# Zusammenfassender Abschlussbericht -Projektverbund





(Quelle: wda)

# Herausgeber: Holger Weiß, Georg Teutsch, Birgit Daus

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Helmholtz-Gemeinschaft, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

# Inhaltsverzeichnis:

1	Einführung5
2	Beeinflussung von in-situ Reaktoren durch grundwasserspezifische Parameter am Beispiel der in-situ Aktivkohlefiltration
3	Eliminierung von leichtflüchtigen chlorierten, aromatischen und chloraromatischen Kohlenwasserstoffen durch Adsorption und Abbau auf Aktivkohle bei der <i>in situ</i> Sanierung durch passive Systeme
4	Gekoppelte <i>in situ</i> -Reaktoren zur Sanierung von Mischkontaminationen
5	Erarbeitung von Grundlagen für die mikrobiologische <i>in situ</i> - Sanierung chlororganisch belasteter Aquifere am Modellstandort Bitterfeld durch autochthone Bakterien
6	Pd-katalysierte Hydrodechlorierung von CKW in Grundwasser- und Gasphase
7	Zeolith-gestützte Katalysatoren zur Hydrodehalogenierung und Hydrierung von Schadstoffen im Grundwasser
8	Abbau von organischen Schadstoffen im Grundwasser durch heterogen-katalytische Oxidation und die Verfahrenskombination katalytische Oxidation mit aerob-biologischem Abbau
9	Abbauprodukte der <i>in situ-</i> Sanierungsverfahren170 M. RÜCKERT, H. WEIß
10	Reaktiver Transport in Technischen Reaktoren

11	Hydraulische und physiko-chemische Prozesse bei der Direktgasinjektion
12	Erkundung der Schadstofffracht in kontaminierten Aquiferen zur Dimensionierung von in-situ-Sanierungsreaktoren257 T. PTAK, M. BAYER-RAICH, S. BAUER, E. MARTAC
13	Ökotoxikologische Verfahren der Wirkungsanalyse für das Management von Grundwasser- Kontaminationen: Fallbeispiel quartärer Grundwasserleiter in Bitterfeld-Süd
14	Analyse der Raumauswirkung mittels digitaler Raummodelle in der Sanierungsforschung – SAFIRA I Bitterfeld
15	Technisch-umweltökonomische Bewertung Reaktiver Wände

# 1 Einführung

An vielen Industriestandorten in Deutschland ist es durch nicht sachgerechte Abfallentsorgung, Leckagen und Kriegsschäden zu einer Verschmutzung des Untergrundes mit einer Vielzahl von Schadstoffen gekommen, die an einigen Stellen zu einer regionalen Kontamination des Grundwassers geführt haben.

Die Erfahrung der letzten 25 Jahre zeigt, daß herkömmliche hydraulische Bodenund Grundwassersanierungen durch die Entnahme und Abreinigung von verschmutztem Grundwasser in vielen Fällen ausgesprochen uneffektiv ist. Dies gilt insbesondere für großflächige Areale, wo Schadensherde entweder nicht genau lokalisierbar oder nicht ohne weiteres entfernbar ist. Die Konsequenz sind sehr lang andauernde und damit kostspielige Pump- und Aufbereitungsmaßnahmen.

Aufgrund dieser Problematik wurde in den letzten Jahren intensiv an der Entwicklung kostengünstiger Sanierungsvarianten gearbeitet, die auf eine Förderung des kontaminierten Grundwassers verzichten und auf eine Entfernung bzw. einen Abbau der Schadstoffe bereits im Grundwasserleiter abzielen - sogenannte *in situ*-Sanierungsmaßnahmen. Man unterscheidet dabei im Allgemeinen zwischen "aktiven Technologien", die vor allem auf den Schadensherd abzielen, und den "passiven Methoden". Letztere sind dadurch gekennzeichnet, daß entweder keine oder nur eine sehr geringe (aktive) Energiezufuhr während des Sanierungsvorgangs erfolgt. Dadurch können vor allem die Betriebskosten der Sanierung wesentlich reduziert werden und diese sind bei den unvermeidlich langen Sanierungszeiten entscheidend. Die derzeit am weitesten entwickelte Variante passiver Sanierungstechnik sind die sogenannten *in situ*-Reaktionswände. Dieser neue Ansatz, bei dem nicht der Schadensherd selbst, sondern der kontaminierte Grundwasserabstrom behandelt wird, bietet erhebliche Vorteile, falls es gelingt, die Langzeitstabilität der (passiven) Behandlungssysteme (Reaktoren) auf niedrigem Kostenniveau sicherzustellen.

