



PAK-Sanierung mittels tensidunterstützter Extraktion

Feldversuch im Rahmen des Modellvorhabens

„Gaswerk/Teerölproduktefabrik Kehl“

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 76157 Karlsruhe · Postfach 21 07 52, http://www.lfu.baden-wuerttemberg.de
ISSN	1437-0158 (Bd.35, 2001)
Bearbeitung	Ingenieurbüro Roth und Partner GmbH
Redaktion	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Abteilung 4 – Altlasten und Grundwasserschadensfälle Dr.-Ing. Kohler
Umschlaglayout	Stephan May · Grafik-Design, 76227 Karlsruhe
Titelbild	Jutta Ruloff · Dipl.-Designerin, 76275 Ettlingen
Umwelthinweis	gedruckt auf Recyclingpapier aus 100 % Altpapier
Bezug über	Verlagsauslieferung der LfU bei JVA Mannheim - Druckerei, Herzogenriedstr. 111, 68169 Mannheim Telefax 0621/398-370
Preis	12,00 DM; ab 01.01. 2002 6 €

Nachdruck - auch auszugsweise - nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

Inhaltsverzeichnis:

ZUSAMMENFASSUNG.....	4
1. VORBEMERKUNGEN	6
2. VERANLASSUNG UND ZIELSETZUNG	7
3. AUSGANGSSITUATION.....	9
3.1 LAGE DES TESTFELDES	9
3.2 GEOLOGIE UND HYDROGEOLOGIE.....	9
3.3 SCHADENSSTRUKTUR.....	9
3.4 EIGNUNG DES STANDORTES FÜR FELDVERSUCH	10
4. VERFAHRENSTECHNISCHE VERSUCHSBESCHREIBUNG.....	12
4.1 VERFAHRENSPRINZIPIEN, THEORETISCHE GRUNDLAGEN	12
4.2 GENEHMIGUNGSRECHTLICHE ERFORDERNISSE.....	13
4.3 VORUNTERSUCHUNG ZUR TENSIDUNTERSTÜTZTEN EXTRAKTION	14
4.3.1 <i>Solubilisierungsuntersuchungen</i>	14
4.3.2 <i>Ermittlung der kritischen Mizellenkonzentration</i>	15
4.3.3 <i>Einfluß der Tenside auf den k_f-Wert</i>	16
4.3.4 <i>Extraktionswasseraufbereitung</i>	16
4.3.5 <i>Versuchsplanung und Nachweis der hydraulischen Sicherheit</i>	16
4.4 VORUNTERSUCHUNGEN ZU DEN TRACERMESSUNGEN	18
4.4.1 <i>Säulenversuche</i>	18
4.4.2 <i>Ermittlung der Verteilungskoeffizienten</i>	18
4.4.3 <i>Versuchsplanung</i>	18
4.5 FELDVERSUCH	19
4.5.2 <i>Analytik</i>	19
4.5.3 <i>Versuchsdaten / Versuchsablauf</i>	19
5. ERGEBNISSE DES FELDVERSUCHES	22
5.1 UNTERSUCHUNG VON BODENPROBEN.....	22
5.2 EXTRAKTIONSVERSUCH	22
5.3 TRACERMEßMETHODE.....	30
6. BEWERTUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK.....	32
6.1 EFFIZIENZ UND EIGNUNG DER VERFAHREN.....	32
6.2 KOSTEN.....	33
6.3 PERSPEKTIVEN	34

Zusammenfassung

Mit dem Feldversuch im Rahmen des Modellvorhabens „Gaswerk/Teerölproduktfabrik Kehl“ wurde die Eignung von Tensidspülungen zur In-Situ-Sanierung von PAK-Kontaminationen im gesättigten Untergrund untersucht.

Im Zuge des Feldversuches kam zusätzlich eine neuartige, tracerbasierte Meßmethode zur integralen Ermittlung der Schadenstruktur (Bestimmung der Teerölsättigung und der Grenzfläche Teeröl/Wasser) sowie zur integralen Quantifizierung des Sanierungserfolges zum Einsatz.

Vor Durchführung des Feldversuches waren umfangreiche Voruntersuchungen erforderlich.

- Säulenversuche mit Originalmaterial des Standortes
- Laborversuche zur Ermittlung der optimalen Tensidkonzentration
- Versuche an einer Modellkläranlage zur Abwasseraufbereitung
- Untersuchungen an einem numerischen Grundwassermodell

Im Rahmen der Voruntersuchungen war die Auswahl geeigneter Tenside und Tracer möglich. Die biochemische Abbaubarkeit der eingesetzten Tenside in der kommunalen Kläranlage wurde nachgewiesen. Die Entfernung der PAK aus dem Extraktionswasser erfolgte aus Gründen der Praktikabilität mittels Aktivkohlefiltern.

Die hydraulische Sicherheit des Systems wurde sowohl anhand des numerischen Grundwassermodells als auch mit Hilfe konservativer Tracer aufgezeigt. Die erforderlichen Pump- und Injektionsraten waren ohne Probleme handhabbar.

Der Feldversuch, der im wesentlichen die rund 3-wöchige Tensidspülung des Untergrundes mittels 1 Injektionsbrunnen und 3 Extraktions-

brunnen in einem ca. 8 x 8 m großen Testfeld umfaßte, war somit genehmigungsfähig.

Der Versuchsablauf verlief bis auf eine 10-tägige Unterbrechung zum Austausch der Aktivkohle planmäßig. Die Tensidrückgewinnung betrug ca. 86 %.

Der Feldversuch ergab zu Beginn der Tensidspülung höhere Elutionsraten (d. h. höhere PAK-Gehalte im Extrakt) als aufgrund der Voruntersuchungen zu erwarten war. Im Verlauf der insgesamt ca. 20-tägigen Tensidspülung gingen die PAK-Gehalte im Extrakt auf ein niedriges Niveau zurück. Ein weiterer nennenswerter Schadstoffaustrag ist daher bei längerer kontinuierlicher Spüldauer nicht zu erwarten.

Die Zusammensetzung der im Extrakt gemessenen PAK läßt auf eine hauptsächliche PAK-Entfernung durch Solubilisierung (Erhöhung der Löslichkeit) schließen. Eine Schadstoffmobilisierung (infolge Reduzierung der Grenz- und Oberflächenspannung des Kontaminanten) wurde in den Extraktionsbrunnen nicht beobachtet. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass hauptsächlich Teeröl-Blobs (vom Grundwasser vollständig umströmte, kleine und fein verteilte Schadstoffmengen) und nahezu keine „Pools“ (zusammenhängende Teerölphasen) abgereinigt wurden. Am Standort Kehl liegen vermutlich beide Schadensformen vor.

Der Gesamtschadstoffaustrag innerhalb der ca. 20-tägigen Tensidspülung wurde (auf Basis einer überschlägigen Stoffbilanzierung) mit ca. 35-50% der ursprünglich im Boden vorhandenen Schadstoffe abgeschätzt.

Ein wesentlicher Rückgang der Emissionen aus dem Testfeld war nach Abschluß des Versuches nicht feststellbar. Die Emissionen lagen nach wie vor im Bereich typischer Gaswerkskontaminationen.

Die tensidunterstützte PAK-Extraktion stellt somit ein für den Schadensfall „Gaswerk/Teerölproduktfabrik Kehl“ aufgrund der dort vermuteten Schadenstruktur (PAK in Form

von Blobs und Pools sowie deren Übergangsformen) ein wenig geeignetes Sanierungsverfahren dar. Im Fall Kehl konnte lediglich eine Schadstoffinventarverminderung erzielt werden. Die Einhaltung von Sanierungszielwerten (d. h. eine effektive Emissionsminderung) scheint in wirtschaftlichen Zeiträumen nicht möglich.

Prinzipiell ist eine integrale Bestimmung der Teerölsättigung sowie der Grenzfläche zwischen Teeröl und Wasser mittels reaktiver Tracer (Verteilungs- und Grenzflächentracer) im Feldmaßstab möglich. Die erforderlichen Effekte waren im Versuch z. T. meßbar.

In der Praxis bestehen jedoch große Unsicherheiten in den quantitativen Aussagen, da die hierfür erforderlichen, wesentlichen Faktoren im konkreten Anwendungsfall nicht oder nicht hinreichend genau bekannt sind (z. B. Tracerkinetik, tatsächlich durchströmte Bodenbereiche, Verteilungskoeffizienten, etc.).

Aufgrund der großen Aussageunsicherheiten bei der praktischen Feldanwendung ist die Meßmethode als noch nicht dem Stand der Technik entsprechend einzustufen.

1. Vorbemerkungen

Der vorliegende Bericht stellt die wesentlichen Ergebnisse eines Feldversuches zur tensidunterstützten hydraulischen Sanierung eines PAK-Schadensfalles im gesättigten Untergrund zusammen und leitet erste Empfehlungen ab.

Der Feldversuch wurde im Rahmen des Modellvorhabens des Landes Baden-Württemberg am Modellstandort Kehl durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Versuches und der Einzelergebnisse ist in dem Abschlußbericht *„Vorhaben mit Modellcharakter: Demonstration der Eignung von Tensiden bei der Sanierung eines PAK-Schadensfalles am Standort Teerölproduktfabrik/ehemaliges Gaswerk Kehl“*, Universität Stuttgart und Universität Tübingen, März 2000 enthalten.

Der vorliegende Bericht wendet sich hauptsächlich an Kommunen, Behörden, Ingenieurbüros und alle sonstigen Institutionen, die sich mit PAK-Kontaminationen im gesättigten Untergrund befassen. Er soll einen Überblick über den technischen Stand der untersuchten Verfahren geben und somit als Entscheidungshilfe dienen, ob diese Verfahren im konkreten Einzelfall erfolgreich angewendet werden können.

Bei den im Feldmaßstab getesteten Verfahren handelt es sich um

1. die tensidunterstützte PAK-Extraktion mittels Vertikalbrunnen
2. die integrale Bestimmung der Teerölsättigung und der Grenzfläche Teeröl/Wasser im gesättigten Untergrund mittels spezieller Tracer u. a. zur Quantifizierung des Sanierungserfolgs.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen zur eigentlichen PAK-Extraktion wurden im wesentlichen durch die Universität Stuttgart (VEGAS, Institut für Wasserbau) u.a. in Zusammenarbeit mit dem Deutsch-Französischen Institut für Umweltforschung Straßburg (DFIU/IFARE) durchgeführt.

Die Tracerversuche sowie die Emissionsmessungen vor Beginn und nach Abschluß der PAK-Extraktion führte die Universität Tübingen (Institut für Angewandte Geologie) durch.

Finanziert wurde das Verfahren über die Sonderabfallabgabe des Landes Baden-Württemberg, wobei die organisatorische Abwicklung des Projektes von der Stadt Kehl übernommen wurde.

Begleitet wurde das Vorhaben von einem Arbeitskreis, der sich aus Vertretern

- des Standortbüros Ingenieurbüro Roth & Partner GmbH Karlsruhe,
- des Ingenieurbüros Wald & Corbe, Hügelsheim (Grundwassermodellierung),
- der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg,
- des Landratsamtes Offenburg,
- des Regierungspräsidiums Freiburg,
- des Landesamtes für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg
- der Stadt Kehl

zusammensetzte.

2. Veranlassung und Zielsetzung

Ehemalige mit Teerölen bzw. mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kontaminierte Gaswerkstandorte sind - insbesondere, wenn der Grundwasserkörper von der Kontamination betroffen ist - i.d.R. schwierig zu sanieren. Dies ist u. a. durch folgende Eigenschaften der PAK bedingt:

- Persistenz gegen mikrobiologischen Abbau
- sehr niedrige tolerierbare Grenzwerte
- geringe Löslichkeit bzw. diffusionslimitierte Freisetzung
- lange Emissionszeiträume.

Klassische Verfahren zur Sanierung derartiger Schadensfälle sind

- Aushub
(Sanierung durch Dekontamination)
- Einkapselung
(Sanierung durch Sicherung).

Herkömmliche „Pump and Treat“ (P+T)-Verfahren sind wegen der geringen Emissions- bzw. Extraktionsraten und der damit verbundenen langen Sanierungszeiten wenig effektiv und somit oftmals für eine Sanierung ungeeignet.

Eine Erhöhung der Extraktionsraten bei P+T-Verfahren kann jedoch durch den Einsatz von Hilfsstoffen (z.B. Tenside, Lösungsvermittler, etc.) bewirkt werden. Damit werden auch die P+T-Verfahren für eine aktive Schadensherdsanierung bei PAK-Schadensfällen interessant. Neben der Extraktion eines Großteiles der Schadstoffe soll letztlich durch das mittels Tensideinsatz optimierte P+T-Verfahren auch eine Minderung der Emissionen aus dem Schadensbereich erzielt werden.

In einem Feldversuch im Rahmen des Modellvorhabens am Gaswerkstandort Kehl wurde die

Eignung einer tensidunterstützten Extraktion zur Sanierung von PAK-kontaminierten Grundwasserleitern unter realen Feldbedingungen getestet.

Ziele des Versuchs waren in erster Linie

- die Feststellung der Verfahrenseffizienz, d.h. „Wieviel Schadstoff kann mit den Verfahren aus dem Untergrund entfernt werden?“ und „Wieweit kann als Folge davon die Schadstoffemission reduziert werden?“
- die Klärung technischer Fragestellungen im Feldmaßstab (z. B. betreffend hydraulische Sicherheit, Tensidbeimengung und Tensiddosierung, Abtrennung der PAK aus der Spüllösung, Behandlung der anfallenden Abwässer, etc.).

Zur aussagekräftigen Beurteilung der Verfahrenseffizienz ist u. a. die möglichst genaue Kenntnis des Schadstoffinventars (Schadstoffgehalte und deren Verteilung) in dem behandelten Bodenbereich erforderlich und zwar im Idealfall zu einem Zeitpunkt vor und nach dem Versuch. Konventionell wird das Schadstoffinventar anhand punktueller Bohraufschlüsse ermittelt mit der Konsequenz, dass Hochrechnungen für die Gesamtsituation im Fall weniger Aufschlüsse (aus Kostengründen häufig der Fall) lediglich zu groben Abschätzungen führen. Einen neuen Ansatz bietet hier ein bereits aus der Erdölerkundung bekanntes Meßverfahren, welches auf der Auswertung des Ausbreitungsverhaltens verschiedener Tracer basiert und hier auf Teeröle angewandt wird. Das Verfahren soll eine integrale Bestimmung der Teerölsättigung sowie der Grenzfläche zwischen Teeröl und Wasser ermöglichen. Gegenüber den konventionellen Erkundungsverfahren verspricht das Tracermeßverfahren wesentliche Zeit- und Kostenvorteile. Dieses Meßverfahren wurde im Rahmen des Feldversuches ebenfalls erprobt mit dem Ziel:

- praktische Erfahrungen bei der Anwendung im Feldmaßstab zu gewinnen
- die Sanierungseffizienz der PAK-Extraktion ergänzend zu bewerten.

