

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

Funnel-and-Irradiate Technologie (FIT) zur in-situ Aufbereitung belasteter Grundwässer

Heinrich-Sontheimer Laboratorium für Wassertechnologie
am Technologiezentrum Wasser
in Kooperation mit den Stadtwerken Karlsruhe

J. Eggers

D. Maier

M. Maier

K. Roth

Förderkennzeichen: BWW 23006

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Juni 2007

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1	Einleitung	5
2	Laboruntersuchungen	7
2.1	Bestimmung molarer Extinktionskoeffizienten von Schadstoffen.....	7
2.2	Laborbestrahlungseinrichtung/Photoreaktor	10
2.2.1	Bestimmung des Photonenflusses im Photoreaktor	12
2.2.2	Bestimmung der Verweilzeit im Photoreaktor.....	13
2.3	Ergebnisse der Laboruntersuchungen	15
2.3.1	Modellwasseruntersuchungen zur Acenaphthen UV-Bestrahlung	15
2.3.2	Modellwasseruntersuchungen zur Vinylchlorid UV-Bestrahlung.....	18
2.3.3	Laboruntersuchungen mit kontaminiertem Grundwasser	21
3	In-situ Untersuchungen am Pilotgate	32
3.1	UV- Bestrahlung	32
3.2	In-situ Ozonung.....	45
4	Zusammenfassende Bewertung der angewandten Verfahren	49
4.1	Wirtschaftliche Betrachtung der Verfahren	51
4.2	Empfehlungen für die Praxis.....	55
5	Literaturverzeichnis.....	57

Funnel-and-Irradiate Technologie (FIT) zur in-situ Aufbereitung belasteter Grundwässer (BWW 23006)

Zusammenfassung

Der Untergrund, sowie das Grundwasser des ehemaligen Gaswerksgeländes der Stadt Karlsruhe sind mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als auch mit Vinylchlorid (VC) verunreinigt. Als Sanierungsmaßnahme wurde eine Funnel-and-Gate Anlage auf dem kontaminierten Gelände errichtet, deren acht Reaktoren (Gates) mit Aktivkohle gefüllt sind.

Aufgrund der geringen Adsorptionseigenschaften von Vinylchlorid an Aktivkohle sollte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens eine Vorreinigung des Grundwassers mittels in-situ UV-Bestrahlung untersucht werden. Hierzu sollte die geringe natürliche Fließgeschwindigkeit des Grundwassers und dadurch bedingte lange Aufenthaltszeiten in der bestrahlten Schicht ideale Bedingungen für einen effizienten Abbau der organischen Schadstoffe bieten.

In der ersten Phase dieses Projekts wurde eine Labor-Bestrahlungseinrichtung entwickelt. Diese wurde bezüglich der Verweilzeit bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten charakterisiert und der Photonenfluss ermittelt. Hierbei kam das Verfahren der chemischen Aktinometrie, unter Anwendung der Aktinometersubstanz Uridin, zum Einsatz. Für die zu bestrahlenden Schadstoffe wurden die molaren Absorptionskoeffizienten bei 254 nm, der Haupt-Emissionswellenlänge der für die Bestrahlungsversuche verwendeten UV-Strahler, bestimmt.

Anschließend wurden in der Laboranlage Bestrahlungsversuche mit Acenaphthen und Vinylchlorid in Modellwässern und Grundwässern durchgeführt. Die Massen der während der UV-Bestrahlung von Acenaphthen gebildeten Zwischenprodukte wurden mittels GC-MS bestimmt. Gebildete Zwischenprodukte wurden im Laufe der Bestrahlung weiter zu niedermolekularen Verbindungen abgebaut.

Mit Standort-Grundwasser in der Laboranlage durchgeführte Versuche umfassen die Verfahren UV-Bestrahlung, UV/Belüftung, H₂O₂-Dosierung, UV/H₂O₂, Ozonung sowie UV/Ozon. Durch die Anwendung von alleiniger UV-Bestrahlung konnten die im Grundwasser vorliegenden PAK's, wie auch Benzol und Vinylchlorid nach Realisierung sehr langer Bestrahlungszeiten abgebaut werden. Die Zugabe von H₂O₂ während der UV-Bestrahlung beschleunigte bei allen untersuchten Schadstoffen deren Abbau, wobei eine Anfangskonzentration von 20 mg/L H₂O₂ der Dosierung von 10 mg/L H₂O₂ überlegen war. Ebenso beschleunigte die Anwendung der kombinierten Verfahren UV/Belüftung, wie auch UV/H₂O₂ die Mineralisierung des organisch gebundenen Kohlenstoffs gegenüber der reinen UV-Bestrahlung deutlich. Durch alleinige H₂O₂-Dosierung ohne UV-Bestrahlung konnte keine nennenswerte Eliminierung der im Grundwasser vorliegenden Schadstoffe nachgewiesen werden. Untersuchungen zum Einsatz der Ozonung des Grundwassers ergaben, dass bereits bei einer Dosierung von 4 mg/L Ozon, der Hauptschadstoff Acenaphthen wie auch Vinylchlorid aus den Grundwasser entfernt werden konnten.

Für die in-situ Behandlung des Grundwassers auf dem ehemaligen Gaswerksgelände wurde ein Bestrahlungsmodul, bestehend aus sechs UV-Hochleistungs-Niederdruckstrahlern mit einer Nennleistung von je 120 W, entwickelt. An diesem wurde im halbjährigen Bestrahlungsversuch subterrestrisch, im kontaminierten Aquifer des Gaswerksgeländes, zunächst die Bildung von Belägen auf der Strahlerhüllrohroberfläche untersucht. Anschließend wurden im Zustrom der Aktivkohle des Pilotgates Untersuchungen zur Eliminierung der im Grundwasser vorhandenen Schadstoffe, mit vier und in einem späteren Versuch mit sechs dieser Bestrahlungsmodule, durchgeführt. Hierbei wurden beim Einsatz von vier Bestrahlungsmodulen die Konzentrationen der PAK's Acenaphthylen, Fluoren, Fluoranthen und Pyren um nahezu 90 % vermindert. Der Hauptschadstoff Acenaphthen welcher in einer Konzentration von 70 µg/L vorlag, wurde zu etwa 50 % aus dem Grundwasser entfernt. Die Konzentrationen von Benzol und Vinylchlorid wurden zu 41 % bzw. 55 % verringert. Die Installation von zwei weiteren Bestrahlungsmodulen erbrachte keine Verbesserung des Schadstoffabbaus.

Aufgrund der viel versprechenden Ergebnisse der Anwendung von Ozon im Laborversuch, wurde dieses Verfahren versuchsweise auch in-situ zur Schadstoffeliminierung im Grundwasser eingesetzt. Aus diesen Untersuchungen resultierte eine vollständige Eliminierung von VC und PAK aus dem Grundwasser nach einer Ozonungszeit von 180 min. Benzol, welches sich auch im Laborversuch als schlechter durch Ozon abbaubar erwiesen hatte, wurde zu 90 % aus dem Grundwasser entfernt. Die Vorteile der Ozonung gegenüber der in-situ UV-Bestrahlung konnten nicht nur im Hinblick auf die Schadstoffeliminierung, sondern auch bezüglich des notwendigen Energieeintrags bestätigt werden. Weitergehende Untersuchungen zur Optimierung des Ozoneintrags, wie auch der zu dosierenden Ozonmenge versprechen ein großes Potential für den großtechnischen Einsatz der Ozonung auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerks Ost, in Karlsruhe.

1 Einleitung

Ehemalige Gaswerksstandorte stellen in Deutschland typische Altlasten dar, deren Sanierung bundesweit unumgänglich ist. Ein Beispiel hierfür ist das Gaswerk Karlsruhe-Ost, welches für annähernd 100 Jahre bis 1965 in Betrieb war. Aus verschiedenen Produktions- und Lagerbereichen stammende gaswerkstypische Nebenprodukte wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Benzol sind in den Untergrund abgesunken und verunreinigen das Grundwasser am Gaswerksstandort [Maier,D. et al. (1989)]. Dabei bildete sich ausgehend von mehreren einzelnen Schadensherden eine Schadstofffahne im Grundwasser mit einer Breite von 220 m bis hin zu einer Tiefe von 17 m. Kontaminiert wird das Grundwasser hauptsächlich durch PAK, insbesondere Acenaphthen in Konzentrationen bis zu 500 µg/L. Eine zusätzliche Belastung des Grundwassers besteht durch Vinylchlorid (VC), einem Abbauprodukt von Tetra- und Trichlorethen (max. 100 µg/L), welches von einer Schadensquelle im Zustrom des Gaswerksgeländes herrührt.

Bevor entschieden wurde, welche Aufbereitungsart am früheren Gaswerksgelände umgesetzt werden sollte, wurden verschiedene Konstruktionsverfahren hinsichtlich ihrer Praxistauglichkeit für den spezifischen Standort Karlsruhe verglichen. Der Austausch des kontaminierten Erdreichs mittels Ausgrabung und nachfolgender Wärmebehandlung und Entsorgung war aufgrund der großen Ausdehnung der Kontaminierung nicht zweckmäßig. Zudem war die exakte Lage der verschiedenen Quellen nicht eindeutig festzulegen. Andere mögliche Sanierungsformen wie ein Einkapseln des kontaminierten Areals stellten sich angesichts der großen Fläche und Tiefe als äußerst kostspielig heraus.

Da die meisten PAK eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, werden sie nur langsam aus der kontaminierten Festphase herausgelöst. Die Persistenz ist vor allem durch eine langsame Diffusion der Stoffe aus Gebieten mit geringer Durchlässigkeit (Orten, an denen sich die Schadstoffe über Jahrzehnte angereichert haben) und durch die Adsorption an den Bodenkörper bedingt. Darum war es von einem finanziellen Standpunkt aus gesehen wenig effektiv, die Schadstoffe durch konventionelle pump-and-treat Methoden zu entfernen, insbesondere unter Berücksichtigung der zu erwartenden langen Betriebszeiten von mehreren Jahrzehnten [Teutsch,G. et al. (2001)].

Aufgrund der obengenannten Gründe wurde beschlossen, den Fokus der Aufbereitung an diesem Standort auf die Schadstofffahne auszurichten und nicht auf die Schadstoffquellen. Im Falle einer mikrobiologischen Sanierung hätten die oben genannten Sorptionsvorgänge eine Reduktion der biologischen Verfügbarkeit des organischen Substrats zur Folge und würden selbst bei biologisch gut abbaubaren Stoffen zu langen Sanierungszeiten führen. Dennoch wurden mehrere Bohrlöcher im kontaminierten Bereich auf zum Schadstoffabbau befähigte Mikroorganismen untersucht. In sämtlichen Bohrlöchern fanden sich Mikroorganismen, insbesondere solche, die BTEX- sowie drei- und vierkernige PAK unter aeroben Bedingungen abbauen konnten. Zudem wurden in allen untersuchten Bohrlöchern eisenreduzierende und mit wenigen Ausnahmen auch denitrifizierende und sulfatreduzierende Bakterien detektiert. Es wurde jedoch festgestellt, dass die mikrobiologischen Abbauprozesse an diesem speziellen Standort, hauptsächlich wegen der mangelnden Verfügbarkeit von Sauerstoff oder anderen

Elektronenempfängern, nur eine untergeordnete Rolle bei der Schadstoffentfernung spielen [Haist-Gulde,B. et al. (1999), Würdemann,H. et al. (1993)].

Als Sanierungsverfahren für das 92.000 m² umfassende kontaminierte Gelände wurde daher die Installation eines auf Adsorption basierenden passiven Funnel-and-Gate Systems gewählt. Die höheren Investitionskosten für die Erstellung des Bauwerks wurden hierbei in Kauf genommen, da diese sich auf lange Sicht durch die geringeren Betriebskosten wieder auszahlen sollten [Schulze,B. et al. (2001)].

Im Jahr 2000 wurde das Funnel-and-Gate-System errichtet. Die Trasse mit einer Länge von 240 m und einer Tiefe von 17 m verläuft senkrecht zur Fließrichtung des Grundwassers und wird in relativ gleichmäßigen Abständen durch acht aktivkohlegefüllte Gates mit einem Durchmesser von je 2 m unterbrochen (siehe Abbildung 1-1). Der Funnel besteht aus Spundwänden, die in die Erde eingelassen wurden. Die vorgefertigten Gates mit einer Länge von 18 m bestehen aus zylindrischen Stahlrohren, die in zuvor angefertigten Bohrlöchern mit 2,5 m Durchmesser im Boden installiert wurden.

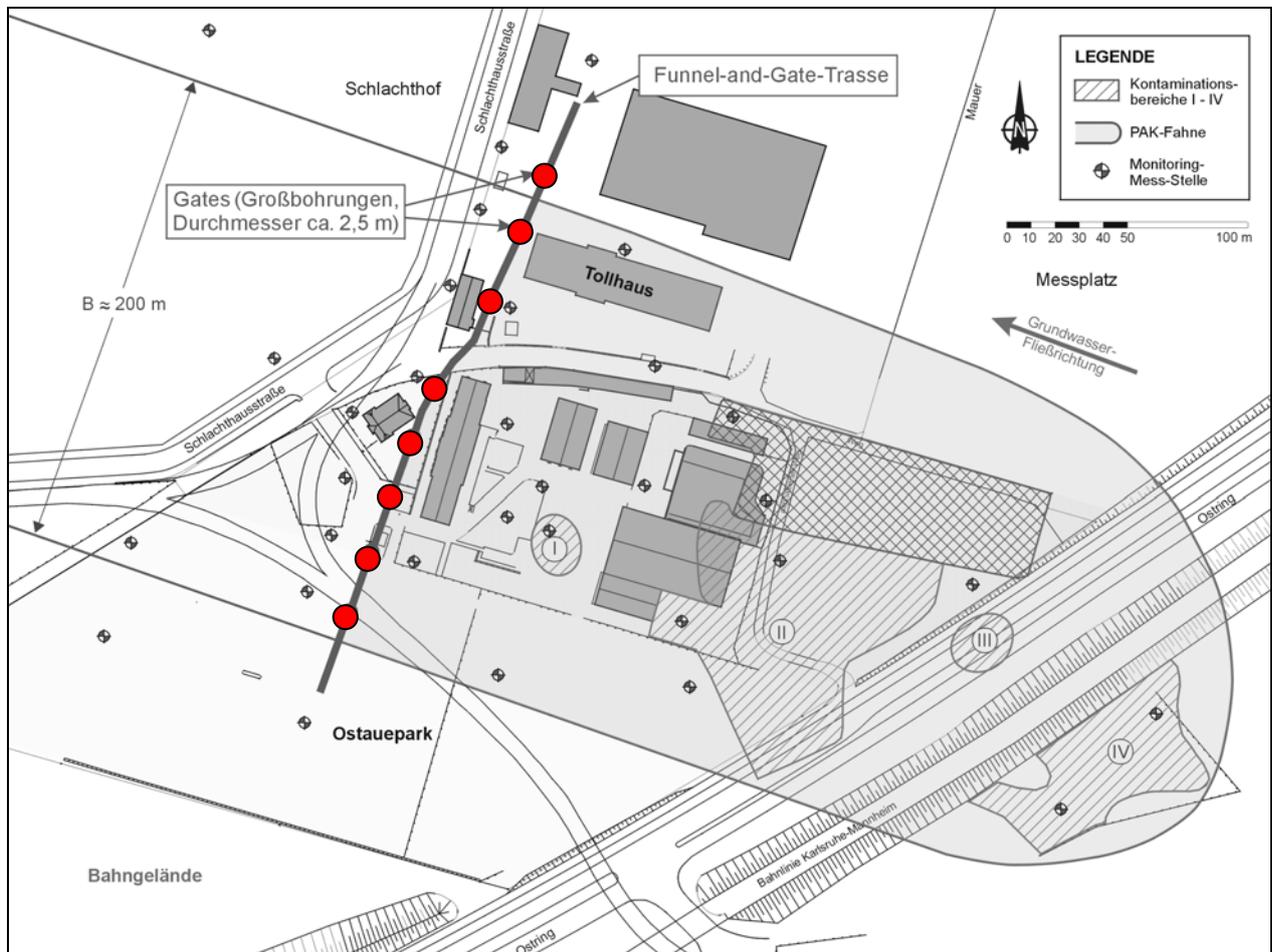


Abbildung 1-1 Übersichtsplan über das ehemalige Gaswerksgelände mit der eingezeichneten Funnel-and-Gate Trasse

Nachdem die Bauarbeiten für die Herstellung des Funnels und der Gates im März 2001 abgeschlossen werden konnten, wurde im Rahmen dieses Forschungsprojekts an einem Pilotgate der Einfluss der Funnel-and-Irradiate Technologie (FIT) im großtechnischen Maßstab überprüft [MAIER, 2001]. In diesem zweistufig ausgelegten Aufbereitungsverfahren wurde der Aktivkohlestufe im Gate eine UV-Bestrahlungsstufe vorgeschaltet. Durch das Verfahren der UV-Behandlung sollte ein oxidativer Abbau des VC und der PAK vor der Passage durch das Aktivkohle-Gate erreicht werden. Durch diese kombinierte Anwendung eines oxidativen und eines adsorptiven Verfahrens in einem Bauwerk, ohne zusätzliche Pumpmaßnahmen, sollen Schadstoffe mit unterschiedlichsten chemischen Eigenschaften abgebaut bzw. zurückgehalten werden [Eggers,J. et al. (2004),Maier,D. et al. (2002),Maier,M. and Maier,D. (2001)].

2 Laboruntersuchungen

2.1 Bestimmung molarer Extinktionskoeffizienten von Schadstoffen

Photonen aus dem Wellenlängenbereich des UV-Lichts besitzen prinzipiell genügend Energie um Atome bzw. Moleküle in angeregte elektronische Zustände zu versetzen, welche instabil sind. Dies ist der erste Schritt einer jeden photochemischen Reaktion und wird als Absorption bezeichnet. Die prinzipielle Abbaubarkeit von organischen Substanzen durch UV-Bestrahlung hängt somit zunächst davon ab, dass das von dem Hg-Niederdruckstrahler emittierte UV-Licht von den bestrahlten Molekülen absorbiert wird. Findet keine Absorption statt, so kann folglich auch keine photochemische Reaktion ablaufen.

Als Maß für die Absorption von UV-Licht wurden für die PAK Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren, Pyren, Fluoranthen, sowie für Benzol und Vinylchlorid deren molare Absorptionskoeffizienten bei 254 nm, der Hauptemissionswellenlänge des für die Abbauprobe verwendeten UV-Strahlers, bestimmt.

Hierzu wurden von jeder Substanz drei Versuchslösungen unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt, welche so gewählt wurden, dass die jeweils gemessene Absorption bei 254 nm nicht größer 1 lag, damit die Gültigkeit des Lambert-Beer Gesetzes sichergestellt war. Von jeder Konzentrationsstufe wurden die Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 190 bis 400 nm aufgenommen und unter Berücksichtigung der Konzentration und der durchstrahlten Schichtdicke die molaren Extinktionskoeffizienten bei 254 nm bestimmt (siehe Abbildung 2-1).

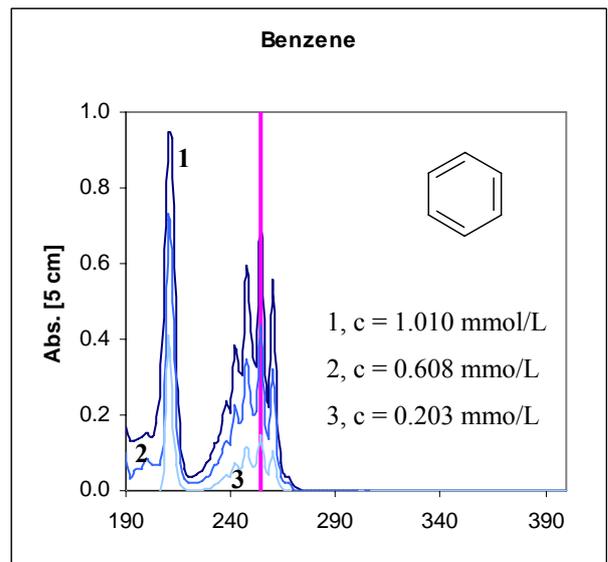
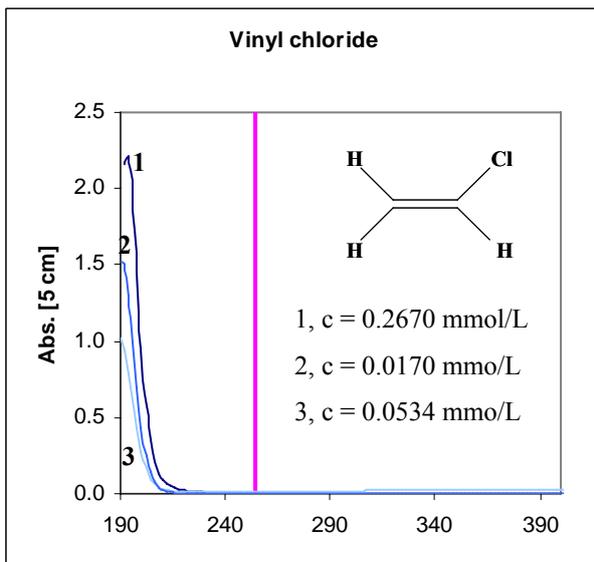
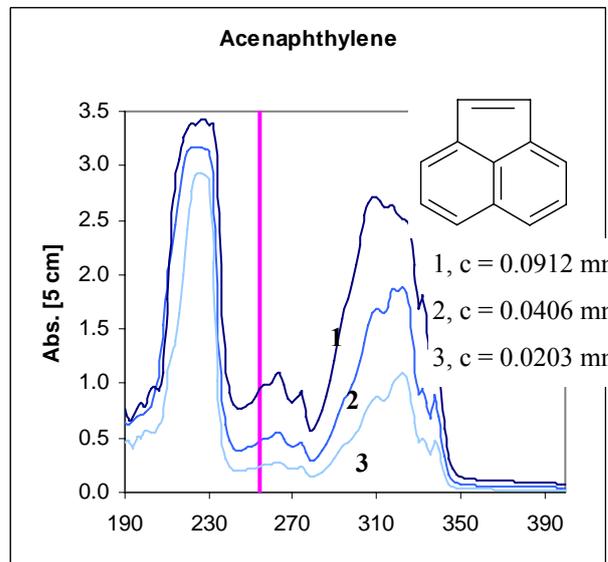
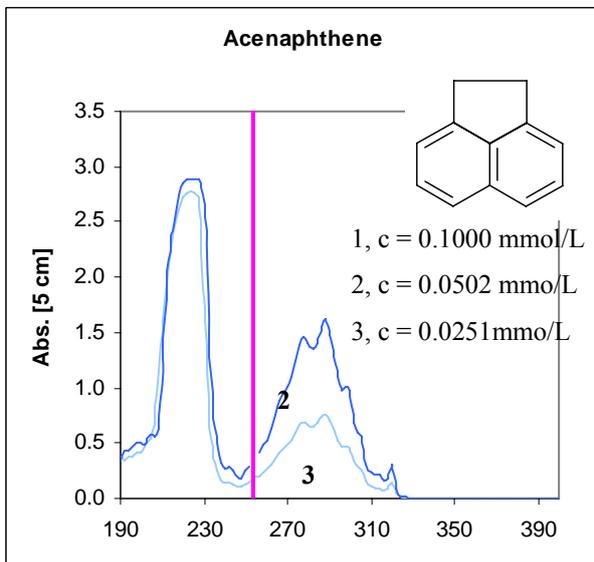
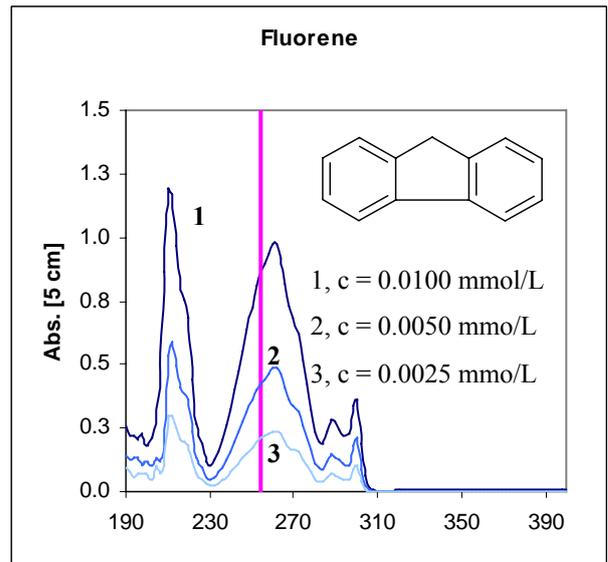
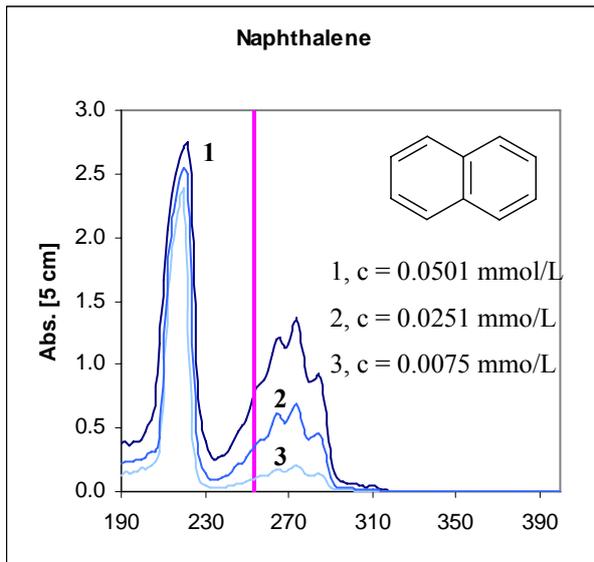


Abbildung 2-1 UV-Spektren ausgewählter Schadstoffe

Die berechneten molaren Absorptionskoeffizienten bei 254 nm, bezogen auf die molaren Konzentrationen der einzelnen Substanzen, sind in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1 Experimentell bestimmte molare Absorptionskoeffizienten ϵ bei 254 nm

Substanz	$\epsilon_{254 \text{ nm}}$ [l/mol*cm]			Mittelwert $\epsilon_{254 \text{ nm}}$
	1	2	3	[l/mol*cm]
Naphthalin	3068	2793	2713	2858
Benzol	146	147	144	146
Acenaphthen	1123	1230	1402	1252
Acenaphthylen	2334	2354	2384	2357
Fluoren	17280	17041	16682	17001
Pyren	9894	9666	9984	9848
Fluoranthen	12813	12687	12654	12718
Vinylchlorid	0	0	0	0

Der höchste Absorptionskoeffizient wurde für die Substanz Fluoren mit 17001 l/mol*cm ermittelt. Auch die Substanzen Fluoranthen und Pyren weisen mit 12718 und 9848 l/mol*cm noch sehr gute Absorptionseigenschaften bei 254 nm auf. Der molare Absorptionskoeffizient des im Grundwasser vorliegenden Hauptschadstoffs Acenaphthen wurde zu 1252 l/mol*cm berechnet. Für die Gruppe der PAH war daher zu erwarten, dass diese aufgrund der bei 254 nm ermittelten Absorptionskoeffizienten in folgender Reihenfolge zunehmend besser photolytisch durch den Einsatz von Hg-Niederdruckstrahlern abgebaut werden:

Acenaphthen < Acenaphthylen < Pyren < Fluoranthen < Fluoren

Aufgrund der Tatsache, dass Vinylchlorid bei 254 nm kein UV Licht absorbiert und Benzol nur sehr gering ($\epsilon = 146$ l/mol*cm), war davon auszugehen, dass diese Substanzen nur in geringem Maß durch direkte Photolyse bei Bestrahlung mit 254 nm abgebaut werden.