In diesem Zusammenhang besteht besonderer Entwicklungsbedarf v.a. für komplexe Gemische organischer Schadstoffe, wie sie häufig an ehemaligen Produktionsstandorten der chemischen Industrie z.B. in den neuen Bundesländern und in Osteuropa vorzufinden sind.

Ein Beispiel dafür ist die mitteldeutsche Industrieregion Bitterfeld-Wolfen. Dort haben die über einhundert Jahre andauernden Aktivitäten des Braunkohlenbergbaus und der chemischen Industrie die Umweltkompartimente Boden und Grundwasser nachhaltig geschädigt. Während sich die Bodenbelastungen im wesentlichen auf die Betriebsflächen der industriellen Standorte und deren Deponien beschränken, ist durch die lang andauernden Schadstoffeinträge das Grundwasser in einem regionalen Ausmaß z.T. hochgradig kontaminiert.

## 1.1 Aufgabenstellung

Aufgaben und Ziel des Projektverbundes SAFIRA war es, die notwendigen Technlogien und Methoden zu entwickeln und bereitzustellen, um modellhaft an einem realen Standort wie dem Bitterfelder Raum, in dem eine großflächige Grundwasserbelastung mit einem komplexen Schadstoffgemisch vorliegt, den Einsatz innovativer passiver Wasserreinigungstechnologien zu demonstrieren. Diese wurden in folgende Teilziele untergliedert:

- Entwicklung und stufenweise Umsetzung neuer energiearmer bzw. passiver Wasseraufbereitungstechnologien f
  ür organische Schadstoffgemische (v.a. chlorierte Aliphaten und Aromaten) vom Prototyp zur volltechnischen Anwendung.
- Technisch-ökonomische Optimierung der neuen Technologien einschließlich ihrer Kombinationen unter Einbeziehung der späteren baulichen Umsetzung innerhalb von *in situ*-Reaktionswänden.
- Demonstration der Langzeitstabilität der neuen Technologien unter Feldbedingungen einschließlich Bestimmung der tatsächlichen Betriebskosten.
- Bewertung der umweltrechtlichen und umweltplanerischen Aspekte bei einer Implementierung der *in situ*-Reaktionswände am Beispiel des Bitterfelder Raumes.
- Entwicklung einer wirtschaftlichen Nutzungsstrategie für diejenigen Technologien, die sich innerhalb des Projektes am besten bewährt haben.

# 1.2 Voraussetzungen, Planung und Ablauf des Vorhabens

Die ersten Ideen für dieses Projekt entstanden 1995/96 im Vorfeld des Funnel-and-Gate-Workshops in Dresden. An der Organisation dieses Workshops waren die Universitäten Dresden und Tübingen, das Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, das Waterloo Center for Groundwater Research und die Firma IMES beteiligt. Die weitere Entwicklung des Projektverbundes SAFIRA erfolgte in mehreren Phasen.

Als erster Schritt zur Umsetzung des SAFIRA-Verbundvorhabens wurde im Zeitraum zwischen September 1996 und Oktober 1997 ein Vorprojekt durchgeführt, das u.a. die Suche nach einem geeigneten Feldstandort und bautechnischen Realisierungsmöglichkeiten umfaßte. An diesen Untersuchungen waren insgesamt 19 Arbeitsgruppen des UFZ, der Universitäten Tübingen, Stuttgart, Dresden, Halle, Leipzig und Berlin sowie Fachfirmen beteiligt.

Im Rahmen dieses Vorprojektes wurde die grundsätzliche technische Machbarkeit des Projektes auf der Grundlage einer detaillierten Untersuchung der hydraulischhydrochemisch-mikrobiologischen Standortbedingungen und daraus abgeleiteter Laborexperimente nachgewiesen und im Juli 1997 in einer Machbarkeitsstudie zusammengefaßt. Es wurden in diesem Zusammenhang mehrere Technologien identifiziert, die geeignet erschienen, in einer *in situ*-Reaktionszone einsetzbar zu sein und die das Potential besaßen, die am Standort vorhandenen Grundwasser-Schadstoffe entweder vollständig abzubauen oder zumindest erheblich abzureinigen.