3. Ausgangssituation

3.1 Lage des Testfeldes

Von 1862 bis 1925 befand sich an der nördlichen Peripherie des Stadtzentrums von Kehl ein Gaswerk. Zeitweise war auf diesem Areal auch eine Teerölproduktfabrik angesiedelt.

Das Gelände ist durch die Bundesstraße 28 sowie durch die Gewerbe- und Bahnhofsstraße erschlossen und wird heute als Gewerbegebiet (Speditionen, Kfz-Werkstätten, DB-Areal) genutzt. Auf einer zentralen Teilfläche des Altstandortes befindet sich ein städtischer Parkplatz, auf dem das Testfeld angelegt wurde. Die Parkplatzfläche ist bituminös befestigt. Die Lage des Testfeldes ist in den Bildern 3.1 und 3.2 dargestellt.

3.2 Geologie und Hydrogeologie

Die Stadt Kehl und somit auch der Altstandort befindet sich im Oberrheingraben im Bereich der Rheinaue. Unter 2 – 3 m mächtigen anthropogenen Auffüllungen steht direkt das quartäre Obere Kieslager (OKL) bis in Tiefen von ca. 22 m an. Dieses ist relativ homogen aufgebaut und besteht aus Sanden und Kiesen.

Unterhalb des OKL steht der Obere (Kehler) Zwischenhorizont (OZH) an. Hier wurden ca. 4 m mächtige humose und tonige Schichten erteuft. Unterhalb des OZH erstreckt sich das Mittlere Kieslager (MKL).

Ab einer Tiefe von ca. 3 m u. Geländeoberkante (GOK) steht Grundwasser an. Das OKL und das MKL stellen das 1. und das 2. Grundwasserstockwerk dar, welche durch den OZH als Grundwasserstauer getrennt sind.

Es liegt ein durchschnittlicher Durchlässigkeitsbeiwert von $k_f = \text{ca. } 1 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ vor.

Die natürliche Grundwasserfließrichtung im Bereich der Stadt Kehl ist durch die permanente Grundwasserabsenkung, die infolge der Rheinstaustufe Gamsheim seit 1974 betrieben wird, beeinflusst.

Die Abpumpgalerie, die in Hochwassersituationen in Betrieb geht, verläuft direkt durch den Altstandort. Im Regelbetrieb liegt eine rheinabgewandte östliche bis südöstliche Grundwasserfließrichtung vor.

3.3 Schadensstruktur

Seit 1989 wurde der Altstandort im Rahmen der Altlastenbearbeitung des Landes Baden-Württemberg erkundet. In der ungesättigten Bodenzone wurde ein erhöht belasteter Bereich von ca. 1.000 m² Fläche eingegrenzt. Die PAK-Eluat liegen in der Größenordnung von 500 – 900 µg/l.

In der gesättigten Bodenzone wurde ein ca. 4.000 m² großer mit PAK belasteter Bereich eingegrenzt. Die Belastungen sind im wesentlichen in den Tiefenbereichen 3 – 5 m und 7 – 11 m festgestellt worden. Teilweise lag Teeröl in Phase vor. Bis in die Tiefe von ca. 20 m d. h. bis knapp oberhalb des OZH wurden noch PAK-Gehalte im Untergrund festgestellt. Im Grundwasserabstrom wurden mittlere PAK-Gehalte von ca. 2 µg/l gemessen.

3.4 Eignung des Standortes für Feldversuch

Der Standort eignete sich aus mehreren Gründen für den Feldversuch

- relativ homogener Grundwasserleiter
- typischer PAK-Grundwasserschadensfall
- hoher Erkundungsstand und somit detaillierte Standortkenntnisse vorhanden
- großräumige hydraulische Sicherung des Altstandortes gegeben.

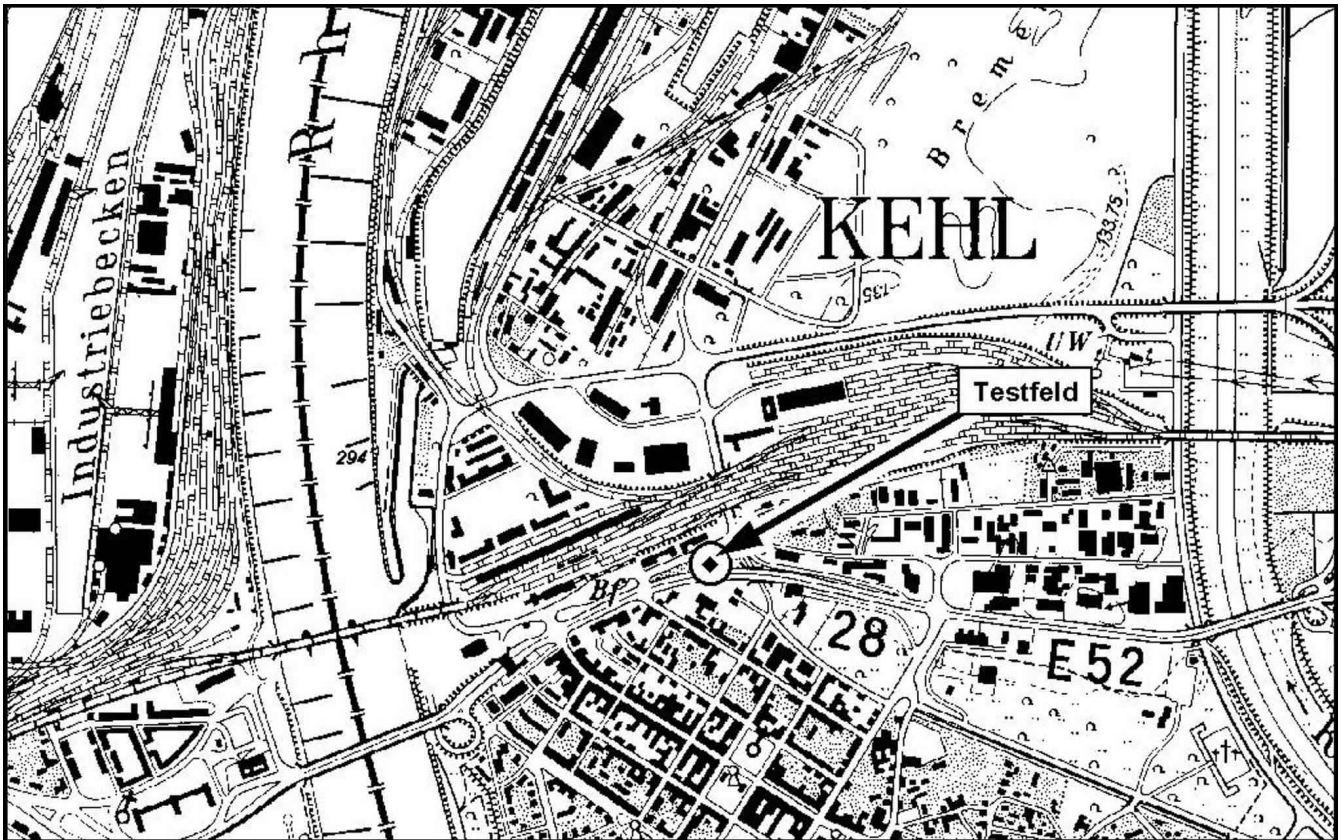


Abbildung 3.1: Lage des Testfeldes im Stadtgebiet der Stadt Kehl

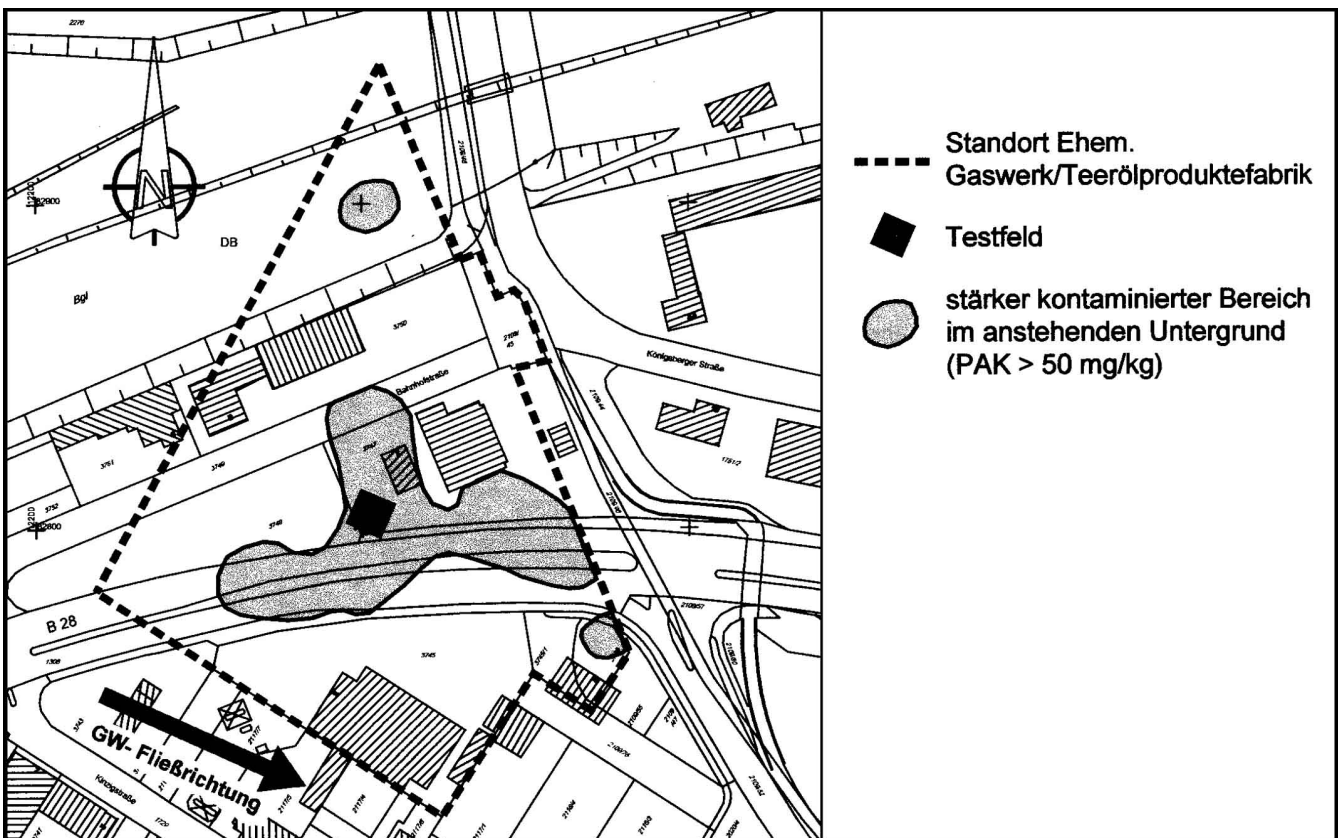


Abbildung 3.2: Lage des Testfeldes innerhalb der PAK-Kontamination

4. Verfahrenstechnische Versuchsbeschreibung

4.1 Verfahrensprinzipien, theoretische Grundlagen

Tensidunterstützte PAK-Extraktion

Tenside weisen in ihrer Molekülstruktur sowohl einen hydrophilen „Kopf“ als auch einen lipophilen „Schwanz“ auf. Aufgrund dieser Struktur lagern sich Tensidmoleküle vorzugsweise an Grenz- und Oberflächen von Mehrphasensystemen an und verändern somit die Eigenschaften der einzelnen Phasen sowie der sie trennenden Grenzflächen. Zwei wesentliche Effekte werden bei der tensidunterstützten PAK-Sanierung ausgenutzt:

1. Solubilisierung
2. Mobilisierung

Solubilisierung bedeutet die Erhöhung der scheinbaren Wasserlöslichkeit von hydrophoben Schadstoffen durch Mizellenbildung d.h. Bildung von wasserlöslichen Molekülverbänden bestehend aus Tensidmolekülen und wasserunlöslichen Schadstoffmolekülen (s. Abbildung 4.1).

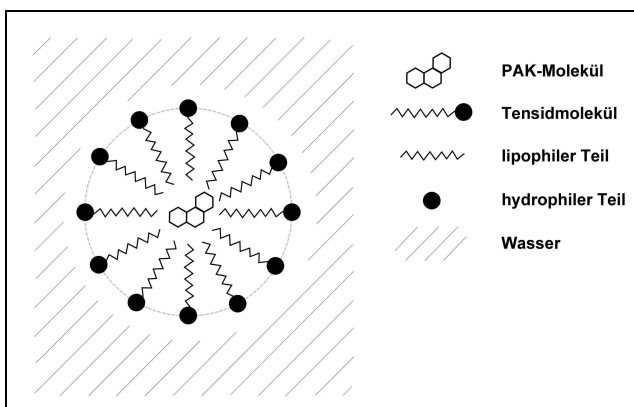


Abbildung 4.1: Beispiel einer kugelförmigen Mizelle

Die **Mobilisierung** beruht auf der Herabsetzung der Grenz- und Oberflächenspannung und damit derjenigen Kräfte, die die Schadstoffe in Phase zusammen- bzw. im Korngerüst des Bodens

festhalten. Dadurch wird die Mobilisierung der Schadstoffe in zusammenhängender Phase ermöglicht (Bildung eines Mikroemulsionssystems).

