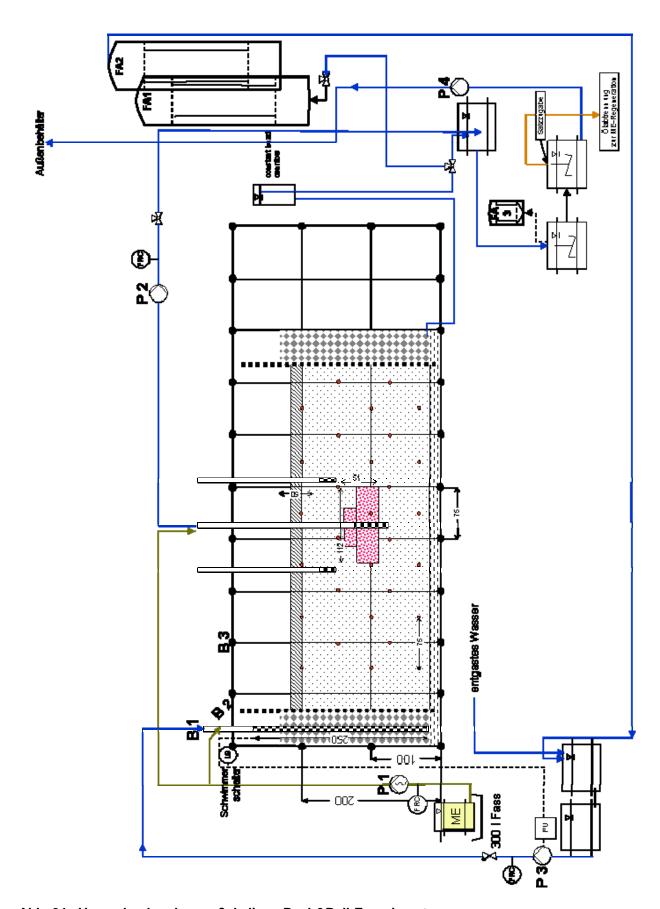


Abb. 24: Versuchsplan des großskaligen Push&Pull-Experimentes

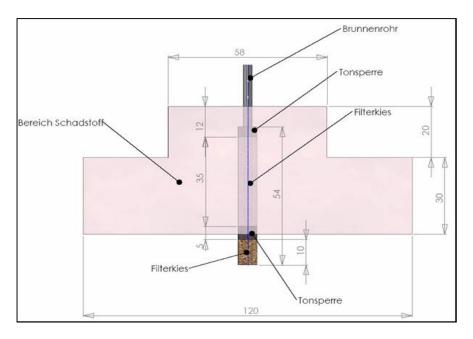


Abb. 25: Push&Pull-Brunnen

Im oberen Bereich des Versuchsaquifers wurden zwei zusätzliche Extraktionsbrunnen installiert, die jedoch während des Experimentes nicht eingesetzt wurden. Der Versuchsplan ist als Fließbild in Abbildung 24 dargestellt. Für die Injektion wurde eine Peristaltikpumpe (Watson Marlow IP55, Sonderkonstruktion Fa. bkd) und für die Extraktion eine Exzenter-Schneckenpumpe (Seepex BN 025) verwandt.

Zur Berechnung der benötigten Mikroemulsionsmenge wurde die Volumenformel für symmetrische Kugelzonen herangezogen:

$$V = \pi h(6r^2 + h^2)/6$$

Bei einer Längsausdehnung des Schadensherdes von ca. 135 cm sollte der Durchmesser der infiltrierten Mikroemulsionskugel mindestens 140 cm betragen. Mit 300 Litern Mikroemulsion und einem abgeschätzten Porenvolumen von 30 % errechnete sich ein Kugeldurchmesser von 154 cm.

4.1.6.2 Versuchsdurchführung

Der Versuch wurde mit einer Injektionsrate von 36 I/h gestartet. Der Packer war im Bereich der unteren Tonsperre positioniert (vgl. Abb. 25), so dass die Mikroemulsion nur unterhalb des Packers bzw. unterhalb des Schadstoffherdes austreten konnte. Nach 61/2 Stunden wurde die Rate auf 46 l/h erhöht. Hierdurch stieg der Überdruck in der Brunnenleitung von ca. 200 auf ca. 400 mbar an. Nach weiteren 110 Minuten trat schlagartig Mikroemulsion an der Oberfläche aus, so dass die Injektion nach 290 Litern Eingabe abgeschaltet werden musste. Nach einer Umbauzeit von 20 Minuten konnte die Extraktion mit einer Rate von 55 l/h gestartet werden. Zu Beginn wurden etwa 170 Liter einphasige Mikroemulsion extrahiert. Dann wurden bläulich-weiße Emulsionen gefördert, die sich im weiteren Verlauf durch zunehmende Wasserbeimischungen immer mehr verdünnten. Durch die allmähliche Abnahme der Viskosität (Mikroemulsion →Emulsion) erhöhte sich die Extraktionsrate nach etwa 4 Stunden auf 114 l/h. Diese hohe Extraktionsrate konnte 93 Stunden aufrechterhalten werden und wurde anschließend auf die Hälfte herabgesetzt. Nach 112 Stunden Extraktion wurde der Versuch beendet.

Aus dem Entnahmestrom des extrahierten Spülwasser wurden in den ersten 14 Stunden viertelstündlich und anschließend stündlich Proben gezogen. Die Beprobung der 24 Probennahmestellen (Abb. 26) erfolgte drei Mal: Unmittelbar vor Versuchsstart, nach 9 h Infiltration und gegen Ende des Versuchs. An den Probenahmestellen S9, S10, S17, S20, S21, S22, S27 und S28 waren Durchfluss-Messzellen-Fluorometer angeschlossenen, die an den jeweiligen Stellen kontinuierlich die Fluoreszenz aufzeichneten.

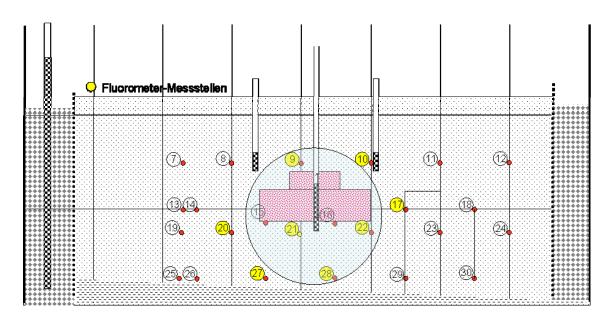


Abb. 26: Nummerierung und Lage der Probenahmestellen im Versuchsstand

Während des Experimentes waren lediglich 11,5 m³ Spülwasser angefallen. Die ersten 200 Liter waren getrennt gefasst worden und können zur Regeneration der Mikroemulsion direkt verdampft werden. 3,9 m³ wurden gemäß des entwickelten Spülwasser-Aufbereitungskonzepts behandelt (siehe Kap. 5.4). Das nur leicht kontaminierte Abwasser der Nachspülphase soll in VEGAS mikrobiologisch aufbereitet werden.

Direkt im Anschluss an das Experiment erfolgte die Bodenprobennahme. Hierzu wurde der Bereich der Rinne, der mit Mikroemulsion durchströmt worden war, in 48 Quader von jeweils 50 x 50 x 25 cm (ca. 60 Liter Volumen) eingeteilt. Unmittelbar nach Absenkung des Wasserspiegels erfolgte beim Ausgraben des Versuchsstandes die repräsentative Probennahme jedes einzelnen Quaders durch jeweils 8 Einstiche mit Hilfe eines 25 cm langen Stechzylinders.

Das ausgestochene Bodenmaterial wurde sofort in eine mit 500 ml Acetonitril vorgelegte Braunglasflasche überführt, um PER-Verluste zu vermeiden. Die so gewonnenen Mischproben wurden auf einem Horizontalschüttler 2 Stunden gemischt bzw. extrahiert. Nach Absetzen der Bodenbestandteile konnten klare Aliquote für die HPLC-Analyse abpipettiert werden. Als Vergleichsmethode zur Herstellung von Mischproben wurden vier Quader zusätzlich als Gesamtprobe gemischt und beprobt. Hierzu wurde der gesamte Quader mit Eimern in einen Zwangmischer überführt und durch kurzes Mischen mit Deckel homogenisiert. Von dieser Gesamtmischprobe wurden unmittelbar im Anschluss etwa 20 g bis 30 g Boden in einen mit 25 ml Acetonitril vorgelegten Erlenmeyerkolben gefüllt. Die Kolben wurden jeweils 20 Minuten im Ultraschallbad extrahiert, bevor ein Aliquot für die Analyse abgenommen werden konnte.

4.1.6.3 Ergebnisse

Bereits 40 Minuten nach Injektionsstart kam die erste Mikroemulsion an der Glasscheibe an. Die Austrittsstelle lag nicht wie erwartet, unterhalb der Tonsperre, sondern etwa 5-10 cm oberhalb, im untersten Bereich des Schadensherdes. Im weiteren Verlauf wuchs die Ausbreitungsform nach oben schneller als zu den Seiten, so dass sich anfangs statt einer Kugel eine ovale Form bildete (**Abb. 27 a**). Die Mikroemulsion muss demnach die Tonsperre umflossen und sich anschließend im Filterkies des oberen Filterbereichs vertikal bis zur oberen Tonsperre ausgebreitet haben. Je mehr Mikroemulsion infiltriert wurde, desto mehr näherte sich die entstehende Ausbreitungsform wieder einer Kugel. Aufgrund der hohen Injektionsrate nahm die Mikroemulsion, wie auch beim Vorversuch III, zu Beginn eine rosa-weißliche Farbe an. PER-Verdrängungs- und -Anreicherungseffekte an der Mikroemulsionsfront konnten hierbei nicht festgestellt werden. Erst als sich der rosa-weißliche Anteil der infiltrierten Mikroemulsion zu einem schmalen Rand verkleinert hatte, kam es auch zu PER-Anreicherungen an der Front. Aufgrund der Zunahme des Kugelvolumens hatte die Geschwindigkeit der Mikroemulsionsfront abgenommen. Um der Geschwindigkeitsabnahme und damit der PER-Anreicherung entgegenzuwirken, wurde die Injektionsrate nach 6 Stunden auf 46 l/h erhöht. Gegen Ende der Infiltration führte der hohe Injektionsdruck zu "preferential flow" und schließlich zum schlagartigen Durchbruch von etwa 3 Litern Mikroemulsion an die Oberfläche (**Abb. 27 b**). Zu diesem Zeitpunkt hatte die injizierte Mikroemulsionskugel 156 cm Durchmesser und füllte den Raum des Schadstoffherdes vollständig aus.

Bereits nach 75 Minuten Extraktionszeit konnten deutliche Fingering-Effekte, v.a. im mittleren Bereich des eingebauten Schadstoffherdes, festgestellt werden. Dies führte zum schnellen Aufspalten der Mikroemulsion in Emulsionen und zu bevorzugten Wasserwegsamkeiten in dieser Zone (Abb. 27 c). Offenbar war der kontaminierte Bereich beim Einbau weniger stark verdichtet worden, so dass eine ungewollte Heterogenität im Aquifer geschaffen worden war. (Auf die Ausbreitung der Mikroemulsion bei der Push-Phase hatte diese jedoch keine Auswirkungen gezeigt.) Innerhalb der nächsten Stunden kam es v. a. durch Fingering-Effekte zu einer zügigen Auswaschung der Mikroemulsion. Nach etwa 24 Stunden waren lediglich im unteren Bereich des Versuchsstandes geringe Mengen an Mikroemulsion visuell feststellbar. Der anschließende Austrag dieser Reste ging nur noch sehr langsam von statten, da das meiste Wasser zum Brunnen von der Seite und von oben zuströmte. Nach weiteren 88 Stunden Extraktion waren jedoch auch im unteren Bereich die Mikroemulsionsreste entfernt und das extrahierte Wasser war klar, so dass der Versuch beendet werden konnte.



Abb. 27: Großversuch Push&Pull: a) nach 2 h; b) nach 8¾ h; c) nach 27 h Extraktion

Die Konzentrationsverläufe im extrahierten Spülwasser sind in **Abbildung 28** dargestellt. Die hohen Konzentrationen der Mikroemulsionskomponenten zu Beginn der Extraktion spiegeln die visuellen Befunde wider: Während der ersten 2 Stunden wurde Mikroemulsionsphase extrahiert. In weiteren Verlauf nahmen v.a. RME, aber auch Leophen und Uniperol sehr stark ab. Die maximalen PER-Konzentrationen von 2.800 mg/l wurden vier Stunden nach Extraktionsbeginn erreicht, als die RME-Konzentrationen bereits auf die Hälfte abgesunken waren. Nach 15 Stunden waren die Konzentrationen der Mikroemulsionskomponenten bereits auf ein sehr niedriges Niveau gesunken, während die PER-Konzentration noch über einen längeren Zeitraum bei etwa 100 mg/l stagnierten. Gegen Ende des Experimentes waren jedoch auch die PER-Konzentrationen auf Werte < 10 mg/l gesunken.

Die Berechnung der mit dem Spülwasser ausgetragenen Mengen ergab folgende Austragsbilanz:

RME: 80 %, AOT: 101 %, Uniperol: 90 %, PER: 36 %

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Die Rückholung und Extraktion eines Großteils der infiltrierten Mikroemulsionsbestandteile in nur fünf Tagen hatte nach der visuellen Beobachtung gut funktioniert und wurde auch durch die hohe Wiederfindung im extrahierten Spülwasser bestätigt. Im Gegensatz dazu waren die extrahierten PER-Mengen unerwartet niedrig, zumal visuell keine PER-Verfrachtung in tiefere Aquiferregionen festgestellt worden war. Bei der Probennahme und der Lagerung der Proben vor der Analyse sind mit großer Wahrscheinlichkeit PER-Verluste aufgetreten. Diese können jedoch nicht ausschließlich für die niedrige Wiederfindung verantwortlich sein.

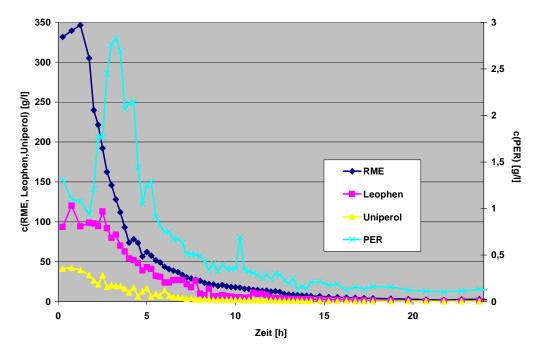


Abb.28: Verlauf der Spülwasserkonzentrationen während der ersten 24 h

Die Bodenanalysen der Mischproben (**Abb. 29**) bestätigten, dass nach dem Experiment nennenswerte PER-Mengen im Boden verblieben waren. Auch visuell und olfaktorisch konnten erhöhte PER-Konzentrationen beim Aushub des Versuchsstandes v.a. im innenseitigen Randbereich des ursprünglichen Kugelvolumens festgestellt werden, so dass mit Schutzanzug und Gasmaske ausgegraben werden musste.