Nach der Vorstudie wurde im März 1998 eine mobile Testeinheit in Betrieb genommen. Diese ermöglichte es, die ausgesuchten Technologien vor Ort zu testen und erste Erfahrungen mit den am Standort angetroffenen Bedingungen in mehrwöchigen Tests zu gewinnen.

Parallel dazu wurde nach umfangreichen Planungs- und Erkundungsarbeiten mit dem Bau der Pilotanlage am Modellstandort begonnen. In diesem Zusammenhang erfolgte auch die weitere Detailerkundung des Standortes. Die Planungsarbeiten für die Pilotanlage wurden zwischen August und Oktober 1998 durchgeführt. Die Bauarbeiten begannen im Oktober 1998 und waren mit der offiziellen Einweihung der Anlage im Oktober 1999 abgeschlossen, wobei bereits im Juli 1999 mit dem Probebetrieb der Anlage begonnen wurde.

Seit Oktober 1999 befindet sich die Pilotanlage im Dauerbetrieb. Mit der Bewilligung aller Teilprojekte im Frühjahr/Sommer 2000 durch den Projektträger wurden auch diejenigen Projekte begonnen, die sich mit ökotoxikologischen, ökonomischen sowie modelltechnischen Aspekten von passiven Grundwassersanierungstechnologien beschäftigen. Abb. 1.1 gibt einen Überblick über die Entwicklung des SAFIRA Projektverbundes.



#### Projektverlauf SAFIRA 1

Abbildung 1.1: Überblick über die Entwicklung des Projektverbundes SAFIRA

#### 1.3 Struktur und Themenbereiche

Das SAFIRA-Verbundvorhaben unterschied sich in der Zielsetzung von anderen FE-Vorhaben v.a. dadurch, daß aufgrund der relativ langwierigen Felderprobung und der zu dieser Zeit noch nicht genau zu bestimmenden ökonomischen Faktoren mehrere als aussichtsreich eingestufte Aufbereitungstechnologien parallel zum Einsatz gekommen sind und weiterentwickelt wurden, um nach Abschluß des Projektes ein vergleichendes Gesamtergebnis erhalten zu können.

Darüber hinaus wurde die Projektstruktur aufgrund der erheblichen umweltplanerischen Implikationen so gewählt, daß nichttechnische Aspekte (z.B. volkswirtschaftliche Gesichtspunkte einer Grundwasserabstrombehandlung im Vergleich zu einer Schadensherdbehandlung) neben den parallel abzuarbeitenden Technikentwicklungen behandelt werden konnten. Hierfür wurde der Projektverbund SAFIRA in mehrere Themenbereiche gegliedert. Dabei wurden neben der naturwissenschaftlich-technischen Realisierung insbesondere auch die ökonomischen und die mit einer eingeschränkten Flächenfolgenutzung verbundenen umweltplanerischen bzw. umweltrechtlichen Aspekte berücksichtigt. Die Untersuchungen wurden so angelegt, daß die Methodik und zumindest auch Teile der erzielten Ergebnisse grundsätzlich auch auf andere Belastungsräume in Deutschland sowie im europäischen und außereuropäischen Ausland übertragbar sind.

Der Projektverbund SAFIRA ist in insgesamt 5 Projektbereiche gegliedert (siehe Abbildung 1.2). Der Projektbereich A übernahm die zentrale Koordination des Gesamtvorhabens und den Betrieb der *in situ*-Pilotanlage sowie der mobilen on site-Anlagen. In den Projektbereichen B und C wurden die technischen Reaktoren betrieben sowie der Aquifer am Standort als natürlicher Reaktor untersucht. Der Projektbereich D deckte die ökotoxikologischen Fragestellungen, der Projektbereich E die ökonomischen und umweltplanerischen Aspekte ab.

An der ersten Phase des Verbundprojektes waren insgesamt 14 Arbeitsgruppen aus dem UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle sowie den Universitäten Tübingen, Dresden, Kiel, Leipzig und Halle beteiligt. Somit waren praktisch alle in Deutschland am Thema *in situ*-Reaktionswände bereits wissenschaftlich arbeitenden Arbeitsgruppen vertreten. Im Rahmen der UFZ-Sanierungsforschung bestanden ebenfalls Verbindungen zu mehreren internationalen Kooperationspartnern, wie z.B. in den Niederlanden (TNO), der Stanford University (USA) oder der University of Waterloo (Kanada).