2.2 Laborbestrahlungseinrichtung/Photoreaktor

Für die Laboruntersuchungen zum Schadstoffabbau wurde eine temperierbare, geschlossene Kreislaufanlage konzipiert. Diese Anlage mit einem Gesamtvolumen von 17,5 L besteht aus einem Photoreaktor mit Quecksilber-Niederdruckstrahler (120 W) und einer Glasapparatur mit Kreislaufpumpe, einem Rotameter zur Durchflussmessung, einer Messschleife und einem 10 Liter Glasvorratsgefäß mit Probenahmestelle. In der Messschleife bzw. am Vorratsgefäß werden folgende Parameter kontinuierlich erfasst:

- **Redox-Potential:** Schott-Elektrode 9828/92 (Pt-Bezugselektrode von Radiometer)
- **pH:** Einstabmesskette Fa. Schott, L 9080, dreifach Keramik-Diaphragma
- **Leitfähigkeit:** Elektrode von Schott, LF 713T, Konstante: 1 cm^{-1} , Messbereich von $0 \text{ }\mu\text{S/cm} - 2000 \text{ mS/cm}$
- **Sauerstoff:** Elektrode, WTW D 702
- **Wasserstoffperoxid:** H_2O_2 -Analysator Aerolaser AL 2002, Degussa, online-Messung

In Abbildung 2-2 ist der Photoreaktor der Bestrahlungsapparatur im Einsatz zu sehen. Die verwendete UV-Bestrahlungseinheit mit einer Länge von 84,6 cm besteht aus einem Indium-dotierten Hochleistungs-Quecksilberniederdruckstrahler (120 W) ummantelt mit einem hochtransparenten synthetischem Quarzglashüllrohr. Der gewählte Niederdruckstrahler emittiert UV-Strahlung der Wellenlängen 254 nm und 185 nm. Für die Versuchszwecke der UV-Oxidation ist die 185 nm-Emissionslinie erwünscht, da hier im Vakuum-UV-Bereich durch Wasserphotolyse hochreaktive Hydroxylradikale gebildet werden. Der Ringspalt zwischen Strahler und Hüllrohr wurde während der Versuche daher zusätzlich mit Stickstoff gespült, damit emittierte Photonen der Wellenlänge 185 nm nicht durch vorhandenen Luftsauerstoff absorbiert werden, sondern für den Abbau der Schadstoffe zur Verfügung standen.

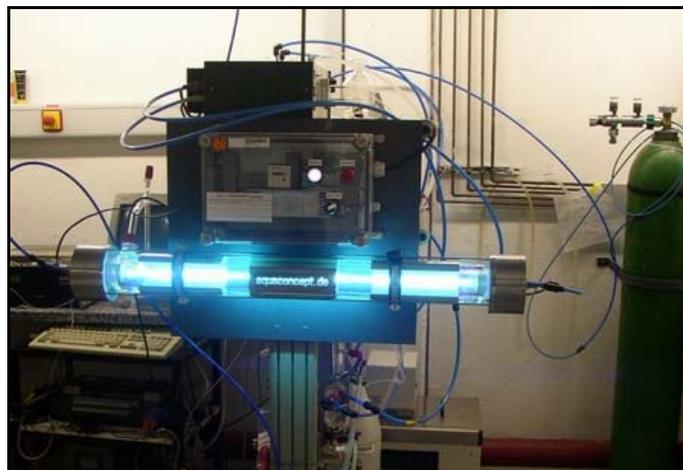


Abbildung 2-2

Laborreaktor zur Bestrahlung von Modell-/Grundwasser

Abbildung 2-3 zeigt einen schematischen Querschnitt durch den Photoreaktor: der Bestrahlungsraum mit einer Schichtdicke von 1,5 cm beinhaltet ein Volumen von 2,6 Liter.

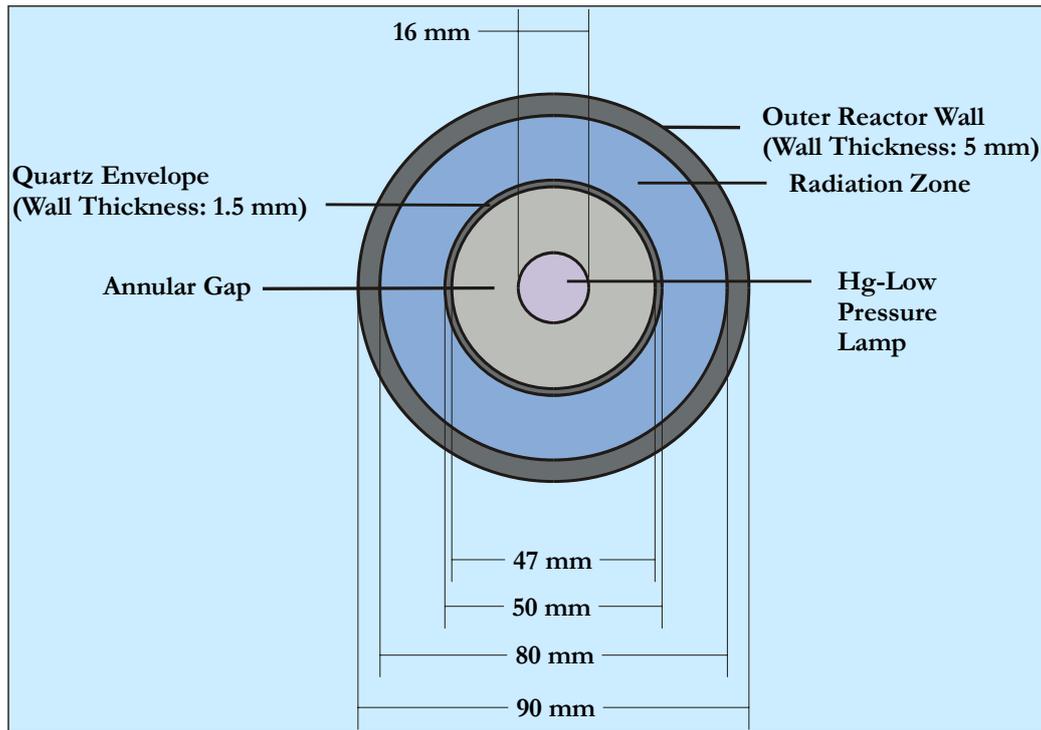


Abbildung 2-3 Schematischer Querschnitt des Laborreaktors zur Bestrahlung von Modell-/Grundwasser

2.2.1 Bestimmung des Photonenflusses im Photoreaktor

Für die Bestimmung des Photonenflusses im Photoreaktor wurde das Verfahren der chemischen Aktinometrie angewendet. Als Aktinometer wurde die Substanz Uridin, mit einer Quantenausbeute von $\Phi = 0,019$ und einem molaren Absorptionskoeffizienten von $8410 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ bei 254 nm , eingesetzt [Bernhardt et al. 1994].

Während der UV-Bestrahlung der Uridinlösung ($C_0 = 5,88 \mu\text{mol/L}$) wurden im Abstand von einer Minute Proben entnommen und von diesen UV-Spektren im Wellenlängenbereich von 200 bis 320 nm aufgenommen (siehe Abbildung 2-4).

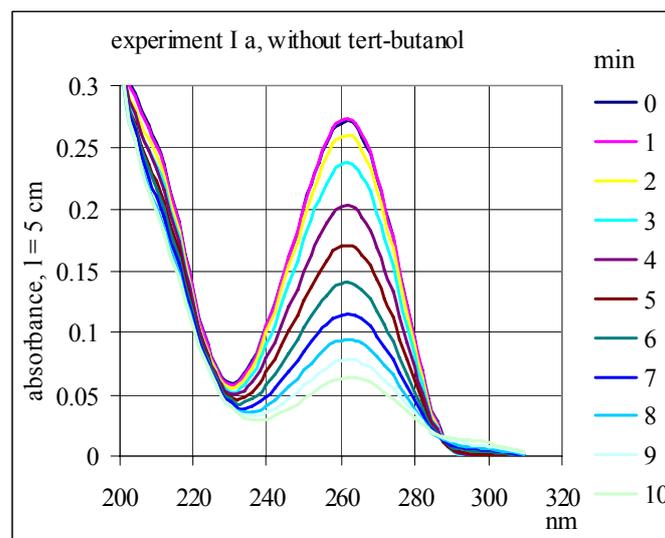


Abbildung 2-4 Absorptionsspektren von Uridin während der UV-Bestrahlung

Im Fall des chemischen Aktinometers Uridin, dessen photochemischer Abbau einer Reaktionskinetik erster Ordnung folgt, lässt sich der Photonfluss $N_{P,0,\lambda}$ aus dem 90 %igen Abbau nach der Zeit t , der Avogadrokonstante N_A , dem Anlagenvolumen $V(\text{KLA})$ von $17,5 \text{ Liter}$, der Quantenausbeute $\Phi_{254\text{nm}}$ von Uridin, dem molaren Absorptionskoeffizienten $\epsilon_{254\text{nm}}$ und der durchstrahlten Schicht l von $1,5 \text{ cm}$ im Reaktor berechnen. Die Ermittlung der Konzentrationsabnahme erfolgte aus den, zu den jeweiligen Probenahmezeitpunkten ermittelten Absorptionsswerten im Absorptionsmaximum bei 262 nm .

Abbildung 2-5 zeigt die Ergebnisse der in zwei Wiederholungsexperimenten durchgeführten Uridin-Aktinometrien in logarithmischer Darstellung. Die Untersuchungen wurden bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$, einer Startkonzentration von $5,88 \mu\text{mol/L}$ Uridin und einem pH-Wert von $6,7$ durchgeführt.

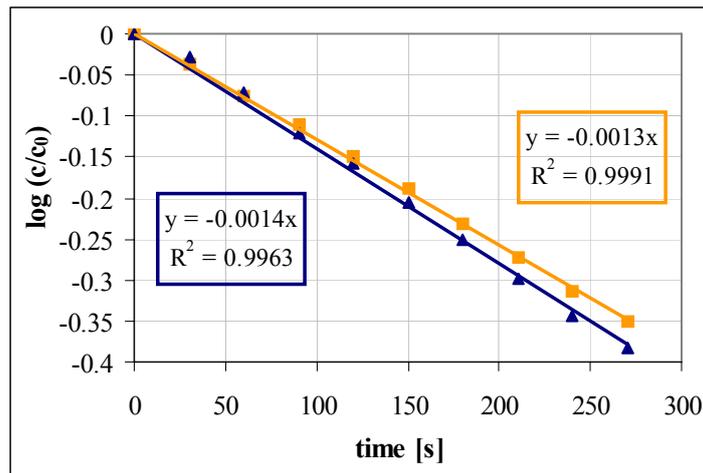


Abbildung 2-5 Abbau von Uridin während der UV-Bestrahlung im Laborreaktor

Die Berechnung nach der Formel

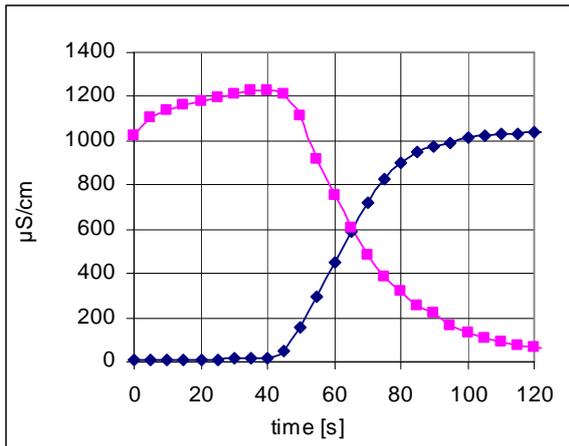
$$N_{P,0,\lambda} = \frac{0,9 * N_A * V(KLA)}{\Phi_{254nm} * \epsilon * l * t}$$

ergab für den in allen Laborbestrahlungsversuchen eingesetzten Photoreaktor (120 Watt) einen Photonenfluss $N_{P,0,\lambda}$ von $5,0 \times 10^{19}$ Photonen pro Sekunde für die Wellenlänge von 254 nm.

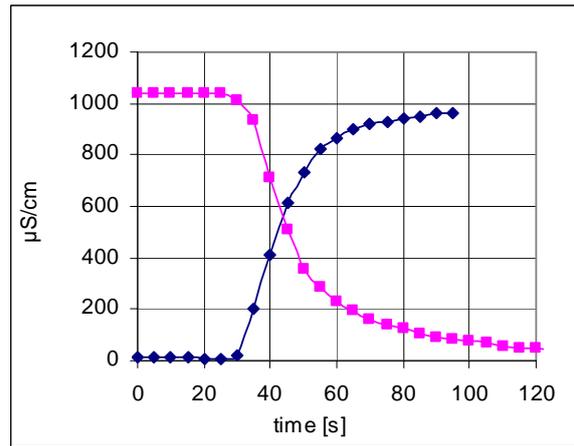
2.2.2 Bestimmung der Verweilzeit im Photoreaktor

Die bereits beschriebene Laborbestrahlungsanlage wurde während der Abbauversuche im Kreislauf betrieben, d.h. dass sich nicht das gesamte zu bestrahlende Volumen jederzeit in der bestrahlten Zone aufhielt. Daher wurde für unterschiedliche Pumpgeschwindigkeiten die jeweils mittlere Verweilzeit im Photoreaktor experimentell ermittelt.

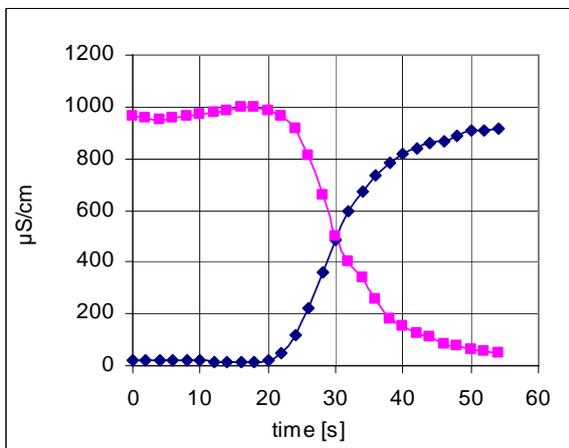
Hierfür wurde eine ca. 10 molare NaHCO_3 -Lösung verwendet und diese mit dem entsprechenden Volumenstrom durch den zuvor mit demineralisiertem Wasser gespülten Photoreaktor gepumpt. Direkt am Auslass des Reaktors wurde der Leitfähigkeitsanstieg der Lösung detektiert. Es wurde sowohl der Anstieg der Salzkonzentration, als auch die Verminderung der Salzkonzentration durch nachfolgendes Spülen mit demineralisiertem Wasser, über die Zeit, bestimmt. Die mittlere Verweilzeit ergab sich aus dem Schnittpunkt der Kurven, wie aus Abbildung 2-6 ersehen werden kann.



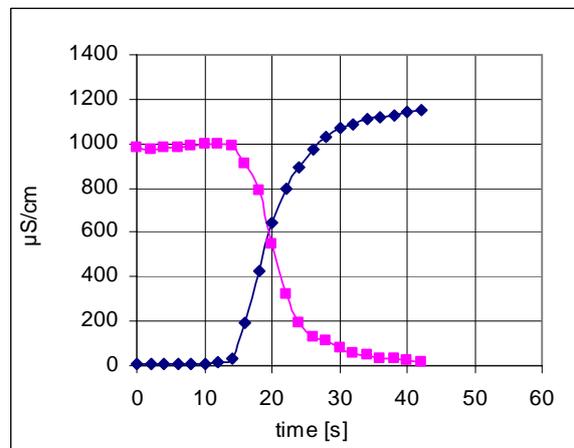
100 l/h: residence time ca 65 s



200 l/h: residence time ca 44 s



300 l/h: residence time ca 30 s



500 l/h: residence time ca 19 s

Abbildung 2-6 Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit im Photoreaktor der Laborbestrahlungsanlage

Für die im nachfolgenden Kapitel beschriebenen, in der Laborbestrahlungsanlage durchgeführten Abbauuntersuchungen wurde eine Durchflussgeschwindigkeit von 200 l/h, entsprechend einer mittlere Aufenthaltszeit von 44 s im Photoreaktor gewählt.

2.3 Ergebnisse der Laboruntersuchungen

Dieses Kapitel beschreibt die Ergebnisse der Laboruntersuchungen der Schadstoffe Acenaphthen und Vinylchlorid in Modellwasser. Die Untersuchung des VC-Abbaus war begleitet von Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection (LC-OCD), wodurch Schlüsse hinsichtlich der abgebauten oder gebildeten Molekulargewichtsfractionen gezogen werden konnten. Alle Laboruntersuchungen wurden bei 20 °C durchgeführt. Konstante Temperaturbedingungen wurden mittels eines Thermostates garantiert.

2.3.1 Modellwasseruntersuchungen zur Acenaphthen UV-Bestrahlung

Das Abbauverhalten von Acenaphthen wurde in Umkehrosmosewasser in Anwesenheit von verschiedenen Konzentrationen von gelöstem Sauerstoff untersucht. Der erste Versuch wurde bei Umgebungsluftbedingungen durchgeführt (Ausgangskonzentration: 7,6 mg/L). Für einen nachfolgenden Versuch mit überschüssigem Sauerstoff wurde die Versuchslösung stetig mit Sauerstoff begast, um eine konstante Konzentration von 17 mg/L aufrechtzuerhalten. Um das Abbauverhalten von Acenaphthen in sauerstofffreier Umgebung zu untersuchen, wurde die Versuchslösung mit Stickstoff belüftet. Ein weiterer Versuchslauf in Leitungswasser wurde mit Umgebungssauerstoff (Ausgangskonzentration: 8,5 mg/L) durchgeführt.

Tabelle 2-2 Ergebnisse der Bestrahlung von Acenaphthen in Umkehrosmosewasser

	Initial acenaphthene concentration [µg/L]	Irradiation time for 50% degradation [min]	Irradiation time for 90% degradation [min]
RO water, ambient oxygen	300	3.3	6.2
RO water, purged with oxygen	180	3.3	6.4
RO water, stripped with nitrogen	170	3.3	8.5
Tap water, ambient oxygen	340	6.8	17.6

Der Abbau von Acenaphthen erfolgte in allen Versuchen gemäß einer Reaktionskinetik 1. Ordnung. Die normalisierten Ergebnisse in halb-logarithmischer (c/c_0)-Darstellung sind in nachfolgender Abbildung 2-7 dargestellt.

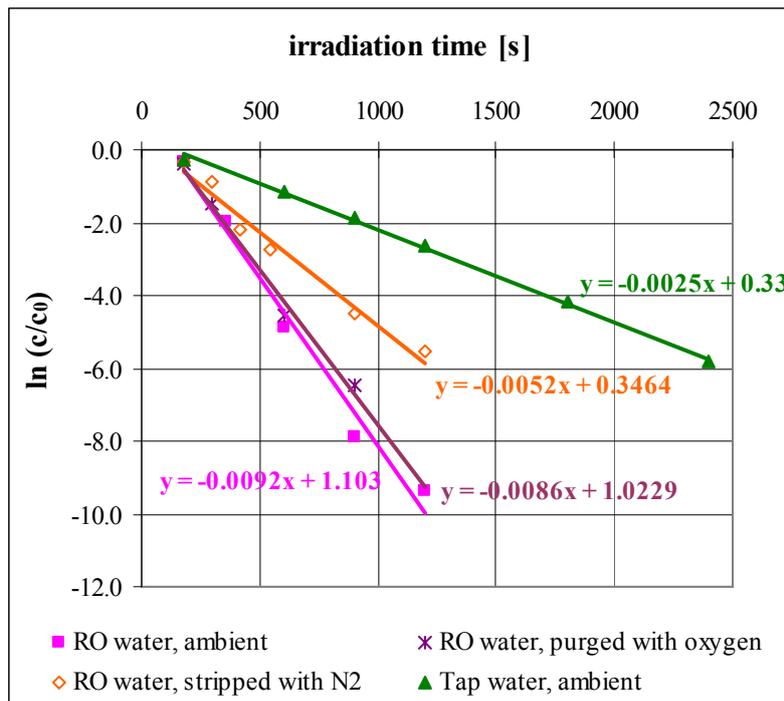


Abbildung 2-7 Abbau von Acenaphthen bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentration

Abbildung 2-7 zeigt, dass die Begasung mit Sauerstoff den Abbau von Acenaphthen im Vergleich zu den Versuchen mit Umgebungsluft nicht verbessern konnte. Das Ausblasen des Sauerstoffs aus der bestrahlten Lösung durch Stickstoff verlangsamte hingegen die Abbaugeschwindigkeit, dies jedoch nur, wenn auch die letzten Sauerstoffrückstände aus dem Medium entfernt wurden.

Die Halbwertszeiten und die Zeiten für einen 90%igen Acenaphthenabbau wurden anhand der linearen Regressionsgeraden berechnet und sind in Tabelle 2-2 dargestellt. Der Einfluss der Matrix auf den UV-induzierten Schadstoffabbau ist deutlich zu sehen. Für einen 50%igen bzw. 90%igen Acenaphthenabbau in Umkehrosmosewasser wurden 3,3 bzw. 6,2 Minuten benötigt; die Zeiten für den gleichen Abbau in Leitungswasser lagen bei 6,8 bzw. 17,6 Minuten. Dies erklärt sich durch den höheren Gehalt an organischen Inhaltsstoffen im Leitungswasser (1 mg/L). Die hohen Konzentrationen an Hydrogencarbonat (320 mg/L) im Karlsruher Trinkwasser sind ein weiterer Grund für längere Abbauezeiten, da dies ein äußerst effektiver OH-Radikalfänger ist.