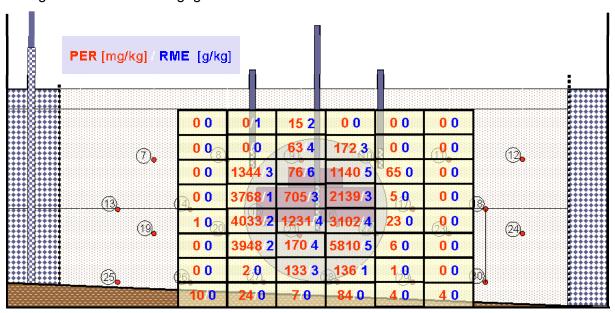


Abb. 29: Ergebnisse der Bodenanalysen (48 Mischproben)

Für die im Boden verbliebenen Komponenten wurden folgende Bilanzen errechnet:

RME: 5 % (6 kg), AOT: 2,5 % (0,7 kg) PER: 42 % (2,9 kg).

Bei der Entnahme der Bodenproben treten ebenfalls unvermeidliche PER-Verluste auf, was u.a. der Methodenvergleich bei der Herstellung von Mischproben (s.o.) verdeutlicht (Tab. 4).

Tab. 4: Methodenvergleich bei der Herstellung von Mischproben

	Boden 26	Boden 27	Boden 28	Boden 29
Methode	PER [mg/kg]	PER [mg/kg]	PER [mg/kg]	PER [mg/kg]
Stechzylinder	4033	1231	3102	23
Zwangsmischer	5130	489	3511	1166

Die Ergebnisse sind z.T. sehr unterschiedlich und werden auf die kleinräumig wechselnden Konzentrationen in den Bodenquadern zurückgeführt, die bei der Stechzylinder-Methode nicht erfasst werden. Bei der Mischung im Zwangsmischer ist dagegen mit höheren PER-Verlusten durch Verflüchtigung zu rechnen. Die in Tabelle 4 dargestellten Werte sind jedoch nicht repräsentativ, da es sich nur um vier Stichproben handelte.

Die Auswertung der Fluorometer-Daten lieferte keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn. Auf Grund der hohen Viskosität der Mikroemulsion verstopften teilweise die sehr dünnen Probenschläuche. Außerdem bildeten sich in den dickeren Schlauchverbindungen der Durchfluss-Messzellen mehrere Phasen mit unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten. Die Daten sind der Vollständigkeit halber in Abbildung 30 dargestellt.

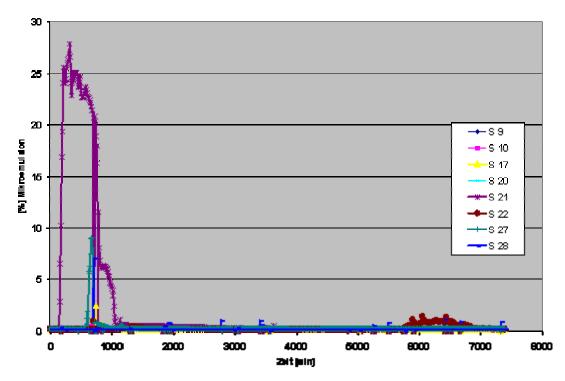


Abb. 30: Fluorometerdaten

4.1.6.4 Zusammenfassende Bewertung

- Das Push&Pull-Verfahren mit Mikroemulsion ist auch im großskaligen Maßstab anwendbar. Die infiltrierten Mikroemulsionskomponenten konnten innerhalb kurzer Zeit und mit wenig Spülwasseranfall fast quantitativ extrahiert werden
- Eine PER-Mobilisierung und –Verfrachtung, wie sie bei den mittelskaligen Versuchen aufgetreten war, konnte nicht beobachtet werden (Skaleneffekt)
- Die Sanierung des Schadensherdes war jedoch bei diesem Experiment nicht ausreichend. Etwa die Hälfte des eingebauten DNAPL verblieb im Boden
- Mit niedrigerer Extraktionsrate und dadurch schwächer ausgeprägten Fingering-Effekten könnte der Sanierungserfolg evtl. gesteigert werden
- Die Gründe für den geringen Sanierungserfolg können nur durch zusätzliche Sanierungsexperimente geklärt werden.

4.2 Systeme mit Schräg-Injektion

Neben dem Push&Pull-Verfahren hatte sich in mittelskaligen Küvettenexperimenten die Mikroemulsionsinfiltration über Schrägbrunnen als vielversprechend herausgestellt (**Kap. 3**). Deshalb sollte diese Verfahrensvariante in einem weiteren Upscaling-Versuch in der großen *VEGAS*-Rinne getestet werden. Zur Optimierung der Brunnenanordnung und der Pumpraten wurde vor der Durchführung des Großversuchs ein mittelskaliger Vorversuch durchgeführt.

4.2.1 Vorversuch: Schräg-Injektion mit zwei Infiltrationsbrunnen

4.2.1.1 Material und Methoden

Das Experiment wurde mit Ausnahme der Brunnensysteme analog zu den vorangegangenen Vorversuchen (**Kap. 4.1**) aufgebaut.

Zwei Schräg-Injektionsbrunnen wurden schräg unterhalb des Schadstoffherdes positioniert: ein oberstromiger Brunnen für die eigentliche Infiltration und ein abstromiger Brunnen zum Setzen eines Mikroemulsions-Sicherheitspolsters. Das Polster sollte evtl. mobilisierte PER-Phase abfangen und auf diese Weise PER-Verfrachtung in tiefere Aquiferbereiche sicher vermeiden. Abstromig, oberhalb des Schadstoff-Pools wurde ein vertikaler Brunnen für die Extraktion installiert.

4.2.1.2 Versuchsdurchführung

Das Experiment startete mit der Mikroemulsionsinfiltration an beiden Schrägbrunnen. Am oberstromig gelegenen Brunnen wurde eine Injektionsrate von 3,1 ml/min am abstromigen "Polster-Brunnen" von 6,5 ml/min eingestellt. Nach 160 Minuten hatte sich ein geschlossenes Sicherheitspolster ausgebildet, so dass die Infiltration am "Polster-Brunnen" abgeschaltet werden konnte. Nach 285 Minuten, während die Injektion am oberstromigen Schrägbrunnen noch lief, wurde mit der Extraktion mit einer Rate von 31 ml/min begonnen. Aus dem Pumpenstrom wurden stündlich Spülwasserproben entnommen und anschließend im *VEGAS*-Labor analysiert. Nach 15 Stunden endete die Injektion. Die Extraktion lief noch etwa 34 Stunden weiter. Die Spülwasserentnahme dauerte insgesamt 44 Stunden. Im direkten Anschluss an das Experiment fanden der Ausbau des Versuchsstandes und die Entnahme ausgewählter Bodenproben statt. Die mit Acetonitril extrahierten Bodenproben wurden im Labor analysiert.

4.2.1.3 Ergebnisse

Durch die mehr als zweifach höhere Injektionsrate kam die Mikroemulsion am "Polster-Brunnen" wesentlich früher an der Glasscheibe an und bildete dort nach 160 Minuten ein geschlossenes Polster. Dort, wo das Mikroemulsionspolster bereits den Schadstoffherd

VEGAS – Universität Stuttgart

erreicht hatte, konnte an der Front in geringem Maße PER-Phasen-Mobilisierung beobachtet werden. Das Polster verhinderte jedoch ein weiteres Absinken des PER. Die erste Austrittsstelle von Mikroemulsion am oberstromigen Schrägbrunnen lag im obersten Bereich der Brunnenverfilterung. Von dort aus breitete sich die Mikroemulsion kugelförmig aus. Nach vier Stunden bildete sich am oberstromigen Brunnen eine zweite Mikroemulsionskugel weit oberhalb der Verfilterung seitlich des Schadstoffherdes aus. Demnach hatten sich Wegsamkeiten entlang der äußeren Brunnenwandung ausgebildet, an denen die Mikroemulsion aufgrund ihrer niedrigen Dichte aufstieg (Abb. 31 a). Um eine PER-Mobilisierung und -Verfrachtung zu verhindern, wurde 45 Minuten nach Erscheinen der zweiten Kugel mit der Extraktion begonnen. Daraufhin fand ein sichtbarer Transport dieser "Kugeln" in Richtung Entnahmebrunnen statt. Neun Stunden nach Injektionsbeginn bildete sich im oberen Bereich des Infiltrationsbrunnens, oberhalb des Schadstoff-Pools, eine dritte Kugel. An den unteren Austrittsstellen strömte dagegen während der folgenden sechs Infiltrationsstunden keine Mikroemulsion mehr nach, so dass es dort an der oberstromigen Seite der Kugeln bereits zu Fingering-Effekten kam. Ein Teil durchströmte jedoch den Schadstoffherd als Mikroemulsion und nahm hierbei die PER-Phase, teils vorandrängend, teils in Emulsionen gelöst mit (Abb. 31 b). PER-Verlagerungen nach unten traten hierbei nicht auf. Nach 44 Stunden war die Mikroemulsion der unteren beiden Austrittsstellen und des Polsters vollständig entfernt. Auf die vollständige Rückholung der oberen, schadstoffunbelasteten Mikroemulsionskugel wurde verzichtet und der Versuch beendet (Abb. 31 c).

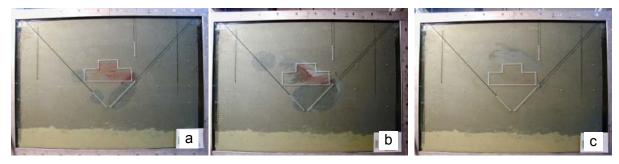


Abb. 31: Vorversuch Schrägbrunnen: a) nach 5 h; b) nach 13 h; c) nach 33 h Extraktion

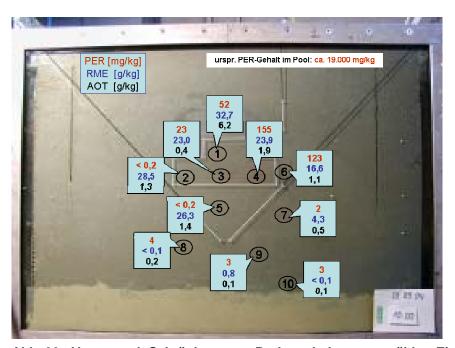


Abb. 32: Vorversuch Schrägbrunnen: Bodengehalte ausgewählter Einzelproben

Da der Versuch abgebrochen wurde, bevor die Mikroemulsionsbestandteile vollständig ausgewaschen waren, wurde nur für das PER eine Bilanzierung durchgeführt. Die im beprobten Spülwasser analysierten PER-Konzentrationen (max. 5.500 mg PER/I) ergaben massenbezogen einen Austrag von 85 % der eingebauten Menge. Dieser Wert stellt aufgrund der Probennahmetechnik und der eingesetzten Pumpen eine Unterschätzung der tatsächlichen Austragsmenge dar. Die Bodenanalysen (Abb. 32) bestätigten eine weitgehende Abreinigung des ursprünglich hoch-kontaminierten Aquifers.

4.2.1.4 Zusammenfassende Bewertung

Anhang 4

- Mit dem für die Injektion eingesetzten Schrägbrunnensystem und dem abstromig gelegenen Extraktionsbrunnen konnte der kontaminierte Bereich weitgehend gereinigt werden
- Das Mikroemulsions-Sicherheitspolster konnte ein Absinken mobilisierter PER-Phase effektiv verhindern
- Da die Mikroemulsion eine geringere Dichte als Wasser hat, muss beim Einbau der Infiltrationsbrunnen darauf geachtet werden, dass an den Brunnenwandungen keine Hohlräume vorhanden sind, da sonst die Mikroemulsion nach oben steigt und an einer ungewollten, zu hoch gelegenen Stelle austritt.

Großskaliges Rinnenexperiment mit vier Schräg-Infiltrationsbrunnen

Zur Hochskalierung des erfolgreichen Schrägbrunnen-Vorversuches wurde erneut die in VEGAS vorhandene, einseitig verglaste Rinne verwandt und entsprechend der Geometrie der mittelskaligen Küvetten modifiziert (vgl. Kap. 4.1). Der Skalierungsfaktor für Höhe, Breite und Länge betrug jeweils 4,5; das Massenverhältnis zwischen Küvette und Rinne 1:90.

4.2.2.1 Material und Methoden

Versuchsstandmodifizierung (Edelstahlwand zur Breitenreduktion), Befüllung der Rinne (Tonschicht, Sandmaterial), sowie Einbau des Schadstoffherdes (Gefriertechnik) erfolgten in Anlehnung an die Vorgehensweise des ersten Großversuchs (siehe Kap. 4.1). Dies betraf jedoch nicht die Brunnen, die entsprechend dem letzten Vorversuch positioniert wurden. Zusätzlich wurde ein Extraktionsbrunnen ins Zentrum des Schadenstoff-Pools gesetzt. Dieser konnte während des Einbaus der gefrorenen Schadstoffblöcke installiert werden. Die übrigen Brunnen wurden in den fertig befüllten Versuchsstand gerammt. Aufgrund der Breite des Versuchsstandes von 50 cm entschied man sich, jeweils zwei Schräg-Infiltrationsbrunnen pro Seite zu rammen. Auf diese Weise sollte der Dreidimensionalität der Rinne Rechnung getragen werden. Der eingebaute Schadstoffherd hatte ein Volumen von 200 Litern und beinhaltete 4 Liter PER (6.480 g) in Restsättigung.

Während des Einbaus des Sandmaterials erfolgte die Installation von 30 Probenahmestellen. Durchflussmesszellen-Fluorometer ermöglichten die kontinuierliche und gleichzeitige Messung der Mikroemulsionskonzentration an acht verschiedenen Stellen (siehe Kap. 4.1). Die Auswahl der acht Messstellen kann **Abbildung 33** entnommen werden.

Abb. 33: Nummerierung und Lage der Probennahmestellen im Versuchsstand

Insgesamt 300 Liter Mikroemulsion sollten über die die vier Schrägbrunnen injiziert werden, 200 Liter über die oberstromigen Brunnen und 100 Liter über die "Polsterbrunnen". Für die Injektion wurden vier Watson-Marlow-Peristaltikpumpen (323 S) bereitgestellt. Der Versuchsplan ist als Fließbild in **Abbildung 34** dargestellt.