Für die tensidunterstützte PAK-Extraktion werden die Tenside in Form einer Spüllösung (Tenside + Wasser) über Injektionsbrunnen in den wassergesättigten Untergrund injiziert. Nach der Bodenpassage wird die Spüllösung zusammen mit den mobilisierten und/oder gelösten Schadstoffen über Extraktionsbrunnen wieder aus dem Grundwasserleiter extrahiert und die Schadstoffe aus der Spüllösung entfernt. Die gereinigte Spüllösung kann sodann im Kreislauf wieder injiziert, überschüssige Spüllösung gegebenenfalls über eine Kläranlage abgeleitet werden. Abbildung 4.2 zeigt das Verfahrensprinzip der tensidunterstützten Schadstoffextraktion

Tracermeßmethode

Das Verfahren zur integralen Messung der Teerölsättigung bzw. der Grenzfläche Teeröl/ Wasser beruht auf dem unterschiedlichen Verhalten von konservativen und reaktiven Tracern in einem kontaminierten Grundwasserleiter.

Für den o.g. Zweck kamen als reaktive Tracer sogenannte Verteilungs- und Grenzflächentracer zum Einsatz. Konservative und reaktive Tracer werden über die Injektionsbrunnen in den Untergrund eingeleitet und ihre Ankunftszeiten im Extraktionsbrunnen beobachtet. Im Gegensatz zu den konservativen Tracern, die den Untergrund neutral passieren, unterliegen die reaktiven Tracer Wechselwirkungen mit dem Teeröl im Boden. Während die Verteilungstracer sich zwischen Teeröl und Wasser verteilen, adsorbieren die Grenzflächentracer an den Grenzflächen Teeröl/Wasser.

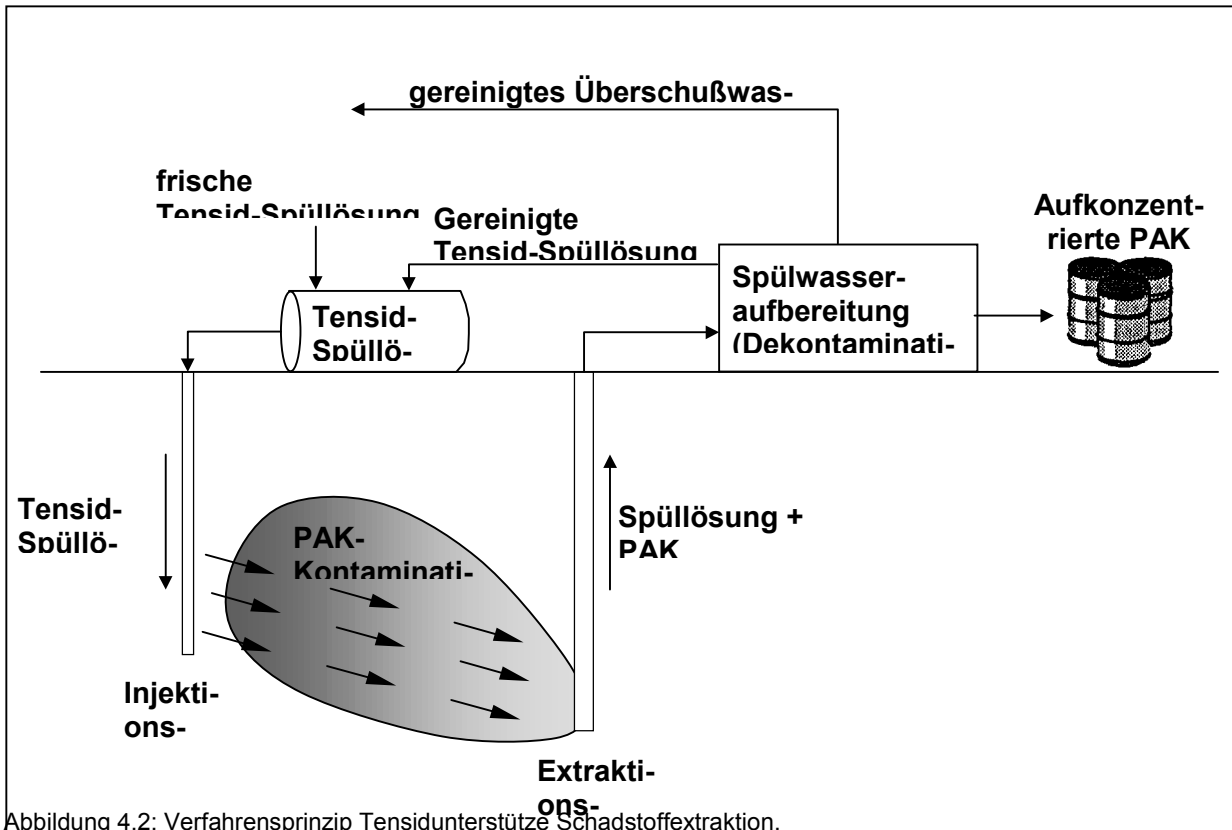


Abbildung 4.2: Verfahrensprinzip Tensidunterstützte Schadstoffextraktion.

Als Folge der Wechselwirkungen werden reaktive Tracer im Vergleich zu konservativen Tracern im Untergrund zurückgehalten (retardiert), was zu verzögerten Auskunftszeiten im Extraktionsbrunnen führt. Der Grad der Retardation ausgedrückt als Retardationsfaktor (= mittlere Ankunftszeit des reaktiven Tracers / mittlere Ankunftszeit des konservativen Tracers) läßt Rückschlüsse auf die Teerölsättigung bzw. die Größe der Grenzfläche zwischen Teeröl und Wasser im gesamten durchströmten Bereich zu. Hierin liegt der Hauptvorteil des Verfahrens gegenüber der konventionellen Erkundung mittels aufwendiger Bohrungen und der damit verbundenen ungenauen Interpolation von Punktinformationen in den Raum.

Zwischen den Retardationsfaktoren und der Teerölsättigung bzw. der Grenzflächengröße besteht unter der Voraussetzung, dass die Verteilungsprozesse bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes abgelaufen sind, ein analytischer Zusammenhang. Bei Kenntnis der Verteilungskoeffizienten (Gleichgewichtskonstanten, die ausdrücken, in welchem Verhältnis

sich die Tracer unter Gleichgewichtsbedingungen zwischen Teeröl und Wasser bzw. zwischen Grenzfläche und Wasser aufteilen) sowie der weiteren Voraussetzung, dass die Tracer keinen Wechselwirkungen mit dem Aquifermaterial (Korngerüst) unterliegen, können aus den unterschiedlichen Ankunftszeiten die Teerölsättigung und die Grenzflächengröße berechnet werden.

Für eine Bewertung des Sanierungserfolges sind zwei Tracerversuche erforderlich (vor und nach der Sanierung) und vergleichend auszuwerten.

4.2 Genehmigungsrechtliche Erfordernisse

Neben den baurechtlichen Genehmigungen, auf die hier nicht näher eingegangen wird, waren folgende wasserrechtliche Erlaubnisse und Genehmigungen für die Versuchsdurchführung erforderlich:

Tensidunterstützte Extraktion

- Wasserrechtliche Erlaubnis für In-Situ-Bodenspülung und hydraulische Sicherungsmaßnahmen
- Wasserrechtliche Genehmigung für On-site-Wasserbehandlungsmaßnahme

§ 2 WHG Erlaubnis- und Bewilligungserfordernis

§ 3 WHG (1) Nr. 5 Einleiten von Stoffen ins Grundwasser

§ 7 WHG Erlaubnis

Rechtsgrundlage für die Erlaubnis der Bodenspülung:

§ 2 WHG Erlaubnis- und Bewilligungserfordernis

§ 3 WHG (1) Nr. 5 Einleiten von Stoffen ins Grundwasser

(2) Nr. 2 Maßnahmen, die geeignet sind, (...) schädliche Veränderungen (...) des Wassers herbeizuführen

§ 7 WHG Erlaubnis

Rechtsgrundlage für die Erlaubnis der hydraulischen Sicherungsmaßnahmen:

§ 2 WHG Erlaubnis und Bewilligungserfordernis

§ 3 WHG (2) Nr. 6 Entnehmen, Zutagefördern, Zutageleiten und Ableiten von Grundwasser

§ 7 WHG Erlaubnis

Rechtsgrundlage für Genehmigung der Wasserbehandlung:

§ 45 e WG (2) Genehmigung

Tracerversuche

- Wasserrechtliche Erlaubnis für Einleitung von Stoffen ins Grundwasser

Rechtsgrundlage für die Erlaubnis der Stoffeinleitung

4.3 Voruntersuchung zur tensidunterstützten Extraktion

4.3.1

Solubilisierungsuntersuchungen

Es wurden sowohl eindimensionale Säulenversuche als auch Versuche an einem 2D-Versuchsstand durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde Originalboden (aus den Bohrungen zur Erkundung und zur Installation des Testfeldes) verwendet.

Aufbauend auf Voruntersuchungen der BASF und des Instituts für Erdölforschung Clausthal-Zellerfeld (IfE) an 40 unterschiedlichen Tensidmischungen konnte mit Hilfe von 2 Modellschadstoffmischungen gezeigt werden, dass eine optimierte Tensidmischung bzgl. der erforderlichen Eigenschaften für eine PAK-Sanierung geeignet ist. Diese Tensidmischung wurde für die Solubilisierungsuntersuchungen der Universität Stuttgart ausgewählt.

Kleinskalige erste Säulenversuche mit dieser Mischung ergaben eine über 90%-ige PAK-Extraktion.

Weitere Säulenversuche an 3 Säulen unterschiedlicher Länge (d = 100 mm, l = 24 cm bzw. 44 cm bzw. 78 cm) mit gleicher mittlerer PAK-Belastung zeigten, dass der maximale PAK-Gehalt im Extrakt ungefähr proportional zur Länge der Säulen ist, d. h. die Sättigungslänge war auch nach 80 cm noch nicht erreicht. Die Gehalte betragen zwischen ca. 150 mg/l und ca. 700 mg/l zu Beginn der Elution und fielen schließlich auf wenige mg/l ab. Bei einem Durchsatz von 25 Porenvolumina an Tensidlösung

sung wurden 33 - 65 % der enthaltenen PAK entfernt. Auch hier steigt der Extraktionswirkungsgrad mit der Säulenlänge an. Erfahrungsgemäß sind aufgrund der eindimensionalen Strömungsverhältnisse in den Säulen die gemessenen Extraktionsraten und -mengen jedoch nicht mit realistischen unter Feldbedingungen zu erzielenden Werten vergleichbar.

Im 2-dimensionalen Versuch mit einem geschichteten Aufbau, der in der Struktur in etwa dem geplanten Testfeld entsprach (unterschiedliche Belastungshorizonte mit unterschiedlichen Durchlässigkeiten), wurde der Feldversuch simuliert (Injektion der Tenside ausschließlich im Bereich der Kontaminationszone). Dabei ergaben sich deutlich geringere Extraktkonzentrationen als im Säulenversuch (ca. 2 - 5 mg/l). Dennoch konnten in nur einem Spülvorgang (mit ca. 260 l Tensidmischung und anschließend 220 l Wasser bei einem Porenvolumen der kontaminierten Zone von ca. 1,9 l) ca. 10 % der ursprünglich enthaltenen PAK entfernt werden.

Auf Grundlage der Ergebnisse der durchgeführten Versuche schätzte die Universität Stuttgart die maximal extrahierbare PAK-Konzentration für den Feldversuch in der Größenordnung von ca. 50 mg/l ab.

Weitere Säulenversuche mit einer anderen Tensidmischung, die ursprünglich für die Entfernung von Mineralölen optimiert wurde, wurden am französischen Teilinstitut des Deutsch-Französischen Instituts für Umweltforschung, Straßburg (IFARE) durchgeführt. Dort wurde neben einer Bilanzierung des gelösten Schadstoffaustrages auch versucht, die Schadstoffmassen im Boden vor und nach der Tensidspülung zu quantifizieren. Die so ermittelte Reinigungseffizienz betrug zwischen 9 % und 26 % bei einer maximalen Extraktkonzentration von ca. 250 mg/l (Säule: $d = 100 \text{ m}$, $l = \text{ca. } 60 \text{ cm}$). Ein erster Säulenversuch zeigte jedoch, dass durch die Tensidbehandlung möglicherweise Tonteilchen mobilisiert wurden, die als Sorbenten der PAK wirkten. Eine exakte Massenbilanz war somit erschwert. Weiterhin wurde eine hete-

rogene Schadstoffverteilung in den eluierten Säulen festgestellt, was eine eindeutige Konzentrationsbestimmung zusätzlich erschwerte.

Beide Untersuchungen (sowohl der Universität Stuttgart und als auch des IFARE) zeigten die prinzipielle Eignung der Tenside zur PAK-Sanierung. Die gemessenen Reinigungsleistungen bewegten sich ungefähr in der gleichen Größenordnung (Universität Stuttgart: $\varnothing = \text{ca. } 45 \%$, IFARE: $\varnothing = \text{ca. } 20 \%$ in vergleichbaren Versuchen). Unterschiede sind u. a. durch Unsicherheiten bei der Bilanzierung bedingt. Für den Feldversuch wurde die optimierte Tensidmischung der Universität Stuttgart ausgewählt.

4.3.2 Ermittlung der kritischen Mizellenkonzentration

Die kritische Mizellenkonzentration (CMC) wurde aus Kostengründen ermittelt. Prinzipiell kann durch eine Erhöhung der Tensidkonzentration auch eine Erhöhung der extrahierbaren Schadstoffkonzentrationen bewirkt werden. Die extrahierbaren Schadstoffkonzentrationen steigen oberhalb des CMC zunächst linear an, wobei der Anstieg bei sehr hohen Tensidkonzentrationen abflacht. Da durch die erforderliche hydraulische Sicherung des Testfeldes eine Verdünnung der Tensidlösung unvermeidlich ist, wurde eine Tensidkonzentration von etwa des dreifachen CMC gewählt.

Für das in Kehl verwendete Tensidgemisch bestimmte die Universität Tübingen die CMC über die Abnahme der kapillaren Steighöhe in einer kleinvolumigen Pipette (0,1 ml). Mit dieser Methode wird die CMC im Vergleich zur direkten Messung der Oberflächenspannung überschätzt. Hinsichtlich der Wirksamkeit befindet man sich damit jedoch auf der sicheren Seite. Die CMC wurde mit der beschriebenen Methode zu ca. 500 mg/l bestimmt (vgl. Abbildung 4.3).