Abbildung 1.2: Schematische Projektgliederung des SAFIRA-Verbundes mit den einzelnen Projektbereichen und den jeweiligen Teilprojekten

Eine Liste der beteiligten Arbeitsgruppen mit deren Projektleitern befindet sich in Tabelle 1.1.

#### 1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Seit Beginn des Projektes gibt es eine intensive Zusammenarbeit und Abstimmung zwischen der Projektleitung mit Kommunal-, Regional- und Landesbehörden, der Landesanstalt für Altlastenfreistellung (LAF), dem Konzepterarbeiter des Ökologischen Großprojekt Bitterfeld/Wolfen (GICON) und Standortverantwortlichen (MSDE, Chemiepark Bitterfeld). Dadurch wurde sichergestellt, daß forschungsrelevante Standortinformationen zeitnah den Projekten zur Verfügung standen.

Diese enge Zusammenarbeit ermöglichte es z.B. auf Anfrage des Ökologischen Großprojektes neue technische Ansätze zur Behandlung komplexer Schadstoffgemische, die bereits in SAFIRA Projekten der ersten Phase erarbeitet wurden, in einer mobilen Testanlage des UFZ in Greppin erstmals erfolgreich zu testen. Des weiteren konnte die LAF des Landes Sachsen-Anhalt gewonnen werden, eine Finanzierungsbeteiligung für eine zweite Phase SAFIRA beizusteuern, ohne die eine Weiterführung des Projektes im Rahmen des mittlerweile bereits angelaufenen Projekts SAFIRA 2 nicht möglich gewesen wäre.

SAFIRA Teilprojekte	Projektleiter
Projektleitung und Betrieb der Pilotanlage	Dr. Weiß
	Prof. Dr. Teutsch
Bestimmung von Metaboliten und Abbauprodukten der in situ-Verfahren	Dr. Rückert
Beeinflussung von <i>in situ</i> -Reaktoren durch grundwasser-spezifische Parameter am Beispiel der Aktivkohlefiltration	Prof. Dr. Grathwohl
Eliminierung von LCKW sowie aromatischen und chloraromatischen Kohlenwasserstoffe durch Adsorption und Abbau auf Aktivkohle bei der <i>in situ</i> - Sanierung durch passive Systeme	Prof. Dr. Werner
Entwicklung von gekoppelten <i>in situ</i> -Reaktoren und Optimierung der geochemischen Prozesse im Abstrom von verschiedenen <i>in situ</i> -Reaktor-Systemen	Prof. Dr. Dahmke
Erarbeitung von Grundlagen für die mikrobiologische <i>in situ</i> -Sanierung chlororganisch belasteter Aquifere am Modellstandort Bitterfeld durch autochthone Bakterien	Dr. Vogt
Reduktive Dechlorierung von Chloraromaten mit elektrochemischen Methoden und membran-gestützten Katalysatoren zur <i>in situ</i> -Behandlung von kontaminierten Grundwässern	Prof. Dr. Kopinke
Zeolith-gestützte Katalysatoren zur Hydrodehalogenierung von Schadstoffen im Grundwasser	Dr. Schüth
<i>In situ</i> -Behandlung von kontaminierten Grundwässern durch katalytische Oxidation	Dr. Hofmann
Reaktiver Transport in technischen Reaktoren	PD Dr. Liedl
Direkte Sauerstoff-Gasinjektion in natürlichen Aquiferausschnitten und künstliche poröse Medien: Gas-Wasser-Dynamik und heterogene Reaktionen zwischen fluiden Mischphasen	Dr. Geistlinger
Erkundung der Schadstofffracht in kontaminierten Aquiferen zur Dimensionierung von <i>in situ</i> -Sanierungsreaktoren	PD Dr. Ptak
Ökotoxikologische Beurteilung der Wirksamkeit von <i>in situ</i> - Sanierungsmaßnahmen in kontaminierten Aquiferen	Dr. Altenburger
Entwicklung modellhafter Bewertungsansätze zur Raumwirkung von Grundwassersanierungen mittels durchströmter Reinigungswände	Prof. Dr. Wycisk
Technisch-umweltökonomische Bewertung reaktiver Wände	Prof. Dr. Teutsch