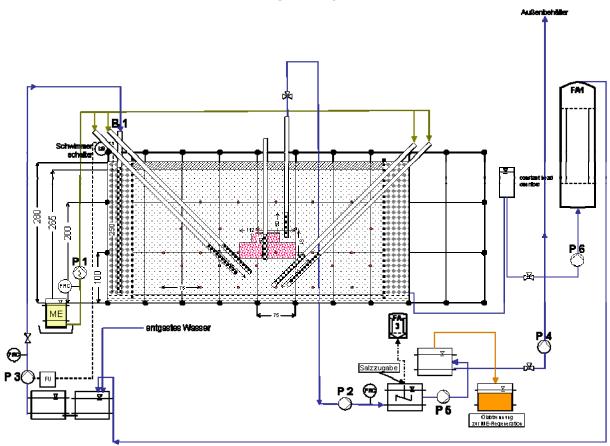


Abb. 34: Versuchsplan des großskaligen Schrägbrunnen-Experimentes

4.2.2.2 Versuchsdurchführung

Bevor der Versuch gestartet wurde, ließ man nach dem Befüllen des Versuchsstandes einige Wochen verstreichen, um eine Setzung des Sandes und die Einstellung eines Gleichgewichts zu bewirken. In dieser Zeit konnte an der Glasscheibe kein Absinken des eingebauten, rotgefärbten DNAPL beobachtet werden. Drei Tage vor Versuchsbeginn erfolgte die

Einstellung eines 1,7%igen Grundwassergradienten, der einen Grundwasserfluss durch die Rinne von 67 l/h erzeugte.

Der Versuch startete mit der Injektion der Mikroemulsion über die vier Schrägbrunnen. Die Infiltrationsrate an jedem Brunnen betrug 7,5 ml/min. Etwa 7 Stunden, nachdem 100 Liter Mikroemulsion jeweils links (oberstromig) und rechts (Polster) eingegeben worden waren, wurde die Injektion nur noch auf der linken Seite fortgesetzt. Gleichzeitig sollte mit der Extraktion begonnen werden. Ein Pumpenausfall verzögerte den Extraktionsbeginn um 2 Stunden. Mitgeförderte Luft begrenzte die Extraktionsrate auf 45 l/h. 14 Stunden nach Versuchsbeginn, nachdem auf der linken Seite 180 Liter Mikroemulsion eingegeben worden waren, erfolgte in den darauf folgenden drei Stunden an den rechten Brunnen die Eingabe von weiteren 50 Litern Mikroemulsion. Dadurch erhöhte sich die insgesamt infiltrierte Mikroemulsionsmenge auf 330 Liter. Anschließend erfolgte ein Wechsel der Extraktionsstelle vom abstromigen zum zentralen Brunnen. Auch an diesem Brunnen wurde mit einer Extraktionsrate von 47 l/h Luft mitgefördert. Nach 30 Stunden Extraktion nahm die Luft im Entnahmestrom ab und die Extraktionsrate erhöhte sich auf 70 l/h. Um Fingering-Effekte nicht zu forcieren, wurde die Extraktionsrate nach 17 Stunden auf die Hälfte reduziert. Bis zum Versuchsende pendelte sich die Extraktionsrate von zwischenzeitlich 20 l/h auf 30 l/h ein. Der Versuch wurde nach 25 Tagen beendet. Insgesamt waren 17,6 m³ Spülwasser angefallen, von denen die ersten 10,4 m³ höher belastet waren und dem entwickelten Spülwasseraufbereitungskonzept unterzogen wurden (siehe Kap. 5.4).

Direkt im Anschluss an das Experiment erfolgte die Bodenprobennahme analog zum ersten Großversuch (**Kap. 4.1**). Zur Herstellung der Bodenmischproben wurde jedoch lediglich die Zwangsmischer-Methode angewandt.

4.2.2.3 Ergebnisse

Die Mikroemulsion tauchte nach 1½-stündiger (oberstromig) bzw. nach 3-stündiger Injektion (abstromig) an der Glasscheibe auf. Die ersten Austrittsstellen lagen, wie bei den vorangegangenen Küvettenexperimenten, im oberen Bereich der Brunnen-Verfilterungsstrecken. Beim Kontakt der sich ausbreitenden Mikroemulsion mit dem Schadstoff-Pool verfärbte sich diese weißlich (Abb. 35 a). PER-Verdrängung und -Anreicherung, wie sie bei den Push&Pull-Küvettenexperimenten beobachtet worden waren (s.o.), konnten im großskaligen Maßstab nicht festgestellt werden. Im weiteren Verlauf der Injektion trat auch im mittleren Bereich der Brunnenverfilterungen Mikroemulsion aus, so dass sich die Ausbreitungsformen nicht kugeförmig, sondern oval darstellten. Nachdem das Polster von 100 Litern Mikroemulsion am rechten Brunnen eingegeben war, startete (mit zwei Stunden Verzögerung) die Extraktion am abstromig gelegenen, rechten Vertikalbrunnen. Der Brunnen förderte jedoch neben klarem Wasser sehr viel Luft und zeigte kaum Einfluss auf die Bewegung der Mikroemulsion im Aquifer. Selbst nach 8 Stunden Extraktion blieb das geförderte Wasser klar. Deshalb wurden an den rechten Schrägbrunnen weitere 50 Liter Mikroemulsion injiziert und die Extraktion auf den zentralen Brunnen verlagert. (Der Entnahmebeginn am zentralen Brunnen wurde als eigentlicher Extraktionsbeginn definiert.) Diese Maßnahme bewirkte in den darauf folgenden Stunden einen deutlichen Transport der Mikroemulsion in Richtung des Zentralbrunnens. Hierbei durchströmte die Mikroemulsion den Schadstoff-Pool. Nach 5 Stunden der Extraktion am Zentralbrunnen trafen sich linke und rechte Mikroemulsionsfront in der Mitte (Abb. 35 b). Genau zu diesem Zeitpunkt wurden die höchsten PER-Konzentrationen im extrahierten Spülwasser detektiert (vgl. Abb. 36). Als die Luft im Entnahmestrom abnahm und dadurch die Extraktionsrate anstieg, traten deutliche Fingering-Effekte auf. Selbst nach Halbierung der Entnahmerate setzten sich die Fingering-Prozesse fort. Trotzdem durchwanderte ein Großteil der infiltrierten Mikroemulsion den Schadstoffherd bis zum Extraktionsbrunnen. Schließlich blieb nur noch abstromig ein Mikroemulsionsrest übrig, während im unteren Bereich bereits mikrobieller Abbau, erkennbar durch Schwarzfärbung, einsetzte (Abb. 35 c). Nach 25 Tagen Extraktion war visuell die gesamte infiltrierte Mikroemulsion entfernt, so dass der Versuch beendet werden konnte. Die Spülwasserkonzentrationen an PER, RME und AOT waren zudem gegen Versuchsende auf sehr geringe Werte (2 mg PER/I; 0,06 g RME/I; < 0,1 g AOT/I) abgesunken (Abb. 36).

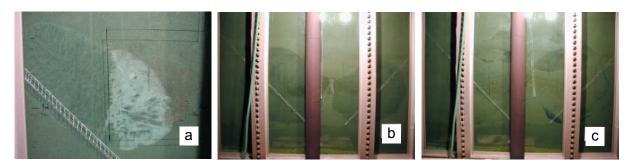


Abb. 35: Großversuch Schrägbrunnen: a) Detailaufnahme nach 2,5 h Infiltration; b) nach 5 h Extraktion; c) nach 15 Tagen Extraktion

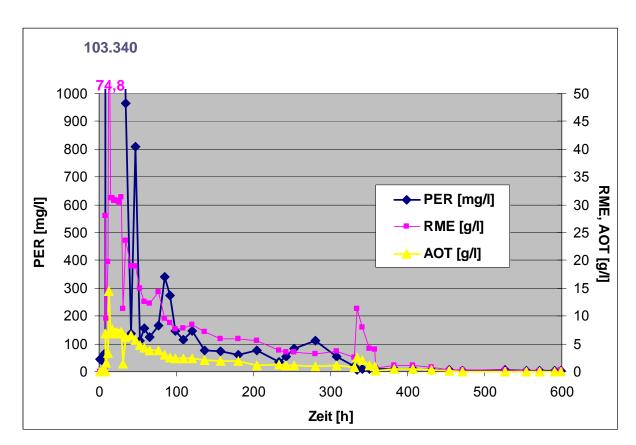


Abb. 36: Verlauf der Spülwasserkonzentrationen

Die Berechnung der extrahierten Mengen ergab folgende Spülwasseraustragsbilanz:

PER: >100 % (164 %). RME: 77 %, AOT: 81 %

Die Überschätzung des PER-Austrags wird auf die Lage der Probennahmestelle zurückgeführt, die sich nicht, wie beim ersten Großversuch, im Steigrohr des Brunnens, sondern im unteren Teil einer horizontalen Brunnenleitung befand. Auf diese Weise wurden wahrscheinlich schwere DNAPL-Tropfen aus dem Entnahmestrom bevorzugt beprobt.

Anhang 4

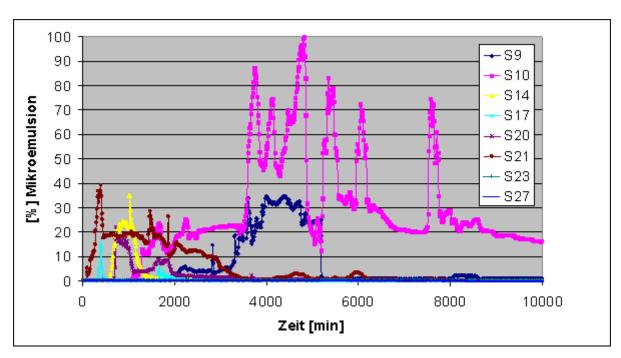


Abb. 37: Fluorometerdaten während der ersten 7 Tage

Die Fluorometerdaten (Abb. 37) zeichneten die Ausbreitung der Mikroemulsion innerhalb der Rinne nach. Die Ankunftszeiten der Mikroemulsionsfront an den Probennahmestellen waren z.T. deutlich früher als an der Glasscheibe. Die Absolutwerte sind allerdings aufgrund der zeitweisen Verstopfung der Schläuche mit der hochviskosen Mikroemulsion und durch den Mehrphasenfluss im Leitungssystem nur bedingt aussagekräftig (siehe Kap. 4.1). In den Durchflussmesszellen setzten sich Mikroemulsion und Emulsionen fest, so dass diese mehrmals sauber gespült werden mussten. Nach etwa vier Tagen (5.500 Minuten) fielen die Fluorometersignale an sieben Messstellen deutlich ab. Nur an der Messstelle S 10 konnten bis Versuchsende (nach 36.000 Minuten = 25 Tage) deutliche Signale empfangen werden. In diesem abstromigen Bereich hatten sich auch an der Glasscheibe Mikroemulsionsreste am längsten gehalten (s.o.).

Die Bodenproben bestätigten die weitgehende Abreinigung des Aquifers bei diesem Sanierungsexperiment. Bei lediglich sechs Proben konnte leichter PER-Geruch festgestellt werden, aufwändige Gesundheitsschutzmaßnahmen waren beim Aushub nicht notwendig. Die gemessenen Bodenkonzentrationen sind in Abbildung 38 dargestellt.

Maximale Restkonzentrationen von bis zu 587 mg PER/kg befanden sich 20 bis 40 cm unterhalb des ursprünglichen Schadstoff-Pools. Das Absenken des Wasserspiegels vor der Probennahme könnte zu einer gewissen Verlagerung von PER-Resten nach unten geführt haben. Die RME-Bodengehalte waren mit durchschnittlich 5,1 g/kg und Maximalkonzentrationen von 20 g/kg vergleichsweise hoch.

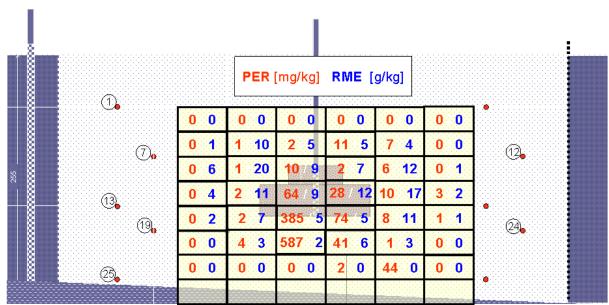


Abb. 38: Ergebnisse der Bodenanalysen (48 Mischproben)

Die Bilanzierung der im Boden verbliebenen Restkomponenten führte zu folgenden Werten:

RME: 14 %, AOT: 0,5 % PER: 2 %.

Unter Berücksichtung von gewissen PER-Verlusten bei der Mischprobenherstellung kann davon ausgegangen werden, dass weit über 90 % des DNAPL aus dem kontaminierten Aquifer entfernt worden waren.

Zusammenfassende Bewertung

- Das in mittelskaligen Vorversuchen entwickelte hydraulische Sanierungsverfahren unter Anwendung von Schräg-Infiltrationssystemen konnte erfolgreich hochskaliert werden
- Der Sanierungserfolg lag weit über 90 % und konnte damit im Vergleich zu den mittelskaligen Vorversuchen noch gesteigert werden
- PER-Verdrängung und -Anreicherung an der Mikroemulsionsfront traten im Vergleich zu den mittelskaligen Experimenten in geringerem Ausmaß auf (vgl. auch Push&Pull-Verfahren), so dass es sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit um Skalierungseffekte handelt
- Ausbreitungs- und Transportprozesse der Mikroemulsion während einer hydraulischen Sanierung sind hoch komplex und noch nicht vollständig verstanden, so dass noch weitere, grundlegende Untersuchungen nötig sind, bevor das Mikroemulsionsverfahren ohne Risiko bei Feldanwendungen eingesetzt werden kann.

5 SPÜLWASSERAUFBEREITUNG UND REGENERIERUNG DER MIKROEMULSION

Eine wichtige Frage bei der Entwicklung dieses Sanierungsverfahrens ist die nach dem Recycling der Mikroemulsion. Um das Verfahren kosteneffektiv zu gestalten, ist eine optimierte Spülwasseraufbereitung gefordert, die zumindest zu einem großen Teil eine Kreislaufführung der Mikroemulsion ermöglicht. Die drei wichtigsten Punkte dabei sind:

- Abtrennung der Schadstoffe, hier Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), aus dem extrahierten Wasser;
- Aufkonzentrierung durch Entfernung überschüssigen Wassers;
- Regenerierung, d. h. Ausgleich von Komponentenverschiebungen.

Im Laufe des Forschungsvorhabens wurden zahlreiche Labor- und Technikumsversuche zu dieser Fragestellung durchgeführt. Auf Basis der Versuchsergebnisse wurden ein Aufbereitungsverfahren für die Mikroemulsion konzipiert und bei mittel- und großskaligen Sanierungsexperimenten angewandt und optimiert. Zur Überprüfung der Eignung des gewonnenen Regenerats zur Schadstoffentfernung aus dem Untergrund wurde einer der durchgeführten Küvettenversuche nochmals mit einem Regenerat erfolgreich durchgeführt.