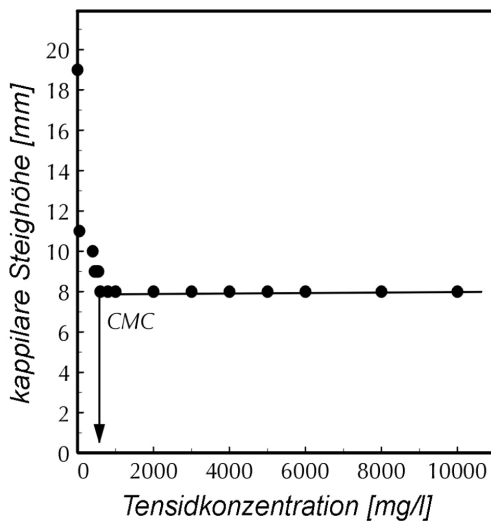


Abbildung 4.3: Bestimmung der CMC

4.3.3 Einfluß der Tenside auf den k_f -Wert

Zur Ermittlung des Tensideinflusses auf die Durchlässigkeit des Untergrundes wurden Säulenversuche mit Kontrolle des Druckabfalls in Fließrichtung durchgeführt. Die Versuche führten zu folgendem Ergebnis:

- Alle untersuchten Tenside führen zu einer Reduzierung der hydraulischen Durchlässigkeit (Kolmation)
- Durch Spülung mit Wasser läßt sich die Reduzierung der Durchlässigkeit praktisch vollständig rückgängig machen.
- Die Kolmationswirkung ist abhängig von der Kornverteilung des Bodens und von der Tensidkonzentration.

Für das in Kehl eingesetzte Tensid konnte in den vorgesehenen Konzentrationen eine tolerierbare k_f -Wert-Ver minderung nachgewiesen werden (bis max. Faktor 10; vgl. Abbildung 4.4).

4.3.4 Extraktionswasseraufbereitung

Die biochemische Abbaubarkeit der eingesetzten Tenside wurde in einer Modellkläranlage, die in etwa der Kläranlage in Kehl entsprach, durch Zudosierung der Tenside im Anlagenzulauf un-

tersucht.

Die Untersuchungen ergaben:

- einen tolerierbaren Anstieg des DOC am Kläranlagenablauf (bei verminderter gleichmäßiger Zudosierung)
- eine gute biochemische Abbaubarkeit auch ohne Adaptationsphase
- keine Beeinträchtigung der Reinigungswirkung im Belebtschlammbecken durch Schaumbildung

Die Entfernung der PAK aus dem extrahierten Wasser erfolgte mittels Aktivkohlefilter. Dieses Verfahren wurde gewählt, da verfahrenstechnisch günstigere Lösungen (z. B. Membranverfahren, Pervaporation, Flüssig-Flüssig-Extraktion) in der kurzen Projektvorlaufzeit und in dem erforderlichen Maßstab nicht zur Verfügung standen. Zur Dimensionsierung der Aktivkohleanlage wurden Sorptionsuntersuchungen mit Tensid-PAK-Mischungen durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass die PAK aus der Tensid-PAK-Wasser-Mischung entfernt werden können. Aufgrund der parallelen Sorption von PAK und Tensid ist die Sorptionskapazität der Aktivkohle jedoch gering. Damit war nach der Abreinigung über Aktivkohle eine kontrollierte Abgabe überschüssiger Tensidlösung in der Kanalisation der Stadt Kehl möglich.

4.3.5 Versuchsplanung und Nachweis der hydraulischen Sicherheit

Die Versuchsplanung erfolgte auf Grundlage der vorhandenen bisherigen Standorterkundung. Das Testfeld wurde gezielt in einem Bereich mit hohen PAK-Konzentrationen sowohl im Boden als auch im Grundwasser angelegt. Die Eignung des vorgesehenen Testfeldstandortes wurde zunächst durch eine Bohrung, die später als Injektionsbrunnen genutzt werden sollte, nachgewiesen.

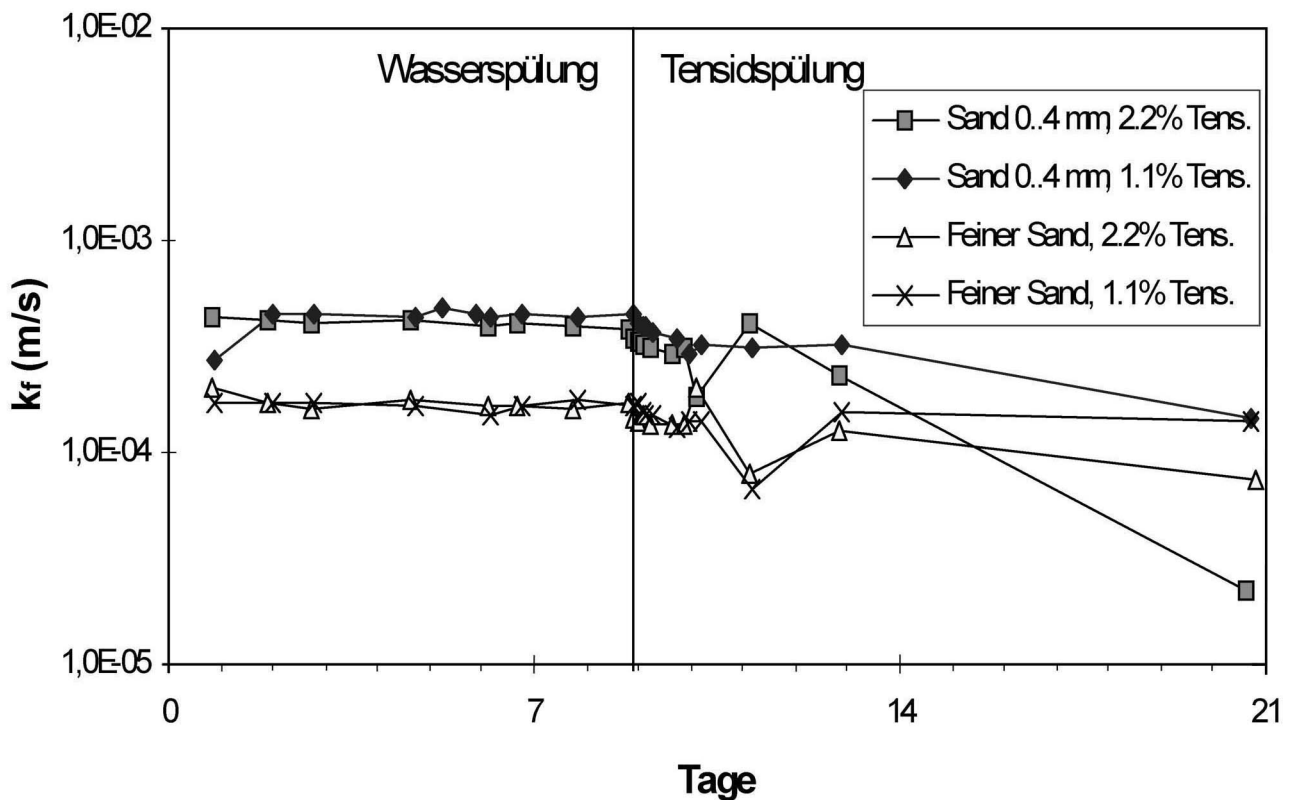


Abbildung 4.4: k_f -Wert als Funktion der Zeit bei Spülung mit geeignetem Tensidgemisch.

Das Versuchsdesign wurde wie folgt festgelegt:

- Injektion der Spüllösung durch 2 Injektionsbrunnen
- Extraktion der gelösten und mobilisierten Schadstoffe über 3 abstromige Extraktionsbrunnen
- quadratische Form des Testfeldes mit Ausrichtung in Grundwasserfließrichtung

Die hydraulische Sicherheit des Testfeldes (Nachweis, dass weder Tensid noch Schadstoffe aus dem Testfeld abströmen) wurde mit einem 3-dimensionalen Grundwassermodell nachgewiesen, wobei verschiedene Brunnenanordnungen und Entnahme-/Zugaberaten untersucht wurden. Die für die Modellierung erforderlichen hydraulischen Parameter wurden in zusätzlichen hydraulischen Untersuchungen (Pumpversuche und Flowlog-Messungen) ermittelt.

Auf der Grundlage der Berechnungen am Grundwassermodell wurden die Anordnung der Injektions- und Extraktionsbrunnen sowie die Zugabe- und Entnahmeraten unter Berücksichtigung der hydraulischen Sicherheit festgelegt.

Die Anlagenplanung sah ursprünglich den Betrieb von 2 Injektionsbrunnen und 3 Extraktionsbrunnen vor. Beim Bau der beiden Injektionsbrunnen wurde jedoch festgestellt, dass ein Brunnen außerhalb der Hauptkontamination lag. Aus diesem Grund sowie aus Zeit- und Kostengründen wurde auf den Betrieb dieses Injektionsbrunnens verzichtet. Auch für diese „abgespeckte“ Versuchsanordnung war die hydraulische Sicherheit im Grundwassermodell gegeben.

Darüber hinaus konnte die hydraulische Sicherheit mit Hilfe konservativer Tracer im Feld (im Rahmen des pre-Verteilungs- und Grenzflä-

chentracertests (VGTT), vgl. Kapitel 5.3) zusätzlich bestätigt werden.

4.4 Voruntersuchungen zu den Tracermessungen

4.4.1 Säulenversuche

Säulenversuche mit kontaminiertem und unkontaminiertem Originalmaterial aus dem Testfeldstandort dienten folgendem Zweck:

- Auswahl geeigneter Tracer
- Simulation sämtlicher Feldversuche im Labor zum Nachweis meßbarer Effekte und damit dem Nachweis der Machbarkeit
- Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen reaktivem Tracer und Korngerüst des Bodens

Im Rahmen der Säulenversuche erwiesen sich folgende reaktive Tracer als geeignet d. h. es waren deutliche Effekte (Retardationen) meßbar. Diese wurden auch im späteren Feldversuch eingesetzt:

- Isopropanol (IPA)
= Verteilungstracer
- 4-Methyl-2-Penthanol (4M2P)
= Verteilungstracer
- 2,4-Dimethyl-3-Penthanol (2,4DM3P)
= Verteilungstracer
- Natrium Laurylether Sulfat (Merlinat)
= Grenzflächentracer

Als konservativer Tracer wurde im Labor Natriumchlorid (NaCl) verwendet. Im Feldversuch kam Natriumbromid (NaBr) zum Einsatz.

Eine Wechselwirkung zwischen reaktiven Tracern und Korngerüst war in den Säulenversuchen nicht feststellbar.

4.4.2 Ermittlung der Verteilungskoeffizienten

Für die quantitative Versuchsauswertung wurden die Verteilungskoeffizienten der Verteilungstracer ermittelt. Da die Verteilungskoeffizienten von der Teerölszusammensetzung abhängen, ist für eine exakte Versuchsauswertung die Bestimmung der Koeffizienten mit dem Originalteeröl erforderlich. Im vorliegenden Fall lag jedoch kein Originalteeröl vor, sodass die Verteilungskoeffizienten an einem standardisierten industriellen Teeröl bestimmt wurden in dem Bewußtsein, dass die so ermittelten Koeffizienten von den „wahren“ Verteilungskoeffizienten abweichen können.

Der Verteilungskoeffizient des verwendeten Grenzflächentracers wurde nicht bestimmt. Die Auswertung der entsprechenden Felddaten erfolgte somit rein qualitativ.

4.4.3 Versuchsplanung

Die Versuchsplanung erfolgte wie bereits für den Extraktionsversuch mit Hilfe eines 3D-Grundwassermodells. Mit einem „Particle-Tracking“-Programm-Modul wurden die Ankunftszeiten der konservativen Tracer abgeschätzt.

Auf Basis der Modellergebnisse wurden u.a. die Tracerkonzentrationen und die Injektionsmodalitäten (Konzentration und Dauer der Tracerinjektionen) festgelegt.

Für die Injektion und Extraktion der Tracer wurden dieselben Injektions- und Extraktionspumpen wie für den Extraktionsversuch gewählt.

4.5 Feldversuch

4.5.1 Technische Einrichtungen

- 2 Injektionsbrunnen
(t = 6,50 m, d = 150 mm)
- 3 Extraktionsbrunnen
(t = 6,50 m, d = 150 mm)
ausgestattet mit 3 Tauchpumpen
(für pre-VGTT: 3 Saugpumpen)
- 3 Multilevelbrunnen
(t = 7,50 m, d = 150 mm)

Lage der Einrichtungen siehe Abbildung 4.6

Testfeldgröße: 8 x 8 m

Die Extraktionswasserbehandlungsanlage bestand aus

- Leicht-/Schwebstoffabscheider
- Sandfilter 1, 2 und 3
- A-Kohlefilter 1, 2
- Puffercontainer
- Statischer Mischer etc.

Das Fließbild der gesamten Anlage inklusive Dosier-, Regelungs-, Meß- und Steuereinrichtungen sowie den Probenahmestellen ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Besonderheiten der Technischen Einrichtungen:

- kleinere Pumpen zur Tracerinjektion und zur Anmischung der Tracer in separaten Behältern
- speziell entwickeltes druckhaltendes Probenahmesystem (Kürner) in den Multilevelbrunnen

- Peristaltikpumpe zur Probenahme in den Extraktionsbrunnen

4.5.2 Analytik

Bezüglich der unterschiedlichen bei der Untersuchung der PAK- bzw. Tracer-Gehalte angewendeten Analyseverfahren wird auf den detaillierten Abschlußbericht der Universität Stuttgart und der Universität Tübingen verwiesen.