Im Versuch „Umkehrosmosewasser mit Stickstoff gestrippt“ gelang es nicht, sämtlichen Sauerstoff von Anfang an aus der Versuchslösung zu entfernen; die anfängliche Sauerstoffkonzentration zu Beginn der Bestrahlung betrug noch immer ca. 0,5 mg/L. Diese Restkonzentration ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Ursache dafür, dass kein Unterschied zwischen den Ergebnissen der Versuche „Umkehrosmosewasser gestrippt“ und „Umkehrosmosewasser, Umgebungssauerstoff“ in den ersten Minuten auftrat. Nach einer Bestrahlungsdauer von 10 Minuten war der Sauerstoff jedoch vollständig gezehrt. Die Reduktion der Sauerstoffkonzentration in diesem Versuch erfolgte analog zum langsameren Acenaphthenabbau im Versuch „Leitungswasser, Umgebungssauerstoff“.

Da organische Wasserinhaltsstoffe während der UV-Bestrahlung oxidiert werden, ist die mögliche Bildung unbekannter toxischer Stoffe ein häufig diskutierter Punkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit Leuchtbakterien (*Vibrio fischeri*) durchgeführt, um die toxische Wirkung möglicher gebildeter Nebenprodukte während einer 30-minütigen Bestrahlung der Lösung zu untersuchen. Die Versuche wurden nach DIN 38412 Teil 34 durchgeführt [Normenausschuss Wasserwesen 1997]. Der Versuch mit *Vibrio fischeri* basiert auf der Fähigkeit zur Biolumineszenz der Versuchsorganismen. Die Toxizität wurde durch die Abnahme der Biolumineszenz von *Vibrio fischeri* nach 30 min Kontaktzeit mit der Versuchslösung bei einer Temperatur von 15 °C gemessen. Die Meeresbakterien wurden zuerst in einer Kochsalzlösung suspendiert (= Kontrolle); die zu untersuchende Lösung wurde der Kochsalzlösung in einer Konzentration von maximal 50% zugegeben.

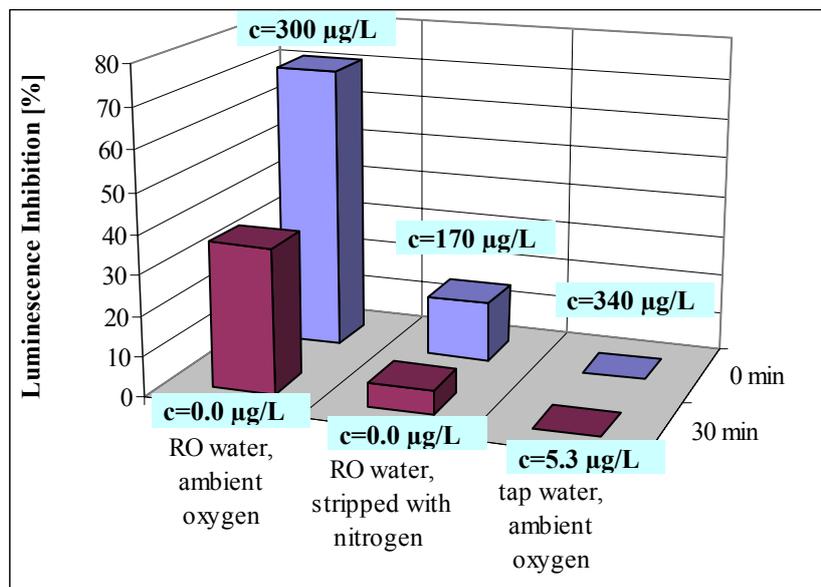


Abbildung 2-8 Hemmung der Lumineszenz von *Vibrio fischeri* nach 30 min Kontaktzeit, vor und nach der Bestrahlung wässriger Acenaphthen-Lösungen

Die Ergebnisse aus Abbildung 2-8 zeigen eine Hemmung von 15% in Umkehrosmosewasser (RO water) bereits bei einer Acenaphthenkonzentration von 170 µg/L. Bei einer Konzentration von 300 µg/L betrug die Hemmung ca. 70% im Vergleich zur Kochsalzlösung. In Leitungswasser konnte selbst bei einer Acenaphthenkonzentration von 340 µg/L keine Hemmung beobachtet werden.

Nach einer Bestrahlungsdauer der Acenaphthen-Umkehrosmosewasserlösungen von 30 Minuten und einer Abnahme der Acenaphthenkonzentrationen bis unter die Nachweisgrenze reduzierte sich die prozentuale Hemmung um ca. 50%. Dies zeigt, dass die Versuchslösung selbst dann toxisch auf Lumineszenzbakterien wirkte, wenn sie gar kein Acenaphthen mehr enthielt. Es ist davon auszugehen, dass während des Acenaphthenabbaus Nebenprodukte gebildet wurden und dass die gemessene Toxizität auf diese Substanzen zurückzuführen ist. In Versuchen mit Leitungswasser wurde keine Toxizität beobachtet, weder vor noch nach einer Bestrahlungszeit von 30 Minuten.

2.3.2 Modellwasseruntersuchungen zur Vinylchlorid UV-Bestrahlung

Es wurden zwei Bestrahlungsversuche in TOC-freiem Umkehrosmosewasser ($T=20^{\circ}\text{C}$) mit Vinylchlorid durchgeführt. Experiment A mit einer Startkonzentration von $1\ \mu\text{mol/L}$, welches einer Massenkonzentration von $62.5\ \mu\text{g/L}$ entspricht ($M_{\text{VC}} = 62.5\ \text{g/mol}$) lag in etwa in dem Konzentrationsbereich, wie er auch im Gaswerk anzutreffen ist. Unter Berücksichtigung eines Molvolumens von $22.4\ \text{L/mol}$ unter Normbedingungen ($1013.25\ \text{hPa}$, $25\ ^{\circ}\text{C}$) wurden $0.4\ \text{mL}$ gasförmiges VC mit einer gasdichten Mikroliterspritze dosiert.

Für Experiment B wurde eine wesentlich höhere Startkonzentration im mg/L Bereich gewählt (siehe Tabelle 2-3). Die höhere Startkonzentration sollte ermöglichen, die Mineralisierung des VC (TOC Abbau) zu untersuchen, ebenso sollte geprüft werden, ob die Startkonzentration von VC einen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit hat.

Die dosierten Gasvolumina und gemessenen VC Start-Konzentrationen sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt. Es ist ersichtlich, dass in Experiment A aufgrund der geringen Dosiermenge Verluste beim Dosieren entstanden sind. Aufgrund der niedrigen TOC Anfangskonzentration von $6.5\ \mu\text{g/L}$ wurde in Experiment A kein TOC bestimmt. Die in Experiment B dosierte Menge an VC ergab eine sehr gute Wiederfindung. Es wurden $30\ \text{mL}$ VC dosiert, was einer rechnerischen Konzentration von $4.78\ \text{mg/L}$ entspricht und es wurde analytisch eine Startkonzentration von $4.70\ \text{mg/L}$ bestimmt.

Tabelle 2-3 Startkonzentrationen während der Bestrahlung von Vinylchlorid

	Dosierung (in 17.5 l)	VC C_0 , berechnet	VC C_0 , gemessen	TOC C_0 , berechnet
Experiment A	0.4 ml	$62.5\ \mu\text{g/L}$	$25\ \mu\text{g/L}$	$6.5\ \mu\text{g/L}$
Experiment B	30 ml	$4.78\ \text{mg/L}$	$4.70\ \text{mg/L}$	$1.8\ \text{mg/L}$

Die Ergebnisse des VC Abbaus sind in Abbildung 2-9 dargestellt. Insgesamt ergaben sich sehr gute Abbauraten, so war VC in Experiment A nach 30 min Bestrahlungszeit nicht mehr nachweisbar und in Experiment B nach 50 min. Betrachtet man die normierten Ergebnisse, so lässt sich erkennen, dass in dem höheren Konzentrationsbereich bei Experiment B (Startkonzentration etwa 188 mal so hoch wie in Experiment A) der VC Abbau etwa halb so schnell verläuft wie bei Experiment A. Aus den Regressionsgeraden wurden die Halbwertszeiten von VC für Experiment A zu $6.86\ \text{min}$ und für Experiment B zu $10.72\ \text{min}$ berechnet.

Die Tatsache dass VC überhaupt keine Absorption bei $254\ \text{nm}$ aufweist, hätte so hohe Abbauraten nicht erwarten lassen. Unter diesen Umständen musste der Abbau entweder durch direkte Photolyse bei $185\ \text{nm}$ oder durch die mittels Photolyse des Wassers gebildeten Hydroxyl-Radikale abgebaut worden sein.

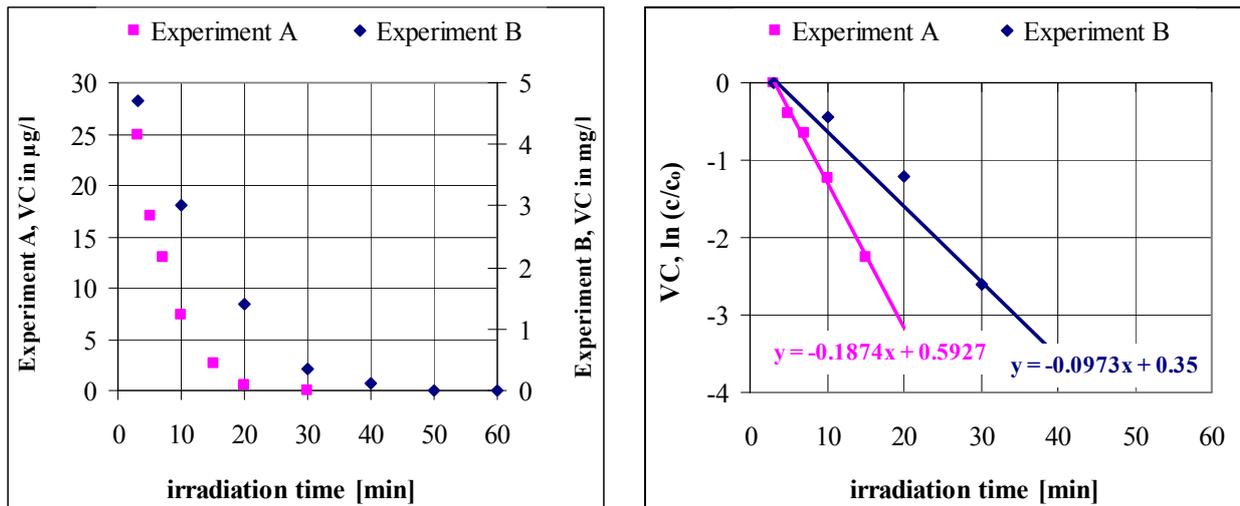


Abbildung 2-9 Abbau von Vinylchlorid während UV Bestrahlung

Messungen des pH Wertes während der Bestrahlungsexperimente zeigen, dass etwa drei Minuten nachdem der UV-Strahler gezündet wurde (dies entspricht der Aufheizzeit des Strahlers), der pH Wert der bestrahlten Versuchslösung zu sinken begann. Dies deutet bereits die beginnende Mineralisierung an, welche über die Bildung von organischen Zwischenprodukten mit Säurecharakter abläuft.

Die Messung des organischen Kohlenstoffgehalts von VC selbst ($t = 0$ min) war nicht möglich, da das VC während der TOC Messung verfahrensbedingt (Ansäuerung und Ausstripfen des anorganischen Kohlenstoffs) entfernt wurde. Daher wurde der Kohlenstoffgehalt der Ausgangslösung aus der gemessenen VC-Konzentration berechnet (siehe Tabelle 2-3). Sofort mit dem Einsetzen der Bestrahlung wurden jedoch nicht flüchtige Zwischenprodukte gebildet, deren C-Gehalt mittels LC-OCD bestimmt werden konnte.

LC-OCD steht für *Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection* und ist ein Chromatographie-System, das neben einem UV-Detektor einen Kohlenstoff-selektiven Detektor (OCD) enthält. Der OCD basiert auf dem Prinzip des *Grüntzel* Dünnschichtreaktors. Dieses nur bei diesem Reaktortyp realisierte Oxidationsverfahren ist hinsichtlich der Oxidationsstärke mit den thermischen Oxidationsverfahren vergleichbar. Die Detektion des Kohlendioxids erfolgt mittels nichtdispersiver Infrarotspektroskopie. Die Bestimmungsgrenzen liegen im unteren ppb-Konzentrationsbereich. Zur chromatographischen Trennung des TOC-Stoffgemischs werden Trennsäulen mit porösen Gelen verwendet. Das Trennprinzip ist die Gel-Chromatographie (GFC, SEC). Die Substanzklassen werden primär nach ihrer Molekülgröße getrennt: Je größer das Molekül, desto schneller erfolgt die Elution, da diese weniger tief in das Gel eindringen können.

Der gemessene TOC erreichte nach 30 min ein Maximum, nach 120 min war sämtliches organisches Material vollständig mineralisiert. Das Vinylchlorid selbst, war nach etwa 50 min nicht mehr nachweisbar.

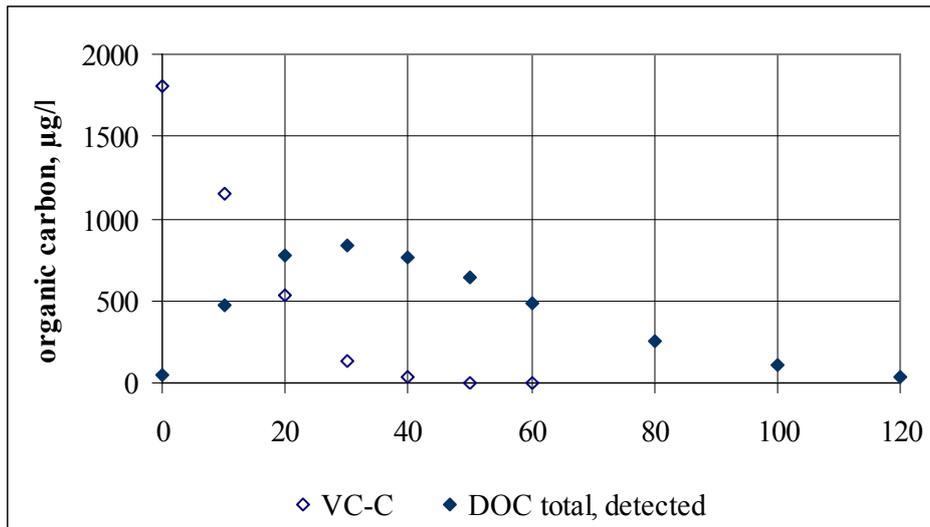


Abbildung 2-10 Berechneter und gemessener TOC während der Bestrahlung von VC

Die einzelnen Molekulargewichtsfractionen des TOC (building blocks, low molecular mass organic acids und neutrals) wurden für Bestrahlungszeiten von 10, 20, 30, 50, 80, 100 und 120 min bestimmt und diese Fraktionen über die Bestrahlungszeit dargestellt. Hierbei ergab sich „TOC, total“ aus der Addition der Ergebnisse aller TOC Fraktionen.

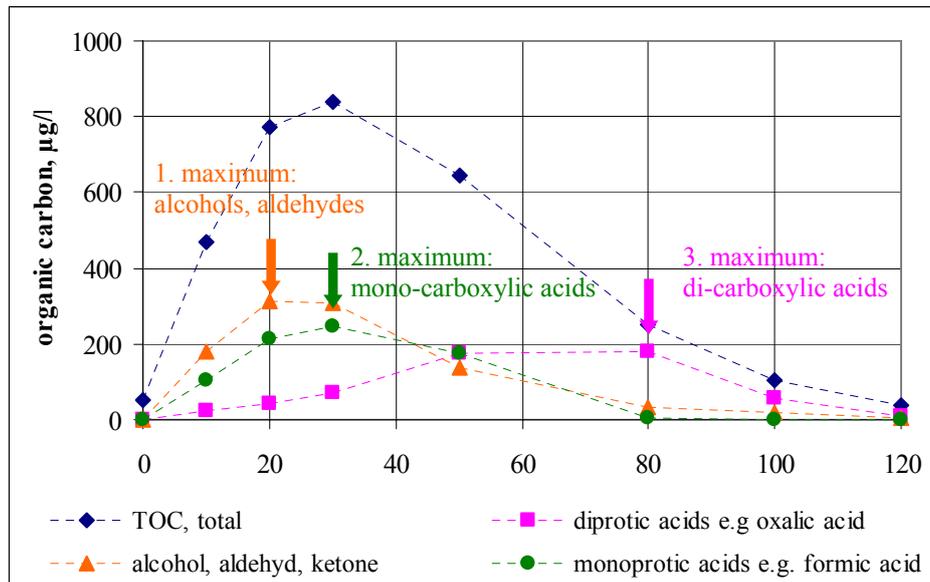


Abbildung 2-11 Molekulargewichtsverteilter TOC während der Bestrahlung von Vinylchlorid

Die Ergebnisse in Abbildung 2-11 zeigen, dass die Oxidation von Vinylchlorid schrittweise über Alkohole, Aldehyde, Mono- und Dicarbonsäuren zu CO₂ voranschreitet, wobei sich mit jeder Einführung einer neuen –COOH-Gruppe die Reaktivität des Moleküls aufgrund von I- und M-Effekten ändert.

Für eine weitere Spezifizierung der Ergebnisse können die Forschungen von *Gürtler et al.* als Grundlage dienen. Darin wurde der Abbau von Chlorenchen in der Gasphase durch die Bestrahlung mit einem Hg-Niederdruckstrahler in sauerstoffhaltiger Atmosphäre untersucht. Es wurde festgestellt, dass der Abbau direkt von der Anzahl der Chloratome sowohl bei 185 als auch bei 254 nm abhing. Die Quantenausbeuten für den Abbau von Vinylchlorid nahmen von 2-3 auf Werte bis größer 100 für Tri- und Tetrachlorenchen zu. Während der Bestrahlung von Vinylchlorid wurden die folgenden Photooxidationsprodukte detektiert: Formylchlorid, Monochloracetaldehyd, Acetylen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Monochloracetylchlorid, Salzsäure*, Ameisensäure*. Das hauptsächlich gebildete Formylchlorid ist photochemisch und thermodynamisch nicht stabil und zerfällt zu CO₂, CO und HCl oder hydrolysiert zu Ameisensäure in Anwesenheit von Wasserdampf [Gürtler, R. et al. (1994)].

Die Versuche mit Modellwasser wurden durchgeführt, um festzustellen, ob die Hauptschadstoffe am Gaswerksstandort, namentlich Acenaphthen und Vinylchlorid, grundsätzlich durch Bestrahlung abbaubar sind. Dies war der Fall, wobei Acenaphthen schneller abgebaut wurde, da sein Absorptionsspektrum sich mit der Emissionslinie des UV-Strahlers überlappt. Es ist jedoch nicht möglich, hieraus den Schluss zu ziehen, dass ähnliche Abbauraten in situ erzielt werden können, da dort eine Schadstoffmischung vorliegt und das Grundwasser einen hohen TOC-Gehalt aufweist. Die Ergebnisse können aber als Grundlage herangezogen werden, um die Hintergrundmatrix im Grundwasser zu bewerten.

2.3.3 Laboruntersuchungen mit kontaminiertem Grundwasser

In Laboruntersuchungen wurde der Abbau von Vinylchlorid, von Benzol und von Acenaphthen in belastetem Grundwasser, aus dem Zustrom der Sanierungsanlage des Karlsruher Gaswerks, untersucht. Es kamen hierbei die Verfahren der reinen UV-Bestrahlung, UV/Belüftung, UV/H₂O₂, Ozonung und das UV/Ozon-Verfahren zur Anwendung. Die zu definierten Bestrahlungszeiten entnommenen Wasserproben wurden auf die Parameter PAK, Benzol, VC, TOC sowie Fe²⁺/Fe³⁺ analysiert.

Es konnte gezeigt werden, dass die kombinierten Verfahren UV/Belüftung, wie auch UV/H₂O₂ den Abbau von TOC gegenüber der reinen UV-Bestrahlung deutlich beschleunigen. Dies ist durch den für die Mineralisierung organischer Substanz notwendigen Sauerstoff, der bei alleiniger UV-Bestrahlung im Laufe des Versuchs gezehrt wird, erklärbar. In den kombinierten Verfahren wurde Sauerstoff entweder direkt zugefügt (Belüftung) bzw. durch photolytische Spaltung des zugegebenen Oxidationsmittels, unter Bildung hochreaktiver Hydroxylradikale, erzeugt. Die auf „eins“ normierten Ergebnisse des TOC-Abbaus während der unterschiedlichen Behandlungsmethoden sind in Abbildung 2-12 dargestellt.

* in Anwesenheit von Wasserdampf

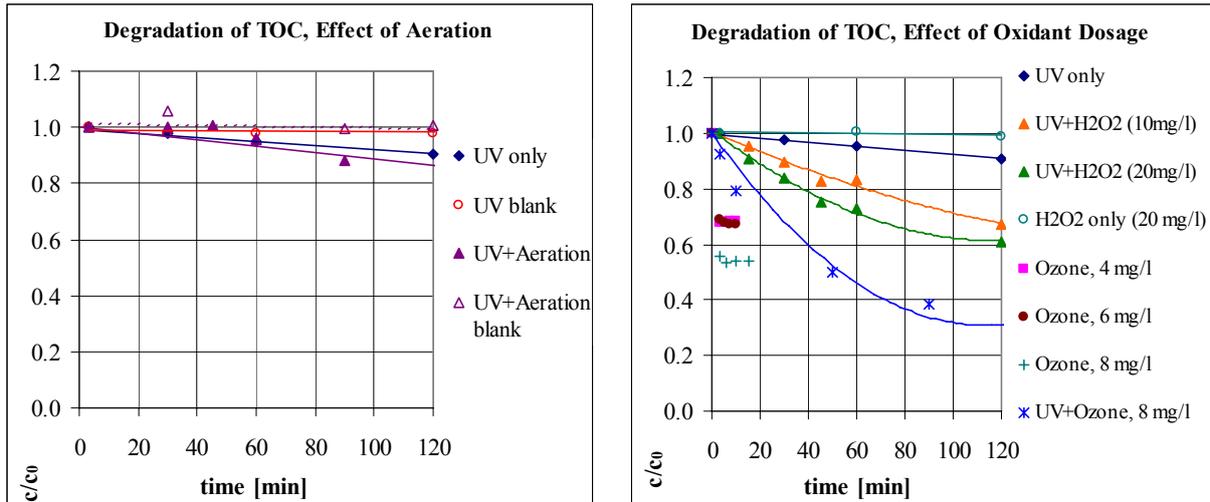


Abbildung 2-12 TOC-Abbau in Grundwasser während Laborbestrahlung

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Versuchsergebnisse der bereits genannten Verfahren für die Schadstoffe Benzol, Vinylchlorid und Acenaphthen, wobei es sich bei den Versuchsreihen die mit „UV blank“ bzw. mit „UV+Aeration blank“ bezeichnet sind, um die jeweiligen Blindversuche zur reinen UV-Bestrahlung bzw. zum UV/Belüftungsverfahren handelt.