Im Folgenden werden die Untersuchungen zur Spülwasseraufbereitung exemplarisch dargestellt und bewertet. Weitere Versuche zur Aufbereitung finden sich im Berichtsteil des Projektpartners Forschungszentrum Jülich GmbH.

5.1 Schadstoffabtrennung und Aufkonzentrierung

Laborversuche im Batchbetrieb zur Verdampfung und Destillation hatten zu Beginn des Vorhabens gezeigt, dass ein Verdampfungsverfahren prinzipiell geeignet ist, Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) aus den Spülwasseremulsionen abzutrennen und diese dann zur Mikroemulsion aufzukonzentrieren. Daraufhin wurden in Labor- und Technikumsversuchen verschiedene Anlagen auf deren Eignung für die genannte Fragestellung getestet. Dabei kamen außer Verdampfungsverfahren auch Verfahren zur Desorption (Strippen) zum Einsatz.

5.1.1 Dünnschichtverdampfer

Bedingt durch ihre Bauart zeichnen sich Dünnschichtverdampfer durch eine kurze Produktverweilzeit, geringe thermische Belastung des Produkts, Einsatzmöglichkeit im Vakuum, hohe erzielbare Eindampfraten und eine niedrige Betriebstemperatur aus (STEINBRÜCK 2001). Aufgrund dieser Vorteile ist der Einsatz eines Dünnschichtverdampfers für die Aufbereitung der Mikroemulsionslösung prinzipiell denkbar.

Im Folgenden sollen Aufbau und Funktionsweise einer Dünnschichtverdampferanlage im Technikumsmaßstab dargestellt und erläutert werden, welche mit freundlicher Genehmigung vom *Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik* der Universität Stuttgart (ITT) für die Aufbereitungsversuche zur Verfügung gestellt wurde.

Abbildung 39 zeigt eine schematische Darstellung des eingesetzten Dünnschichtverdampfers. Die Flüssigkeit fließt unter Wirkung der Schwerkraft an der Innenseite eines von außen beheizten Zylinders nach unten. Die Aufgabe der einzudampfenden Lösung erfolgt über eine Vorlaufpumpe am oberen Teil des vertikal angeordneten Zylinders auf einen Verteilerring. Durch die Rotation des Verteilerringes wird die Lösung an die Wand geschleudert, wobei die dadurch entstehenden Tropfen von radial beweglichen Wischerblättern erfasst und als dünner Film auf die gewischte Fläche der Innenseite des Zylinders verteilt werden. Als Wischerblätter dienen an einer rotierenden Welle befestigte Rührflügel

aus PTFE, welche bei einer Drehung des Rotors von Federn an die Zylinderinnenwand gedrückt werden. Dadurch kann Einfluss auf die Spaltbreite zwischen den Wischerelementen und der Verdampferinnenseite genommen werden. Der Verteilerring übernimmt weiterhin die Aufgabe eines Tropfenabscheiders, damit von den Brüden keine Tröpfchen mitgerissen werden können. Die Beheizung des Verdampfers erfolgt über einen Wärmeträger (ÖI), welcher im Heizraum – der Raum zwischen Heizwand und Außenwand – entlang fließt. Durch ein angeschlossenes Thermostat wird der Wärmeträger auf die gewünschte Temperatur gebracht (STEINBRÜCK 2001).

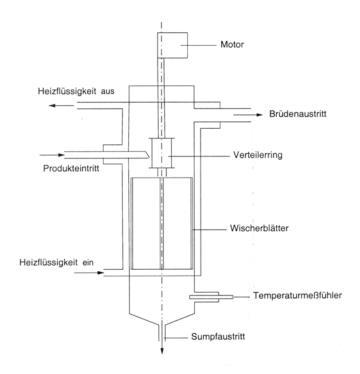
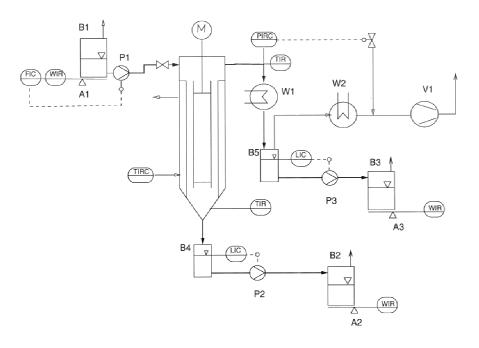


Abb. 39: Schematische Darstellung des Dünnschichtverdampfers (STEINBRÜCK 2001)

Tabelle 5: Abmessungen des Dünnschichtverdampfers (STEINBRÜCK 2001)

Innendurchmesser	mm	50
gewischte Länge	mm	300
Außendurchmesser (inkl. Heizmantel)	mm	90
Höhe	mm	732

Das Verfahrensfließbild der Anlage ist schematisch in **Abbildung 40** dargestellt. Dabei wird die einzudampfende Lösung über eine Membrandosierpumpe (P 1) aus einem Kanister (B 1) bei Raumtemperatur in den Verdampfer gefördert. Ein Teil des Zulaufs wird verdampft und verlässt als Brüden den Verdampfer am Kopf. Die Brüden werden nun am nachgeschalteten Kondensator W 1 kondensiert und in den Behälter B 3 transportiert. Eventuell schwer kondensierbare Bestandteile können in der Kühlfalle W 2 kondensiert werden, welche mit flüssigem Stickstoff betrieben wird. Die nicht verdampften Bestandteile verlassen den Verdampferraum am unteren Ende als Sumpfprodukt und fließen direkt in den Behälter B 2. Durch Einsatz der Vakuumpumpe V 1 kann ein Betrieb der Anlage im Unterdruck bis ca. 80 mbar erfolgen (STEINBRÜCK 2001; FÜTTERER 2002). Bei der vorliegenden Anlage besteht die Möglichkeit, Brüden und Sumpf über eine Füllstandsregelung (LIC) abzupumpen, die jedoch bei den durchgeführten Versuchen nicht zum Einsatz kam.



B1-5 Behälter M Motor W1 Hauptkondensator W2 Kühlfalle

A1-3 Waagen

P1-3 Pumpen V1 Vakuumpumpe

Meß- und Regeltechnische Symbole nach DIN 19227

Abb. 40: Verfahrensfließbild der Dünnschichtverdampferanlage (STEINBRÜCK 2001)

Um eine Mengenbilanz durchzuführen, wird das Gewicht der Zulauf-, Sumpf- und Kondensatbehälter von am System angeschlossenen Waagen (A1-A3) erfasst und über ein Schnittstellenkabel kontinuierlich von einem Messwerterfassungsprogramm (LabVIEW) eingelesen. Des Weiteren werden von diesem Programm die Temperaturen T_{unten} (Siedetemperatur) und T_{oben} (Brüdentemperatur) erfasst. Die Probenahme von Sumpf und Kondensat erfolgt über Drei-Wege-Ventile oberhalb der Auffangkanister (FÜTTERER 2002).

Der Verdampfungsvorgang wird gesteuert durch die Einstellung der Betriebsparameter der Anlage. Hierzu gehören Druck, Temperatur, Drehzahl des Rotors sowie Menge des Zulaufs. Durch Variation dieser Betriebsparameter lässt sich die Abdampfrate des Verdampfungsprozesses einstellen. Die *Abdampfrate AR* ist die wesentliche Einflussgröße auf die Schadstoffabtrennung und damit auf die Sumpf- und Kondensatkonzentrationen. Sie wird gebildet aus dem Quotienten von Kondensatstrom M^K zu Zulaufstrom M^F (jeweils angegeben in kg/h). Sie lässt sich durch eine höhere Heiztemperatur bzw. durch einen geringeren Betriebsdruck bei konstanter Zulaufmenge einstellen (Fütterer 2002).

Im Rahmen der Diplomarbeit von N. FÜTTERER (2002) wurden vier Versuche an der Dünnschichtverdampferanlage des ITT durchgeführt (bezeichnet mit DV 01 bis DV 04). Eine Darstellung und ausführliche Diskussion der Ergebnisse soll an dieser Stelle nicht erfolgen, sondern nur die wichtigsten Erkenntnisse aus diesen Versuchen kurz dargestellt werden:

 Theoretisch sollte mit einer Erhöhung der Abdampfrate eine Abnahme der Kondensatkonzentrationen (Verdünnung mit Wasser) einhergehen und entsprechend eine Zunahme der Sumpfkonzentrationen. Experimentell konnte jedoch kein eindeutiger Trend nachgewiesen werden.

- Zulauf und Sumpf wiesen das gleiche AOT/RME-Verhältnis auf, d. h. eine Komponentenverschiebung fand bei der Verdampfung nicht statt. Diese dürfte wohl hauptsächlich bei der Untergrundspülung stattfinden und für die Aufbereitung weniger relevant sein. Bei einem Versuch mit Spülwasser aus Küvettenversuchen wurde ein hohes AOT-Defizit festgestellt, was evtl. durch eine Ausfällung des Succinats im Boden bedingt ist.
- Bei diesem einstufigen Verfahren und den relativ niedrigen Abdampfraten konnte eine Aufkonzentrierung der Emulsion kaum erreicht werden. Zwar konnten für den Schadstoff Perchlorethylen (PER) Trenngrade von max. 99 % erreicht werden, die Restkonzentrationen lagen jedoch ein Vielfaches über den gesetzlichen Standards, was die Erfordernis eines mehrstufigen Verfahrens unterstreicht.

Da die Wiederfindungsraten für den Schadstoff PER nur bei wenigen Prozent lagen, sollten nochmals Versuche mit Betreiben der Kühlfalle durchgeführt werden, was bei den bisherigen Versuchen nicht der Fall war. **Tabelle 6** zeigt die Analysenergebnisse der Versuche DV 05 und DV 06. Bei beiden Versuchen wurde eine ca. 1:10 verdünnte Mikroemulsion verwandt. In Versuch DV 06 wurde außer Per- auch Trichlorethylen eingesetzt.

Tabelle 6: Analysenergebnisse der Versuche DV 05 und DV 06 (MEMMINGER 2003)

	Per [mg/l] HPLC	Per [mg/l] GC-ECD	Tri [mg/l] GC-ECD	AOT [g/l] 93,8	RME [g/I] 408	AOT/RME 0,2299
DV 05						
Zulauf 1	2320	-	-	6,0	27,4	0,2190
Zulauf 2	2430	-	-	9,0	27,6	0,3261
Zulauf (Ende)	2414	-	-	8,4	27,9	0,3011
Kondensat	75,3	-	-	< 1	0,37	-
Kondensat (Ende)	1873	-	-	7,1	23,4	0,3034
Sumpf	167	-	-	8,4	25,1	0,3347
Sumpf (Ende)	667	-	-	6,7	26,5	0,2528
Kühlfalle	keine ausreich	ende Probenn	nenge			
DV 06						
Zulauf	671	558,098	570,348	7,7	27,3	0,2821
Zulauf (Ende)	784	1,556*	502,948	7,6	26,6	0,2857
Kondensat (Ende)	4,2	3,509	7,766	< 0,5	0,075	-
Sumpf	74	-	-	9,1	27	0,3370
Sumpf (Ende)	106	82,178	41,677	9,4	26,4	0,3561
Kühlfalle	-	0,277	0,221	_	-	-

* Messfehler

Bei Versuch DV 05 trat das Problem starken Schäumens auf, welches auch durch Druckerhöhung nicht behoben werden konnte. Wie die Analysenergebnisse zeigen, bestanden Sumpf und Kondensat am Ende des Versuches jeweils aus verdünnter Mikroemulsion. Eine Auswertung hinsichtlich einer Massenbilanz ist daher nicht erfolgt.

Bei Versuch DV 06 kam es ebenfalls zum Schäumen der Emulsion. Durch Erhöhung des Druckes konnte der Versuch zumindest so lange gefahren werden, bis ausreichende Sumpfund Kondensatmengen für eine Massenbilanz (siehe **Tabelle 7**) zur Verfügung standen und auch eine Probe aus der Kühlfalle entnommen werden konnte. In der Konsequenz waren die Abdampfrate entsprechend niedrig (ca. 30 g/h) und die Aufkonzentrierung vernachlässigbar. Was die Komponenten der Mikroemulsion anbetrifft, so war bei diesem Versuch im Sumpf ein erhöhtes AOT/RME-Verhältnis festzustellen, was mit dem Nachweis von RME im Kondensat korreliert.

Für die Schadstoffe wurden Trenngrade von 94,36 % (Trichlorethylen) und ca. 88 % (Perchlorethylen) erreicht, bezieht man sich auf die Analysen des GC-ECD. Auffällig sind die Konzentrationsunterschiede, vergleicht man die Analysenergebnisse für Per von HPLC und

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse VEGAS – Universität Stuttgart

GC-ECD, welche hier für die HPLC tendenziell höher liegen. Bei der HPLC werden Flüssigproben analysiert, beim GC-ECD die Gasphase, welche sich im Gleichgewicht mit der Flüssigphase befinden sollte. Dieses Gleichgewicht wird stark durch den Tensidgehalt der wässrigen Phase beeinflusst. Eine Erhöhung des Tensidgehaltes führt zu einer Erniedrigung der HENRY-Koeffizienten der Schadstoffe, wodurch die Konzentrationen in der Gasphase absinken. Daher ist eine Massenbilanz für die Schadstoffe bei schwankenden Tensidgehalten in den wässrigen Phasen prinzipiell mit Fehlern behaftet.

Tabelle 7: Massenbilanzen für Tri und Per – Versuch DV 06 (MEMMINGER 2003)

Trichlorethylen	c [mg/l]	V [I]	m [mg]
Zulauf Beginn	570,348	3,5	1996,2180
Sumpf	41,677	1,0	41,6770
Kondensat	7,766	0,03	0,2330
Kühlfalle	0,221	0,001	0,0002
Zulauf Ende	502,948	2,5	1257,3700
Differenz Zulauf			738,8480
Sumpf + Kondensat +			
Kühlfalle			41,9102
Wiederfindungsrate [%]			5,67

Perchlorethylen	c [mg/l]	V [I]	m [mg]
Zulauf Beginn	558,098	3,5	1953,3430
Sumpf	82,178	1,0	82,1780
Kondensat	3,509	0,03	0,1053
Kühlfalle	0,277	0,001	0,0003
Zulauf Ende	500	2,5	1250,0000
Differenz Zulauf			703,3430
Sumpf + Kondensat +			
Kühlfalle			82,2835
Wiederfindungsrate [%]		ca.	11,70

Wie die Berechnungen in Tabelle 7 zeigen, waren auch bei diesem Versuch die Wiederfindungsraten für die Schadstoffe sehr niedrig: 5,67 % für Tri und etwa 11,7 % für Per. Es konnten während des Versuches auch keine Schadstoffphasen beobachtet werden. Die Schadstoffe müssen demnach im gasförmigen Zustand aus dem System gelangt sein, evtl. über die Vakuumpumpe. Für die Praxis bedeutet dies, dass die Verdampfungsanlagen dahingehend zu optimieren sind, dass eine vollständige Kondensation der Schadstoffe stattfinden kann. Vor die Vakuumpumpe sollte aus Sicherheitsgründe noch ein Luft-Aktivkohlefilter geschaltet werden.