4.5.3 Versuchsdaten / Versuchsablauf

Versuchsdaten

Extraktionsversuch

- verwendetes Tensid = Mischung aus ionischen und anionischen Tensiden (BASF-Mischung)
- Injektionsraten: I1 = 300 l/h
I2 = 0 l/h
- Extraktionsraten: E1 = - 100 l/h
E2 = - 300 l/h
E3 = - 250 l/h
- Injektion mittels Packern im hochkontaminierten Tiefenbereich
- teilweise Kreislaufführung der extrahierten und aufbereiteten Tensidlösung
- Ableitung der überschüssigen Tensidlösung in die Kanalisation der Stadt Kehl (PAK < 50 µg/l, Tensid < 1 % = 10 g/l)
- Tensidkonzentration = ca. 2 Mass. %

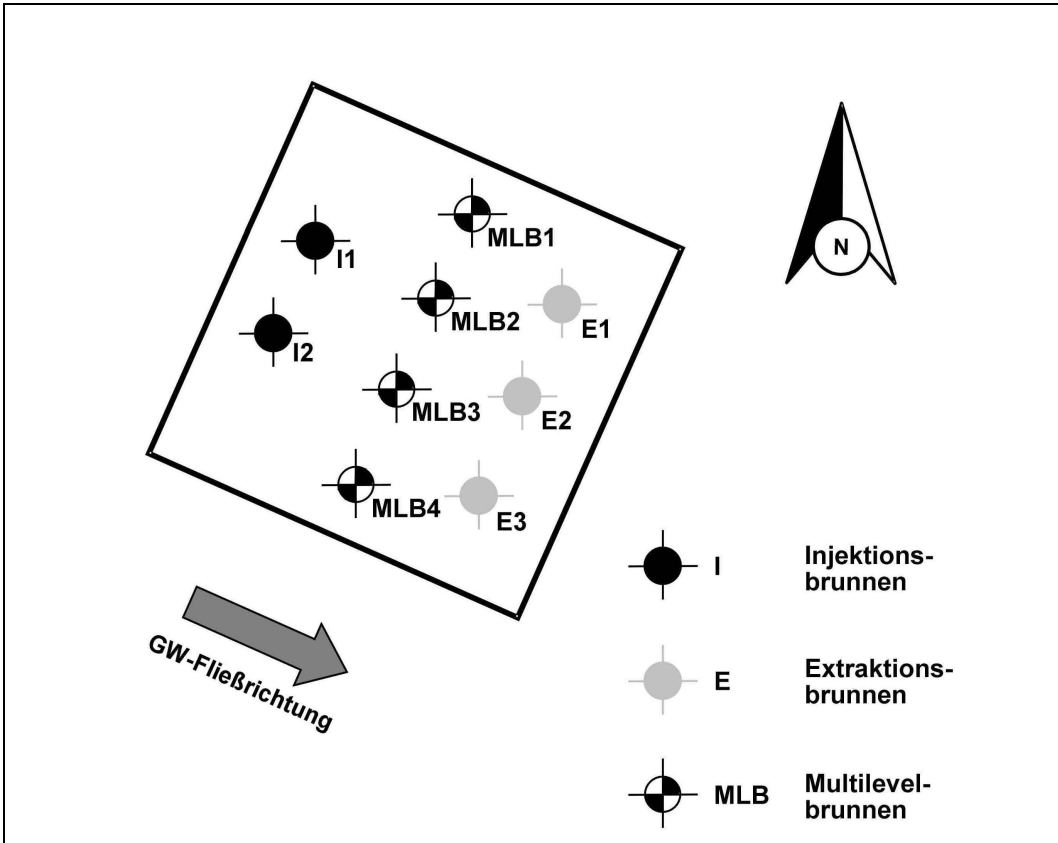


Abbildung 4.5: Anordnung der Brunnen und Meßstellen im Testfeld

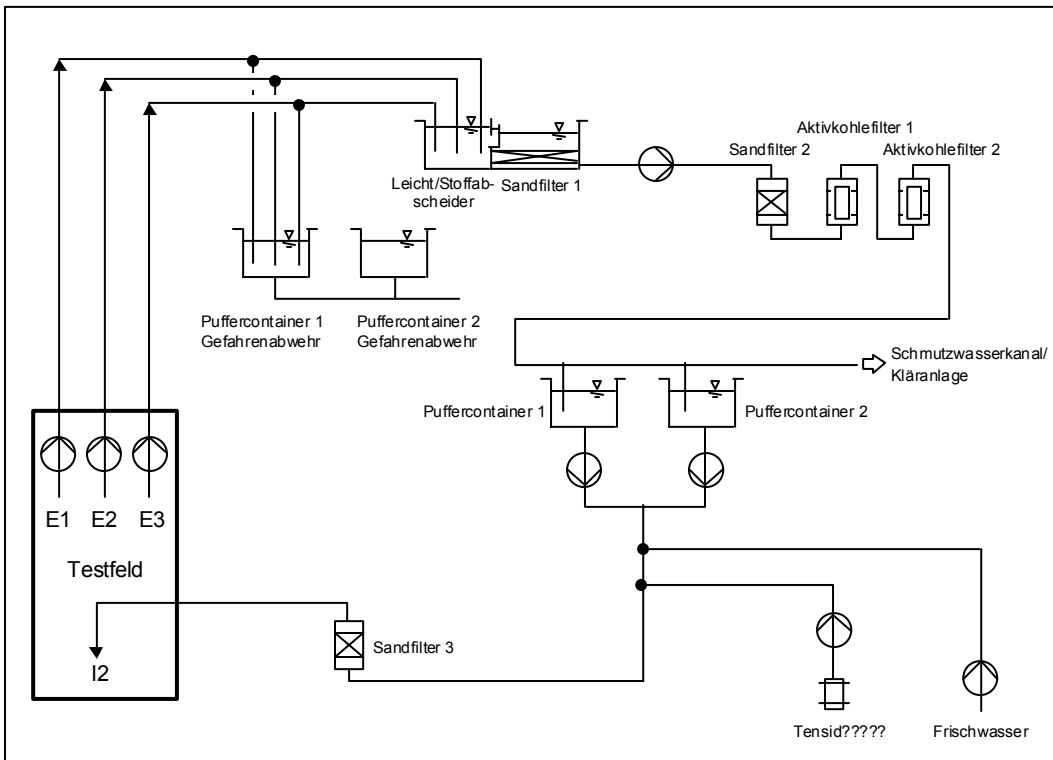


Abbildung 4.6: Fließbild der Anlage

Tracerversuche

- konservative Tracer: Natriumchlorid (NaCl)
Natriumbromid (NaBr)
- Verteilungstracer: Isopropanol (IPA)
4-Methyl-2-Penthanol (4M2P)
2,4-Dimethyl-3-Penthanol (2,4DM3P)
- Grenzflächentracer: Natrium Laurylether Sulfat (Marlinat)
- 2 Tracerversuche
(1 x vor Tensidspülung = pre-VGTT,
1 x nach Tensidspülung = post-VGTT)
- Injektions- und Extraktionsraten wie bei Extraktionsversuch

- Zugabe der Tracerlösung (ca. 2.000 l) in den Injektionsbrunnen pulsformig mit einer Zugaberate von 300 l/h
- Konzentrationen der zugegebenen Tracerlösungen

[g/l]	pre-VGTT	post-VGTT
Br	9,7	9,0
IPA	9,9	10,6
4M2P	9,1	10,1
2,4DM3P	0,8	0,7
Marlinat	4,5	4,8

Versuchsablauf

Tabelle 4.1 zeigt die wesentlichen Daten des zeitlichen Versuchsablaufs.

Datum	Dauer [d]	Vorgang
14.05.1998	< 1	Emissionsmessung vor der Tensidspülung
29.05.1998 – 27.06.1998	28	Verteilungs- und Grenzflächentracertest vor der Tensidspülung (pre-VGTT)
22.07.1998 – 27.07.1998	5	Spülung mit Wasser (ohne Tensid)
27.07.1998 – 14.08.1998	18	Tensidinjektion
14.08.1998 – 25.08.1998	11	Unterbrechung der Tensidinjektion aufgrund Austausch der A-Kohle (bei reduziertem Betrieb der Extraktionsbrunnen)
25.08.1998 – 29.08.1998	4	Tensidinjektion
29.08.1998 – 11.11.1998	74	Nachspülung mit Wasser
12.11.1998 – 17.12.1998	35	Verteilungs- und Grenzflächentracertest nach der Tensidspülung (post-VGTT)
23.12.1998	< 1	Emissionsmessung nach der Tensidspülung

Tabelle 4.1: Zeitlicher Ablauf des Feldversuches.

5. Ergebnisse des Feldversuches

5.1 Untersuchung von Bodenproben

Die PAK-Untersuchungen von Bodenproben, die beim Niederbringen der Brunnenbohrungen gewonnen wurden, führten zu folgenden Erkenntnissen:

- Die Brunnen I1 und E1 liegen außerhalb der Hauptkontamination.
- Die kontaminierten Tiefenbereiche in den Bohrungen erstreckten sich relativ gleichmäßig und fein verteilt über eine Schicht von ca. 1,5 m Mächtigkeit in ca. 4 m Tiefe.
- Teeröl in Flüssigphase wurde nur in der Bohrung I2 in einigen kleinen Bereichen detektiert.
- Die PAK-Belastung im Boden setzt sich hauptsächlich aus 2- und 3-ringigen PAK (Acenaphthen bis Chrysen) zusammen.
- In den Brunnen E2 und E3 konnten darüber hinaus deutliche Gehalte an 5- und 6-ringigen PAK festgestellt werden.
- Der mittlere PAK-Gehalt der kontaminierten Schichten betrug ca. 1,0 – 1,1 g/kg. Der maximal gemessene Gehalt lag bei 2,6 g/kg (jeweils 16 PAK nach EPA).

Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft die Untersuchungsergebnisse am Brunnen E2.

5.2 Extraktionsversuch

Die gemessenen Konzentrationsverläufe der Extrakte aus den Brunnen E2 und E3 (vgl. Abbildung 5.2 und 5.3) zeigen einen deutlichen Anstieg der PAK-Gehalte nach Beginn der Tensidspülung. Mit Gehalten von 200 – 300 mg/l lagen die maximalen anfängliche Gehalte deutlich über dem auf Grundlage der Laboruntersuchungen prognostizierten Wert von ca. 50 mg/l. Im weiteren Verlauf der Tensidspülung nehmen die Werte jedoch rasch auf wenig ergiebige Gehalte ab. Mit einem zweiten Spülstoß, der sich aufgrund des erforderlichen Aktivkohleaustauschs in der 5. Versuchswoche ergab, konnte ein erneuter geringer Anstieg der Extraktionsrate bewirkt werden. Dieser erreichte jedoch nicht mehr die Effektivität der vorangegangenen Spülphase.

Die Zusammensetzung der PAK-Extrakte (vgl. Abbildung 5.4) entspricht im wesentlichen der Zusammensetzung der PAK im Boden (vgl. Kapitel 5.1). D. h. es wurden hauptsächlich die im Boden vorhandenen 2- und 3-ringigen PAK entfernt. Auffallend ist jedoch, dass Anthracen im Extrakt deutlich unterrepräsentiert ist.

Insgesamt konnten im Versuch ca. 30 kg PAK aus dem Boden entfernt werden. Dies entspricht einer Entfernung von ca. 35 – 55 % bei einer grob abgeschätzten PAK-Gesamtmasse von ca. 60 – 85 kg im durchströmten Untergrund (unter der Annahme einer mittleren Belastung von 1 g/kg, einer erfaßten Fläche von ca. 4 x 8 m, einer Mächtigkeit des kontaminierten Bereiches von ca. 1,0 – 1,5 m und einer Bodendichte von 1.800 kg/m³).

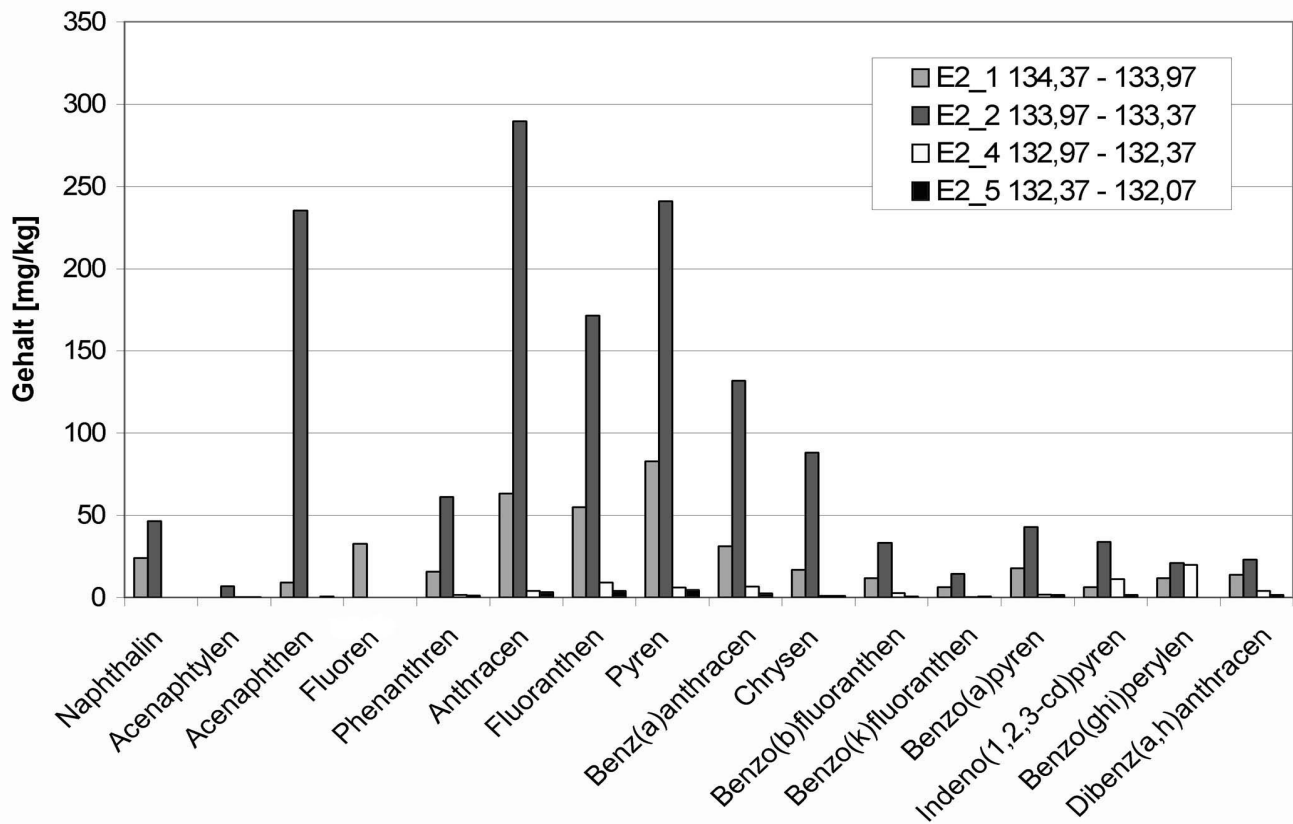


Abbildung 5.1: PAK-Gehalte im Boden bei Brunnen E2 (Tiefenangaben in mNN, GOK bei ca. 137,40 mNN).