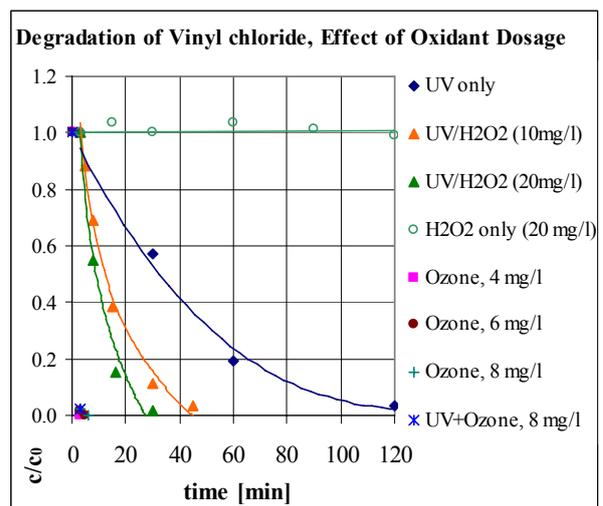
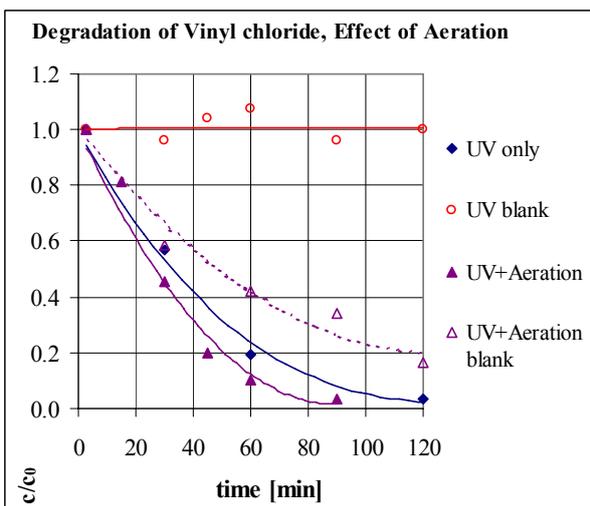
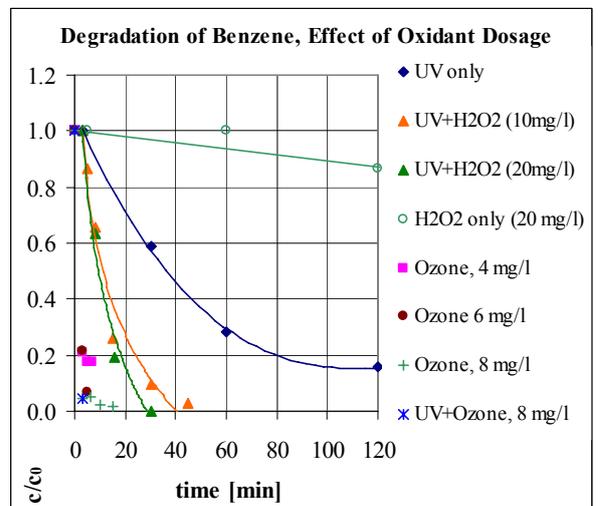
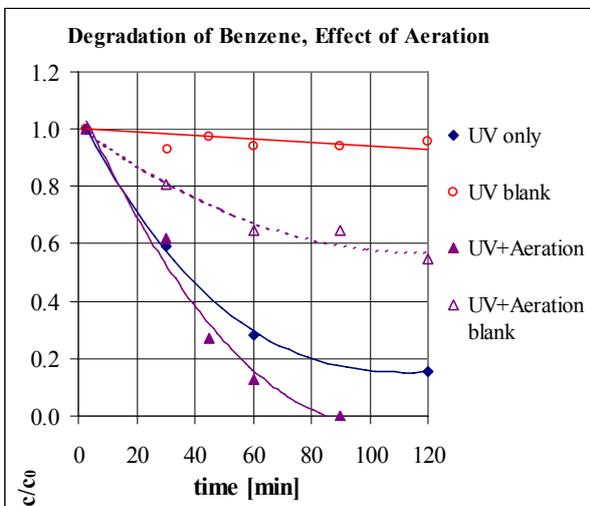
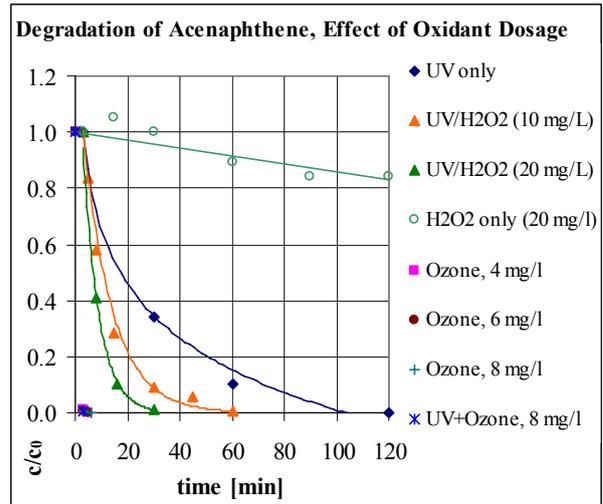
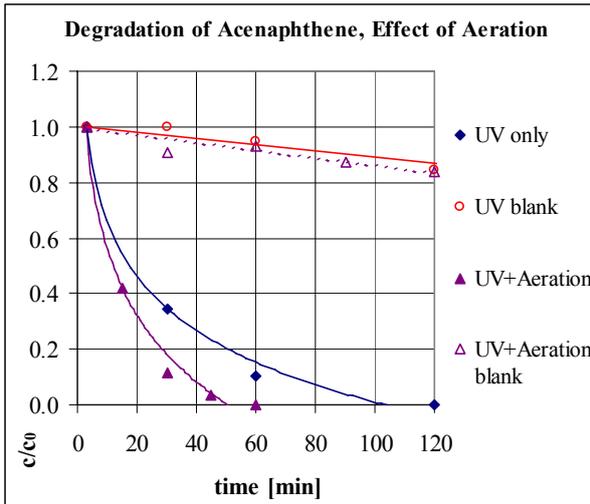


Abbildung 2-13 Abbau von Acenaphthen, Vinylchlorid und Benzol während verschiedener Behandlungsmethoden

Es wird deutlich, dass bei reiner UV-Bestrahlung von den untersuchten Substanzen, Acenaphthen am schnellsten abgebaut wurde. Zusätzliche Belüftung zur Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der zu bestrahlenden Lösung steigerte die Geschwindigkeit des Acenaphthenabbaus; im Falle von Benzol und VC bewirkt sie jedoch ein Ausstrippen dieser Schadstoffe, wie aus dem zugehörigen Blindversuch ersichtlich ist.

Die Zugabe von H₂O₂ während der UV-Bestrahlung verbesserte bei allen untersuchten Schadstoffen deren Abbau, wobei eine Anfangskonzentration von 20 mg/L der 10 mg/L H₂O₂-Konzentration überlegen war. Im Falle der H₂O₂ Dosierung konnte sowohl bei 10 mg/L als auch bei 20 mg/L H₂O₂-Ausgangskonzentration nach 120 Minuten Bestrahlungszeit noch eine Restkonzentration von ca. 2 mg/L H₂O₂ ermittelt werden. Als „Abstoppreagenz“ zur Entfernung dieser H₂O₂-Restkonzentration wurde sofort nach den Probenahmen Katalase-Suspension zudosiert.

Während der Untersuchungen zum Abbauverhalten der Schadstoffe in Grundwasser konnte festgestellt werden, dass das im Grundwasser in Konzentrationen von 4-6 mg/L vorliegende gelöste Eisen in allen auf UV-Bestrahlung basierenden AOP's, wie auch bei der alleinigen UV-Bestrahlung zu dreiwertigen unlöslichen Eisenverbindungen oxidiert wurde. Dies ging mit einem starken Trübungsanstieg einher. Die SSK₂₅₄-Werte des Grundwassers (unfiltriert) lagen i.d.R. schon vor der Behandlung bei größer 20 m⁻¹. Im Gegensatz zu den SAK₂₅₄-Werten (filtriert) wurden diese während der Versuche nicht verringert und bedingten einen sehr niedrigen spektralen Transmissionsgrad des zu bestrahlenden Grundwassers.

Der spektrale Transmissionskoeffizient T_d(λ) ist definiert als der Quotient aus der austretenden und der einfallenden Strahlung unter Berücksichtigung des spektralen Schwächungskoeffizienten SSK₂₅₄ (in m⁻¹) und der Weglänge d (in m). Laut dem DVGW Arbeitsblatt W 294 errechnet sich die spektrale Transmission T_d(λ) eines Wassers in Abhängigkeit der Weglänge wie folgt aus dem spektralen Schwächungskoeffizienten [DVGW (2006)]:

$$T_d(\lambda) = 10^{-SSK(\lambda) \cdot d}$$

Abbildung 2-14 enthält eine graphische Darstellung von beispielhaften Berechnungen der Transmissionskoeffizienten für Werte des SSK₂₅₄ für Weglängen zwischen 0,1 und 20 m⁻¹. Es zeigt sich, dass eine Zunahme des SSK₂₅₄ zu signifikanten Transmissionsverlusten führt, insbesondere bei größeren Weglängen.

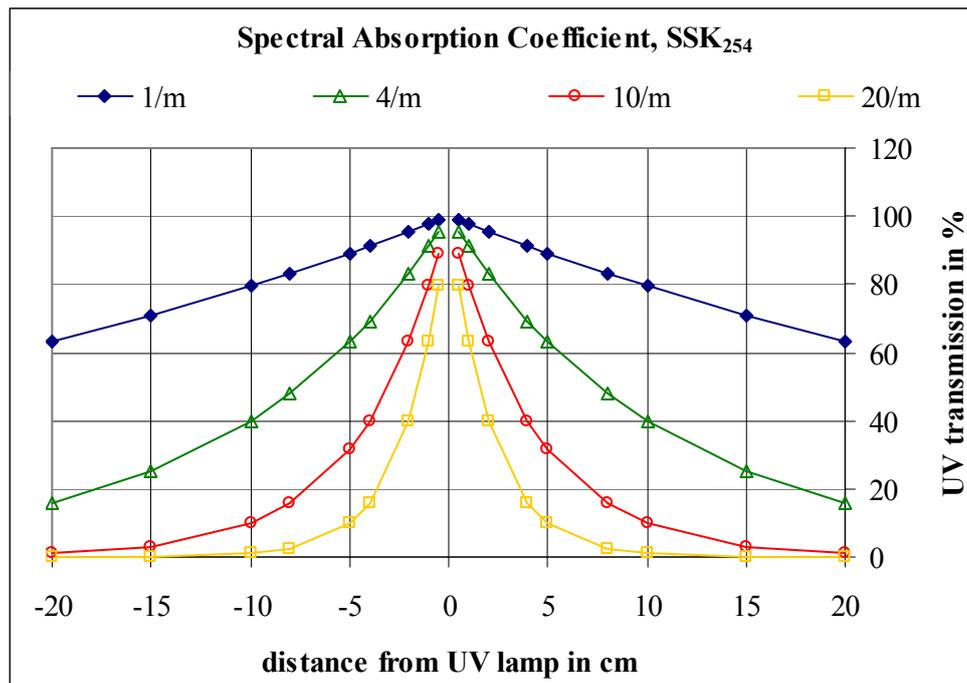


Abbildung 2-14 UV Transmission depending on lamp distance at various SSK_{254}

Die Ozonung stellte von allen untersuchten Methoden das effizienteste Verfahren zur Abreinigung von PAK und von VC dar. Dies war auch schon bei der Antragstellung zu diesem Forschungsvorhaben bekannt. Das Verfahren der Ozonung wurde jedoch bewusst ausgeklammert, weil nur die sogenannten „passiven Verfahren“ unter Ausschluss aller Verfahren, bei denen eine Aufbereitungschemikalie dosiert werden musste, von den Sanierungsbehörden akzeptiert wurden. Die Aktivkohleadsorption sowie die Belüftung mit Umgebungsluft und die oxidative UV-Bestrahlung des Grundwassers wurden als „quasi passive Verfahren“ bewertet.

Die Ozonung des Grundwassers erfolgte durch Zugabe entsprechender Volumina von Ozon-Starkwasser. Unter Starkwasser wird ein bis zur Ozonsättigung angereichertes demineralisiertes und ozongezehrtes Wasser verstanden, das dem zu ozonisierenden Wasser unter Vermeidung von Turbulenz und Gasblasen in den gewünschten Ozon-Konzentrationen entsprechenden aliquoten Volumina zudosiert wurde.

Nach der Starkwasser-Dosierung erfolgten nach definierten Reaktionszeiten die Probenahmen, wobei Ozon-Restkonzentrationen sofort nach den Probenahmen durch Zugabe von Natriumthiosulfat entfernt wurden ($250 \mu\text{L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.1 M/100 mL Grundwasserprobe).

Es wurden Ozonversuche mit 3 unterschiedlichen Startkonzentrationen von 4, 6 und 8 mg/L durchgeführt. Gleich in den ersten 3 Minuten nach der Dosierung von Ozon wurde ein Grossteil des zugegebenen Ozons gezehrt, danach verlangsamt sich das Zehrungsverhalten (siehe Abbildung 2-15). Bei dem Versuch mit einer Startkonzentration von 4 mg/L Ozon waren von diesem bereits nach 5 min nur noch 0.16 mg/L nachweisbar und nach 7 min war Ozon komplett gezehrt. Eine Startkonzentration von 6 mg/L Ozon wurde innerhalb von etwa 20 min gezehrt. Nach der Zugabe von 8 mg/L Ozon wurde dieses innerhalb von 3 min auf eine Kon-

zentration von knapp über 2 mg/L gezehrt, danach verlangsamte sich die Ozonzehrung, so dass nach ca. 100 min kein Ozon mehr nachgewiesen werden konnte.

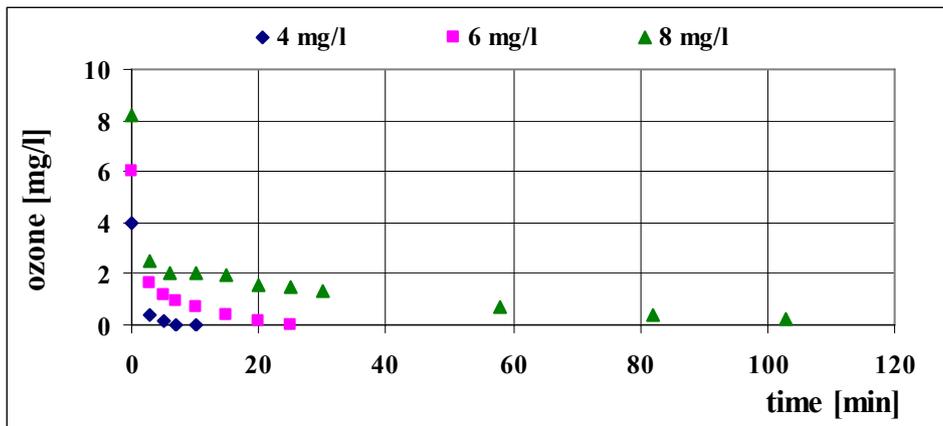


Abbildung 2-15 Ozonzehrung von kontaminiertem Gaswerksgrundwasser

Bereits durch eine Dosierung von 4 mg/L Ozon konnte das durch reine UV-Bestrahlung nur mäßig abbaubare VC vollständig entfernt werden. Auch Acenaphthen, welches gegenüber den anderen untersuchten PAK einen nur relativ geringen molaren Absorptionskoeffizienten von 1252 l/mol*cm aufweist, konnte durch die Ozonung effizient entfernt werden. Von allen untersuchten Substanzen waren Fluoren und Benzol am schlechtesten durch Ozon abbaubar. Fluoren wurde bei einer Dosierung von 6 mg/L Ozon und Benzol bei 8 mg/L vollständig aus dem Grundwasser entfernt.

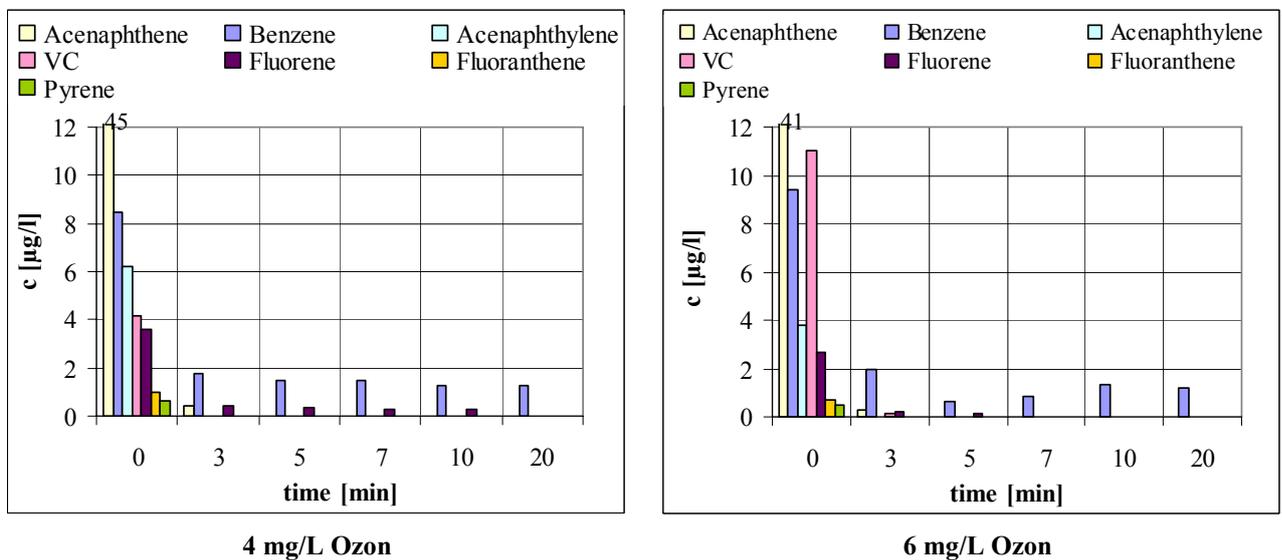
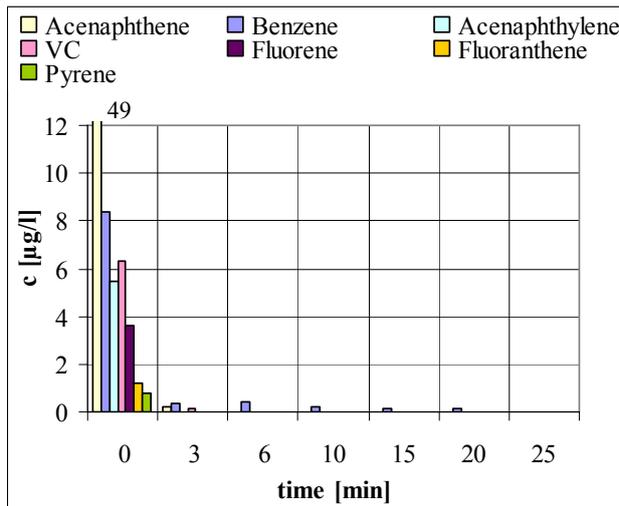
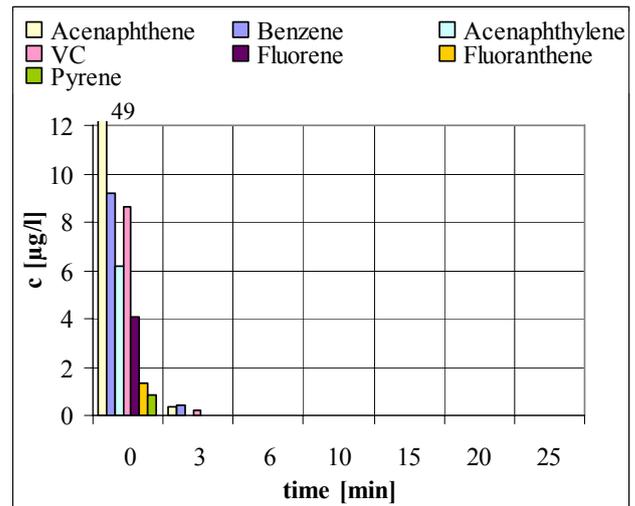


Abbildung 2-16 Entfernung von Schadstoffen durch Ozonung (4 mg/L; 6 mg/L)



8 mg/L Ozon



8 mg/L Ozon + UV

Abbildung 2-17 Entfernung von Schadstoffen durch Ozonung und UV/Ozon

Ein Versuch, bei dem die Ozonung (8 mg/L) mit UV-Bestrahlung kombiniert wurde, erbrachte eine vollständige Eliminierung aller Schadstoffe nach einer Versuchszeit von 6 Minuten. Während der Ozonung mit 4 und 6 mg/L wurde der TOC innerhalb von 3 Versuchsminuten von ursprünglich 6 mg/L auf ca. 4 mg/L abgebaut. Eine Ozondosierung von 8 mg/L ergab keine signifikante Verbesserung, hier wurde der TOC auf etwa 3,5 mg/L innerhalb derselben Versuchszeit reduziert (siehe Abbildung 2-18). Der TOC-Abbau erfolgte bei allen durchgeführten Untersuchungen innerhalb der ersten drei Versuchsminuten, danach fand keine weitere TOC Eliminierung statt.

Im kombinierten UV/Ozonverfahren wurde Ozon (8 mg/L) durch die UV-Bestrahlung innerhalb von etwa 10 min zerstört. In dieser Zeit erfolgte die TOC-Eliminierung langsamer als bei der alleinigen Ozonung. Nachdem Ozon nicht mehr nachweisbar war, wurde der TOC weiter durch die Bestrahlung mit UV-Licht abgebaut, so dass nach 150 Versuchsminuten ca. 2 mg/L und nach 1080 min nur noch ein TOC-Wert von 0,33 mg/L (entspricht 94,6 % TOC Abbau) gemessen wurde. Die TOC Eliminierung erfolgte hierbei insgesamt langsamer als bei der reinen Ozonung, jedoch konnte durch die in-situ Bildung von H₂O₂ und Sauerstoff eine vollständigere Mineralisierung als bei der reinen UV-Bestrahlung erzielt werden.

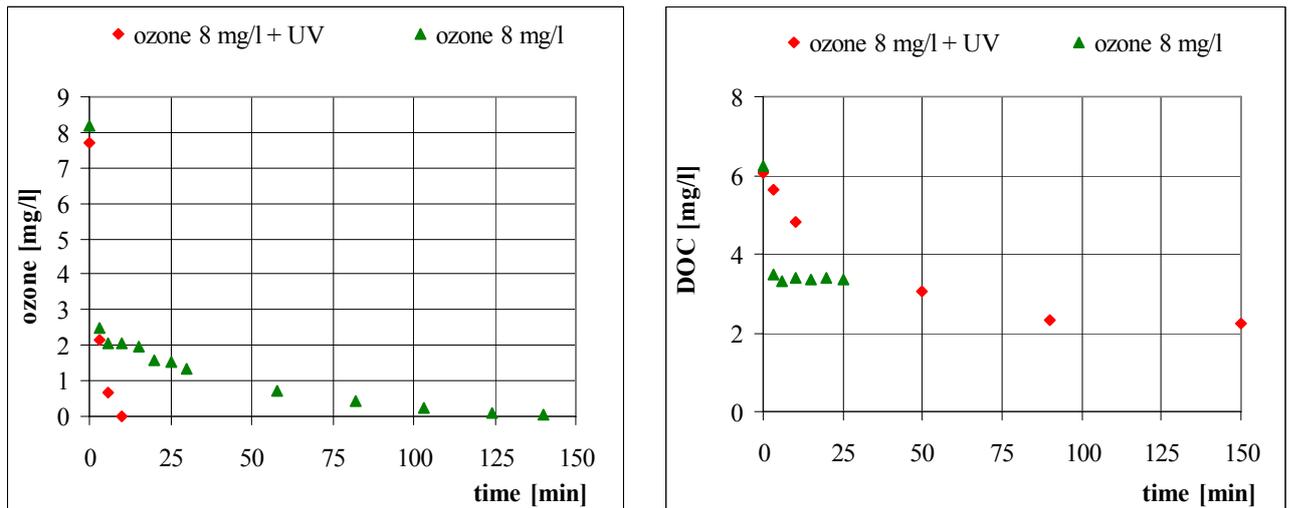
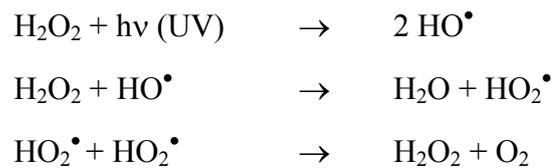


Abbildung 2-18 Vergleich des TOC-Abbaus während der Ozonung und UV/Ozon-Behandlung

Zudem wurde durch die von Yang (2003) und Neumann (2004) erstmals beschriebene H_2O_2 -Bildung in Abhängigkeit vom TOC des Wassers ein weiterer AOP-Prozess (UV/H_2O_2) eingeleitet, dessen Reaktionsmechanismus aus den folgenden Gleichungen hervorgeht:



Auch bei diesen Untersuchungen wurden die unterschiedlichen Molekulargewichtsfractionen des TOC bestimmt (Abbildung 2-19). Man kann erkennen, dass während der ersten 10 Versuchminuten polarere Zwischenprodukte mit geringerem Molekulargewicht gebildet werden (vermutlich Aldehyde oder Ketone), die im Laufe des Versuchs weiter oxidiert wurden und bei der nächsten Probenahme nicht mehr nachweisbar waren.