5.1.2 Strippanlage an der FH Nordhausen

Mit dem Strippen sollte ein alternatives Verfahren zur Abtrennung der Schadstoffe aus der Spüllösung untersucht werden. Die Anlage zur Durchführung der Strippversuche wurde vom Labor der FH Nordhausen zur Verfügung gestellt. Dabei sollten Per- und in der Folge auch Trichlorethylen in der in Abbildung 41 dargestellten Apparatur aus der Mikroemulsion ausgestrippt werden. Die Daten der Anlage sind Tabelle 8 zu entnehmen.

In einem Sammelbehälter wird die kontaminierte Spüllösung bereitgestellt, von dort aus direkt in die Anlage gepumpt und auf die eingebauten Füllkörper (Raschig-Ringe) verdüst. Dadurch kommt es zu einer feinen Verteilung der Flüssigkeit, und die Schadstoffe gehen in die Gasphase über. Im Gegenstrom wird durch einen Kompressor Luft angesaugt. Dieser Luftstrom reißt die Schadstoffe mit. Anschließend wird die Abluft über einen Luftaktivkohlefilter geleitet, in dem die Schadstoffe auf Aktivkohle sorbiert werden. Durch Einbau eines Vorlagebehälters mit entsprechendem Überlauf wird das Verfahren im Kreislauf geführt. Über einen Temperaturfühler kann die Kolonnentemperatur beobachtet werden (MEMMINGER 2003).



Abb. 41: Photo der Strippanlage der FH Nordhausen

Tabelle 8: Technische Daten der Strippanlage

Kolonnenhöhe z	m	1
Schüttungsquerschnitt	m²	0,0079
Durchmesser	m	0,1
Vorlaufpumpe	W	53
Kompressor	kW	1,5
Füllkörpervolumen	m³	0,0079
Vorlagebehälter	I	20
Überlaufbehälter	I	20

Bei allen Versuchen wurde mit je 10 Litern Modellösung gearbeitet. Die Mikroemulsion wurde zunächst mit einer definierten Menge PER versetzt und dann mit unterschiedlichen Mengen destilliertem Wasser verdünnt. In der Diplomarbeit von N. FÜTTERER (2002) sind die Ergebnisse von fünf Strippversuchen dargestellt und erläutert. Zur Durchführung der Versuche ist zu bemerken, dass nur Verdünnungen größer als 1:20 ohne starkes Schäumen gestrippt werden konnten. Bei niedrigeren Verdünnungen war dies nur nach Zugabe von Entschäumern (Silikonöl) möglich.

Bezüglich der Schadstoffabtrennung stellt sich das Strippverfahren als durchaus geeignet dar. Führt man die Lösungen mehrmals im Kreislauf, können Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze erreicht werden. In der Praxis würde jedoch ein kontinuierliches, mehrstufiges Verfahren zum Einsatz kommen. Um eine Vorstellung über die Dimension einer Strippkolonne im Realmaßstab zu bekommen, wurde nochmals ein Strippversuch mit TRI und PER aus 1:50 verdünnter Mikroemulsion durchgeführt und entsprechend ausgewertet (MEMMINGER 2003). Der Konzentrationsverlauf von TRI und PER über die Versuchsdauer ist in nachfolgender **Abbildung 42** dargestellt.

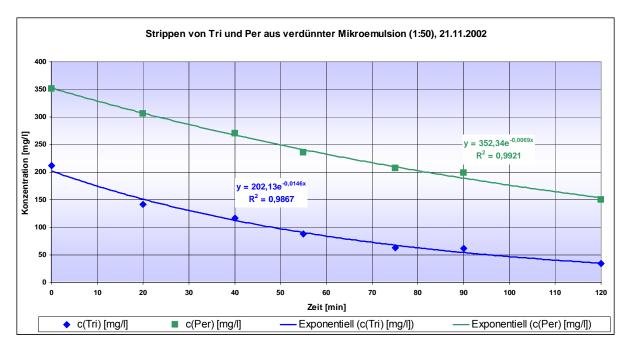


Abb. 42: Strippen von TRI und PER aus verdünnter Mikroemulsion

Zur Auswertung der Strippversuche wurden Formeln zur Berechnung einer Gegenstromkolonne aus einer Veröffentlichung von SPINDLER 1983 entnommen, welche sich mit den Grundlagen der Stoffübertragung bei der Wasserbelüftung befasst. Die Formeln sind nachfolgend aufgeführt und erläutert.

1 Strippfaktor S

$$S = \frac{H}{p} \cdot \frac{\sqrt[R]{Luft}}{\sqrt[R]{Wasser}} \cdot \frac{V_N \cdot \rho(Wasser)}{M(Wasser)} = \frac{H}{p} \cdot \frac{\sqrt[R]{Luft}}{\sqrt[R]{Wasser}} \cdot \frac{1}{1244}$$
 mit
$$\begin{array}{ccc} H & \text{HENRY-Koeffizient [bar]} \\ p & \text{Druck [bar]} \\ \hline \sqrt[R]{W} & \text{Volumenstrom [m³/s]} \\ V_N & \text{Normalvolumen idealer Gase [22,4 Nm³/kmol]} \\ \hline \rho & \text{Dichte [kg/m³]} \\ M & \text{Molmasse [kg/kmol]} \end{array}$$

2 Konzentrationsterm C und Wirkungsgrad η

$$C = \frac{c(aus) - c(\infty)}{c(ein) - c(\infty)} = 1 - \eta$$

mit c Konzentration [g/m³ oder mg/l]

50

Theoretische Trennstufenzahl NTU(OL), Höhe einer theoretischen Trennstufe HTU(OL)

$$NTU(OL) = \frac{S}{S-1} \cdot \ln \left[\frac{1}{C} \cdot \frac{S-1}{S} + \frac{1}{S} \right] = \frac{z}{HTU(OL)}$$
 mit z Kolonnenhöhe [m] flüssigkeitsbezogen (overall liquid)

4 Stoffübergangskoeffizient β (OL) [m/h]

$$\beta(OL) \cdot a = \frac{\sqrt[K]{Luft}/F(K)}{HTU(OL)}$$
 mit a spezifische Oberfläche der Kolonne [m²/m³]
$$F(K) \qquad \text{Querschnittsfläche der Kolonne}$$

Die Berechnungen sind hier im Einzelnen nicht aufgeführt. Als ein Ergebnis lässt sich festhalten: Um einen Wirkungsgrad von 99,99 % zu erreichen, wäre im Realmaßstab eine Kolonnenhöhe von insgesamt ca. 22 m erforderlich, legt man der Dimensionierung die Versuchsbedingungen an der Laboranlage zugrunde (Durchmesser: 100 mm, Temperatur: 20 °C, Luft/Wasser-Verhältnis: 25).

Für ein Upscaling stand außerdem ein Auswertungsprogramm der Fa. Züblin, Stuttgart, zur Verfügung, mit welchem eine Kolonnenhöhe von insgesamt ca. 13 m bei einem Durchmesser von ca. 180 mm berechnet wurde. Hier wurden ein realer Durchsatz von 500 l/h bei einer Temperatur von 10 °C und ein höheres Luft/Wasser-Verhältnis von 50 angenommen.

Wie die Ergebnisse zeigen, sind die beiden Methoden zur Dimensionierung einer Anlage im Realmaßstab vergleichbar.

Strippanlage in der VEGAS-Versuchshalle

Im Jahre 1990 (BARCZEWSKI & HAGER 1992) wurde in der VEGAS-Versuchshalle eine Strippanlage im technischen Maßstab aufgebaut und auf die Eignung zur Sanierung von Lösemittelschäden getestet (siehe Schema in Abbildung 43). Diese Anlage wurde im Jahre 2003 in etwas modifizierter Form für die CKW-Abtrennung aus den Spülwasseremulsionen eingesetzt. Vom Vorratsbehälter 1 (storage bunker 1) wird das aufzubereitende Wasser in den Strippturm (Trennhöhe = 2,6 m, ohne Füllkörper) gepumpt. Über einen Ventilator (fan) und eine Lanze (lance) wird Luft in die Wassersäule eingeblasen. Leichtflüchtige Schadstoffe werden dadurch aus dem Wasser ausgestrippt. Die Abluft wird über Aktivkohlefilter (activated charcoal filter) gereinigt. Da es gelegentlich zum Überschäumen des Wassers aufgrund des hohen Tensidanteils kommen kann, befindet sich vor den Aktivkohlefiltern ein Wasserabscheider (water separator). Das gereinigte Wasser gelangt in den Vorratsbehälter 2 (storage bunker 2). Am Zu- und Ablauf des Strippturms befindet sich jeweils eine Probenahmestelle. Die Strippanlage wurde dahingehend modifiziert, dass nur ein Vorratsbehälter verwandt wurde und das Wasser im Kreislauf geführt wurde, da mit der zur Verfügung stehenden Trennhöhe von 2,6 m keine ausreichende Schadstoffminderung in nur einem Trennschritt zu erwarten war.

Vor dem Versuch zur Schadstoffabtrennung wurde ein Testbetrieb der Anlage mit ca. 1:10 verdünnter Emulsion (Wasserphase) aus Küvettenversuchen durchgeführt, um die Funktionsfähigkeit der Anlage zu überprüfen und mögliche Leckagen festzustellen und gegebenenfalls zu beheben.

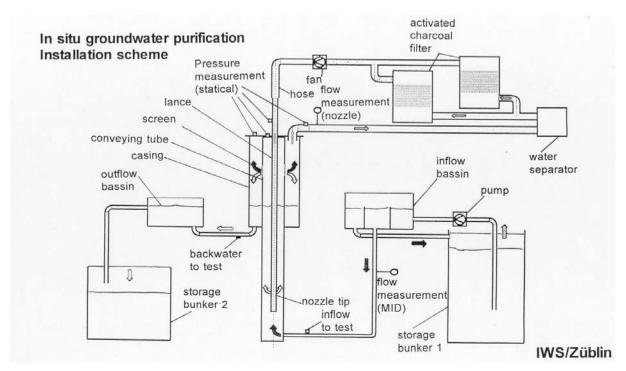


Abb. 43: Schema der Strippanlage (VEGAS) (HAGER & BARCZEWSKI 1992)

Der Vorratsbehälter enthielt etwa 800 Litern dieser Emulsion. Für die Wasserphase wurde eine mittlere Förderrate von 1,34 l/min eingestellt, das heißt ein kompletter Austausch des Volumens dauerte etwa 10 h. Der Druckluftvolumenstrom betrug zwischen 500 und 1.000 l/h, was einem Luft: Wasser-Verhältnis von 6,2 bis 12,4: 1 entspricht. Grund für dieses niedrige Luft: Wasser-Verhältnis war das starke Schäumen der Emulsion, das dazu führte, dass nur ein intermittierender Betrieb der Anlage möglich war. Die Druckluft musste dazu etwa alle 30 min für etwa 10 min abgeschaltet werden, damit sich die entstandene Schaumsäule (siehe **Abbildung 44**) zurückbilden konnte.





Abb. 44: Schaumbildung an der VEGAS-Strippanlage

Für den Versuch zur Schadstoffabtrennung wurde die Emulsion mit Perchlorethylen (PER) und Mikroemulsion versetzt (16,25 g Perchlorethen in 5 Litern Mikroemulsion). Die

VEGAS – Universität Stuttgart

Verdünnung in Bezug auf die reine Mikroemulsion betrug damit bei der aufzubereitenden Emulsion etwa 1:10, die Ausgangskonzentration von PER 18 mg/l. Der mittlere Wasservolumenstrom betrug während des Versuches 1,89 l/min, das heißt ein Volumenaustausch im Vorratsbehälter dauerte etwa 7 h. Da aufgrund der nun höheren Tensidkonzentration ein noch stärkeres Schäumen auftrat, konnte der Luftvolumenstrom nur auf 250 bis 500 l/h eingestellt werden, was einem Luft: Wasser-Verhältnis von 2,2 bis 4,4:1 entspricht. Auch die Zugabe einer Salzmischung (NaCl, NaHCO₃, Na₂CO₃) konnte das Schäumen nicht mindern.

In der nachfolgenden **Abbildung 45** sind die Zu- und Ablaufkonzentrationen für Perchlorethylen über die Versuchsdauer aufgetragen. Die Zulaufkonzentration war während des Versuches im Schnitt 3,3 mg/l höher als die Ablaufkonzentration. Insgesamt wurde das Wasservolumen einmal vollständig ausgetauscht, jedoch nur ca. 1,2 g (ca. 8 %) des Schadstoffes aus der Emulsion entfernt.



Abb. 45: Zu- und Ablaufkonzentrationen Perchlorethylen (PER)

Insgesamt lässt sich festhalten, dass das Strippen mit dieser Anlage aufgrund der niedrigen Effektivität – ca. 0,16 g/h Schadstoffabtrennung im Versuch – und des starken Schäumens, aufgrund dessen nur ein intermittierender Betrieb möglich ist, für die Praxis nicht zu empfehlen ist.

Bei der Strippanlage an der FH Nordhausen (Trennhöhe = 1 m, Füllkörperkolonne) wurde eine mehr als vierfach höhere Effektivität festgestellt (ca. 0,75 g/h Schadstoffabtrennung in Bezug auf PER). Dies lag vor allem daran, dass aufgrund des geringeren Schäumens ein höheres Luft: Wasser-Verhältnis von etwa 25 eingestellt werden konnte und ein kontinuierlicher Betrieb möglich war. Für den Praxisfall bietet sich daher das Strippen in einer entsprechend dimensionierten Füllkörperkolonne an.

5.1.4 Vakuumverdampfer bei der IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg

Im Vorfeld des Feldversuches am LfU-Pilotstandort Eppelheim wurde im Technikum des Projektpartners IBL, dem die Ausführung des Feldversuches oblag, ein Vakuumverdampfer mit Säulenboden getestet. Ziel der Versuche war es, die prinzipielle Eignung des

VEGAS – Universität Stuttgart

Verdampfers zur Abtrennung von Perchlorethylen aus Spülwasseremulsionen und damit dessen möglichen Einsatz im Rahmen des Feldversuches zu bewerten.