Es konnten ca. 1.650 kg Tensidmasse (als TOC) zurückgewonnen werden, was bei einer Gesamtmasse der eingesetzten Tenside von 1.700 kg zzgl. 200 kg aufgrund der Kreislauf-führung einer Wiederfindungsrate von mehr als 86 % entspricht. Die Differenz von ca. 14 % wird durch Verluste bei Lagerung, Transport etc., Ungenauigkeiten in der TOC-Bestimmung, biologischen Tensidabbau im Boden und mit dem Verbleib einer geringen, sich nur langsam lösenden Restmenge im Boden erklärt.

Ein partikelgebundener Schadstoffaustrag scheint nicht stattgefunden oder nur sehr gering zum Gesamtaustrag beigetragen zu haben. Im Fall eines partikelgebundenen Schadstoffaustrages müßte die ausgetragenen Schadstoffverteilung etwa der im Untergrund vorhandenen Schadstoffverteilung entsprechen. Dies konnte nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 5.5 unten).

Demgegenüber zeigt die tensidbedingte Erhöhung der scheinbaren Schadstofflöslichkeit

eine (nahezu) lineare Abhängigkeit von der Hydrophobie der Einzelschadstoffe (ausgedrückt als Logarithmus des Oktanol-Wasser-Koeffizienten; vgl. Abbildung 5.5 oben). Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Schadstoffentfernung im wesentlichen durch Solubilisierung erfolgte. Eine Schadstoffmobilisierung (infolge Reduzierung der Grenz- und Oberflächenspannung des Kontaminanten) wurde in den Extraktionsbrunnen nicht beobachtet. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass hauptsächlich Teeröl-Blobs (vom Grundwasser vollständig umströmte, kleine und fein verteilte Teerölmengen) und nahezu keine „Pools“ (zusammenhängende „Teerölphasen“) abgereinigt wurden.

Die PAK-Emissionen aus dem Testfeld (Messungen in den Brunnen und Meßstellen, vgl. Abbildungen 5.6 und 5.7) waren nach der Tensidspülung im Vergleich zu den Emissionen vor der Tensidspülung zum Teil kleiner, zum Teil aber auch größer. Insbesondere für Naphthalin war durchweg eine Emissionszunahme festzustellen.

Die in E3 nach der Tensidspülung gemessenen Konzentrationen für PAK ohne Naphthalin waren mit 54.355 µg/l extrem hoch. Die Konzentrationen der Einzel-PAK liegen z. T. um ein Vielfaches über deren Wasserlöslichkeit, was auf einen partikelgebundenen Transport der PAK an ausgefallten Sulfidteilchen zurückgeführt wird. Eine Schwarzfärbung des beprobten Grundwassers sowie ein Geruch nach Schwe-

felwasserstoff deuteten hierauf hin. Dieser extreme Wert war vermutlich nur temporär nach Abschluß der eigentlichen Tensidspülung gegeben. Ein solcher partikelgetragener Transport ist i. A. nur kurzfristig möglich und kann somit nicht als repräsentativ für den Extraktionsversuch angesehen werden.

Durch den Tensidspülversuch konnte zwar eine teilweise (d. h. für einzelne PAK) Emissionsminderung bewirkt werden (um den Faktor 2 - 4). Insgesamt wurden jedoch die für eine Sanierung erforderlichen niedrigen PAK-Werte nicht erreicht. Auch nach Abschluß des Versuches lagen die Emissionswerte in einem für kontaminierte Gaswerkstandorte typischen Belastungsbereich.

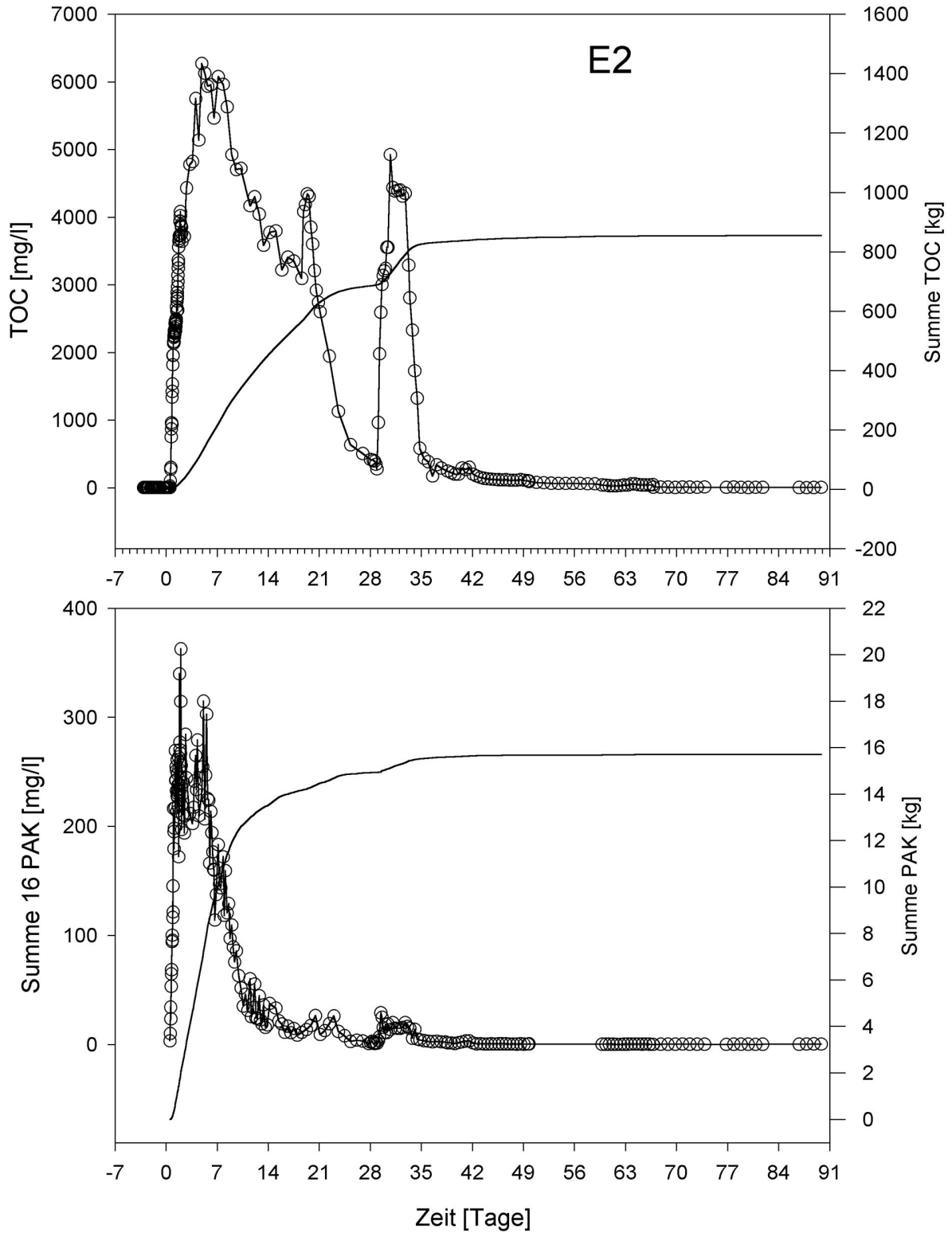


Abbildung 5.2: Verlauf der TOC- und PAK-Konzentrationen am Brunnen E2 inkl. Summenkurve

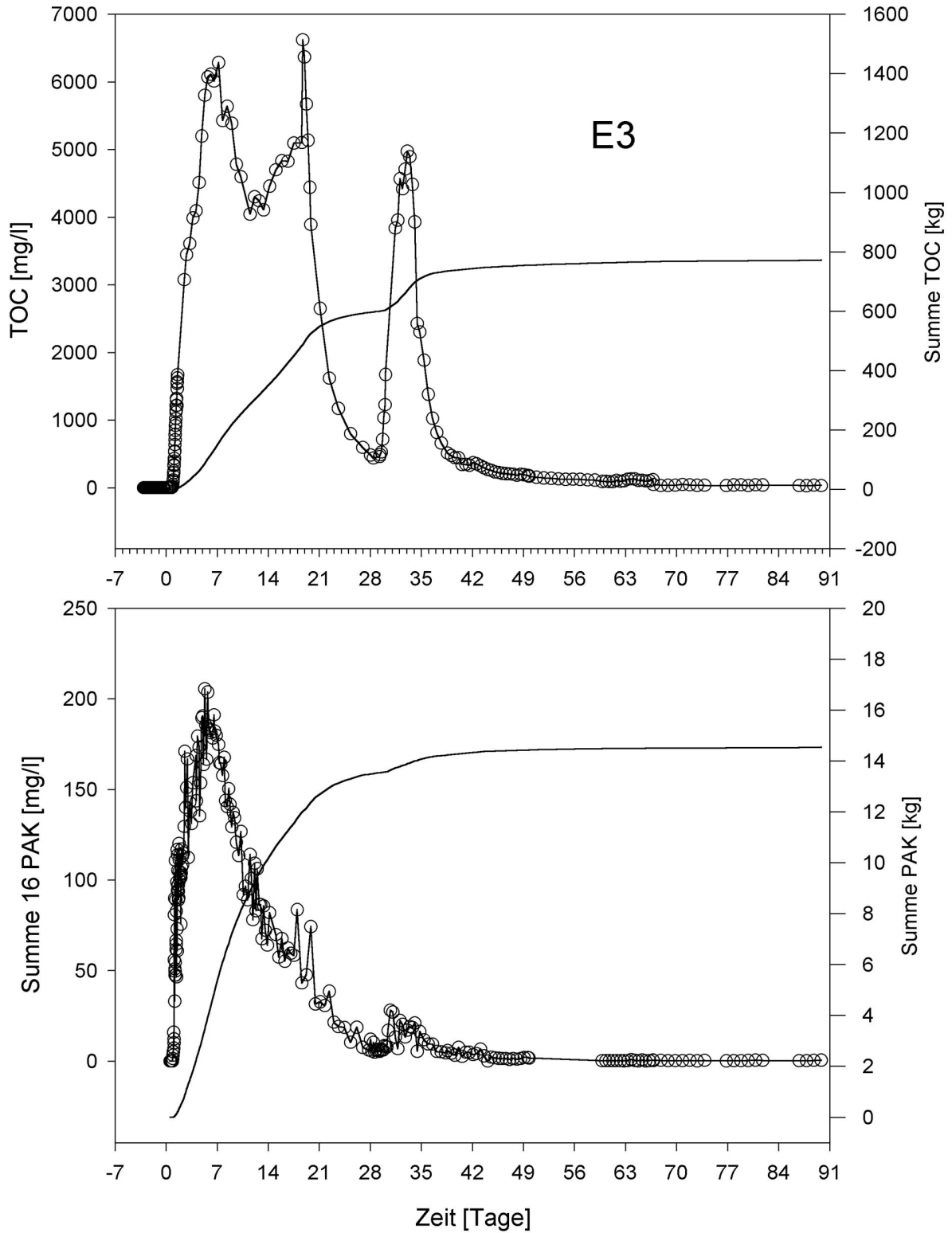


Abbildung 5.3: Verlauf der TOC- und PAK-Konzentrationen am Brunnen E3 inkl. Summenkurve

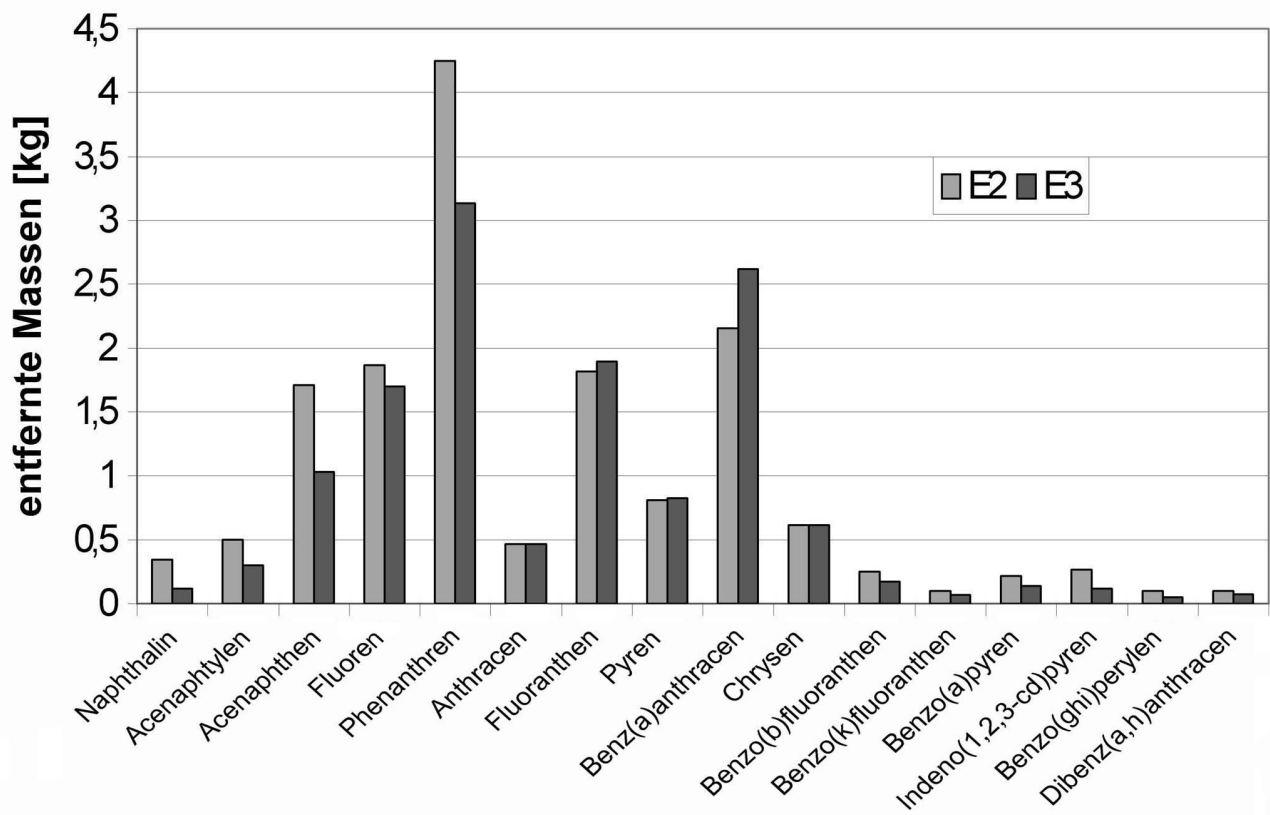


Abbildung 5.4: Entfernte Einzel-PAK-Massen aus den Brunnen E2 und E3 (errechnet durch Integration der Konzentrationsverläufe)