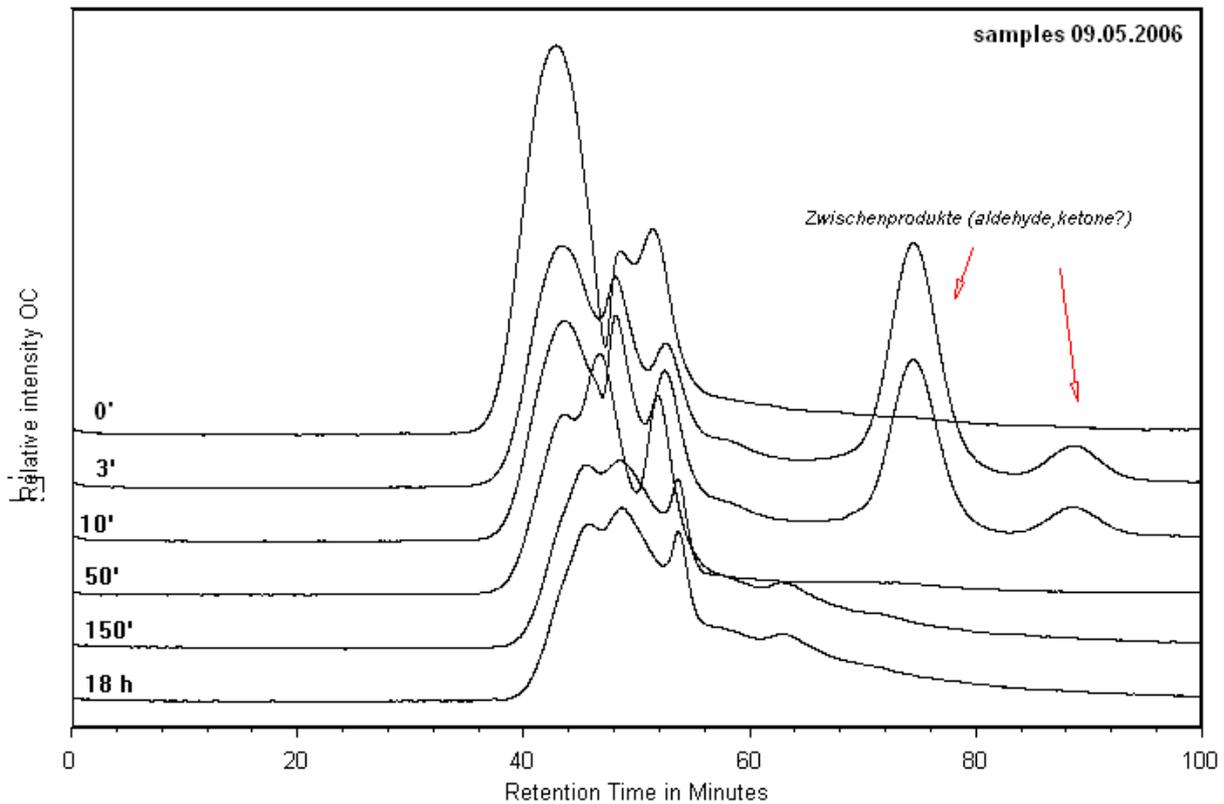


Abbildung 2-19 TOC-Abbau während der Ozon-/UV-Behandlung von Grundwasser

Während der durchgeführten Ozonungs-Versuche war jeweils sofort nach der Zugabe von Ozon eine Oxidation des im Grundwasser vorliegenden gelösten Eisens zu unlöslichen dreiwertigen Eisenverbindungen zu beobachten. Dies ging einher mit einem deutlichen Anstieg der Trübung. Exemplarisch sind in der nachfolgenden Graphik die Ergebnisse bei einer Anfangskonzentration von 4 mg/L Ozon dargestellt, die Dosierung höherer Mengen von Ozon ergab ebenso eine sofortige Oxidation des vorliegenden 2-wertigen Eisens unter Anstieg der Trübung.

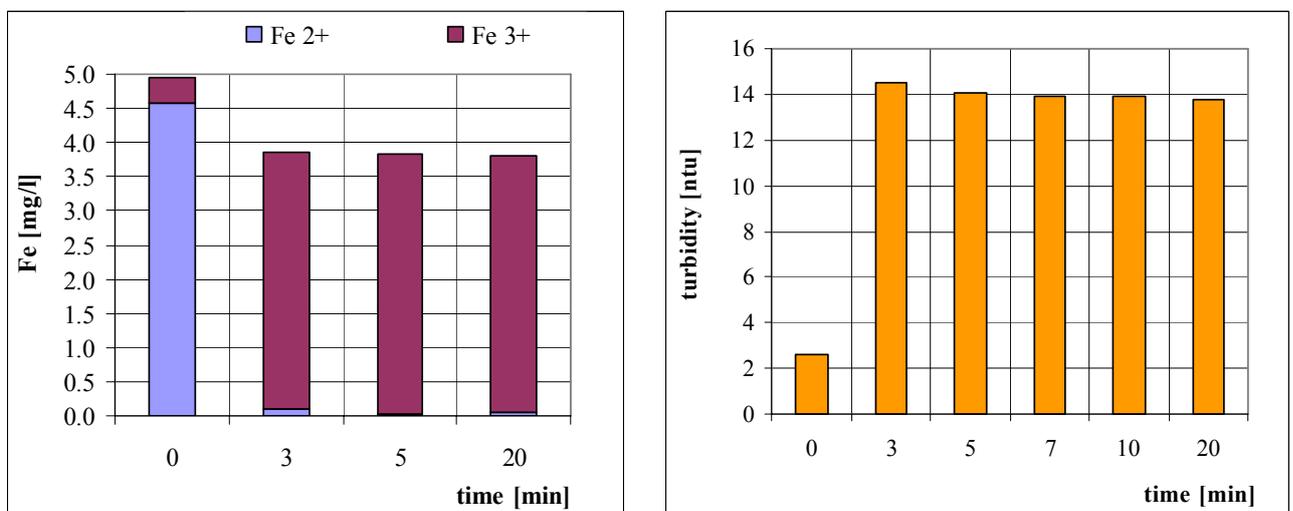


Abbildung 2-20 Oxidation von Eisen und Anstieg der Trübung während der Ozonung von Grundwasser (Ozondosierung 4 mg/L)

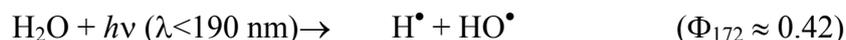
Der pH-Wert des Grundwassers von 6.9 blieb während der durchgeführten Ozonungsversuche konstant. Während der Versuche wurde die H₂O₂-Konzentration im Grundwasser gemessen. Dabei konnten Messwerte von maximal 50 µg/L während der alleinigen Ozonung detektiert werden. Sauerstoff konnte nach der Dosierung von Ozon in Konzentrationen von > 15 mg/L bestimmt werden.

Wie auch schon zuvor gezeigt werden konnte, erfolgt während des Ozon/UV-Verfahrens in den ersten zehn Versuchsminuten primär der Abbau des Ozons; die Mineralisierung organischer Substanz spielt eine untergeordnetere Rolle. Aus Abbildung 2-21 ist zu ersehen, dass die Bestrahlung von Ozon einhergeht mit der Bildung von Wasserstoffperoxid, für welches grundsätzlich die folgenden Bildungsmechanismen bekannt sind:

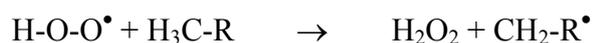
- UV-Bestrahlung von Ozon:



- Rekombination von OH Radikalen aus der Photolyse von Wasser:

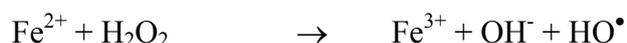
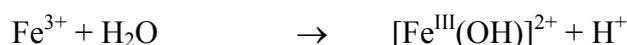


- Bildung über organische Radikale in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff. Hier führt vor allem die Reaktion von Wasserstoffatomen mit molekularem Sauerstoff unter Bildung von Hydroperoxyradikalen (H-O-O[•]), welche anschließend mit organischen Material weiterreagieren können zu H₂O₂:



Das Maximum der H₂O₂ Konzentration konnte erst nach mehr als 100 Minuten Bestrahlungszeit gemessen werden, also lange nachdem Ozon vollständig gezehrt war. Dies lässt damit einen Bildungsmechanismus über organische Radikale in Anwesenheit von Sauerstoff vermuten, was auch schon durch Arbeiten von Yang, Neumann und Robl belegt werden konnte [Yang, 2003; Neumann, 2004; Robl, 2006].

Die Oxidation von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen verlief im kombinierten Ozonversuch langsamer als bei der alleinigen Ozonung. Es ist anzunehmen, dass diese Beobachtungen auf eine sogenannte Photofenton-Reaktion zurückzuführen sind. Diese Reaktion basiert auf der Photoreduktion von dreiwertigen Eisenkomplexen. Das hierbei gebildete Fe²⁺ reagiert anschließend mit Wasserstoffperoxid in einer Fenton Reaktion, unter Generierung hochreaktiver Hydroxylradikale [Bolton, J.R. (2001)]:



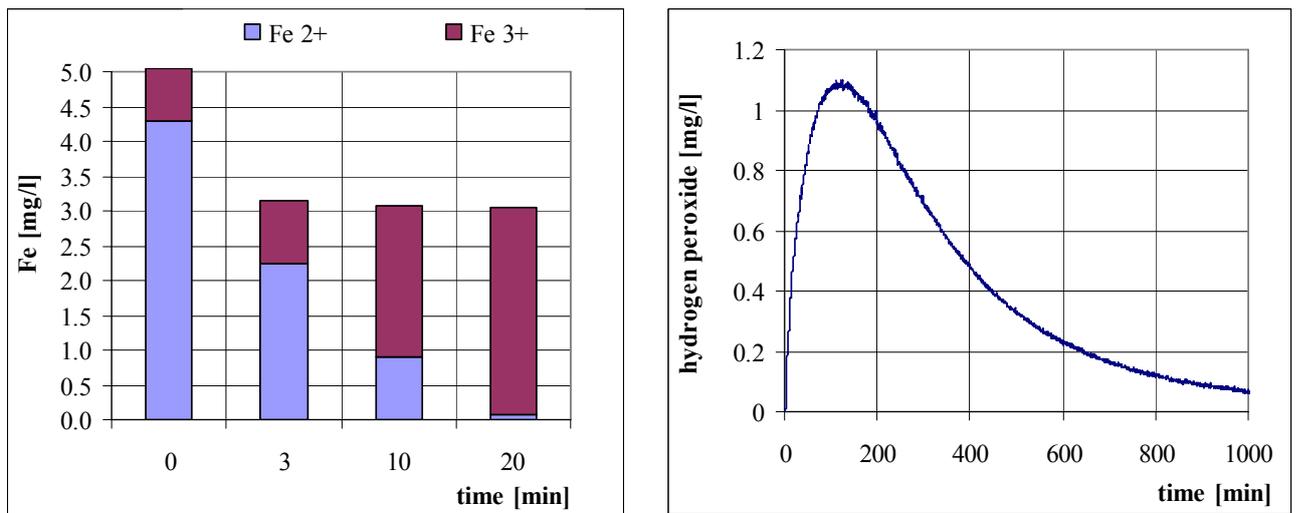


Abbildung 2-21 Eisen- und H₂O₂ Konzentrationen während der UV/Ozon-Behandlung

Zur Bewertung der Toxizität des behandelten Grundwassers kamen der Leuchtbakterienhemmtest mit *Vibrio fischeri*-Kulturen und als Gentoxizitätstest der umu-Test nach DIN 38415 T3 mit dem Bakterium *Salmonella typhimurium* zum Einsatz. In den oben beschriebenen Laboruntersuchungen an Grundwasser wurden bei keinem der untersuchten Behandlungsverfahren zu keinem Probenahmezeitpunkt toxische Effekte beobachtet. Somit konnte gezeigt werden, dass während des Schadstoffabbaus keine Zwischenprodukte entstehen, die ein toxisches Potential aufweisen.

3 In-situ Untersuchungen am Pilotgate

3.1 UV- Bestrahlung

Für die in-situ Bestrahlung wurde ein modularer Aufbau der Bestrahlungseinrichtung konzipiert, wobei jeweils sechs 120 Watt UV-Niederdruckstrahler zu einer Bestrahlungseinheit zusammengefasst wurden. Die Strahler, die jeweils durch ein UV-durchlässiges Quarzglas-hüllrohr nach außen geschützt waren, wurden hierzu in einen Stahlrahmen (Außenmaße 1 m x 1 m) eingepasst, der auch die elektronischen Vorschaltgeräte beherbergt. Abbildung 3-1 zeigt eine Photographie eines solchen Bestrahlungsmoduls im Labortest.

Zunächst wurde ein Prototyp dieses Moduls gefertigt und für sechs Monate in die Zustromkammer des Pilotgates eingebracht. Hierbei sollte geklärt werden, ob die verwendeten Dichtungsmaterialien dauerhaft den Belastungen der UV-Strahlung als auch den Druckverhältnissen standhalten. Weiterhin sollte untersucht werden, ob sich über diesen langen Betriebszeitraum Beläge auf den Strahlerhüllrohren bilden, welche die Effizienz des Verfahrens beeinträchtigen könnten. Nach Abschluss dieser Voruntersuchungen wurden für die Ausrüstung des Pilotgates noch 5 weitere Bestrahlungsmodule gefertigt.



Abbildung 3-1 UV-Bestrahlungsmodul zur in-situ Bestrahlung von Grundwasser

Die Gates (Reaktoren) der Funnel-and-Gate Anlage sind aus drei Kammern aufgebaut. In der Zustrom-/Bestrahlungskammer findet die Homogenisierung der Schadstoffkonzentrationen über die Tiefe statt; in diese Kammer wurden die UV-Bestrahlungsmodule verteilt über die gesamte Höhe der Grundwasser führenden Zone, eingebaut. Um ausreichend lange Verweilzeiten des Grundwasser in der Bestrahlungszone zu gewährleisten, sollte die von den UV-Lampen emittierte Strahlung das Grundwasser in der Bestrahlungskammer so weit als möglich durchdringen. Hierfür stand eine Weglänge von maximal 31 cm in der Bestrahlungskammer zur Verfügung (siehe Abbildung 3-2).

Das kontaminierte Grundwasser durchströmt hier zunächst die Strahleranordnung bevor es zur Aktivkohle gelangt. Während das Wasser den Strahlungsbereich passiert, findet der photochemisch induzierte Abbauprozess statt. Nachdem das Grundwasser anschließend die Aktivkohle passiert hat, fließt es zunächst in die Abstromkammer und tritt von dort aus gereinigt wieder in das Aquifer ein.

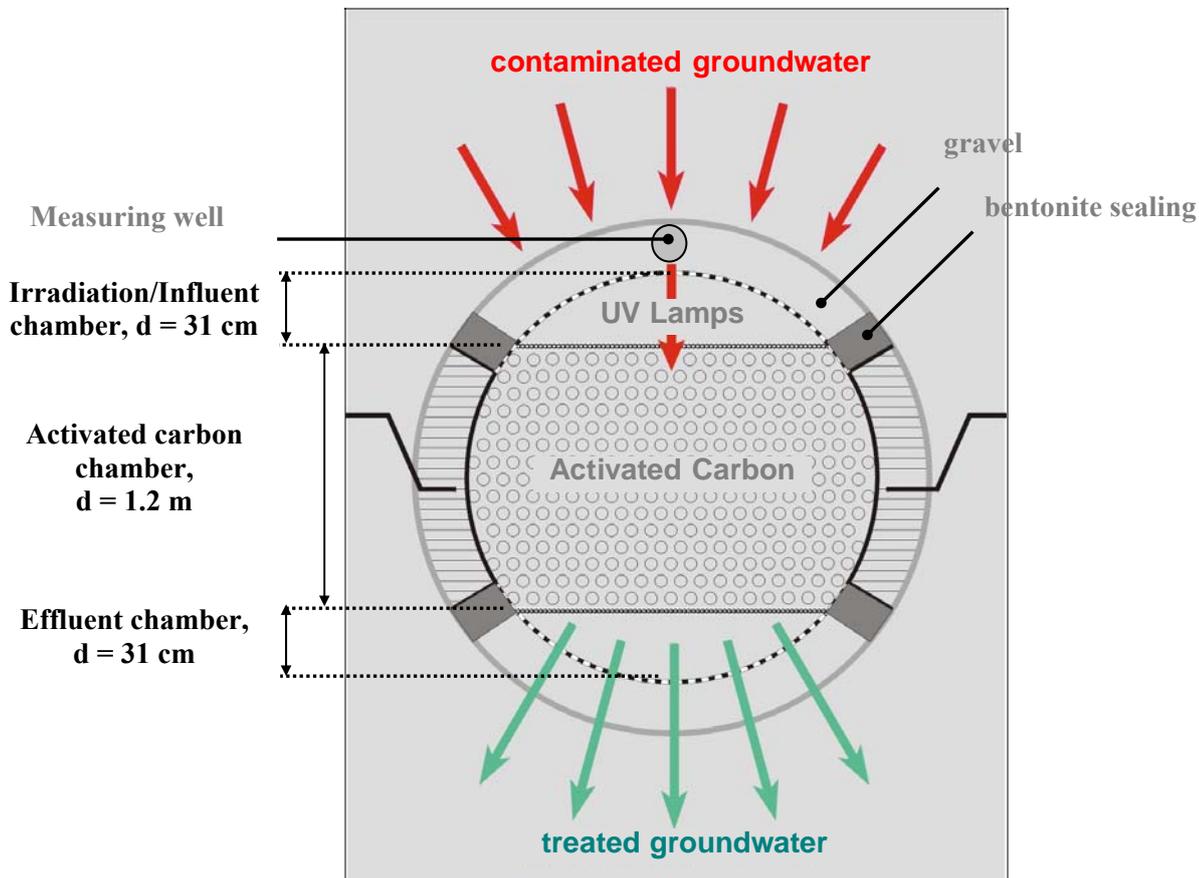


Abbildung 3-2 Schematische Darstellung des Pilotgates (Draufsicht)

Vor dem Einbau der Bestrahlungsmodule in die Zustromkammer des Pilotgates wurde der Innenraum der Module mit Stickstoff gespült und die Module anschließend für mehrere Tage bei 1,5 bar Überdruck auf Dichtigkeit überprüft. Erst nach erfolgreichem Abschluss der Drucktests wurden die Module in der Zustromkammer des Pilotgates positioniert.

Für erste Untersuchungen zur Bildung von Belägen während der in-situ UV Bestrahlung wurde ein einzelner Strahlerrahmen in das Pilotgate eingebracht und über einen Zeitraum von sechs Monaten betrieben. Die sechs UV Strahler waren innerhalb des Strahlermoduls vertikal angeordnet (siehe Abbildung 3-3). Damit sollten Erkenntnisse über Menge und Zusammensetzung von eventuell auf den Strahlerhüllrohren aufwachsenden Belägen gewonnen werden. Dieser Versuch diente unter anderem auch der Prüfung der Wasserdichtigkeit des von den Stadtwerken Karlsruhe entwickelten Strahlermoduls in oben genannten Zeitraum.

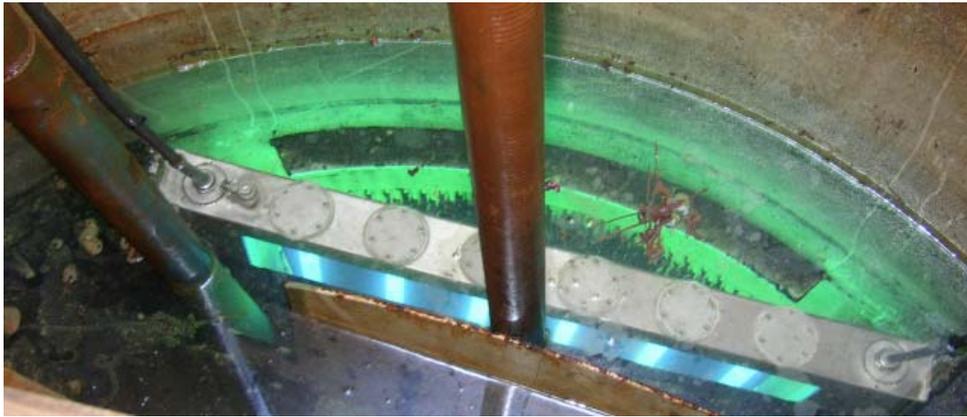


Abbildung 3-3 In-situ Bestrahlung in der Bestrahlungskammer des Pilotgates

Während der in situ Bestrahlung wurden die Strahler mit Hilfe einer Unterwasserkamera überwacht. Es wurden täglich Photos aus dem Inneren der Bestrahlungskammer aufgenommen und diese per e-mail übertragen. Die Überwachung der Strahler durch die Kamera ermöglichte eine Funktionskontrolle der Strahler, die Bildung von Belägen konnte hierdurch aufgrund der mangelnden Bildqualität nicht festgestellt werden.

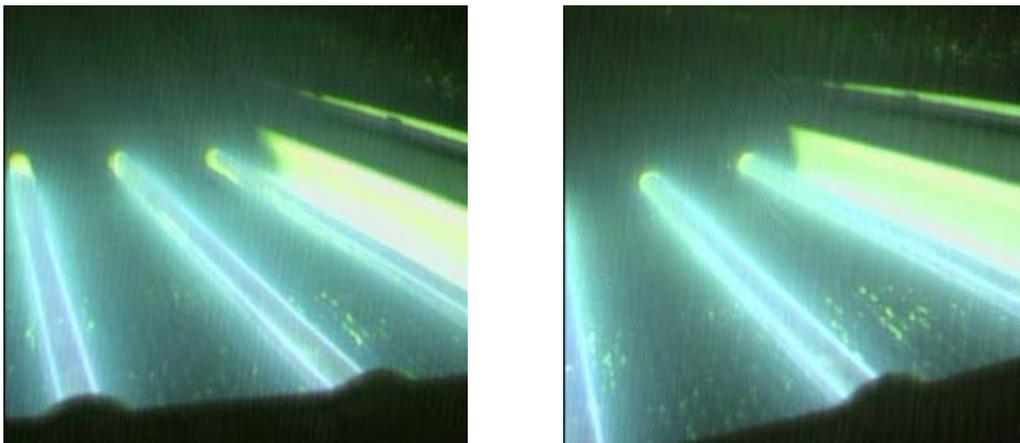


Abbildung 3-4 Unterwasseraufnahme des UV-Bestrahlungsmoduls (mit 3 Strahlern im Blickfeld)

Es konnte beobachtet werden, dass bereits eine Woche nach der Installation des Moduls in das Pilotgate, einer der UV-Strahler ausfiel. Dieser Strahler wurde nicht ausgetauscht sondern blieb über die verbleibende Beobachtungszeit im Modul um sich darauf eventuell entwickelnde Beläge ebenso zu erfassen.

Nach einem halben Jahr Betriebszeit wurde der Strahlerrahmen entnommen. Wie Abbildung 3-5 (links) zeigt, waren auf den Außenflächen aller Strahlerhüllrohre außer dem, der kurz nach Inbetriebnahme ausfiel schwarzbraune Ablagerungen gebildet worden. Wie auch die außen am Quarzglas gebildeten Beläge traten im unteren Bereich der Strahlerhüllrohre Beläge auf der Innenseite auf und wurden bei allen Strahlern, auch bei dem Strahler, der nur für eine Woche in Betrieb war, beobachtet (Abbildung 3-5, rechts).



Abbildung 3-5 UV-Bestrahlungsmodul nach sechs Monaten Betriebszeit

Beläge innen: Aufgrund der Tatsache, dass auch bei dem nach einer Woche außer Betrieb gegangenen Strahler diese Beläge beobachtet wurden, ist davon auszugehen, dass diese Beläge sofort nach Inbetriebnahme gebildet wurden. Sie bestanden aus rotbraunen, metallisch glänzenden fast filmartigen dünnen Schichten, die dem Anschein nach in das Quarzglas eingebrannt und nur schwer mechanisch entfernbar waren. Auf den UV-Strahlern selbst waren keine Beläge sichtbar, so dass diese vermutlich durch Verdampfen organischen Materials und anschließende Kondensation am kälteren Quarzhüllrohr gebildet wurden. Die Ablagerungen waren wasserunlöslich, konnten jedoch in Aceton gelöst werden, nachdem die Strahler demontiert worden waren. Aufgrund der Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel war davon auszugehen, dass diese Ablagerungen organischer Art waren; vermutlich durch UV-Bestrahlung hervorgerufene Oxidationsprodukte des eingesetzten Schmierfettes. So wurde dieses Schmierfett nicht weiter verwendet und statt dessen PTFE-Paste verwendet. Nach der Umstellung auf PTFE-Paste konnten die Bildung dieser Beläge im Inneren der Strahlerhüllrohre nicht mehr beobachtet werden.

Beläge außen: Die Beläge auf der Außenseite der Hüllrohre bedeckten diese im unteren Viertel fast flächendeckend, weiter nach oben hin waren sie weniger stark ausgeprägt. Die oberen 2/3 bis 1/2 waren frei von Belägen. Die Beläge konnten in noch feuchtem Zustand, direkt nachdem der Strahlerrahmen aus dem Grundwasser entfernt worden war, mit einem Papiertuch leicht abgewischt werden. Nach dem Trocknen wurden die Beläge sehr spröde und neigten dazu vom Quarzglas abzuplatzen. In organischen Lösungsmitteln wie Acton und Ethanol waren sie unlöslich.