Tabelle	1.1:	Auflistuna	der SAFIRA	Teilproiekte
Tabelle		Admisturig		renprojekte

### 1.5 Standortbeschreibung

Die über einhundert Jahre andauernden Aktivitäten der chemischen Industrie und des Braunkohlenbergbaus im Raum Bitterfeld haben das natürliche ökologische Gleichgewicht der Region nachhaltig verändert. Zahlreiche Kontaminationsquellen führten zu einer großräumigen Verunreinigung des Grundwassers, die bereits mehr als 25 km<sup>2</sup> umfaßt und in der mindestens 250 Mio. m<sup>3</sup> stark schadstoffbelastetes Grundwasser enthalten sind.

Aktuelle Quellen der im Wasser gelösten Schadstoffe sind in Kiesen, Sanden und der noch vorhandenen Braunkohle enthaltene Phasen und feste Abfälle, die durch Lösungs- und Desorptionsprozesse freigesetzt werden und sich dann mit der Grundwasserströmung ausbreiten. Entsprechend den Hauptproduktionsbereichen der Chlorchemie mit Pflanzenschutzmittelproduktion, der Farbenchemie und der Filmherstellung dominieren halogenierte Kohlenwasserstoffe. Die Grundwasserbelastungen im Raum Bitterfeld-Wolfen spiegeln die vielfältige Produktions- und Kontaminationsgeschichte wider; stellvertretend sollen hier nur chlorierte Aliphaten und chlorierte Aromaten genannt werden. Diese Stoffe migrierten aus Deponien, defekten Leitungssystemen oder Abwassersammlern in mächtige sandige Schichten, die stellenweise durch ein Braunkohlenflöz getrennt werden.

Dieser "Schadstoffspeicher" läßt sich vereinfacht wie folgt charakterisieren (vgl. auch Abb. 1.3). Über einem bis 20 m mächtigen Tonhorizont, dem sog. Rupelton mit Durchlässigkeiten ( $k_f$ -Wert) <10<sup>-9</sup>, lagern 20 - 40 m mächtige mittel- bis feinkörnige Sande, die Bitterfelder Glimmersande. Sie sind wassererfüllt (Grundwasserleiter 500) und bilden den größten zusammenhängenden Grundwasserleiter der Region. Über ihnen folgt der Bitterfelder Flözhorizont (10 - 25 m mächtig), eine Folge von zwei bis drei Braunkohlenflözen, die durch sandig-schluffige Lagen getrennt und stellenweise von Tonen, dem sog. Bitterfelder Deckton, nach oben abgeschlossen werden.

Über ihnen beginnt eine sandig-kiesige Schichtenfolge, die vorwiegend aus eiszeitlichen Ablagerungen des Flußsystems der Mulde mit eingeschalteten Gletschersedimenten zusammengesetzt ist. In ihnen ist der obere quartäre Grundwasserleiter ausgebildet, der zumeist 10 bis 20 m mächtig ist. An zahlreichen Stellen westlich der Stadt Bitterfeld fehlt der Bitterfelder Flözhorizont, so daß beide Grundwasserleitersysteme direkt übereinander lagern und miteinander kommunizieren (vgl. Abb. 1.5 und Tab. 1.2).

In der vorindustriellen Zeit (vor 1850) flossen die Grundwässer nach Nordosten und strömten dem Lauf der Mulde zu. Der seit ca. 150 Jahren bestehende Bergbau war jedoch von enormen Grundwasserabsenkungen begleitet, so daß die heutigen Strömungsbilder entscheidend vom Bergbau und seinen Restlöchern geprägt werden.