In nachfolgender Tabelle sind die Abmessungen und Betriebsparameter des Vakuumverdampfers aufgeführt. Durch Einblasen von Luft über den Säulenboden des Behälters sollen schwer wasserlösliche Schadstoffe in die Gasphase überführt und auf dem nachgeschalteten Luftaktivkohlefilter sorbiert werden (siehe auch **Abbildung 46**).

Tabelle 9: Vakuumverdampfer mit Säulenboden – Abmessungen und Betriebsparameter

Abmessungen	
Länge	80,0 cm
Breite	50,0 cm
Grundfläche	0,4 m²
Höhe Säulenboden	15,7 cm
	(nicht über die gesamte Grundfläche)
Betriebsparameter	
Druck	-20 bis -25 mbar
Durchsatz Luft	25,7 m³/h
	(erzeugt durch Seitenkanalverdichter)



Abb. 46: Vakuumverdampfer der IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH

Für den ersten Versuch wurden ca. 140 Liter Spüllösung aus Rinnenversuchen des Projektpartners Forschungszentrum Jülich eingesetzt. Die Verdünnung betrug etwa 1 : 100 bei einer PER-Ausgangskonzentration von 62 mg/l.

Während des ersten Versuches trat kein Schäumen auf. Innerhalb von 45 min wurden fünf Wasserproben zur Analyse auf PER entnommen. Wie **Abbildung 47** zu entnehmen ist, fand eine kontinuierliche Schadstoffabnahme von 62 auf 41 mg/l statt. Um unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Konzentration von 10 μ g/l (Prüfwert Wasser der VwV Orientierungswerte Baden-Württemberg) in der Emulsion zu erhalten, hätte die Anlage noch weitere 14 h 45 min betrieben werden müssen.

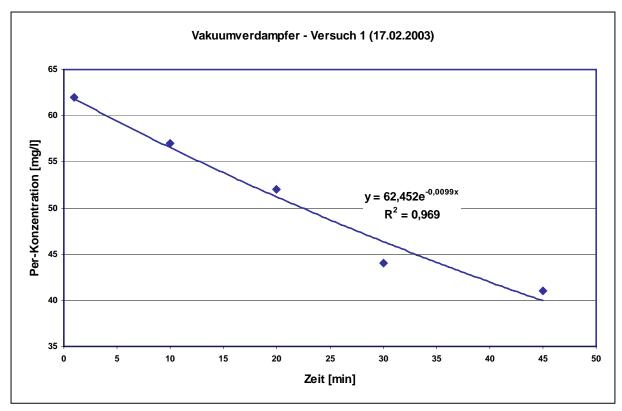


Abb. 47: Per-Konzentrationsverlauf bei Versuch 1 (Vakuumverdampfer)

Für den zweiten Versuch wurde die Emulsion aus Versuch 1 mit 400 g Perchlorethylen in 10 kg Mikroemulsion versetzt. Dadurch entstand in Bezug auf die reine Mikroemulsion eine etwa 1:13 verdünnte Emulsion. Diese Verdünnung wurde gewählt, da bei Aufbereitungsversuchen zumeist beobachtet wurde, dass Verdünnungen zwischen 1:2 und 1:20 zum Schäumen neigen.





Abb. 48: Auffangen des Schaums in einem separaten Behälter

Während des 120 min dauernden Versuches trat, wie erwartet, ein starkes Schäumen auf. Der Schaum wurde in einem separaten Behälter aufgefangen (Abbildung 48) und intermittierend in die Anlage zurückgeführt. Für einen kontinuierlichen Betrieb in der Praxis sollte dieser Vorgang automatisiert werden (Rückführung bei Erreichen eines definierten Füllstandes).

Zur Bewertung der Schadstoffabtrennung wurden 10 Wasserproben zur Analyse auf PER entnommen. Wie aus Abbildung 49 zu ersehen ist, fand auch hier eine kontinuierliche Schadstoffabnahme statt. Die Proben wurden vor der Analyse jeweils 1:500 verdünnt. Aus diesem Grunde und auch generell aufgrund der Heterogenität der Emulsionsproben kann es zu Analysefehlern kommen, wie es der Konzentrationsverlauf von Versuch 2 dokumentiert.

Anhang 4

Die Probennahme nach 60 min wurde in der Darstellung nicht berücksichtigt, da die Analyse eine PER-Konzentration von nur 569 mg/l ergab.

Während des Versuches sank die Konzentration von 1.434 mg/l auf 867 mg/l. Um unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Konzentration von 10 µg/l (Prüfwert Wasser der VwV Orientierungswerte Baden-Württemberg) in der Emulsion zu erhalten, hätte die Anlage noch weitere 45 h betrieben werden müssen.

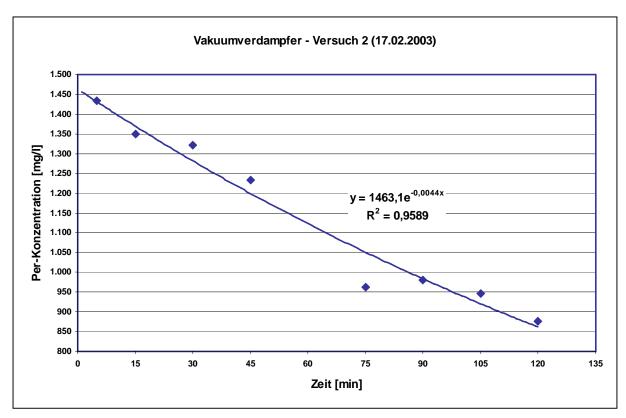


Abb. 49: Per-Konzentrationsverlauf bei Versuch 2 (Vakuumverdampfer)

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Entfernung von PER aus dem Spülwasser mit Hilfe des Vakuumverdampfers prinzipiell möglich ist. Die Problematik des Schäumens lässt sich lösen, indem der Schaum in einem separaten Behälter aufgefangen und intermittierend in die Anlage zurückgeführt wird.

In Bezug auf die Schadstoffabtrennung wurde festgestellt, dass die relative Schadstoffabnahme bei der 1:100 verdünnten Emulsion (Versuch 1) um einen Faktor von 2,25 schneller verläuft als bei der 1:13 verdünnten Emulsion (Versuch 2). Dies liegt daran, dass der HENRY-Koeffizient für Perchlorethylen mit zunehmenden Öl- und Tensidkonzentrationen in der Emulsion absinkt. Dadurch wird die Lösung des Schadstoffes in der wässrigen Phase begünstigt.

5.2 Emulsions spaltung und Regenerierung

In zahlreichen Labor- und Technikumsversuchen wurde die prinzipielle Eignung der Verdampfung und der Desorption (Strippen) zur Abtrennung chlorierter Kohlenwasserstoffe aus verdünnten Mikroemulsionen nachgewiesen. Weiterhin wurde demonstriert, dass mit Hilfe eines Verdampfungsverfahrens die Aufkonzentrierung der Emulsion zur Mikroemulsion möglich ist. Bedingt durch den oft hohen Wasseranteil der Emulsionen, ist dieser Aufbereitungsschritt jedoch mit einem hohen Energiebedarf und damit hohen Kosten verbunden. Aus diesem Grunde wurde versucht, mit Hilfe einer Emulsionsspaltung eine Auftrennung der

56

Emulsionen in eine tensidreiche Ölphase und eine tensidarme Wasserphase zu erreichen. Dies geschah unter folgenden Prämissen:

Bedingt durch die Öllöslichkeit der CKW, sollten diese zum größten Teil mit der Ölphase von der Wasserphase abzutrennen sein. Zur Regenerierung der Mikroemulsion sind die Schadstoffe aus der Ölphase abzutrennen, und anschließend ist die Soll-Zusammensetzung der Mikroemulsion durch Ausgleich von Komponentenverschiebungen wiederherzustellen. Die Wasserphase sollte aufgrund der geringen organischen Fracht und der biologischen Abbaubarkeit des Rapsmethylesters und der Tenside (siehe Berichtsteil des Projektpartners TZW) über eine kommunale Kläranlage zu entsorgen sein. Vor der Entsorgung können Restkonzentrationen an CKW aus der Wasserphase über eine Strippanlage entfernt werden.

Durchführung und Ergebnisse der Untersuchungen zur Emulsionsspaltung und Regenerierung sind in diesem Kapitel zusammenfassend dargestellt.

5.2.1 <u>Laborversuche mit verschiedenen Salzen</u>

Zum Brechen von Emulsionen gibt es verschiedene Verfahren, die prinzipiell darauf beruhen, die Stabilität der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser herabzusetzen und eine Koaleszenz der Öltröpfchen zu erwirken. Einfach und mit geringem Energieaufwand kann dies beispielsweise durch Elektrolytzusatz (Zugabe von Salzen) erfolgen. Die Grenzfläche zwischen Öl und Wasser ist vor allem bei Verwendung von anionischen Tensiden als Emulgatoren instabil gegen Elektrolytzusatz. Zudem lagern sich Kationen wie K⁺ (Kalium) oder Na⁺ (Natrium) an partiell negativ gelagerte Öltröpfchen an, die dadurch zusammenfließen.

Bei der Auswahl der Salze war zu beachten, dass diese eine hohe Wasserlöslichkeit aufwiesen und mit dem Succinat des anionischen Tensids (Leophen) keine schwerlöslichen Präzipitate bildeten.

5.2.1.1 Emulsionsspaltung mit Kaliumhydrogencarbonat

Bei diesem Versuch wurde 1: 22,5 verdünnte Mikroemulsion mit unterschiedlichen Mengen an Kaliumhydrogencarbonat (KHCO₃) versetzt, um den für eine Emulsionsspaltung erforderlichen Salzgehalt zu bestimmen. Tabelle 10 gibt eine Übersicht über die eingestellten Salzkonzentrationen und Beobachtungen nach 4-6 Stunden Reaktionszeit (siehe dazu auch Abbildung 51).

Tabelle 10: Emulsionsspaltung mit KHCO₃

KHCO ₃ -Gehalt [Gew%]	Beobachtungen
0,10	Emulsion bleibt bestehen
0,20	Emulsion bleibt bestehen
0,40	Trübe Ölphase (10-20 % des Volumens), trübe Wasserphase
0,70	Klare Ölphase (10-20 % des Volumens), relativ klare Wasserphase
0,90	Klare Ölphase (10-20 % des Volumens), klare Wasserphase
0,97	Klare Ölphase (10-20 % des Volumens), klare Wasserphase
1,30	Klare Ölphase (10-20 % des Volumens), klare Wasserphase

Auch in reiner Mikroemulsion konnte durch Zugabe von KHCO₃ (1,25 Gew.-%) eine klare Wasserphase abgespalten werden, die etwa ein Drittel des Volumens einnahm. Die ersten Laborversuche mit Kaliumhydrogencarbonat zeigten also, dass eine Aufspaltung der Emulsion durch Zugabe von Salzen möglich ist. Auf Grundlage der Beobachtungen (Tabelle 10) wurde bei den nächsten Versuchen jeweils ein Salzgehalt von 1 Gew.-% eingestellt.



Abb. 51: Emulsionsspaltung: von links nach rechts nach Zugabe von 0,1-1 Gew.-% KHCO₃

5.2.1.2 Emulsionsspaltung mit Natriumchlorid und Natriumhydrogencarbonat

Aufgrund der Zusammensetzung der Mikroemulsion mit den Hauptionen Natrium, Calcium und Chlorid, wurden Versuche zur Emulsionsspaltung mit Natriumchlorid (NaCl) und Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃) mit einem Gesamtgehalt von jeweils 1 Gew.-% durchgeführt. Nach erfolgter Reaktion wurden pH-Wert und CSB-Gehalt in den Öl- und Wasserphasen bestimmt. Einen Überblick über die Versuchsergebnisse gibt Tabelle 11.

Tabelle 11: Versuche zur Emulsionsspaltung mit NaCl und NaHCO₃

Ausgangslösung	Verdünnung	Salz	pН	-Wert [-]	CS	B* [mg/l]
			Ölphase	Wasserphase	Ölphase	Wasserphase
Mit Wasser verdünnte Mikroemulsion	ca. 1 : 20	NaCl	6	6	58.401	2.135
	Verdünnun	g bezüglich	reiner Mikr	oemulsion (ca.):	1 : 15	1 : 410
Abwasser aus Küvettenversuchen	ca. 1 : 60	NaCl	6	6	20.001	1.045
	Verdünnun	g bezüglich	reiner Mikr	oemulsion (ca.):	1 : 44	1 : 837
Abwasser aus Küvettenversuchen			6	8	19.317	1.102
	Verdünnun	g bezüglich	oemulsion (ca.):	1 : 45	1 : 794	
Abwasser aus Küvettenversuchen	ca. 1 : 60	NaCl + NaHCO ₃	6	7-8	19.154	1.058
	Verdünnun	g bezüglich	reiner Mikr	oemulsion (ca.):	1 : 45	1 : 827

^{*} Faktor CSB / TOC ~ 2,5; TOC reiner Mikroemulsion ~ 350 g/l

Bei den Versuchen zeigte sich, dass sich Emulsionen aus Küvettenversuchen deutlich langsamer aufspalten als mit Wasser verdünnte Mikroemulsionen. Die Reaktionszeit bei den Abwässern aus Küvettenversuchen betrug etwa 12 Stunden, bei den mit Wasser verdünnten Mikroemulsionen etwa 6 Stunden. Zudem wurde beobachtet, dass die alleinige Phasentrennung mit Natriumchlorid zu einer weniger klaren Wasserphase führt als die Phasentrennung mit Natriumhydrogencarbonat oder Mischungen aus beiden Salzen.

Der Einsatz einer Mischung aus NaCl und NaHCO₃ hat zudem den Vorteil, dass der pH-Wert im neutralen Bereich liegt, was für die Entsorgung der Wasserphase von Bedeutung ist.

Anhang 4

Die Messung des Chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB) in Öl- und Wasserphase hat gezeigt, dass durch die Emulsionsspaltung eine effektive Reduzierung der organischen

Fracht in der Wasserphase erreicht werden kann. Die Wasserphasen waren in Bezug auf die Ausgangslösungen um das 13 bis 20-fache verdünnt.

Im Hinblick auf eine Entsorgung über eine kommunale Kläranlage wurde weiterhin das Verhältnis des Chemischen zum Biologischen Sauerstoffbedarf (BSB₅) bestimmt. Dazu wurde das Abwasser aus den Küvettenversuchen nochmals mit NaCl und NaHCO3 behandelt und die Wasserphase auf ihre CSB und BSB₅-Gehalte¹ untersucht. Die Analysen ergaben ein CSB: BSB₅-Verhältnis von 2,5. Die Abbaubarkeit der Wasserphase wurde als ausreichend bewertet, das heißt deren Entsorgung über eine kommunale Kläranlage ist möglich.