Abbildung 3-6 Getrocknete Beläge auf der Quarzglasröhroberfläche

Für weitergehende Untersuchungen wurden die Beläge von der Hüllrohroberfläche geschabt, getrocknet und einer ICP-MS Multielementanalyse unterzogen. Die Analyse des untersuchten Belagsmaterials ergab, dass dieses folgendermaßen zusammengesetzt war: 89,7 % Eisen, 5,3 % Kalzium, 2,3 % Phosphor und 2 % Silizium. Weitere anorganische Bestandteile lagen in Konzentrationen weit unter 1 % vor; auch Mangan, das bereits in geringen Mengen UV-absorbierende Beläge ausbilden kann, wurde nur zu einem Prozentsatz von 0.12 % in dem untersuchten Belagsmaterial nachgewiesen.

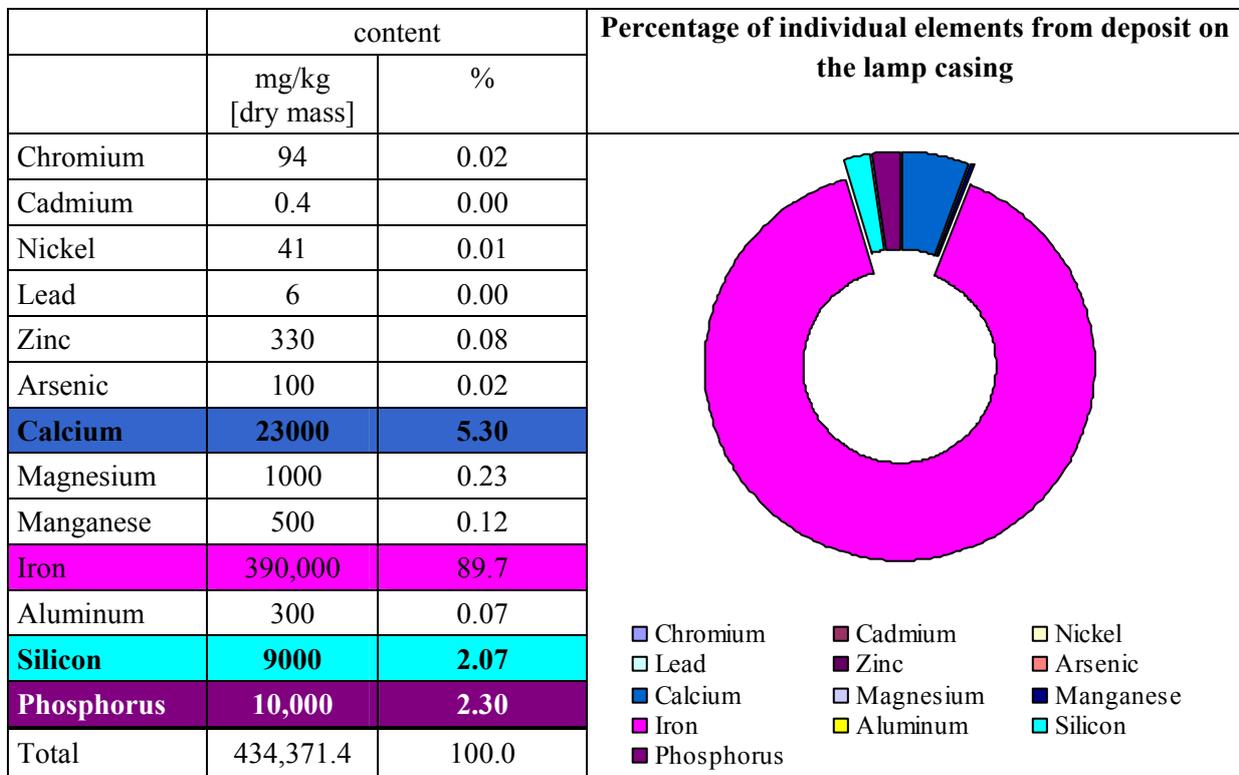


Abbildung 3-7 Chemische Zusammensetzung der auf den Quarzglasröhroberflächen gebildeten Beläge

Diese Resultate wurden mit den Ergebnissen, die im Rahmen eines Forschungsvorhabens zum technischen Einsatz von UV-Strahlen zur Trinkwasserdesinfektion erzielt wurden, verglichen [Bernhardt, H. et al. (1994)]. Dort wurde durch die gezielte Dosierung von Fe, Mn bzw. Ca in das zu bestrahlende Wasser bei einem vertikal eingebautem Strahler (jedoch längs angeströmt), die Belagsbildung und damit die Verminderung der Bestrahlungsstärke an den unterschiedlichen Strahlerpositionen (Oben, Mitte, Unten) gemessen.

Die Untersuchungen von Bernhard et al. ergaben, dass die Eisen-Abscheidungen über die gesamte Hüllrohrlänge verhältnismäßig stark und gleichmäßig ausgebildet waren. Calciumhaltige Beläge bildeten sich vor allem im mittleren und oberen Teil des Strahlerhüllrohres, während der untere Teil einen deutlich geringeren Calciumgehalt aufwies. Die Eisenhydroxid-Beläge verursachten jedoch eine mehr als 1000-fach größere Verminderung der UV-Bestrahlungsstärke als Calcium-Beläge bei gleicher Belagsdichte. Daraus wurde abgeleitet, dass bei der Verwendung von Niederdruckstrahlern die Wasserhärte ohne Bedeutung sei. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass für die Bildung der Eisenhydroxid-Beläge die Wasserhärte keinen großen Einfluss hatte. Ausschlaggebend für die Abscheidung von Eisenhydroxid-Belägen und damit auch für die Verminderung der Bestrahlungsstärke war vor allem die Eisenkonzentration und die Dispersionsform, in der das FeOOH im zu bestrahlenden Wasser vorlag. Bereits Mangankonzentrationen von 20 µg/L führten zu intensiver Manganoxidhydroxid-Belagsbildung, was zu einer empfindlichen Verminderung der UV-Bestrahlungsstärke führte.

Aus den Ergebnissen dieses Forschungsvorhabens wurde anschließend das heute allgemein als „Stand der Technik“ anerkannte DVGW Arbeitsblatt W 294 abgeleitet, welches im Juni 2006 veröffentlicht wurde und nun die Kriterien für den Einsatz der UV-Desinfektion in der Trinkwasserversorgung in Deutschland vorgibt. Das genannte Arbeitsblatt gibt für die Parameter SAK-254, SSK-254 (unfiltriert), Trübung, Eisen, Mangan und Calcitabscheidekapazität nachfolgend aufgelistete Anhaltswerte an, die möglichst weit unterschritten werden sollten.

Tabelle 3-1 Physikalisch-chemische Anhaltswerte für die UV-Bestrahlung von Trinkwasser

Physikalische Parameter	Anhaltswerte
SAK-254	≤ 10/m
SSK-254 (unfiltriert)	≤ 15/m
Trübung	≤ 0.3 FNU
Chemische Parameter	
Eisen	≤ 50 µg/L
Mangan	≤ 20 µg/L
Calcitabscheidekapazität	≤ 10 mg/L CaCO ₃

Die Eisen- und Mangankonzentrationen im Grundwasser des ehemaligen Gaswerksgeländes betragen durchschnittlich ca. 5 mg/L bzw. 0,5 mg/L und liegen damit etwa 100-fach bzw. 25-fach höher als die nach diesem Arbeitblatt empfohlenen Richtwerte. Der SSK₂₅₄ von >20 m⁻¹

liegt ebenso über dem angegebenen Anhaltswert. Aus Abbildung 2-14 kann man entnehmen, dass UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm bei einem spektralen Schwächungskoeffizienten von 20 m^{-1} nach einer Weglänge von 1 cm auf 63,1 % abgeschwächt wird; nach einer Weglänge von 5 cm auf 10 % und nach einer Weglänge von 10 cm auf nur noch 1 % der ursprünglich emittierten Strahlung. Eine signifikante Bestrahlung der Schadstoffe wurde somit nur in einem Bereich von wenigen Zentimetern um die einzelnen Strahler erreicht. Dies führte dazu, dass nur ein Bruchteil der 90-minütigen Verweilzeit in der Bestrahlungskammer für die gewünschte UV-Bestrahlung genutzt werden konnte.

Der gewählte Abstand von 12,5 cm zwischen den einzelnen Strahlern innerhalb der Module scheint aufgrund der geringen Eindringtiefe des UV-Lichts im Grundwasser nun zu groß, denn bei einem SSK_{254} von 20 m^{-1} stehen zwischen zwei einzelnen Lampen (in einer Entfernung von je 6,25 cm) weniger als 10 % der ursprünglich emittierten UV-Strahlung für die Bestrahlung zur Verfügung. Somit konnte ein Teil des Grundwasser die Lampen passieren, ohne bestrahlt zu werden.

Die UV-Transmission von Grundwasser wird hauptsächlich durch Huminstoffe (HS) sowie Eisen- und Manganverbindungen bestimmt, die in gelöster oder suspendierter Form auftreten [Bernhardt, H. et al. (1994)]. Der Anteil der einzelnen Fraktionen dieser drei Stoffe, die wesentlich für eine UV-Abschwächung verantwortlich sind, wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes von *Bernhardt et al.* untersucht und ist in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 3-2 Attenuation of UV-light ($\lambda = 254 \text{ nm}$) by iron, manganese and humic acids

	Concentration	SSK_{254} [m^{-1}]	Transmission [%/5 cm]	Attenuation [%/5 cm]
Mn	0.05 mg/L	0.4	95	5
Fe	0.2 mg/L	1.1	88	12
Humic acid-TOC	2 mg/L	8	40	60

Das Grundwasser am früheren Gaswerksstandort weist eine durchschnittliche Mangankonzentration von ca. 0,5 mg/L auf, eine Eisenkonzentration von 4-5 mg/L und einen TOC von 4-6 mg/L, hauptsächlich hervorgerufen durch Huminstoffe. Ein großer Teil des SSK_{254} an diesem Standort ist somit den Mangan- und Eisenkonzentrationen des Grundwassers zuzuschreiben, welche die Konzentrationen in Tabelle 3-2 um den Faktor 10 bzw. 20-25 überschreiten. Allein diese Konzentrationen können schon die Ursache signifikanter Transmissionsverluste sein.

Im Falle eines durch Huminstoffe bedingten TOC von 2 mg/L (ca. halb so hoch wie am Gaswerksstandort gemessen) bestimmten *Bernhardt et al.* eine Abschwächung der UV-Strahlung von 60% in einer Entfernung von 5 cm zu den Strahlern. Die signifikanten Transmissionsverluste, die in einigen cm Abstand zu den UV-Strahlern gemessen wurden, sind so eindeutig der TOC-Konzentration zuzuschreiben, die durch Huminstoffe und die Mangan- und Eisenkonzentrationen des Grundwassers hervorgerufen werden.

Bei der in-situ Bestrahlung dieses Gaswerksgrundwassers wurde nach einer Bestrahlungszeit von 6 Monaten im unteren Bereich der vertikal eingebauten UV-Strahler eine starke Belagsbildung festgestellt, welche zu 90% aus UV-undurchlässigen Eisenverbindungen bestanden. Warum die stark eisenhaltigen Beläge vor allem im unteren Bereich der Strahlerhüllrohre aufgewachsen waren konnte zunächst nicht erklärt werden. Bei thermisch verursachten Belagsbildungen wären diese, durch die aufsteigende Wärme zwischen Strahler und Hüllrohr, eher im oberen Bereich der Hüllrohre zu erwarten gewesen.

Um dieses Phänomen zu klären, wurde der Lampenhersteller der Firma Wedeco kontaktiert. Laut Auskunft des Lampenherstellers erzielen Hochleistungsniederdruckstrahler bei einer Wandtemperatur von ca. 90-100°C die optimale UV-Strahlungsleistung. Bei vertikalem Einbau kann die Temperatur im oberen Strahlerbereich auf 130-140 °C ansteigen. Dadurch kann die Emission von UV-Licht in diesem Bereich des Strahlers vermindert werden, was u.U. mit einer geringeren Belagsbildung in diesem Bereich einhergeht. Momentan laufen im Versuchslabor der Firma Wedeco gerade Untersuchungen, bei denen bei einem vertikal eingebauten Strahler mit Hilfe von Sensoren die Bestrahlungsstärke über die Strahlerlänge gemessen wird.

Seitens der Firma Wedeco wurde die generelle Empfehlung gegeben, die Strahler horizontal einzubauen, um die Ausbildung eines Temperaturgradienten entlang des Strahlers zu vermeiden/zu unterbinden. Dies wurde bei der Herstellung des 2. Prototyps berücksichtigt, welcher bis auf den waagrechten Einbau der UV-Strahler exakt baugleich mit dem ersten Prototyp war. Nachdem dieser Strahlerrahmen für 6 Monate im Dauerbetrieb in der Bestrahlungskammer des Pilotgates betrieben wurde, konnte keine nennenswerte Belagsbildung auf/in den Hüllrohren festgestellt werden (Abbildung 3-8, links). Lediglich über das gesamte Hüllrohr gleichmäßig verteilte weiße Pünktchen, vermutlich aus CaCO_3 konnten nach dem halbjährigen Einsatz im Grundwasser beobachtet werden (Abbildung 3-8, rechts). Dem wurde jedoch aufgrund der geringen Fläche die hiervon bedeckt waren keine Bedeutung beigemessen.



Abbildung 3-8

links: Strahlerrahmen nach halbjährigem Betrieb im Quereinbau; rechts: Calciumausfällungen auf dem Strahlerhüllrohr

Nachdem mit der horizontalen Einbauweise der Strahler solch gute Resultate erzielt worden waren, wurden die für die Vollausrüstung der Bestrahlungskammer noch zu produzierenden Strahlerrahmen in gleicher Bauweise gefertigt. Abbildung 3-9 zeigt den Einbau dieser Strahlerrahmen, die bis in eine Tiefe von 14 m an Ketten hängend in die Zustromkammer eingebracht wurden. In den wasserdicht verschlossenen Strahlerrahmen sind die elektrischen Leitungen und die Vorschaltgeräte der UV-Lampen untergebracht. Das zu reinigende Wasser fließt hierbei zwischen dem wirksamem UV-Bestrahlungsbereich hindurch, wobei bei einem wasserstandsabhängigem Gesamtvolumen der Zustromkammer von bis zu 3,25 m³ pro Stunde ca. 2160 L Wasser einströmen. Hierdurch ergibt sich eine Aufenthaltzeit des zuströmenden Wasser von ca. 1,5 h in der „Bestrahlungskammer“.



Abbildung 3-9 Einbau der UV-Strahlerrahmen in das Pilotgate

Im Rahmen eines 6-wöchigen Monitoringprogramms direkt am Pilotgate 3 wurden wöchentlich Proben auf den Schadstoffgehalt analysiert. Dabei wurden in Ein-Meter-Abständen mittels einer Peristaltikpumpe Mischproben über die Tiefe entnommen. Zur Berechnung der Abreinigungsleistung wurden die gemessenen Schadstoffkonzentrationen in der Bestrahlungskammer (After UV) mit den Konzentrationen im davor liegenden unbestrahlten Zustrompegel (Inflow) verglichen. Die nachfolgende Abbildung 3-10 zeigt die über 6 Wochen gemittelten Schadstoffkonzentrationen, nachdem 4 Strahlerrahmen à 6 Strahler in Betrieb waren. Hierbei soll angemerkt werden, dass zur Zeit der Durchführung des Monitoringprogramms die PAK-Zustromkonzentrationen um etwa Faktor 3 höher lagen als zu dem Zeitpunkt als die Grundwasserentnahme für die Laborversuche stattfand.

Data in ng/l

	Inflow	After UV	Outflow
Fluorene	11250	1167	55.3
Acenaphthene	72833	34833	406.2
Acenaphthylene	13050	1333	60.3
Fluoranthene	2133	165	36.0
Pyrene	1223	158	28.3

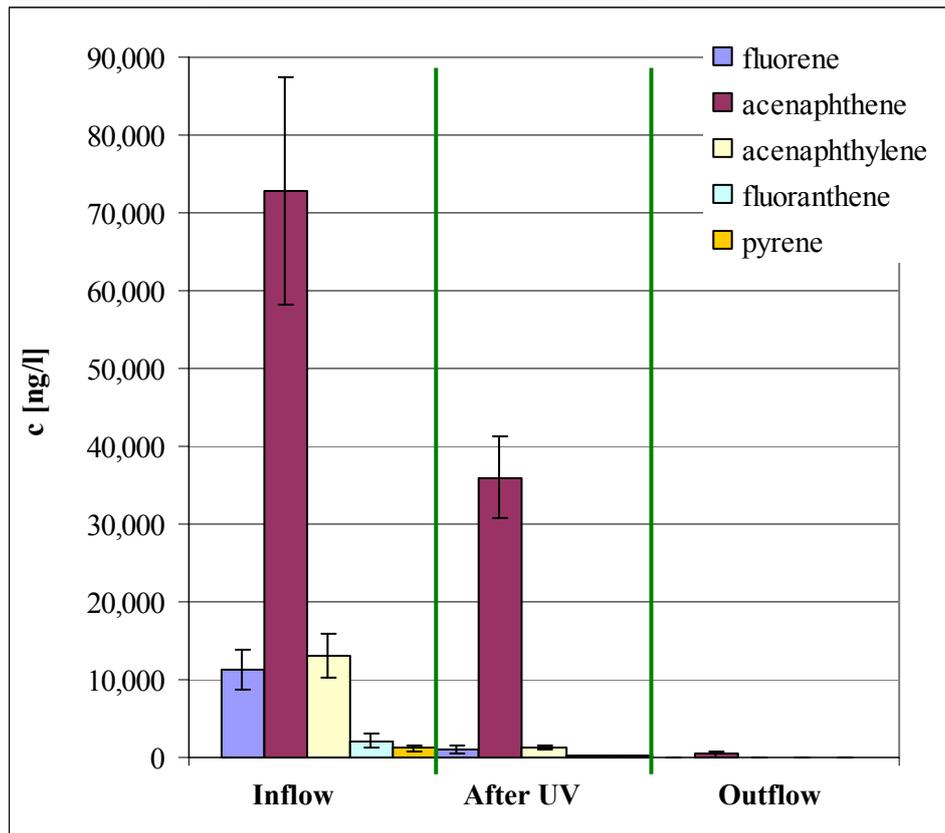


Abbildung 3-10 Gemittelte PAK-Konzentrationen im Zustrom, nach der UV-Bestrahlung und nach der Aktivkohlepassage im Pilotgate

Es ist ersichtlich, dass Acenaphthen mit einer durchschnittlichen Zustromkonzentration von 72 µg/L den Hauptschadstoff im Zustrom der Sanierungsanlage darstellt. Acenaphthylen und Fluoren treten in Konzentrationen von knapp über 10 µg/L auf, während Fluoranthene und Pyren zwischen ca. 1 µg/L und 2 µg/L liegen. Durch UV-Bestrahlung konnten sämtliche PAK um ca. 90 % eliminiert werden, bis auf den in der höchsten Ausgangskonzentration vorliegenden Schadstoff Acenaphthen, der im Mittel zu 50 % reduziert wurde. Dies kann zum einen an der hohen Anfangskonzentration liegen, ebenso am niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten von Acenaphthen, der eine Absorption von UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm (Emissionsmaximum der eingesetzten Hg-Niederdruckstrahler) für die Konkurrenzschadstoffe wahrscheinlicher macht. Die über die sechs Wochen gemittelte prozentuale PAK-Entfernung ist in Tabelle 3-3 dargestellt.

Tabelle 3-3 Durchschnittliche prozentuale PAK-Entfernung nach in-situ UV-Bestrahlung

	After UV	After UV and GAC
Acenaphthene	52.2	99.5
Acenaphthylene	89.7	99.6
Fluorene	89.6	99.5
Fluoranthene	92.3	98.5
Pyrene	87.1	98.1

Die wöchentlichen Ergebnisse der Abreinigungsraten nach in-situ UV-Behandlung sind für die Einzelschadstoffe in Abbildung 3-11 dargestellt

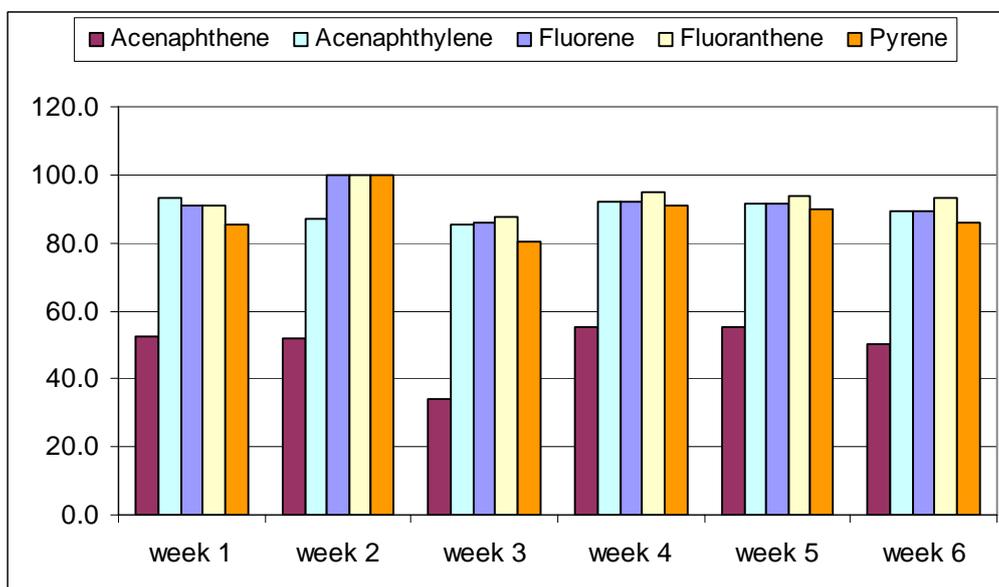


Abbildung 3-11 Prozentuale Entfernung von PAK nach in-situ UV-Bestrahlung

Das durch UV-Bestrahlung vorgereinigte Grundwasser durchströmt anschließend die Aktivkohleschüttung, wobei die Konzentrationen der noch im Grundwasser enthaltenen PAK weiter verringert werden. Abbildung 3-12 zeigt die Abreinigungsraten nach UV und nachgeschalteter Aktivkohle bezogen auf die Zustromkonzentration vor UV. Es konnten prozentuale Abreinigungsraten von nahezu 100 % für alle PAK bestimmt werden.

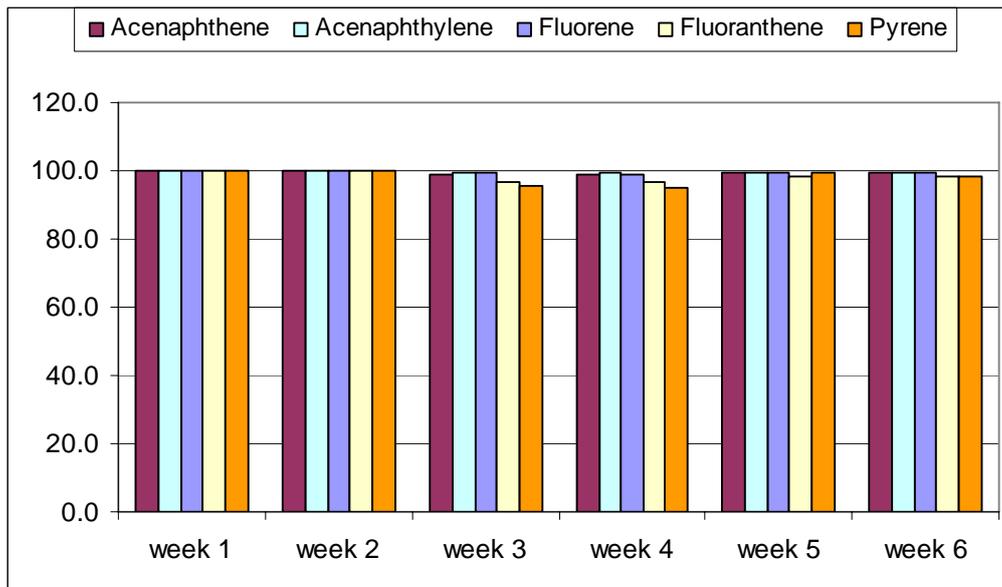


Abbildung 3-12 Abreinigungsraten nach in-situ UV-Behandlung und nach Aktivkohle

Die Berechnung der Entfernung von Vinylchlorid und Benzol durch UV-Bestrahlung gestaltete sich schwieriger, da festgestellt wurde, dass die gemessenen Konzentrationen im unbestrahlten Zustrompegel (Inflow) als Bezugswerte für die bestrahlten Proben ungeeignet sind. Dies ist in Abbildung 3-13 und Abbildung 3-14 verdeutlicht. Links im Bild sind jeweils die über die Tiefe dargestellten Konzentrationsprofile im Zustrompegel und rechts davon die gemessenen Konzentrationen in der Bestrahlungskammer (Strahler ausgeschaltet) dargestellt.