Mit Beginn des industriellen Braunkohleabbaus im Bitterfelder Revier (Grube Auguste 1839) mußten auf Grund des relativ geringen Grundwasserflurabstandes sehr bald Wasserhaltungsmaßnahmen (Einsatz der ersten Dampfmaschine im Bitterfelder Raum zur Wasserhebung) eingeleitet werden. Da sich der Abbaubetrieb der Braunkohle im Tagebaubetrieb als die wirtschaftlichste Variante abzeichnete, wurden großflächige Absenkmaßnahmen notwendig, die im Einflußbereich der Tagebaue und Gruben (im Zeitraum von 1839 bis 1996 waren insgesamt 62 Tagebaue und Gruben in Betrieb) und deren Folgenutzungen als Altablagerungen und Deponien eine nachhaltige Veränderung der hydraulischen Verhältnisse bis in die heutige Zeit bewirkten. In diesem Zusammenhang ist der von 1908-1962 betriebene Tagebau "Leopold" im Osten und Südosten des SAFIRA-Standortes von besonderem Interesse. Die Wasserhaltungsmaßnahmen für diesen und die umliegenden Tagebaue erforderten für den Braunkohlenabbau ein Absenkniveau bis unter ca. 50 mNN, was eine zusätzliche Entspannung des Liegendgrundwasserleiters (GWL 500 – Bitterfelder Glimmersande) erforderlich machte. Das entspricht einem Wasserspiegel, der sich ca. 25 m unter dem derzeitigen Ruhewasserspiegel für diesen Raum befindet. Ein Grundwassergleichenplan aus dem Jahr 1921 belegt diese Situation.



Abbildung 1.3: Hydraulische Prinzipskizze (verändert nach Wycisk und Sommerwerck, 2001)

Das damit verbundene Grundwassergefälle im GWL 110 war mit 2-3 % nahezu um den Faktor 100 größer als heute. Dementsprechend hoch waren auch die Grundwasserabstandsgeschwindigkeiten mit 6-10 m/d. Mit der weiter fortschreitenden Bergbautätigkeit wurde die Grundwasserfließrichtung und Grundwasserfließgeschwindigkeit mehrfach verändert, wobei sich die Grundwasserfließrichtung im Sektor West-Ost bis Nordwest-Südost bewegte.

So entstand auch im Jahr 1901, im heutigen Südteil der ehem. Chemie AG, eine Anlage zur Herstellung von Chlorbenzol, die als wesentliche Schadstoffquelle für die Chlorbenzenbelastungen am SAFIRA-Standort zu betrachten ist (vgl. Abb. 1.4).

Bedingt durch den z.T. sehr hohen hydraulischen Gradienten in Richtung der Tagebaue "Leopold", Holzweißig-Ost und Goitsche wurden und werden insbesondere die im Südteil der Chemie AG eingetragenen Schadstoffe entsprechend ihrer stoffspezifischen Dynamik in Richtung Osten bis Südosten verfrachtet.





Abbildung 1.4: Luftbilder vom Mikrostandort: a) Schrägluftbild der Pilotanlage (roter Pfeil) und des Industriegebietes; b) Luftbild mit Grundwassermessstellen des Ökologischen Großprojektes (rote Punkte) und des SAFIRA-Standortes (Kreis)



Abbildung 1.5: Geologischer Schnitt und Monochlorbenzolgehalte im Basisbereich des GWL 110 am Mikrostandort, S1 – S5 : Schächte der Pilotanlage

# Tabelle 1.2: Geologisches Normalprofil Raum Bitterfeld (bis zum Rupelton), nach RUSKE (2001), blau - Grundwasserleiter, schwarz- Grundwassergeringleiter

	Holozän	Auffülle, allgemein Kippen, Braunkohlentagebau Industriedeponiegut Torfartige Bildungen Auelehm/-ton			
Quartär	Weichsel	Sandlöss Geschiebedecksand Niederterrasse	Oberer Teil	Strengbachschotter Muldeterasse Periglazialhorizont (= Stauer) Niederterrassen der Mulde Terrassensande der Fuhne	Uferrand Fluviatile Rinnen
	Eem	Torfe, Tone und Mudden			
	Saale	Glazifluviatile Sande und Kiese Grundmoräne Glazifluviatile Sande und Kiese Hauptterrasse der Mulde/Elster	(Nachschüttsande)	)	
	Holstein				
	Elster	Glazilimnische Schluffe, Tone u Grundmoräne	and Sande		Rinnen
tiär	Miozän	Bitterfelder Deckton Bitterfelder Flöze Glimmersand		oberer Teil "Breitenfelder Horizont" unterer Teil	
Ter	Oligozän	Glaukonitsand Glaukonitschluff Rupelton			

Dabei wirkt der ehemalige Muldeverlauf (siehe Abb. 1.6) mit seinem abgelagerten hochdurchlässigen Schotterkörper als Drainageelement. Der Schotterkörper zeigt zudem im Bereich des SAFIRA-Standortes eine flache, Nordwest bis Südost gerichtete rinnenförmige Einmuldung in dem oberen Teil des Flözkörpers.