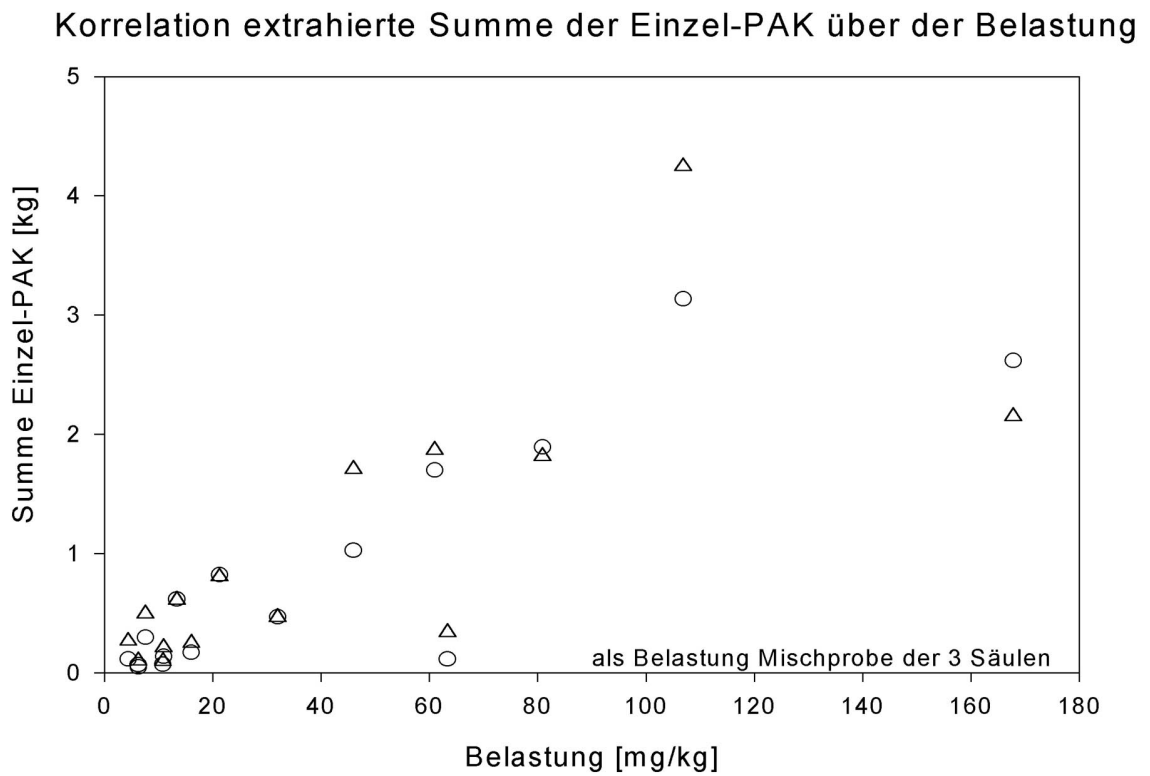
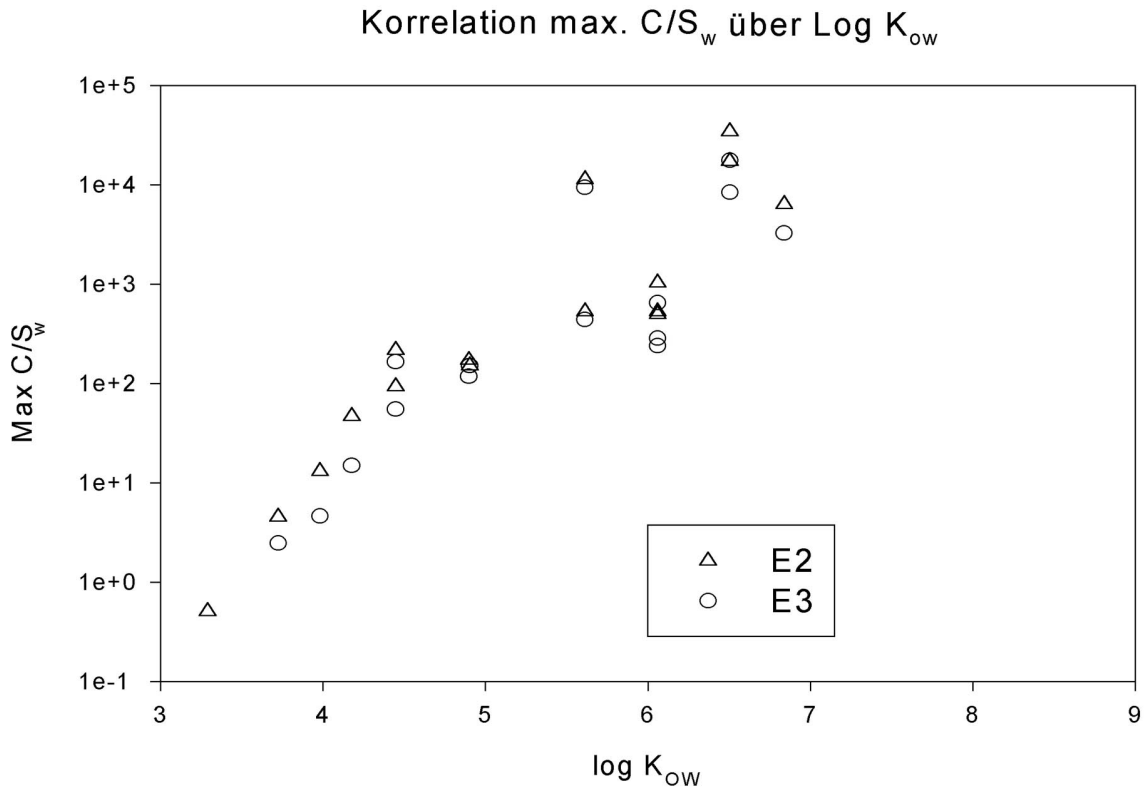


Abbildung 5.5: Korrelationen zur Bewertung des Mechanismus der Schadstoffentfernung

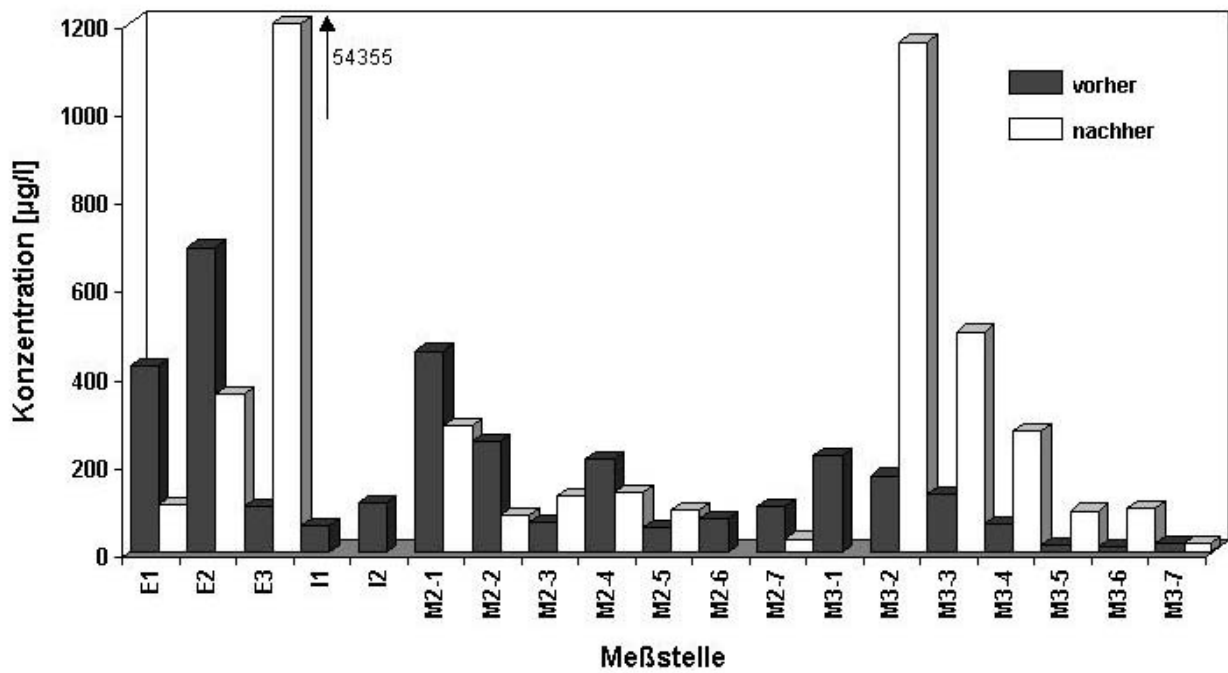


Abbildung 5.6: PAK-Konzentrationen im Grundwasser(16 EPA-PAK o. Naphthalin) an den verschiedenen Meßstellen (an I1, I2, M2-6, M3-1 wurden keine Nachher-Messungen durchgeführt).

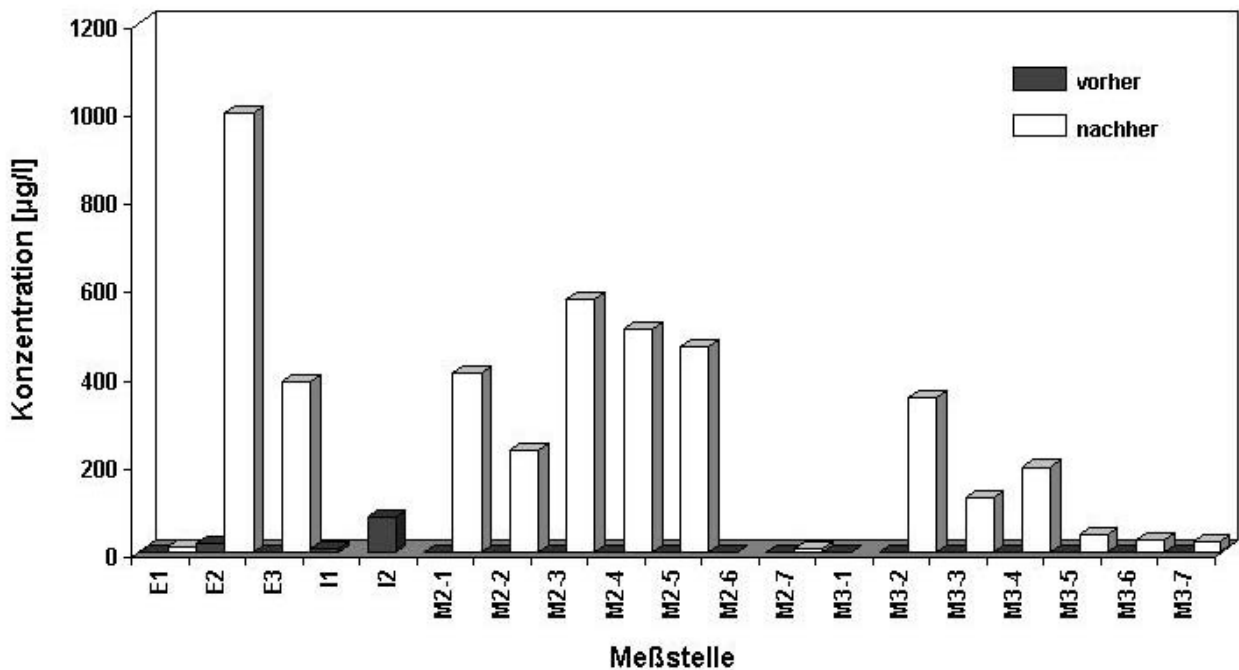


Abbildung 5.7: Naphthalin-Konzentrationen im Grundwasser an den verschiedenen Meßstellen (an I1, I2, M2-6, M3-1 wurden keine Nachher-Messungen durchgeführt).

5.3 Tracermeßmethode

konservative Tracer:

Die Durchbruchkurven der konservativen Tracer des pre-Verteilungs- und Grenzflächentracer tests (VGTT) und des post-VGTT ergaben, dass vor und nach der Tensidspülung (insbesondere zwischen dem Injektionsbrunnen und den beiden äußeren Extraktionsbrunnen) unterschiedliche Bodenbereiche durchströmt wurden. Zurückgeführt wurde dies u. a. auf eine Änderung der Grundwasserströmungsrichtung um 15°.

Die Bilanzierung der Tracermassen ergab eine Wiederfindungsrate von 95 % (pre-VGTT) bzw. 100 % (post-VGTT) und bestätigte somit die hydraulische Sicherheit der Versuchsanordnung.

reaktive Tracer:

Sowohl im pre-VGTT als auch im post-VGTT waren z. T. deutliche Retardationseffekte meßbar. Aus den Retardationen der Verteilungstracer konnten mit Hilfe der an einem industriellen Teeröl ermittelten Verteilungskoeffizienten entsprechende Teerölsättigungen berechnet werden. Die Tabellen 5.1 und 5.2 fassen die Ergebnisse der Auswertungen zusammen. Abweichungen der berechneten Werte von den realen Werten sind aufgrund der Koeffizientenbestimmung an einem von der Originalkontamination abweichenden Teeröl möglich (vgl. Kapitel 4.4.2).

Die berechneten Teerölsättigungen differieren in Abhängigkeit von dem verwendeten Tracer z.T. beträchtlich. Dies drückt sich u. a. auch darin aus, dass die für die verschiedenen Tracer gemessenen Retardationen nicht proportional zu den entsprechenden Verteilungskoeffizienten sind. Erklärt wird die Differenz u. a. durch die unterschiedliche Kinetik der Tracer.