5.2.1.3 Untersuchungen mit Perchlorethylen

Weiterhin wurde untersucht, welche Konzentrationen der Schadstoff Perchlorethylen (PER) nach der Emulsionsspaltung in den Öl- und Wasserphasen aufweist und ob gegebenenfalls eine weitere Aufbereitung der Wasserphase vonnöten ist. Die folgende Tabelle 12 zeigt exemplarisch Ergebnisse von Laborversuchen mit unterschiedlichen PER-Ausgangskonzentrationen. Verwandt wurde Abwasser aus Küvettenversuchen. Die Emulsionsspaltung erfolgte mit je 0,5 Gew. % NaCl und NaHCO₃.

Tabelle 12: Emulsionsspaltung bei unterschiedlichen PER-Ausgangskonzentrationen

	Konze	ntration Wass	Verdünnung (1 :)		
Beschreibung	RME [g/l] AOT [g/l] PER [mg/l]		bzgl. RME	bzgl. AOT	
Versuch 1:					
Vor Salzzugabe	3,5	0,7	2,0	117	134
24 h nach Salzzugabe	0,1	< 0,1	6,6	4.080	> 94
48 h nach Salzzugabe	0,1	< 0,1	2,6	4.080	> 94
Verdünnung	35	> 7	k.A.		
Versuch 2:					
Vor Salzzugabe	3,2	0,7	2.400	128	134
24 h nach Salzzugabe	1,0	0,3	815	408	313
48 h nach Salzzugabe	0,2	0,1	186	2.040	938
Verdünnung	16	7	13		

Beobachtet wurde bei diesen Versuchen, dass die Phasentrennung umso schneller verläuft, je geringer die PER-Konzentration ist. Weiterhin bestätigten die Analysenergebnisse, dass durch die Phasentrennung eine effektive Verringerung der organischen Fracht in der Wasserphase zu erreichen ist.

Bei Versuch 2 ergab sich mit der Zeit eine exponentielle Abnahme der PER-Konzentration. Berechnungen zufolge wäre die Konzentration nach etwa 10 Tagen auf 10 µg/l gesunken. Betrachtet man jedoch die PER-Konzentration in der Wasserphase bei Versuch 1, die während der Beobachtungszeit im mg/l-Bereich blieb, so ist davon auszugehen, dass Restkonzentrationen in der Wasserphase bleiben, die über den gesetzlichen Standards liegen können. Die Höhe dieser Restkonzentration ist von den Ausgangskonzentrationen des Rapsmethylesters (RME) und der Tenside sowie vom Salz- und Wassergehalt abhängig.

CSB- und BSB₅-Analysen erfolgten durch das Labor des Lehr- und Forschungsklärwerkes Büsnau am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA), Universität Stuttgart.

59

In der Folge wurden zahlreiche Versuche zur Emulsionsspaltung mit Modell- und Spüllösungen durchgeführt, um die Konzentrationsverhältnisse in den Wasser- und Ölphasen zu untersuchen. In Tabelle 13 sind exemplarisch Konzentrationen der Bestandteile der Mikro-

emulsion sowie des Schadstoffes Perchlorethylen in den verschiedenen Phasen aufgeführt.

Tabelle 13: Konzentrationen nach Emulsionsspaltung in Wasser- und Ölphase

	RME	Leophen	AOT	AOT/RME	Per	DOC	DIC	Ca	Na	CI	
		g/l		-	mg/l			g/l			
Soll	408	148,8	93,8	0,2299	-	-	-	0,460	4,848	0,814	
	Wasserphase										
Modell	0,148	< 0,16	< 0,1	< 0,676	< 15	1,136	0,713	0,035	n.b.	3,124	
(1:50)											
Küvette	0,37	0,60	0,38	1,0270	3,28	0,023	< 0,01	0,052	3,925	2,948	
Rinne											
8 d	24,8	8,32	5,24	0,2113	444	0,653	0,539	0,142	3,397	3,623	
15 d	1,31	< 0,16	< 0,1	< 0,076	1,31	0,688	0,535	0,101	3,422	3,477	
22 d	< 0,1	0,16	0,1	> 1	0,49	0,958	0,619	0,072	3,472	2,820	
				Ölp	hase						
Modell	287	201	127	0,4412	< 15	391,2	< 2	n.b.	n.b.	n.b.	
(1:50)											
Küvette	633	222	140	0,2212	2.140	505,5	< 5	0,054	0,193	0,134	
Küvette,	477	205	129	0,2704	< 10	515,0	< 5	0,206	3,245	1,365	
dest.											
Rinne											
8 d	441	179	113	0,2562	1.957	430,0	< 2	1,092	6,179	1,434	
15 d	333	206	130	0,3904	1.694	433,2	< 2	1,216	5,828	1,182	
22 d	370	163	103	0,2784	927	394,4	< 2	0,752	5,810	0,802	

Modell (1:50) Ausgangslösung: 1:50 verdünnte Mikroemulsion

Spüllösung aus einem Küvettenversuch Küvette

Ölphase nach Aufbereitung am Rotationsverdampfer Küvette, dest. Rinne Spüllösung aus dem ersten großskaligen Rinnenversuch

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, sind die Konzentrationen der Mikroemulsionsbestandteile und des Schadstoffes in der Ölphase um ein Vielfaches höher als in der Wasserphase. Auch zeigen die Konzentrationen "Rinne" nach 8, 15 und 22 Tagen, dass sich mit der Zeit ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Öl- und Wasserphase einstellt. Es bietet sich also im Praxisfall an, die Spülwässer in Chargen aufzubereiten, um eine ausreichende Reaktionszeit zur Phasentrennung und Gleichgewichtseinstellung und damit niedrige Restkonzentrationen der organischen Parameter in der Wasserphase zu gewährleisten.

Die Versuche haben belegt, dass bei hohen PER-Ausgangskonzentrationen in den Spüllösungen in der Wasserphase mit PER-Konzentrationen im mg/l-Bereich zu rechnen ist, sodass ein weiterer Aufbereitungsschritt nötig ist. Hier eignet sich die Desorption der CKW aus der Wasserphase durch ein Strippverfahren. Die Tensidgehalte in der Wasserphase sind im Vergleich zur Mikroemulsion (ME) relativ niedrig, sodass Probleme durch Schäumen nicht zu erwarten sind.

Die RME- und AOT-Konzentrationen in der Ölphase können je nach Ausgangsverdünnung ober- oder unterhalb der Soll-Konzentrationen der Mikroemulsion liegen. Zudem zeigt sich tendenziell eine Komponentenverschiebung: die AOT-Konzentration ist im Verhältnis zur RME-Konzentration etwas zu hoch, so dass bei der Regenerierung der Mikroemulsion mehr RME ergänzt werden muss. Zur Komponente Uniperol kann keine generelle Aussage geWissenschaftlich-technische Ergebnisse

troffen werden, da für diesen Parameter erst gegen Ende des Projektes eine verlässliche Analytik des Projektpartners Forschungszentrum Jülich zur Verfügung stand.

Die Salzgehalte in der Ölphase kommen den Soll-Gehalten in der Mikroemulsion recht nahe (siehe "Rinne" nach 22 Tagen). Durch die Salzzugabe bei der Emulsionsspaltung kommt es nach bisherigen Erkenntnissen nicht zu einer nennenswerten Aufsalzung der Ölphase, die die Stabilität der Regenerate beeinträchtigen könnte.

5.2.2 Aufbereitung der Spüllösung aus den großskaligen Rinnenversuchen

Für die Aufbereitung der Abwässer aus den großskaligen Sanierungsexperimenten wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Emulsionsspaltung durch Zugabe von je 0,5 Gew.-% NaCl und NaHCO₃
- Entsorgung der Wasserphase über eine kommunale Kläranlage nach einer Reaktionszeit von etwa vier Wochen
- Aufbereitung der Ölphase durch Verdampfung (siehe Berichtsteil des Projektpartners FZJ) und Komponentenausgleich

In **Tabelle 14** sind exemplarisch die Konzentrationen der ME-Bestandteile und des Schadstoffes sowie die DOC- und DIC-Gehalte im Verlauf der Aufbereitung aufgeführt.

Tabelle 14: Konzentrationen [g/l] im Verlauf der Aufbereitung

	RME	Leo- phen	AOT	AOT/RME	Uni- perol	Uniperol /AOT	Uniperol /RME	PER	DOC	DIC
Soll	408	148,8	93,8	0,2299	49,3	0,5259	0,1208-	-	-	-
				Mikr	oemulsio	n				
VEGAS	419	130,3	82,1	0,1959	-	-	-	< 0,001	327	< 2
FZJ	409,3	140	88,2	0,2155	48,2	0,5465	0,1178	< 0,01	-	-
	Spüllösung Rinne									
VEGAS	6,61	2,30	1,45	0,2194	-	-	-	0,182	6,025	< 1
				Wasser	rphase R	inne				
VEGAS	< 1	-	< 1	-	-	-	-	< 0,001	0,958	0,619
FZJ	< 0,02	< 0,01	-	ı	< 0,2	1	-	< 0,01	-	-
				Ölph	ase Rinn	е				
VEGAS	328	228,6	144	0,4390	-	-	-	< 0,005	394,4	< 2
FZJ	435,8	142	89,5	0,2053	54,3	0,6070	0,1246	-	-	-
				Rege	nerat Rin	ne				
VEGAS	435	32,1	20,2	0,0464	-	-	-	< 0,001	413,2	< 10
FZJ	344	477	301	0,8726	46	0,1544	0,1347	< 0,01	-	-
				Regen	erat Küv	ette				
VEGAS	297	105,4	66,4	0,2236	-	-	-	< 0,005	285,2	< 2
FZJ	318	126,8	79,9	0,2512	31,7	0,3986	0,0997	< 0,01	-	-

Mikroemulsion Eingesetzte Mikroemulsion

Spüllösung Rinne Abwasser aus großskaligem Rinnenversuch

Wasserphase Wasserphase ca. 4 Wochen nach Emulsionsspaltung der Spüllösung Rinne Ölphase ca. 4 Wochen nach Emulsionsspaltung der Spüllösung Rinne

Regenerat Rinne Regenerat aus der Ölphase

Regenerat Küvette Regenerat aus einer Küvettenspüllösung

Mikroemulsion

Trotz bekannter Zusammensetzung der Mikroemulsion gibt es bei der Analyse Abweichungen von den Soll-Gehalten. Dabei kann es sich um Verdünnungsfehler handeln, da je nach Parameter um Faktoren bis zu 500 verdünnt werden muss. Konzentrationsschwankungen wurden generell vor allem bei RME, DOC und den Ionen festgestellt.

Spüllösung Rinne

In Bezug auf die Mikroemulsion war das Abwasser aus dem großskaligen Rinnenversuch etwa 1:60 verdünnt. Das Abwasser wurde in 1 m3-Behältern gesammelt, in die zur Emulsionsspaltung die Salze zugegeben wurden.

Wasserphase

Nach einer ausreichenden Reaktionszeit von etwa vier Wochen, waren die Konzentrationen der organischen Parameter und des Perchlorethylens so weit gesunken, dass eine direkte Entsorgung möglich war.

Ölphase

Bei der Analyse der Ölphase gab es zwischen den Projektpartnern VEGAS und FZJ größere Abweichungen bei den Parametern RME und AOT bzw. Leophen. Beim Komponentenausgleich zur Regenerierung der Mikroemulsion wurden die Ergebnisse des Projektpartners FZJ zugrunde gelegt.

Regenerat Rinne

Bei der Herstellung des Regenerates mussten mehr Tenside, insbesondere relativ große Mengen an Leophen (AOT), zugegeben werden, als auf Grundlage der Analyse der Ölphase errechnet wurde, um eine stabile Mikroemulsion zu erhalten. Dies spiegelt sich auch in den Analysenergebnissen des Projektpartners FZJ wider; das Verhältnis der Komponente AOT im Vergleich zu den Komponenten Uniperol und RME ist zu hoch. Dennoch konnte mit diesem Regenerat einer der erfolgreich durchgeführten Küvettenversuche (Versuch IX) mit vergleichbaren Extraktionsergebnissen durchgeführt werden. Doch mussten hier aufgrund der höheren Dichte und Viskosität des Regenerates höhere Pumpraten eingestellt werden.

Regenerat Küvette

Die aus einem Küvettenversuch regenerierte Mikroemulsion war in Bezug auf die Soll-Gehalte (RME, AOT, Uniperol, DOC) zu hoch verdünnt. Der Uniperol-Gehalt ist im Verhältnis zu den AOT- und RME-Gehalten zu niedrig, während das AOT/RME-Verhältnis dem der Mikroemulsion entspricht. Die Abweichungen kommen vor allem durch eine nicht ausreichende Analysengenauigkeit der Proben aus der Ölphase zustande. Hier besteht noch Optimierungsbedarf.

5.3 Leitfähigkeitsmessungen

Da erst gegen Ende des Forschungsprojektes die verlässliche Uniperol-Analytik zur Verfügung stand, wurde versucht, über andere, einfach zu handhabende Parameter, den Gehalt an Uniperol abzuschätzen. Dazu wurden beispielsweise systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung der Mikroemulsion durchgeführt. Vergleichbare Untersuchungen enthält der Berichtsteil des FZJ.

In Abbildung 52 ist die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Uniperol- und Elektrolytgehalt exemplarisch dargestellt. Bei diesem Versuch wurde, wie folgt, vorgegangen: Mischungen aus RME, Leophen und Wasser wurden vorgelegt, in denen das Leophen / RME-Verhältnis dem der Mikroemulsion entsprach. Dann wurden diese Mischungen mit unterschiedlichen Mengen an Uniperol versetzt (0 bis 100 Soll-%). Die Zugabe von Calciumchloridlösung folgte dann schrittweise, bis der Elektrolytgehalt dem der Mikroemulsion entsprach. Visuell klare Mikroemulsion ergab sich nur bei der Soll-Zusammensetzung und bei 75 % des Uniperol-Gehaltes, jedoch 100 % des Elektrolytgehaltes. Alle anderen Zusammensetzungen waren mehr oder weniger trübe Emulsionen. Bei niedrigen Elektrolytgehalten waren zudem zwei Phasen zu beobachten. Zum Teil traten dadurch Schwankungen des jeweiligen Leitfähigkeitswertes auf.