Abbildung 1.6: Lage des SAFIRA-Standortes

Diese rinnenförmige Vertiefung und die hohe Adsorptionskapazität der Braunkohle sowie deren Anstieg in Richtung des östlich gelegenen ehemaligen Tagebau ermöglichen bei entsprechender Schadstoffzufuhr eine erhöhte Verweildauer und Akkumulation am Standort. (siehe Abb. 1.6).

Mit Auslaufen des Tagebaus "Leopold" bzw. "Holzweißig Ost" 1962 und den damit verbundenen wegfallenden Wasserhaltungsmaßnahmen wurde zur Trockenhaltung der Tiefbunkeranlage im Kraftwerk Süd (Südteil der Chemie AG) eine Wasserhaltung notwendig, die bis ca. 1994 im Zusammenhang mit den Wasserhaltungsmaßnahmen für den Tagebau Goitsche den Grundwasser- und Schadstoffstrom im Anstrom an den SAFIRA-Standort steuerte. Bis zur hochwasserbedingten Flutung des Restlochkomplexes Goitsche im August 2002 war der dort aufrechterhaltene Gradient das hydraulisch bestimmende Element.

Die Belastungssituation des Grundwassers am Standort ist durch eine deutliche vertikale Zonierung gekennzeichent (siehe Abb. 1.7), die zur Realisierung der Pilotanlage in Form von Senkschächten mit horizontaler Wasserfassung in 20 m unter Gelände geführt hat (Abb. 1.8).



Abbildung 1.7: Vertikale Schadstoffverteilung im Grundwasser



Abbildung 1.8: Prinzipskizze der Schachtbauwerke

In den Schächten der Pilotanlage wurden entsprechend den Anforderungen der beteiligten Forschergruppen die individuell angepaßten Versuchseinrichtungen eingebaut. In Abhängigkeit von den Anforderungen der unterschiedlichen technologischen Ansätze variiert die Größe der Reaktoren von 1 - 12 m Länge und 0,15 - 1,4 m Durchmesser.

Die Reaktoren sind auf einen Systemdruck von 3 bar und Flußraten bis 400 l/min ausgelegt und von unten nach oben durchströmt. Damit waren die technischen Voraussetzungen für den Test der unterschiedlichen Sanierungstechniken unter *in situ*-Bedingungen zu Beginn des Projektes gegeben.

Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über die im Projektverbund erzielten Ergebnisse. Allen Projektbearbeitern, dem BMBF, dem Projektträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung, Karlsruhe, den Gutachtern und Beiratsmitgliedern, den beteiligten Behörden und Firmen, ohne deren Einatz und tatkräftige Unterstützung dieses Vorhaben nicht hätte durchgeführt werden können, sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

# 2 Beeinflussung von in-situ Reaktoren durch grundwasserspezifische Parameter am Beispiel der in-situ Aktivkohlefiltration

PETER GRATHWOHL, SIEGFRIED KRAFT, ANDREAS LAMPROU

Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Institut für Angewandte Geologie, Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen, e-mail: grathwohl@uni-tuebingen.de

## 2.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der vorliegende Bericht enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten SAFIRA-Teilprojekts B 1.1: "Beeinflussung von in-situ Reaktoren durch grundwasserspezifische Parameter am Beispiel der in-situ Aktivkohlefiltration" (Förderkennzeichen: 02WT9936/4) über die Projektlaufzeit vom 01.07.1999 bis zum 31.06.2002.

Dieses Projekt hatte zwei unterschiedliche Aufgabenstellungen und Zielsetzungen. Zum einen sollte die Freisetzung von Schadstoffen aus kontaminierten miozänen Braunkohlelagen im Hangenden der Bitterfelder Glimmersande untersucht werden. Daraus sollte eine Langzeitprognose der in den angrenzenden Grundwasserleitern resultierenden Schadstoffkonzentrationen unter Annahme eines gestoppten Neueintrags vorgenommen werden. Eng damit verknüpft war der zweite Themenbereich dieses Projekts. Hier sollte der Frage nachgegangen werden, welche Probleme beim Langzeitbetrieb von in-situ Durchflussreaktoren im Grundwasser auftreten können, wobei speziell die Frage eines partikelgetragenem Schadstofftransports durch die Reaktoren im Vordergrund stand. Als Beispiel wurden im Rahmen dieses Projekts mehrere Aktivkohlereaktoren in der Pilotanlage betrieben. Damit sollte auch ein erwiesenermaßen effizientes on-site Standardverfahren unter in-situ Bedingungen am Pilotstandort im Langzeiteinsatz getestet werden und damit auch als Referenz für die anderen innovativen Versuchsansätze dienen.