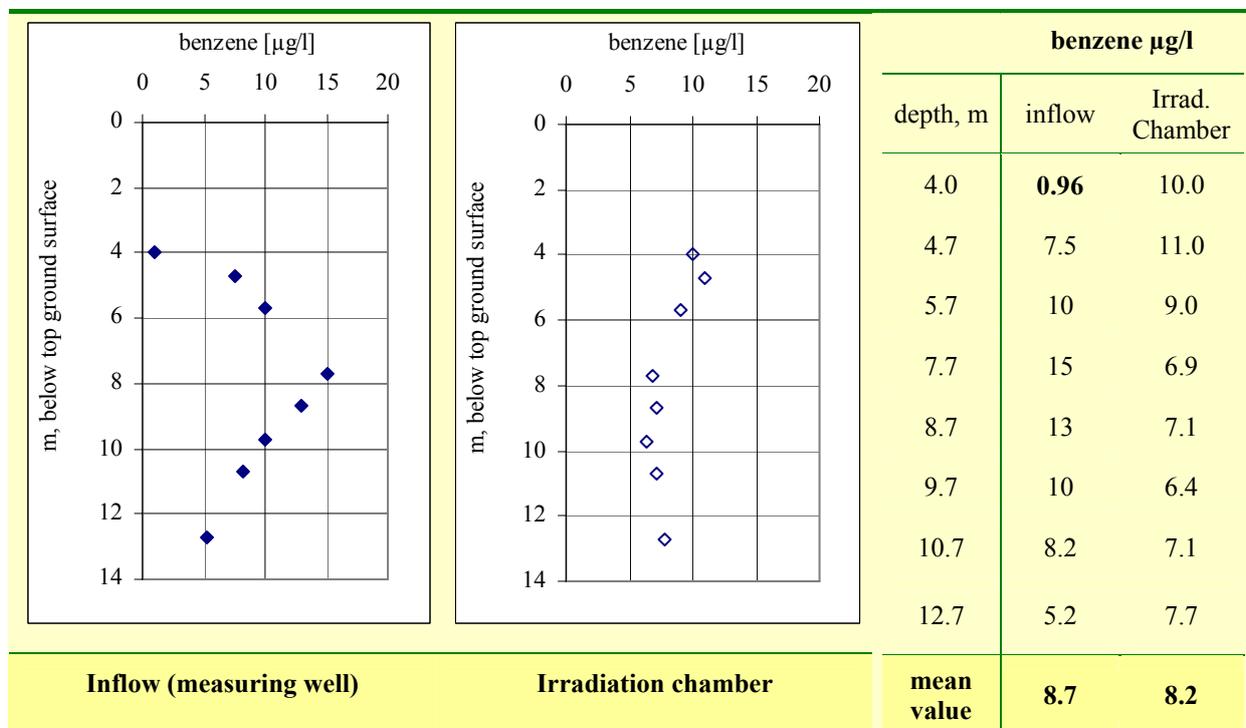


Abbildung 3-13 Benzol-Konzentrationen im Zustrompegel und in der Bestrahlungskammer (unbestrahlt)

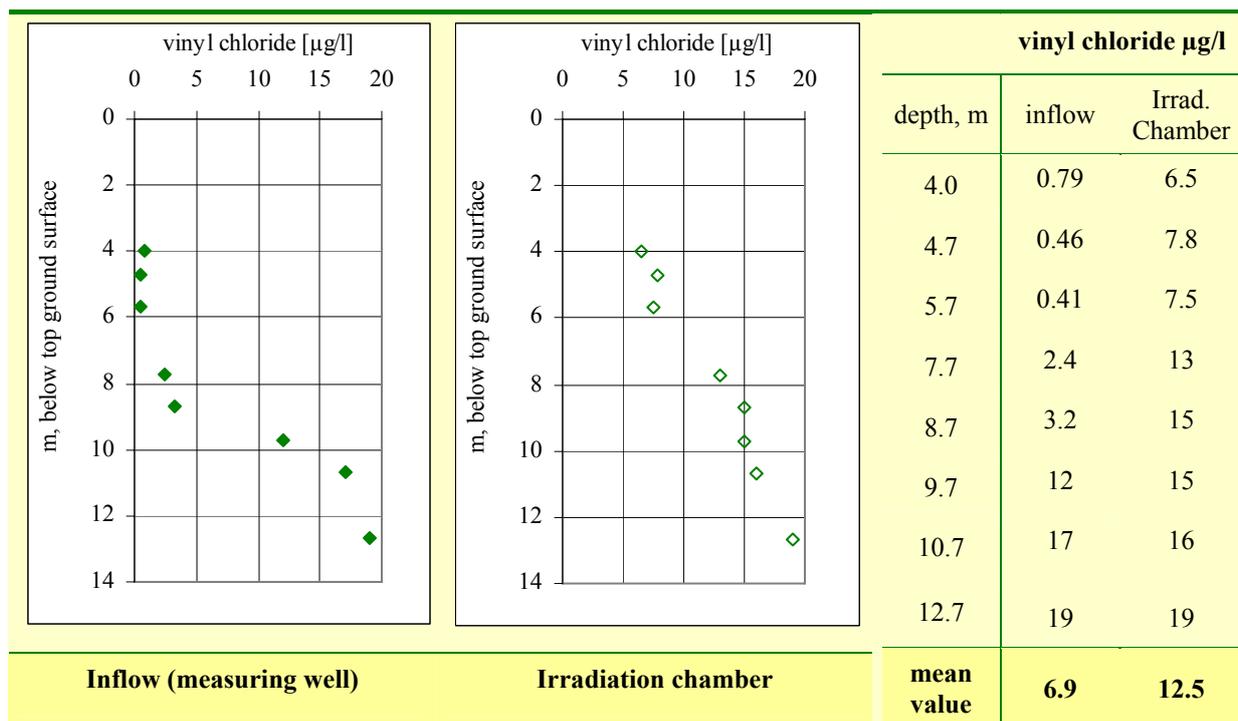


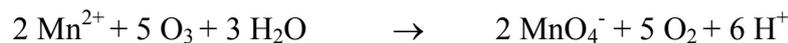
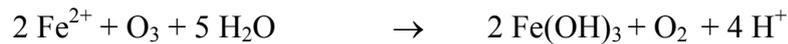
Abbildung 3-14 Vinylchlorid-Konzentrationen im Zustrompegel und in der Bestrahlungskammer (unbestrahlt)

Aufgrund der inhomogenen Schadstoffverteilung im Zustrompegel, wurden die Konzentrationen der bestrahlten Proben auf die Ergebnisse der in der Bestrahlungskammer gemessenen Konzentrationen bei ausgeschalteten Strahlern bezogen. Für die Substanzen Benzol und Vinylchlorid wurden somit prozentuale Eliminierungen von 41 % und 55 % ermittelt. Eine Eliminierung des SAK₂₅₄ wie auch des TOC fand nicht statt.

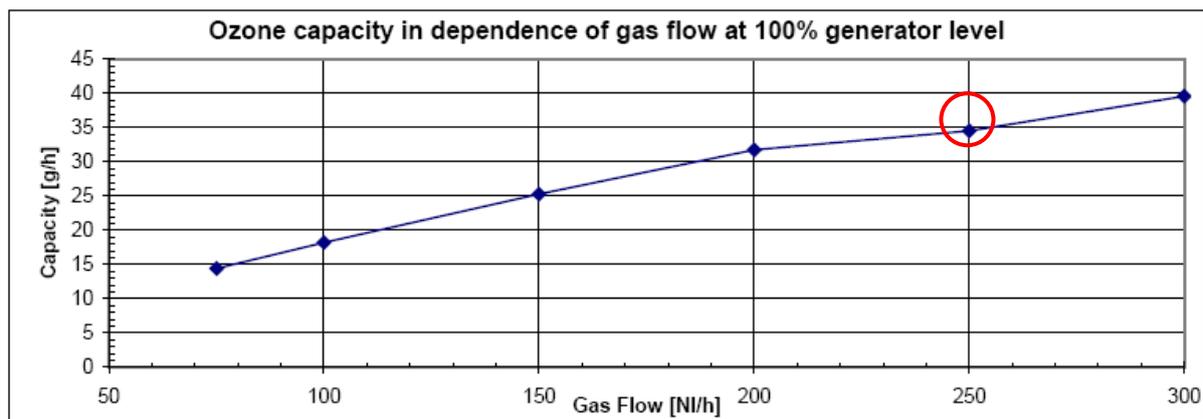
Nachdem zwei weitere Strahlermodule gefertigt waren, wurde ein weiteres wöchentliches Schadstoffmonitoring mit insgesamt 6 Strahlerrahmen zu je 6 UV-Strahlern, über eine Dauer von 8 Wochen durchgeführt. Hiermit konnte keine weitere Schadstoffeliminierung erzielt werden. Erwähnenswert ist der starke Temperaturanstieg des Grundwassers während der Bestrahlungsversuche. Während im unbehandelten Grundwasser Temperaturen zwischen 8,9 und 10,9 °C gemessen wurden, wurden während der UV-Bestrahlung Maximalwerte von 17,8 °C im Grundwasser erreicht. Im Falle einer langfristigen in-situ UV-Bestrahlung, sollte der Einfluss dieser Temperaturerhöhung auf die Grundwassermikroflora ermittelt werden.

3.2 In-situ Ozonung

Die lange Verweilzeit des Wassers von 1.5 Stunden im Pilotgate stellte eine günstige Voraussetzung für die durchgeführten Ozonversuche dar, da sich die meisten chemischen Oxidationen mit Ozon innerhalb dieser Zeit quantitativ durchführen lassen. Allerdings musste, wie bei den Laboruntersuchungen bereits gezeigt werden konnte auch beachtet werden, dass Reaktionen mit anorganischen Wasserinhaltsstoffen, wie beispielsweise $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ - Ionen sehr stark Ozon zehren:



Die Kenntnis dieser Nebenreaktionen war insbesondere bei der Auswahl des benötigten Ozongenerators von entscheidender Rolle. Wie bereits in den Laborversuchen beschrieben, wies das zu oxidierende Grundwasser durchschnittlich einen TOC-Wert von circa 5-6 mg/L auf. Auch die Eisenkonzentration lag im Bereich von etwa 5 mg/L. Die Mangan-Konzentrationen lagen deutlich tiefer bei etwa 0.5 mg/L. Wenn man davon ausgeht, dass man nach einer bewährten Regel der Praxis bei der Ozonung wässriger Lösungen pro mg TOC circa 1 mg O_3 benötigt und nach obiger Gleichung pro mg Fe^{2+} zusätzlich 0.43 mg O_3 und pro mg Mn^{2+} 2.2 mg O_3 benötigt, lässt sich berechnen, dass man für die Oxidation der sich in der 3.25 m³ fassenden Zustromkammer befindlichen organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffe $[(5 \cdot 1 \text{ g} + 5 \cdot 0.43 \text{ g} + 0.5 \cdot 2.2 \text{ g}) / 1 \text{ m}^3] \cdot 3.25 \text{ m}^3 = 26.8 \text{ g } \text{O}_3$ benötigt. Da sich das Wasser in der Zustromkammer circa 1.5 Stunden aufhält, müssten theoretisch 26.8 g $\text{O}_3/90$ min entsprechend 17.9 g $\text{O}_3/60$ min dosiert werden. Die Durchführung von Vorversuchen mit dieser Konzentration ergab keine messbaren Ozonkonzentrationen, daher wurden Versuche mit einer etwa doppelten Ozonmenge von 35 g/h durchgeführt. Die weiteren Versuchsbedingungen sind in der nachfolgenden Abbildung 3-15 zusammengefasst.



Volume, UV-chamber	3250 l	Ozone Generator	Anseros, COM AD-08
Flow velocity	0.6 l/s (~ 2160 l/h)	Generator level	100 %
Residence time	90 min	Oxygen flow	250 l/h
Ozone dosage	35 g/h	Pressure	1.2 bar

Abbildung 3-15 Versuchsbedingungen während der in-situ Ozonung

Nachdem die in-situ Ozonung in einer Tiefe von ca. 15 m unter GOK (Flurabstand: 2,7 m) gestartet worden war, wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und diese auf Ozon untersucht. Nach einer Ozonungszeit von 180 min wurde das erste Mal Ozon detektiert und sofort danach wurde mit der Probenahme für die Parameter PAK, Benzol, VC, TOC, Trübung und Eisen begonnen. Die Proben wurden in ca. 1m Abständen über die Tiefe entnommen; die Ergebnisse sind den nachfolgenden Abbildungen zu entnehmen.

Wie schon in den Laboruntersuchungen gezeigt werden konnte, sind die im Pilotgate vorliegenden PAK, wie auch VC sehr gut durch Ozon abbaubar. Diese Substanzen wurden nach einer Ozonungszeit von 180 min gänzlich aus dem Grundwasser entfernt. Selbst Acenaphthen, welches vor der Ozonung in einer Konzentration von 30-35 µg/L vorlag konnte nach der Ozonung nicht mehr nachgewiesen werden. Benzol, welches sich auch im Laborversuch als schlechter durch Ozon abbaubar erwiesen hatte, wurde von durchschnittlich 6,9 µg/L auf eine Konzentration von 0,7 µg/L verringert.

Während der Ozonung wurde der TOC des Grundwassers von 6,2 mg/L auf 5,3 mg/L vermindert. Der deutliche Anstieg der Trübung von 0,5 NTU auf ca. 7,5 NTU zeigt jedoch die Grenzen dieses Verfahrens. Während ein Trübungsanstieg für die alleinige Ozonung praktisch keine Rolle spielt, so würde er in einem Ozon/UV-Prozess zu einer erheblichen Verminderung des Transmissionsgrades führen und damit in einer erheblichen Verminderung der Effizienz resultieren. Bei diesem spezifischem Grundwasser mit Eisenkonzentrationen im Bereich von 5 mg/L ist damit ein kombiniertes Verfahren unter Zugabe von Oxidationsmitteln nicht anzuraten.

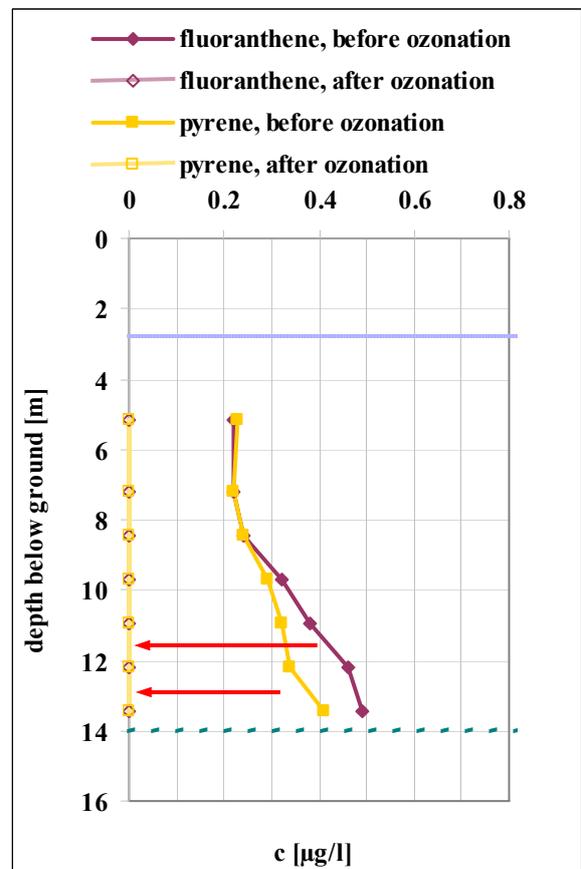
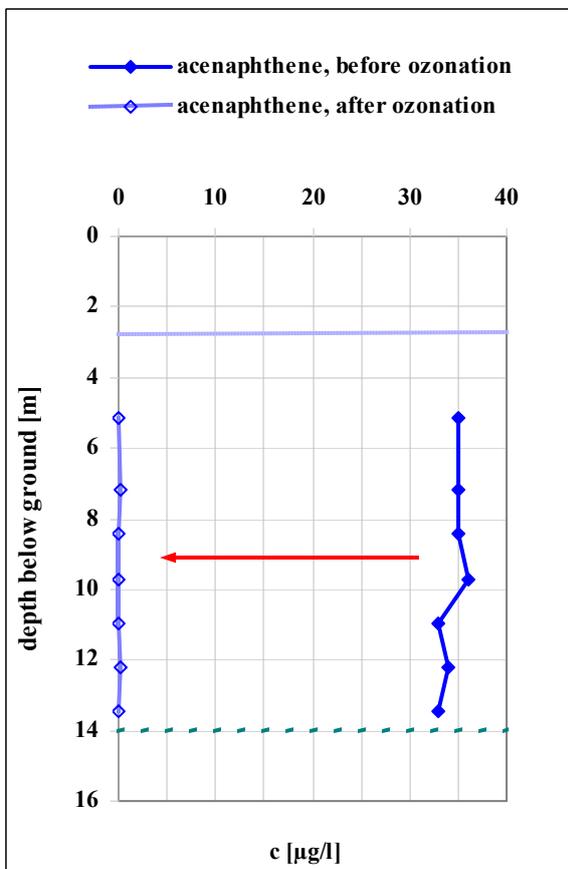
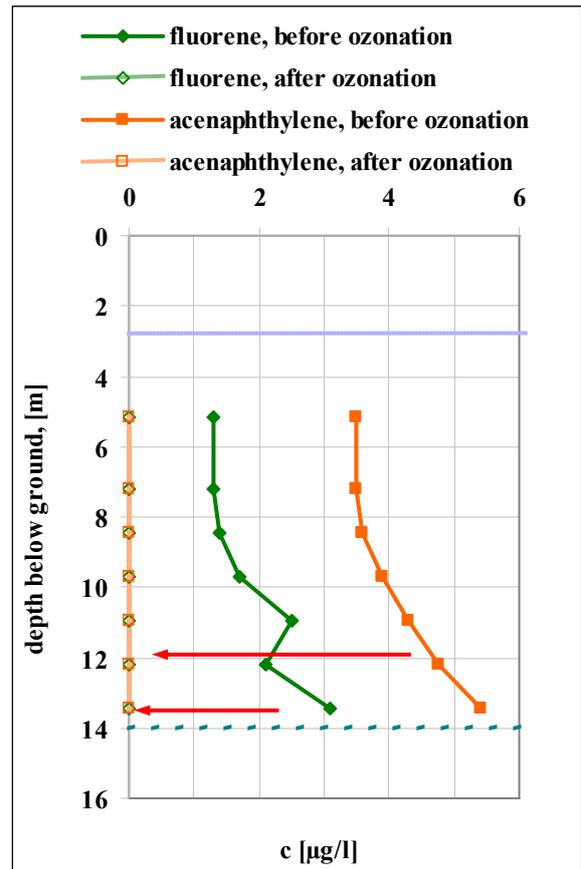
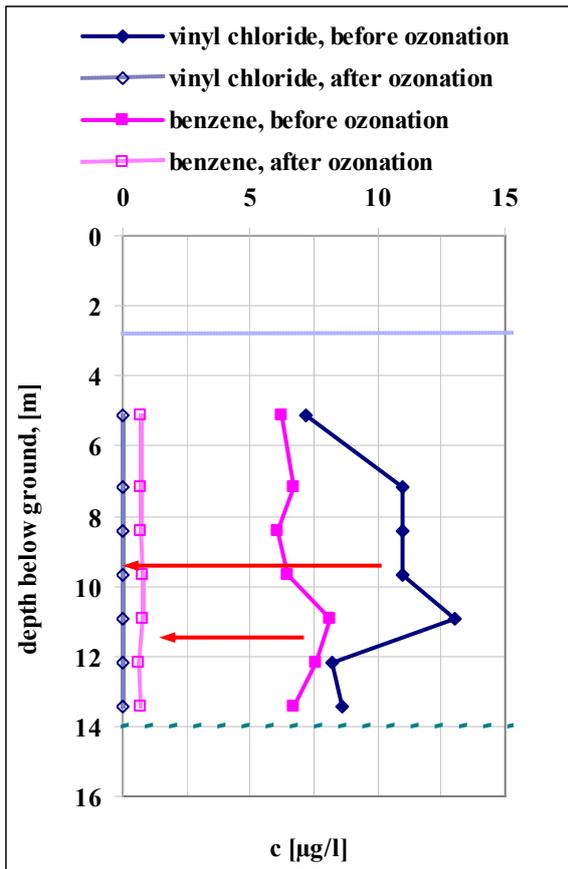


Abbildung 3-16 Entfernung von Schadstoffen während der in-situ Ozonung

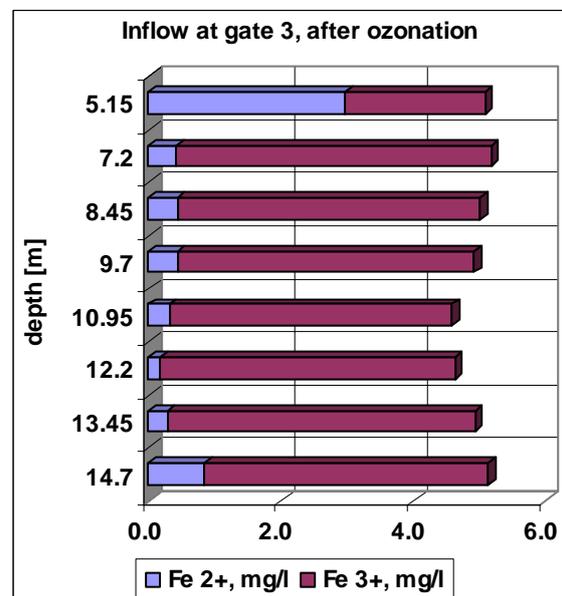
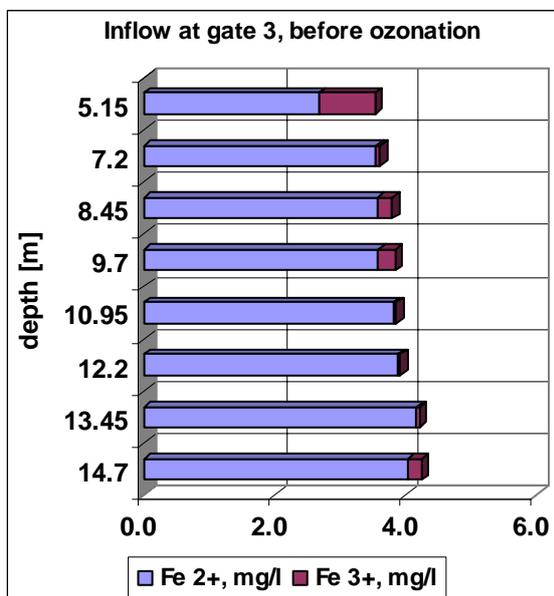
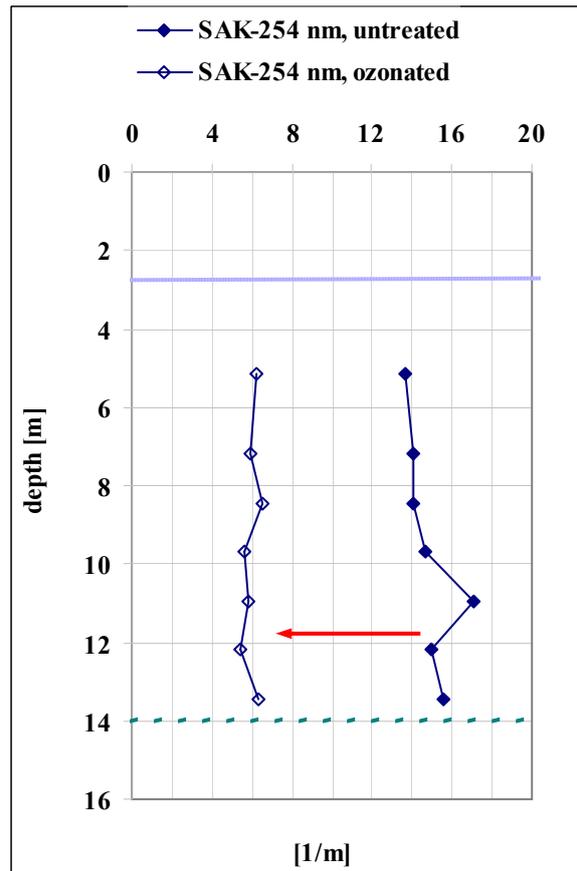
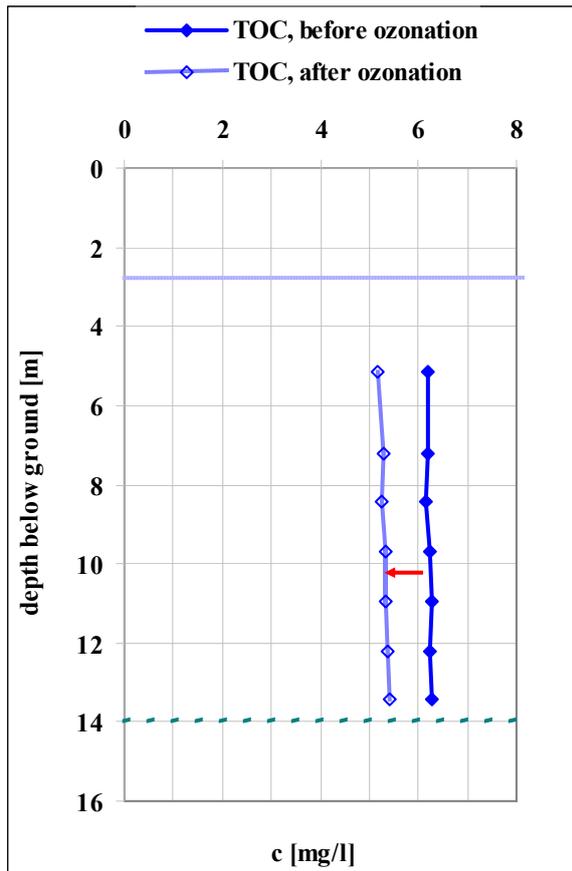


Abbildung 3-17 Ergebnisse der Eisen- und TOC/SAK₂₅₄ Messungen während der in-situ Ozonung

4 Zusammenfassende Bewertung der angewandten Verfahren

Aus den mit Grundwasser durchgeführten Laborexperimenten wurde ersichtlich, dass die Entfernung von PAK, wie auch Benzol und Vinylchlorid durch Ozonung deutlich schneller erzielt wird als durch UV-Behandlung oder auf UV basierenden AOP's. Mittels Ozonung wurden die Konzentrationen aller untersuchten Schadstoffe außer Benzol zu 100 % vermindert; Benzol konnte mit einer Dosierung von 8 mg/L Ozon nahezu vollständig aus dem Grundwasser entfernt werden, welches nach der Ozonung noch eine Restkonzentration von 0,4 µg/L enthielt. Der hohe Energiebedarf im Falle von zusätzlicher UV-Bestrahlung lässt eine Kombination von Ozonung und UV-Bestrahlung zur Eliminierung der Restkonzentrationen an Benzol jedoch nicht zweckmäßig erscheinen.