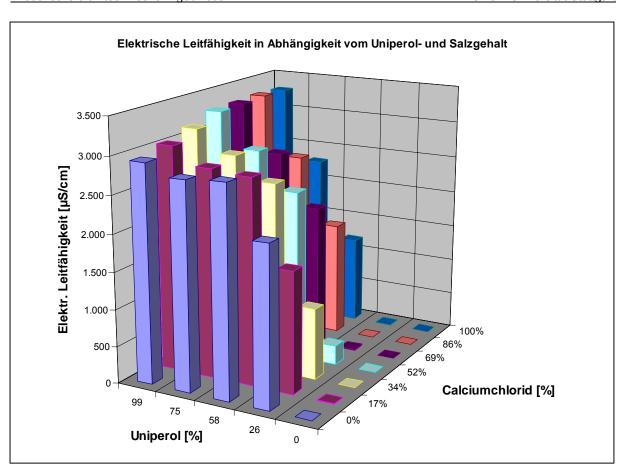


Abb. 52: Elektrische Leitfähigkeit im Laufe der Regenerierung

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, ist der Anstieg der Leitfähigkeit vor allem vom Anteil des Uniperols in den Mischungen abhängig. Hohe Elektrolytgehalte bei gleichzeitig niedrigen Uniperol-Gehalten liefern relativ niedrige Leitfähigkeiten. Ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit mit $3.300~\mu\text{S/cm}$ wurde bei der Soll-Zusammensetzung der Mikroemulsion erreicht.

Die Höhe der elektrischen Leitfähigkeit in Emulsionen ist prinzipiell abhängig von der Art der vorliegenden Emulsion. Öl in Wasser(O/W)-Emulsionen weisen dabei generell eine höhere Leitfähigkeit als Wasser in Öl(W/O)-Emulsionen auf, bei denen Öl als kontinuierliche Phase vorliegt. So wurde bei verschiedenen Messungen beobachtet, dass die Ölphasen (RME und Tenside) generell sehr geringe Leitfähigkeiten im Bereich von ca. 1 μ S/cm zeigen. Erst durch Zugabe von Wasser und Elektrolytlösung steigt die Leitfähigkeit schrittweise an. Dabei entsteht zunächst eine W/O-Emulsion, die mit zunehmender Verdünnung in eine O/W-Emulsion mit höherer Leitfähigkeit übergeht.

Im Bereich der bikontinuierlichen Mikroemulsion, bei der Öl- und Wasserphase nebeneinander als kontinuierliche Phasen vorliegen, wurden Leitfähigkeiten von 2.000 bis 3.000 $\mu\text{S/cm}$ gemessen. Bei Zugabe von destilliertem Wasser zur Mikroemulsion (in Sollzusammensetzung) steigt die Leitfähigkeit zunächst weiter bis auf Werte über 4.000 $\mu\text{S/cm}$ an (O/W-Emulsion) und sinkt dann mit zunehmender Verdünnung wieder ab.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann somit als Hilfsmittel bei der Regenerierung dienen, da sie Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der Mikroemulsion liefern kann. Generell ist jedoch, auch vor dem Hintergrund der Heterogenität von Emulsionen, eine Analytik der betreffenden Parameter verlässlicher, falls die Emulsionen repräsentativ beprobt werden (Homogenisierung vor Probenahme).

5.4 Gesamtkonzept der Spülwasseraufbereitung

Damit steht nunmehr ein vollständiges Aufbereitungskonzept für das bei diesem Sanierungsverfahren anfallende Spülwasser zur Verfügung, dessen Schema Abbildung 53 zeigt.

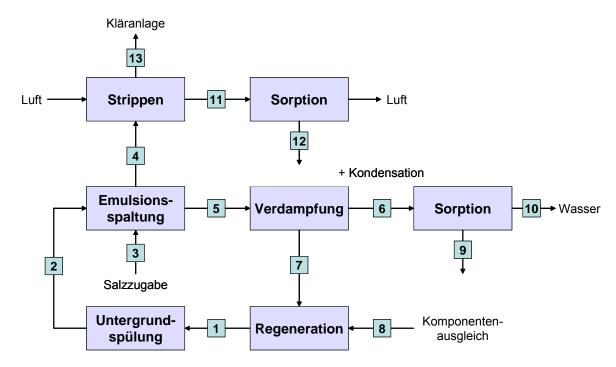


Abb. 53: Aufbereitungskonzept für CKW-haltige Spülwässer bei der Untergrundspülung mit Mikroemulsion

Nach Infiltration der Mikroemulsion in den Boden (1) und Durchspülung des Untergrundes wird diese verdünnt als Emulsion mit Schadstoffen (2) extrahiert. Die Emulsion wird durch Zugabe von Natriumchlorid und Natriumhydrogencarbonat in wässriger Lösung (3) in eine Ölphase und eine Wasserphase gespalten.

Die Wasserphase (4) wird über eine kommunale Kläranlage entsorgt (13). Falls die CKW-Konzentrationen in der Wasserphase für diesen Entsorgungsweg noch zu hoch sind, werden die CKW vorher aus dem Wasser ausgestrippt (11) und auf einem Luftaktivkohlefilter sorbiert (12).

Die Ölphase (5), die den Hauptanteil des Rapsmethylesters, der Tenside und der Schadstoffe enthält, wird weiter aufbereitet. Dazu kann beispielsweise ein Dünnschichtverdampfer zum Einsatz kommen. Dort werden die Schadstoffe und das Überschusswasser verdampft und als Kondensat aufgefangen (6). Das Kondensat wird über einen Wasseraktivkohlefilter geleitet, auf dem die Schadstoffe und mit verdampfte Mikroemulsionsbestandteile sorbiert werden (9). Das gereinigte Wasser (10) kann im Spülprozess wieder eingesetzt werden. Der Sumpf (7) wird zur Mikroemulsion (1) regeneriert, indem ein Massen- und Komponentenausgleich (8) durchgeführt wird.

Bei der hydraulischen In-situ Sanierung treten zu Beginn und während der Nachspülphase mit Wasser in der Regel nur sehr geringe Konzentrationen an Additiven und Schadstoffen in den extrahierten Lösungen auf. Aus ökonomischen Gründen ist es dann sinnvoller, diese Lösungen über Wasseraktivkohlefilter abzureinigen als die Additive zu regenerieren. Gering konzentrierte Chargen ohne Schadstoffe können direkt entsorgt werden, wie dies auch beim Feldversuch am Modellstandort Eppelheim gehandhabt wurde (siehe Berichtsteil des Projektpartners IBL).

64

Die eingangs formulierte Frage nach dem Recycling der bei diesem Sanierungsverfahren eingesetzten Mikroemulsion lässt sich auf Basis der durchgeführten Untersuchungen wie folgt beantworten:

- Für das Sanierungsverfahren steht ein technisch realisierbares Aufbereitungskonzept zur Verfügung, das anhand zahlreicher Versuche im Labor- und technischen Maßstab getestet und optimiert wurde.
- Die Verluste durch die Aufbereitungsschritte konnten für die Komponente Rapsmethylester mit 20-30 % und für die Tenside mit 10-20 % abgeschätzt werden. Damit können durch das Aufbereitungsverfahren rund 80 % der eingesetzten Mikroemulsion recycelt werden. Wie viel Mikroemulsion insgesamt durch den Gesamtprozess wieder gewonnen werden kann, dürfte in stärkerem Maße von der Untergrundspülung abhängen. Zum einen treten dort Verluste durch Sorption und Abbau auf, zum anderen werden gering konzentrierte Spülwasserchargen aus ökonomischen Gründen wohl nicht aufbereitet werden.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse VEGAS – Universität Stuttgart

Literatur 6

Allan, J.; Kobus H.; Braun J. (2000):

Parameteridentifikation in Mehrphasensystemen, Wissenschaftlicher Bericht Nr. HG 274, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Nr. 2000/07

Barczewski, B. & Hager, E. (1992): Erprobung und Optimierung eines In-Situ-Grundwasserreinigungssystems. - in: Tagungsband UTECH 1992, Erich-Schmidt-Verlag, S. 141 ff.

Fütterer, N.

Untersuchungen zur Aufbereitung von Mikroemulsions-Waschlösungen bei der in situ Sanierung von CKW-Schadensfällen.

Diplomarbeit, erstellt am Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart; Fachhochschule Nordhausen, 2002

Kueper, B.H.; Gerhard, J.I. (1995):

Variability of point source infiltration rates for two-phase flow in heterogeneous porous media, Water Resour. Res., Vol. 6, pp. 1049 – 1070

Memminger, B. (2003): Aufbereitung von Spülwässern bei der hydraulischen In-situ Sanierung – Konzept zur Dissertation im Rahmen des Internationalen Doktorandenprogramms Environment Water (ENWAT) an der Universität Stuttgart.

Memminger, B.; Barczewski, B.; Fütterer, N.; Schlüpen, J.; Fürst, L.: Hasse, H.: Microemulsion enhanced in-situ remediation – recycling concepts for the additive, in ConSoil 2003, Proceedings of the 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent (Belgien) 12.-16. Mai 2003, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6943.

G.J. Annokkée, F. Arendt, O. Uhlmann (Herausgeber), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 340, Karlsruhe, 2004, 3830-3833

Memminger, B.; Barczewski, B.; Schlüpen, J.; Fürst, L.; Hasse, H.:

Microemulsion enhanced In-situ remediation – recycling concepts for the additive, in ConSoil 2003, Proceedings of the 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent (Belgien) 12.-16. Mai 2003, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6943.

G.J. Annokkée, F. Arendt, O. Uhlmann (Herausgeber), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 340, Karlsruhe, 2004, 2356-2357

Mercer, J. W.; Cohen, R. M. (1990):

Review of immiscible fluids in the subsurface. Properties models characterization and remediation, J. Cont. Hydrol. Vol. 6, no. 2, pp. 107 – 163

Patzelt, E.

In situ-Sanierung von DNAPL-Schadensfällen mit Hilfe von Mikroemulsionen. Anwendbarkeit hydraulischer Verfahrenstechnologien unter Berücksichtigung der Strömungseigenschaften der Mikroemulsion

Diplomarbeit, erstellt am Institut für Wasserbau. Universität Stuttgart: Fachhochschule Nordhausen, 2002

Spindler, P. (1983): Grundlagen der Stoffübertragung bei der Wasserbelüftung. – aus: Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.

VEGAS – Universität Stuttgart

66

Steinbrück, H. (2001): Inbetriebnahme eines Dünnschichtverdampfers zur Untersuchung chemisch reagierender Mischungen. – Studienarbeit am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart.

Stuhrmann, M., Barczewski, B.; Memminger, B.:

Technologienentwicklung zur in situ-Sanierung von DNAPL mittels Mikroemulsionen VEGAS-Statuskolloquium, Universität Stuttgart, 10.10.2002, Kurzfassungen der Beiträge, 51-56

Stuhrmann, M.; Schlüpen, J.:

Design of hydraulic systems for in-situ remediation of DNAPLs with microemulsion, in ConSoil 2003, Proceedings of the 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent (Belgien) 12.-16. Mai 2003, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6943.

G.J. Annokkée, F. Arendt, O. Uhlmann (Herausgeber), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 340, Karlsruhe, 2004, 2358

Stuhrmann, M.; Schlüpen, J.:

Design of hydraulic systems for in-situ remediation of DNAPLs with microemulsion, in: ConSoil 2003, Proceedings of the 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent (Belgien) 12.-16. Mai 2003, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6943.

G.J. Annokkée, F. Arendt, O. Uhlmann (Herausgeber), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 340, Karlsruhe, 2004, 3822-3824

Subklew, G.; Barczewski, B.; Kohlmeier, E.; Tiehm, A.:

Microemulsion – an efficient solution for the in situ-remediation of DNAPL-contaminated sites; general overview on the research and field test activities

of the project network, in ConSoil 2003, Proceedings of the 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent (Belgien) 12.-16. Mai 2003, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6943.

G.J. Annokkée, F. Arendt, O. Uhlmann (Herausgeber), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 340, Karlsruhe, 2004, 1817-1823

Subklew, G.; Barczewski, B.; Kohlmeier, E.; Tiehm, A.:

Microemulsion – an efficient solution for the in situ-remediation of DNAPL-contaminated sites. The project network: General overview on the research and field test activities, in ConSoil 2003, Proceedings of the 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent (Belgien) 12.-16. Mai 2003, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6943.

G.J. Annokkée, F. Arendt, O. Uhlmann (Herausgeber), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 340, Karlsruhe, 2004, 3819-3821

Subklew, G.; Barczewski, B.; Kohlmeier, E.; Tiehm, A.: Mikroemulsionen für die in situ-Sanierung DNAPL-belasteter Standorte

Beiträge zum 5. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt, 02.-03.12.2003, DECHEMA e.V. (Hrsg.) 149, 151

DECHEMA e.V. (Hrsg.) 149-151

Subklew, G.; Ulrich, J.; Haegel, F.-H.; Flucht, R.; Fürst, L.; Groeneweg, J.; Höltkemeier, A.; Joel T.; Barczewski, B.; Stuhrmann, M.; Memminger, B.; Fütterer N.; Seitz, F.; Schenk, T.; Kohlmeier, E.; Schell, H.; Stieber, M.; Tiehm A.:

Mikroemulsionen für die in situ-Sanierung DNAPL-belasteter Standorte

Beiträge zum Symposium Ressource Fläche und VEGAS-Statuskolloquium, 30.09.-

01.10.2003, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2003,

V. Schrenk, K. Batereau, B. Barczewski, K. Weber, H.-P. Koschitzky (Hrsg),

ISBN 3-933761-27-1 ISSN 0343-1150, 205-214

Subklew, G.; Barczewski, Kohlmeier, E.; Tiehm, A.; Microemulsions as solution for the in-situ-remediation of DNAPL-contaminated sites Tagungsband PORANAL – 9th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology, Balatonfüred (Ungarn), 05.09.-07.09.2004. Ungarische Chemische Gesellschaft für Messtechnik, Automatisierung und Informatik (Herausgeber), Budapest, 2004, Seite 39

Tkachenko, G.; Phillipin, R.; Seitz, F.; Schenk, T.; Kohlmeier, E.; Derq, M.; Schell, H.; Stieber, M.; Tiehm, A.; In-Situ-Sanierung von DNAPL-Schadensfällen mittels Mikroemulsionen in: Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 131, VEGAS-Statuskolloquium 2004, Herausgeber: B. Barczewski, H.-P. Koschitzky, K. Weber, R. Wege, ISBN: 3-933761-35-2, Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart, 2004, Seiten 98-105.

Subklew, G.; Ulrich, J.; Fürst, L.; Höltkemeier, A.; Joel, T.; Barczewski, B.; Stuhrmann, M.;

Subklew, G.; Barczewski, Kohlmeier, E.; Tiehm, A.; Mikroemulsion – eine Lösung für die Bodensanierung Tagungsband 3. Workshop ENA-In-situ Sanierung, Schwerte, 17.-18.03.2005