Meßstelle	Marlinat	Retardationsfaktoren R [-]			Teerölsättigung S_n [%]		
		IPA	4M2P	2,4DM3P	IPA	4M2P	2,4DM3P
E1	1,6	1,5	1,3	1,6	37	8	4
E2	1,2	1,0	1,0	0,9	0	0	0
E3	1,1	1,2	1,2	1,3	21	6	1
M2-1	-	1,3	1,3	1,3	25	8	1
M2-2	1,1	1,3	1,4	1,4	22	9	2
M2-3	1,0	1,0	1,1	1,1	4	3	0,4
M2-4	kein Tracerdurchbruch						
M2-5	1,0	1,2	1,2	1,2	15	4	1
M2-6	1,0	1,2	1,2	1,2	19	6	1
M2-7	1,0	1,2	1,2	1,2	16	5	1

Tabelle 5.1: Retardationsfaktoren und Teerölsättigungen des pre-VGTT

Die bei der Berechnung der Teerölsättigung verwendeten Verteilungskoeffizienten wurden mit einem industriellen Teeröl bestimmt. Sie betragen 0,92 (IPA), 3,6 (4M2P) und 22,2 (2,4DM3P)

Meßstelle	Marlinat	Retardationsfaktoren R [-]			Teerölsättigung S_n [%]		
		IPA	4M2P	2,4DM3P	IPA	4M2P	2,4DM3P
E1	1,6	1,2	1,2	1,2	15	6	1
E2	2,2	1,4	1,5	1,3	29	13	1
E3	1,1	1,1	1,1	1,2	11	4	1
M2-1	1,6	1,1	1,1	1,1	6	3	1
M2-2	2,4	1,4	1,4	1,9	31	11	4
M2-3	kein Tracerdurchbruch						
M2-4	nicht beprobt						
M2-5	kein Tracerdurchbruch						
M2-6	1,3	1,1	1,1	1,1	9	3	1
M2-7	kein Tracerdurchbruch						

Tabelle 5.2: Retardationsfaktoren und Teerölsättigungen des post-VGTT

Im Vergleich zum pre-VGTT höhere Werte sind durch Fettdruck hervorgehoben

Die bei der Berechnung der Teerölsättigung verwendeten Verteilungskoeffizienten wurden mit einem industriellen Teeröl bestimmt. Sie betragen 0,92 (IPA), 3,6 (4M2P) und 22,2 (2,4DM3P)

Der Vergleich der Retardationsfaktoren der Verteilungstracer (IPA, 4M2P, 2,4DM2P) vor und nach der Tensidspülung ergab teilweise eine Abnahme, teilweise aber auch eine Zunahme der Retardation entsprechend einer Abnahme bzw. einer Zunahme der Teerölsättigung. Während die Abnahme ein plausibles Sanierungsergebnis darstellt (vorbehaltlich des nicht quantifizierbaren Einflusses der Grundwasserfließrichtungsänderung), wird die Zunahme (z.B. von 0 % auf 1 - 29 % am Brunnen E2) damit erklärt, dass vor und nach der Tensidspülung unterschiedliche Bodenbereiche durchströmt wurden. Offensichtlich wurden vor dem Spülversuch zwischen I1 und E2 lediglich Aquiferbereiche durchströmt, die nicht mit Teeröl kontaminiert waren. Durch die Tensidspülung wurden möglicherweise kontaminierte Bereiche zugänglich gemacht, so dass die Verteilungstracer beim post-VGTT retardiert wurden.

Der Grenzflächentracer Marlinat zeigt im post-VGTT entweder die gleiche oder eine größere Retardation als im pre-VGTT. Dies bedeutet, dass die Grenzfläche zwischen Teeröl und Grundwasser entweder gleich geblieben ist oder sich vergrößerte. Die Vergrößerung der Grenzfläche ist möglicherweise auf eine Zerteilung größerer zusammenhängender Teerölbereiche (Pools oder größere Blobs) in mehrere kleinere zurückzuführen. Auch ist es möglich, dass durch die Tensidspülung neue Grenzflächen erschlossen wurden, die in Aquiferbereichen liegen, die vor der Tensidspülung nicht durchströmt wurden.

In einigen Tiefenstufen der Multilevelmeßstelle M2 (M2-3, M2-5 und M2-7) wurde nach dem Spülversuch kein Tracerdurchbruch festgestellt, obwohl ein solcher im pre-VGTT meßbar war.

Die Wiederfindungsrate der reaktiven Tracer betrug zwischen 65 % und 95 %.

6. Bewertung der Ergebnisse und Ausblick

6.1 Effizienz und Eignung der Verfahren

Tensidunterstützte PAK-Extraktion

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die tensidunterstützte PAK-Extraktion für die Sanierung eines PAK-Schadens wie am Standort Kehl (mit Teeröl in Form von Pools und Blobs) ein wenig geeignetes Sanierungsverfahren darstellt. Trotz anfänglich unerwartet hoher Schadstoffaustragsraten (ca. 4- bis 6-fach über dem prognostizierten Wert) und einem abgeschätzten PAK-Austrag von ca. 35 – 55 % konnte keine wesentliche Minderung der Schadstoffemission festgestellt werden. Die hohen anfänglichen Austragsraten sind offensichtlich durch die Sanierung kleinerer Blobs infolge Solubilisierung verursacht, wogegen größere Blobs und Pools durch die Tensidspülung nicht nennenswert angegriffen wurden. Eine Schadstoffmobilisierung wurde lediglich nach Abschluß der Tensidspülung in einem einzelnen Extraktionsbrunnen in Form eines partikelgetragenen Schadstoffpulses beobachtet. Dieser kann nicht als repräsentativ für den Spülversuch angesehen werden.

Lösungskinetischen Modellrechnungen zeigen, dass im Falle eines PAK-Schadens bestehend aus Blobs mit einem effektiven Radius von 0,5 mm die Elutionsdauer (d. h. die Dauer bis zur vollständigen Auflösung der Schadstoffe) ohne Tensideinsatz mehrere 100 bis mehrere 1.000 Jahre beträgt. Durch den Einsatz eines unspezifischen Tensides wie im Feldversuch kann die rechnerische Elutionsdauer auf ca. 20 – 35 Tage reduziert werden. Demgegenüber steht die Elutionsdauer von 30 – 50 Jahren zur Auflösung eines fiktiven Teerölpools mit einer Ausdehnung von ca. 1m x 1m x 0,05m mittels

Tensideinsatz. Die Auflösung des gleichen Pools ohne Tensid würde einen Zeitraum von mehreren 10.000 Jahren beanspruchen.

Die Tatsache, dass durch den Tensideinsatz im Wesentlichen ein Schadstoffaustrag durch Solubilisierung bewirkt wurde, sowie die o. g. lösungskinetischen Modellrechnungen zeigen, dass die tensidunterstützte PAK-Extraktion vor allem unter folgenden Randbedingungen effektiv zur Emissionsminderung eingesetzt werden kann:

- Der Schaden besteht ausschließlich aus Blobs mit einem Radius ≤ 1 mm.
- Die Blobs sind gleichmäßig im Raum verteilt.
- Alle kontaminierten Bereiche werden von der Tensidspülung erreicht (inkl. Grundwasserschwankungsbereich).

Eine effektive Emissionsminderung ist auch bei folgender „günstiger“ Schadenstruktur denkbar:

- Neben der zuvor genannten Schadenstruktur liegen einzelne ausgedehnte Teerölpools vor.

In diesem Fall würden durch die Tensidspülung die aufgrund ihres großen Oberflächen-/Volumen-Verhältnisses emissionsträchtigen Blobs entfernt und zurück blieben lediglich Teerölpools, die aufgrund ihrer verhältnismäßig kleinen Oberfläche nur noch geringe Emissionen verursachen. In einem Szenario, bei dem die Oberfläche der Blobs ca. 100-fach größer ist als die der Pools, könnte so die verbleibende Emission auf ca. 1 % der ursprünglichen Emission reduziert werden.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit besteht jedoch in der zuverlässigen Feststellung der o. g. günstigen Schadenstruktur ohne größere Blobs als wesentliche Voraussetzung für die Wahl

des Sanierungsverfahrens. Auch kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch das Tensidverfahren im Fall der genannten Schadenstruktur größere Pools in kleinere Schadstoffeinheiten zerlegt und somit neue emittierende Oberflächen erzeugt werden.

Die effektive Sanierung (d. h. vollständige Entfernung) größerer Blobs oder Pools ist in wirtschaftlichen Zeiträumen ohne Schadstoffmobilisierung nicht leistbar.

Im Falle einer Schadenstruktur wie am Standort Kehl, wo möglicherweise keine der beiden o. g. günstigen Schadenstrukturen vorliegt, konnte mittels der tensidunterstützten PAK-Extraktion eine Schadstoffinventarverminderung erzielt werden. Die Einhaltung von Sanierungszielwerten im abströmenden Grundwasser (z.B. in Baden-Württemberg: 0,15 µg/l für 16 EPA-PAK ohne Naphthalin) war im Rahmen des ca. 3-wöchigen Tensidversuches nicht möglich.

Tracermeßmethode

Prinzipiell stellen Verteilungs- und Grenzflächentracerests (VGTTs) ein geeignetes Verfahren zur integralen Ermittlung der Schadstoffbelastung bzw. der Grenzfläche Teeröl/Wasser und somit der Schadenstruktur im Untergrund dar. Entsprechende auswertbare Effekte waren im Feldversuch meßbar. Die aus den Tracerversuchen berechneten Teerölsättigungen lagen in den Größenordnungen der konventionellen Erkundungsergebnisse. Unsicherheiten in den quantitativen Aussagen sind u. a. dadurch bedingt, dass die für die Berechnung benötigten Verteilungskoeffizienten nicht an dem Originalteeröl der Kontamination am Standort (weil nicht verfügbar), sondern mit einem industriellen Teeröl bestimmt wurden.

Die praktische Anwendung im Feldmaßstab zeigte, dass das Tracerverfahren noch Entwicklungsbedarf aufweist und somit noch nicht zum Stand der Technik zu zählen ist. So ergab die Auswertung der Tracermessungen vor und nach dem Tensidspülversuch z. T. widersprüchliche Ergebnisse und die mit den verschiedenen Tracern berechneten Teerölsättigungen differierten z. T. erheblich. Dies deutet auf eine unterschiedliche Kinetik der Tracer

hin. Die teilweise widersprüchlichen Ergebnisse wurden auch durch unterschiedliche durchströmte Bodenbereiche erklärt, was einerseits auf die beobachtete Grundwasserfließrichtungsänderung zurückgeführt wurde, andererseits aber auch ein Effekt der Tensidspülung sein kann (Durch die Tensidspülung wurden möglicherweise zusätzliche kontaminierte Bodenbereiche für eine Durchströmung zugänglich gemacht). Im letzten Fall sind VGTTs somit prinzipbedingt für eine Beurteilung des Sanierungserfolges ungeeignet.

Eine erfolgreiche Durchführung von Tracertests mit quantitativen Aussagen zu Schadstoffgehalt, Schadenstruktur und Sanierungserfolg ist damit nur unter folgenden Randbedingungen möglich:

- Einstellung der Verteilungsgleichgewichte durch Verwendung von Tracern mit geeigneter Kinetik (. h. die Verteilungsprozesse müssen im Vergleich zum konvektiven Tracertransport d sehr schnell ablaufen)
- Bestimmung der Verteilungskoeffizienten mit dem Originalteeröl des kontaminierten Standortes
- gleiche Durchströmungsbereiche der Tracerlösungen vor und nach der Sanierungsmaßnahme.

6.2 Kosten

Die Kosten für die dargestellte Testfeldtensidspülung inkl. Bohrkosten, Abwasseraufbereitung, Tenside, Analytik und Personal betragen 270 TDM für die Tensidspülung und 180 TDM für die Traceruntersuchung.

Für die Tensidspülung auf einem 4.500 m² großen Areal (bei 15 Spülfeldern, 2 Spülvorgängen und ca. 4 - 7 m tiefer Durchströmung, 3 Jahre Dauer) ergäben sich Kosten in Höhe von ca. 10,5 Mio. DM. Etwa 65 % wären hierbei Abwasserverbrauchskosten (Tenside, Aktivkohle). Lediglich hier bestehen Einsparpotentiale für zukünftige Weiterentwicklungen.

Die vorgenannten Kosten liegen damit um den Faktor 2 - 3 über denen einer hydraulischen

Sicherung des Standortes (25 Jahre - Ansatz).

6.3 Perspektiven

Tensidunterstützte PAK-Extraktion

Eine größere Effektivität der PAK-Extraktion im Fall von Schadensfällen mit größeren Blobs und Pools kann erzielt werden, indem neben der Solubilisierung auch eine Mobilisierung der Schadstoffe (durch die Bildung von Mikroemulsionen) bewirkt wird. Im Gegensatz zu z. B. Mineralölkohlenwasserstoffen, bei denen eine Schadstoffmobilisierung durch Tenside und somit eine tensidunterstützte Sanierung deutlich effektiver möglich ist, ist jedoch aufgrund der hohen Viskosität von Teerölen eine Mobilisierung ungleich schwerer in Gang zu setzen. Weltweit ist derzeit kein Tensidsystem oder Anwendungsfall bekannt, bei dem eine solche Mobilisierung beobachtet wurde.

Im Falle der Mobilisierung von hydrophoben Schadstoffen schwerer als Wasser (DNAPLs) ist jedoch zu beachten, dass es zu keiner

schwerkraftbedingten Schadstoffverfrachtung in tiefere Bodenbereiche kommt.

Dem Punkt „Hydraulische Sicherheit des Systems“ kommt in diesem Zusammenhang besondere Bedeutung zu.

Tracermeßverfahren

Die Qualität der Tracermessungen hängt wesentlich von der Kenntnis der ablaufenden Verteilungsprozesse und deren Kinetik ab. In diesem Zusammenhang sind möglichst „schnelle“ Tracer von Interesse, da nur für diese gewährleistet ist, dass sich ca. Verteilungsgleichgewichte einstellen, die wiederum für eine sichere quantitative Auswertung erforderlich sind.

Solche Tracer gilt es zu entwickeln, um Unsicherheiten in der quantitativen Aussage zu minimieren