Tabelle 4-1 enthält eine vergleichende Gegenüberstellung der Methoden UV, UV/Belüftung, H₂O₂, UV/H₂O₂, Ozon und UV/Ozon hinsichtlich der Zeit, die für eine 90 %ige Entfernung der Hauptschadstoffe Acenaphthen, VC und Benzol im Grundwasser benötigt wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass die Hintergrundmatrix der behandelten wässrigen Lösungen den Schadstoffabbau deutlich beeinflusst: Ein neunzigprozentiger Acenaphthenabbau in Umkehrosmosewasser fand in 6,2 Minuten statt, wohingegen derselbe Effekt in Leitungswasser fast 18 Minuten benötigte. Der Abbau von Acenaphthen im Grundwasser nahm aufgrund des hohen TOC-Gehalts und der Anwesenheit von „Radikalfängern“ sogar 50-60 Minuten in Anspruch.

Reine UV-Bestrahlung stellt für den Abbau von Benzol und VC nicht die beste Option dar, da ein 90 %iger Abbau von Benzol vergleichsweise dreimal so lange dauert wie der Abbau von Acenaphthen um dieselbe Größenordnung. Alleinige H₂O₂-Dosierung zur Oxidation der im Grundwasser vorhandenen Schadstoffe war nicht Ziel führend: die Dosierung von 20 mg/L H₂O₂ führte selbst nach einer Kontaktzeit von über 500 Minuten nicht zu einer ausreichenden Eliminierung der Schadstoffe. Das kombinierte Verfahren von UV-Bestrahlung und H₂O₂ ist hingegen eine äußerst effektive Methode, insbesondere im Hinblick auf die Eliminierung von Benzol und Vinylchlorid.

Tabelle 4-1 Vergleich der Behandlungsmethoden für die Eliminierung von jeweils 90 % der Schadstoffe Acenaphthen, Acenaphthylen und Vinylchlorid

		time for 90% contaminant degradation (min)						
contaminant	matrix	UV	UV + Aeration	H ₂ O ₂ (20 mg/L)	UV + H ₂ O ₂ (10 mg/L)	UV + H ₂ O ₂ (20 mg/L)	Ozone (8 mg/L)	UV + Ozone (8 mg/L)
acenaphthene	Ground-water	50-60	45	>> 500	33	16-17	< 3	< 3
acenaphthene	Tap water	17.6	-	-	-	-	-	-
acenaphthene	RO water	6.2	-	-	-	-	-	-
acenaphthylene	Ground-water	42	< 15	> 240-500	23	13.5	< 3	< 3
benzene	Ground-water	160	67*	>> 500	32	20-23	3	< 3
vinyl chloride	Ground-water	77-85	62*	>> 500	35	22-23	< 3	< 3
vinyl chloride	RO water	15-30	-	-	-	-	-	-

*effected by stripping

	Groundwater
	Tap water
	RO water

Der hohe Eisengehalt des Grundwassers führte durch Oxidation von diesem zu einem Trübungsanstieg und somit zu einer Verringerung des spektralen Transmissionsgrades des zu bestrahlenden Grundwassers in allen UV-basierten AOP's wie auch bei der alleinigen UV-Bestrahlung.

4.1 Wirtschaftliche Betrachtung der Verfahren

Die Gesamtkosten der Aufbereitung umfassen die Investitionskosten, die Betriebskosten (eingeschlossen die Kosten für zusätzliche Oxidationsmittel und sonstige Chemikalien) und die Instandhaltungskosten. Diese sind abhängig von der Art und der Konzentration der jeweiligen Schadstoffe, der Wasserqualität, der Hintergrundmatrix des Wassers, der Durchflusgeschwindigkeit und dem Aufbereitungsziel.

Um die verschiedenen Oxidationsverfahren hinsichtlich ihres Energiebedarfs vergleichen zu können, wurde der Parameter „**EEO, Electrical Energy per Order of Magnitude**“ herangezogen. Er ist definiert als die elektrische Energie, die aufgewendet werden muss, um die Konzentration eines Stoffes in einem festgelegten Volumen, beispielsweise 1 m³, um eine Größenordnung zu verringern. Anhand dieses Parameters lässt sich die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens bewerten; er ermöglicht somit den direkten wirtschaftlichen Vergleich verschiedener Verfahren. Die Kennzahl EEO ist unabhängig von der Schadstoffkonzentration und dem zu behandelnden Volumen und auch unabhängig vom Verfahrenstyp (Durchfluss- oder Kreislaufführung) bei ein und demselben System und gleicher Strahlerleistung.

Der Parameter ist abhängig von der elektrischen Leistung P, die zur Erzeugung des UV-Lichtes und/oder der Oxidationsmittel (Wasserstoffperoxyd, Ozon) benötigt wird, dem Volumen V des Wassers, das in einer bestimmten Zeit t behandelt wird, sowie der Abbaurate, d.h. der Ausgangskonzentration c_i und der Endkonzentration c_f. Die EEO-Werte für Batchreaktoren mit geringen Schadstoffkonzentrationen können anhand der folgenden Formel berechnet werden [Bolton et al. 2001b]:

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot \lg(c_i / c_f)}$$

Die Ergebnisse sind in der Einheit kWh/m³/order of magnitude angegeben. Die EEO-Werte der reinen UV-Bestrahlung wurden mit Hilfe dieser Formel berechnet. In die Berechnung der EEO-Werte für AOP's flossen zusätzlich die Menge des benötigten Oxidationsmittels und die zur Herstellung des Oxidationsmittels (Wasserstoffperoxid oder Ozon) benötigte elektrische Energie ein. Für die Herstellung von 1 kg Wasserstoffperoxid (100%) wurde ein Energiebedarf von 10 kWh zugrunde gelegt. Für die Produktion von 1 kg Ozon wurde von einem Energiebedarf von 20 kWh ausgegangen; dieser Wert wurde auch für die Berechnungen des EEO-Werte von UV/Ozon-Behandlung angenommen.

Die Ergebnisse der EEO-Berechnungen für die im Labor durchgeführten Behandlungsverfahren sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Acenaphthene

Initial concentration [$\mu\text{g/L}$]	Method	Minutes of Treatment for		E_{EO} [kWh/m ³ /order] (Σ UV + hydrogen peroxide + ozone)
		50% degradation	90% degradation	
7.3	UV	17	60	6.99
27	UV	15.5	50	5.20
9.7	UV/Aeration	12	44	5.10
20	H ₂ O ₂ (20 mg/L)	>> 240	>>> 240	-
75	H ₂ O ₂ (20 mg/L)	>> 500	>>> 500	-
33	UV/ H ₂ O ₂ (10 mg/L)	11	33	3.62
13	UV/ H ₂ O ₂ (20 mg/L)	7	16	1.50
20	UV/ H ₂ O ₂ (20 mg/L)	7	17	1.96
45	Ozone (4 mg/L)	< 3	< 3	0.002
41	Ozone (6 mg/L)	< 3	< 3	0.003
41	Ozone (8 mg/L)	< 3	< 3	0.004
49	UV/Ozone (8 mg/L)	< 3	< 3	0.17

Acenaphthylene

Initial concentration [$\mu\text{g/L}$]	Method	Minutes of Treatment for		E_{EO} [kWh/m ³ /order] (Σ UV + hydrogen peroxide + ozone)
		50% degradation	90% degradation	
0.56	UV	-	< 30	-
2.7	UV	14	42	3.64
0.55	UV/Aeration	< 15	< 15	-
2.7	H ₂ O ₂ (20 mg/L)	>> 240	>>> 240	-
10	H ₂ O ₂ (20 mg/L)	>> 500	>>> 500	-
2.5	UV/ H ₂ O ₂ (10 mg/L)	10	23	2.71
0.58	UV/ H ₂ O ₂ (20 mg/L)	4.5	10	-
2.6	UV/ H ₂ O ₂ (20 mg/L)	6.5	13.5	1.45
6.2	Ozone (4 mg/L)	< 3	< 3	0.0002
3.8	Ozone (6 mg/L)	< 3	< 3	0.0003
5.5	Ozone (8 mg/L)	< 3	< 3	0.0004
6.2	UV/Ozone (8 mg/L)	< 3	< 3	0.02

Benzene

Initial concentration [µg/L]	Method	Minutes of Treatment for		E _{EO} [kWh/m ³ /order] (Σ UV + hydrogen peroxide + ozone)
		50% degradation	90% degradation	
3.9	UV	29	160	17.02
2.1	UV/Aeration	32*	67*	7.70
4.7	H ₂ O ₂ (20 mg/L)	>> 240	>>> 240	-
22	H ₂ O ₂ (20 mg/L)	>> 500	>>> 500	-
6.3	UV/ H ₂ O ₂ (10 mg/L)	12	32	3.81
2.9	UV/ H ₂ O ₂ (20 mg/L)	8	20	2.19
4.9	UV/ H ₂ O ₂ (20 mg/L)	9.5	23	2.37
8.5	Ozone (4 mg/L)	< 3	80% in 3 min	0.01
9.4	Ozone (6 mg/L)	< 3	5	0.01
8.4	Ozone (8 mg/L)	< 3	3	0.01
9.2	UV/Ozone (8 mg/L)	< 3	<3	0.26

* effect due to stripping can not be excluded

Vinyl chloride

Initial concentration [µg/L]	Method	Minutes of Treatment for		E _{EO} [kWh/m ³ /order] (Σ UV + hydrogen peroxide + ozone)
		50% degradation	90% degradation	
21	UV	32	85	9.36
6	UV	33	77	11.17
10	UV/Aeration	28*	62*	6.00
8.3	H ₂ O ₂ (20 mg/L)	>> 240	>>> 240	-
3.3	H ₂ O ₂ (20 mg/L)	> 500	>> 500	-
5.9	UV/ H ₂ O ₂ (10 mg/L)	13	35	3.65
14	UV/ H ₂ O ₂ (20 mg/L)	9.5	23	1.95
9.5	UV/ H ₂ O ₂ (20 mg/L)	9.5	22	1.96
4.2	Ozone (4 mg/L)	< 3	< 3	0.0002
11	Ozone (6 mg/L)	< 3	< 3	0.0003
6.3	Ozone (8 mg/L)	< 3	< 3	0.01
8.6	UV/Ozone (8 mg/L)	< 3	< 3	0.21

* effect due to stripping can not be excluded

Für alleinige UV-Bestrahlung wurde, von allen untersuchten Schadstoffen für die Entfernung von Acenaphthylen um eine Größenordnung der niedrigste EEO-Wert mit 3.6 kWh/m³/order berechnet. Acenaphthen mit einem geringeren molaren Absorptionskoeffizienten bei 254 nm benötigte je nach Ausgangskonzentration ca. doppelt so viel Energie (EEO: 5.2-7.0 kWh/m³/order). Für VC und Benzol wurden EEO-Werte von 9,4 bzw. 17,0 kWh/m³/order berechnet.

Durch die Kombination von UV und H₂O₂ konnte die Energiebilanz deutlich verbessert werden und der EEO-Wert lag unter 4 kWh/m³/order für alle Schadstoffe. Das kombinierte Verfahren resultiert so in einer deutlich höheren Verbesserung bezüglich der Stoffe VC und Benzol als in Bezug auf PAK mit einem niedrigeren EEO im UV-Verfahren. Der Energiebedarf zur Herstellung von H₂O₂ war vernachlässigbar, auch der Energiebedarf für die UV-induzierte Erzeugung von OH-Radikalen war geringer, da der Schadstoffabbau bei dem kombinierten Verfahren nur halb so lange dauerte als bei alleiniger Bestrahlung.

Am effizientesten wurden alle Schadstoffe durch Ozonung abgebaut, was sich in den niedrigen berechneten EEO-Werten für dieses Verfahren widerspiegelt: Mit Werten von < 0.01 kWh/m³/order ist der Energiebedarf dieses Verfahrens vernachlässigbar gering. Zusätzliche UV-Bestrahlung im Zuge der Ozonung brachte nur im Falle von Benzol eine Verbesserung mit sich, da alle anderen Schadstoffe bereits durch die alleinige Ozonung abgebaut wurden. Die niedrigen Restkonzentrationen von Benzol lassen die zusätzlichen Investitionen für UV-Verfahren jedoch nicht zweckmäßig erscheinen.

Ausgehend von den Ergebnissen der Laboruntersuchungen und den Berechnungen des Energiebedarfs der einzelnen Verfahren war die Entscheidung zu treffen, welche der durchgeführten Laborexperimente auch in einem größeren Maßstab auf dem Gaswerksgelände Anwendung finden konnten. Da von behördlicher Seite die Vorgabe bestand, Großversuche zur Entfernung von VC durchzuführen, einem Stoff, der nur bedingt an Aktivkohle adsorbierbar ist, stand UV-Bestrahlung von Anfang an als eines der zu testenden Verfahren fest. Die Laborergebnisse ergaben jedoch, dass die Entfernung von VC durch alleinige UV-Behandlung nur wenig effektiv war. Die viel versprechenden Ergebnisse bei der Ozonung im Labor gaben den Ausschlag, auch zu diesem Verfahren erste orientierende Untersuchungen in-situ durchzuführen.

4.2 Empfehlungen für die Praxis

Die aus den durchgeführten Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass die UV-Bestrahlung in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit ein effizientes Verfahren zur Schadstoffeliminierung darstellen kann. So wurden während der in-situ UV-Bestrahlung einige Vertreter der Stoffgruppe der PAK zu 90 % aus dem Grundwasser entfernt.

Dennoch wurden **durch die Anwendung der in-situ UV-Bestrahlung** am Gaswerksstandort in Karlsruhe für den Hauptschadstoff Acenaphthen, wie auch für Benzol und Vinylchlorid keine überzeugenden Ergebnisse erzielt. Insgesamt konnten durch die in-situ UV-Bestrahlung ca. 50 % der im Grundwasser enthaltenen Schadstoffe, bei einem Gesamtenergieverbrauch von 1.33 kWh je m³, für die Erzeugung der UV-Strahlung, entfernt werden. Vor allem die hohen Eisen- und Huminstoffkonzentrationen im Grundwasser, die zu Belagsbildungen auf den Strahlerhüllrohren sowie zu Konkurrenzreaktionen führten, lassen die Anwendung von UV-Bestrahlung an diesem Standort nicht zweckmäßig erscheinen.

Die Entscheidung das UV-Verfahren am Standort des Karlsruher Gaswerksgeländes in-situ zu testen wurde erst in der Bauphase der Funnel and Gate Sanierungsanlage getroffen. Dadurch bedingt gestaltete sich der Einbau der Strahlermodule, vor allem wegen der engen räumlichen Bedingungen in der Bestrahlungskammer, als sehr schwierig und die Module mussten exakt eingepasst werden, um ein Verkeilen dieser in der Zustromkammer zu vermeiden. Eine auf die UV-Bestrahlung zugeschnittene Bestrahlungskammer mit anderer Geometrie würde die Praxistauglichkeit deutlich erhöhen.

Ursprünglich wurde davon ausgegangen, dass der langsame Grundwasserfluss ausreichend lange Retentionszeiten in der Bestrahlungszone gewährleisten würde. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass das Grundwasser eine sehr niedrige UV-Durchlässigkeit aufwies. Somit erfolgte die Bestrahlung nur in der unmittelbaren Umgebung der Strahler, wodurch die Effektivität der Bestrahlung drastisch reduziert wurde. Die Anwendung der UV-Bestrahlung ist an diesem Standort somit nicht empfehlenswert.

Untersuchungen zum Schadstoffabbau in Modellwässern mit einem hohen Transmissionsgrad zeigen jedoch, dass an anderen Standorten mit geringerer Huminstoff-Konzentration und geringerer Trübung die in-situ UV Bestrahlung ein hocheffizientes Verfahren darstellen kann. Hierzu sollte vor dem Einsatz des Verfahrens der Transmissionsgrad des zu bestrahlenden Wassers ermittelt werden, um die Eindringtiefe der UV-Strahlung zu bestimmen. Ausgehend von den oben genannten Erfahrungen kann empfohlen werden, vor dem großtechnischen Einsatz chemische Analysen zur Ermittlung des Belagsbildungspotentials des zu bestrahlenden Wassers durchzuführen. Es wird empfohlen, die Strahler regelmäßig auf Beläge zu prüfen.

Generell empfiehlt es sich, UV-Strahler horizontal zu installieren. Bei deutlicher Eisenausfällung sollte das Wasser entweder vor der Bestrahlung enteist werden oder es sollte auf andere Verfahren zurückgegriffen werden. Bei nur geringer Belagsbildung bietet es sich an, Reinigungsintervalle festzulegen. Die Strahler können entweder manuell gereinigt werden oder mittels automatischer Wischer, wie sie bei der Trinkwasseraufbereitung mit UV-Mitteldruckstrahlern eingesetzt werden.

Ursprünglich war die **Anwendung von Ozon** für die Behandlung des Grundwassers am früheren Gaswerkgelände nicht in Erwägung gezogen worden. Die vielversprechenden Angaben in der Literatur und die positiven Ergebnisse der Laboruntersuchungen waren jedoch ausschlaggebend dafür, auch Ozonungsversuche in-situ durchzuführen.

In ersten großtechnischen in-situ Ozonungsversuchen konnte gezeigt werden, dass mit dem Verfahren der Ozonung deutlich bessere Ergebnisse erzielt wurden als mit der UV-Bestrahlung. Sämtliche PAK, wie auch Vinylchlorid konnten komplett entfernt werden; Benzol wurde zu 90% aus dem Grundwasser eliminiert. Der genaue Ozonbedarf sollte durch weiterführende Untersuchungen festgestellt werden und die technische Vorgehensweise weiter optimiert werden.

Da Ozon vor Ort erzeugt werden muss, ist in diesem Zusammenhang vor allem zu bedenken, dass die spezifische Situation vor Ort keine großräumige oberirdische Bebauung zulässt. Es wäre jedoch denkbar, einen Ozongenerator bereitzustellen, der Ozon für das gesamte Funnel-and-Gate-System erzeugt. Die acht Gates können dann über eine Ringleitung mit Ozon versorgt werden. Auch unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit ist diese Option der Installation von mehreren kleinen Ozongeneratoren vorzuziehen.

Im Umgang mit Ozon müssen generell Sicherheitsbestimmungen berücksichtigt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen bietet es sich an, nur minimale Ozonmengen zu dosieren, so dass eine vollständige Zehrung des zudosierten Ozons während der Passage durch das Grundwasser erzielt wird.

Da bisher nur einführende Untersuchungen zur In-Situ-Ozonung durchgeführt wurden, ist es nicht möglich, die Investitionskosten endgültig im Detail zu berechnen. Es ist aber davon auszugehen, dass die im Labor ermittelten EEO-Werte deutlich nach unten korrigiert werden können, da eine ausreichende Schadstoffreduzierung vermutlich auch mit niedrigeren Ozonzugaben erreicht werden kann. Die Berechnung der EEO-Werte aufgrund der Laboruntersuchungen zeigt, dass Ozonung den alternativen Verfahren wie UV und UV/H₂O₂ hinsichtlich der Schadstoffentfernung deutlich überlegen ist. Somit kann abschließend gesagt werden, dass die Ozonung an diesem spezifischen Standort die Methode der Wahl darstellt.

5 Literaturverzeichnis

Bernhardt, H., Botzenhart, K., Gebel, J., Hengesbach, B., Hoyer, Oluf, Kolch, A., Nick, Klaus, Rüden, H., Schöler, Friedrich, Schoenen, D., Schuchmann, Heinz-Peter, Sonntag, Clemens von, Cabaj, Alexander, and Sommer, Regina. Untersuchungen zur Sicherheit des technischen Einsatzes von UV-Strahlen zur Trinkwasserdesinfektion. BMFT Verbundvorhaben Fkz. 02-WT 9078. 1994. Siegburg, Arbeitsgemeinschaft Trinkwasser Talsperren e.V.

Bolton, James R. Non Disinfection Based UV Applications. 2001. IUVA. 1st International Congress on Ultraviolet Technologies, Washington, DC. June 14-16, 2001.

DVGW. UV Geräte zur Desinfektion in der Wasserversorgung; Teil 1: Anforderungen an Beschaffenheit, Funktion und Betrieb. Technische Regel, Arbeitsblatt W 294-1. 2006.

Eggers, J., Maier, Matthias, Jiang, Jia-Qian, Lloyd, Barry, and Maier, Dietrich. Remediation of groundwater from a former gas works site: treatment of a PAH (Polynuclear Aromatic Hydrocarbon) and VC (Vinyl Chloride) contamination using UV Light. 2004. UV Karlsruhe, European Conference on UV Radiation. 2004.

Gürtler, R., Möller, U., Sommer, S., and Kleinermanns, K. (1994) Photooxidation of exhaust pollutants, III. Photooxidation of the chloroethenes: Degradation efficiencies, quantum yields and products. *Chemosphere* 29 (8), 1671-1692.

Haist-Gulde, B., Schmid, M., and Stieber, M. Abschlussbericht: Sanierungsvoruntersuchungen Gaswerk-Ost, Karlsruhe. Standortversuch und begleitende Untersuchungen. 1999. DVGW Technologiezentrum Wasser.

Maier, D., Czurda, K., and Gudehus, G. (1989) Zur Erkundung und Sanierung des Gaswerksgebietes in Karlsruhe. *gwf - Gas, Erdgas* 130 (8), 474-484.

Maier, D., Maier, M., and Sörensen, M. (2002) Funnel and Radiation: a new technique for groundwater remediation. *Water Science and Technology: Water Supply* 2 (1), 109-112.

Maier, Matthias and Maier, Dietrich. In-situ remediation of contaminated groundwater using the new funnel-and-irradiation Technology (FIT). 2001. IUVA, International Congress on Ultraviolet Technologies, Washington DC. 2001.

Schulze, B., Mußotter, T., and ARCADIS, Trischler & Partner GmbH. Sanierung des Ehemaligen Gaswerksgebietes Karlsruhe-Ost mit Funnel-and-Gate (Aktivkohle). 2001. 2. Karlsruher Altlasten Seminar.

Teutsch, G., Rügner, H., Zamfirescu, M., and Bittens, M. (2001) Source Remediation vs. Plume Management: Critical Factors Affecting Cost-efficiency. *Land Contamination & Remediation* 9 (1), 128-139.

Würdemann, H., Swinianski, J., Lund, N.-Ch., and Gudehus, Gerd. In-Situ-Sanierung kohlenwasserstoffbelasteter Böden. Teilprojekt: Geotechnische In-Situ-Erprobung. BMFT Förderkennzeichen: 1460635A5, PWAB Nr. PD 90093. 1993. Lehrstuhl für Bodenmechanik und Grundbau der Universität Karlsruhe.