# 2.2 Projektansatz

Eine der zentralen Fragen im Bitterfelder Raum ist die Langzeitprognose der Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser nach Beseitigung der direkten Eintragsquellen. Diese Fragestellung war darüber hinaus bei der Planung der Bitterfelder Pilotanlage, dem Kernstück des SAFIRA Projekts, von großer Bedeutung. Hier sollten die experimentell arbeitenden Teilprojekte in fünf Brunnenschächten unterschiedlichste Reaktoren zur Aufbereitung des Grundwassers betreiben. Auf Grund der mehrjährigen Projektlaufzeiten und des potentiellen Weiterbetriebs der Pilotanlage weit über die Projektlaufzeiten hinaus war von unbedingtem Interesse, wie sich die Schadstoffkonzentrationen im direkten Anstrom der Pilotanlage zukünftig entwickeln würden. Deshalb wurden schon im Vorfeld des SAFIRA Projekts gezielt Bohrkerne aus dem Bitterfelder Raum und auch aus dem Bereich der Pilotanlage horizontiert auf ihre Schadstoffgehalte untersucht. Hierbei wurde bereits die dominierende Rolle der hochkontaminierten Braunkohlehorizonte für Langzeitbetrachtungen erkannt (z.B. Dermietzel und Christoph, UFZ-Bericht 27/1997). Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden im Rahmen dieses Projekts weitere Bohrkerne auf ihre Schadstoffgehalte und ihr Schadstofffreisetzungsverhalten untersucht, um eine breitere Datenbasis zur Entwicklung belastbarer Prognosemodelle zu generieren.

Auch der zweite Aufgabenbereich ist thematisch an die Braunkohlenproblematik angelehnt und betrifft prinzipiell alle experimentell in der Bitterfelder Pilotanlage arbeitenden Gruppen. Aufgearbeitete Braunkohlereste sind in den Bitterfelder Glimmersanden weit verbreitet und kleinste mobile Braunkohlepartikel könnten mit dem gefördertem Grundwasser den Reaktoren zufließen. Werden diese potentiell hochbelasteten Partikel durch die Reaktoren transportiert, könnte es zu einem frühzeitigem Durchbruch von Schadstoffen durch die Reaktoren kommen. Diesem Effekt wurde bereits in Voruntersuchungen in der mobilen Testeinheit nachgegangen (Grathwohl, 1999; in UFZ Bericht 17/99). Aufbauend darauf wurde bei der Planung dieses SAFIRA Teilprojekts diese Thematik an den Betrieb von Aktivkohlereaktoren in der Pilotanlage angelehnt. Mit Beginn der Projektförderung zum 01.07.1999 wurde deshalb in Schacht 4 der Pilotanlage ein erster Aktivkohlereaktor in Betrieb genommen. Im Januar 2001 wurden drei weitere Reaktoren in Schacht 5 in Betrieb genommen um Vergleichsdaten unterschiedlicher Aktivkohlen zu erhalten.

#### 2.3 Schadstofffreisetzung aus Bitterfelder Braunkohlen

Die große Bedeutung der miozänen Braunkohlelagen als Schadstoffsenke wird aus der starken Schadstoffakkumulation in diesem Horizont deutlich, wobei sich ausgeprägte Konzentrationsprofile nachweisen lassen. Dermietzel und Christoph (1997) bzw. Christoph und Dermitzel (1999) führten bereits seit Mitte der 90er Jahre Laboruntersuchungen zum Sorptions- und Desorptionsverhalten der relevanten Schadstoffe mit den Bitterfelder Braunkohlen durch. Dabei wurde geschlossen, dass unter den damaligen Verhältnissen die Sorptionskapazität der Braunkohlen noch deutlich unterschritten wurde, also die Braunkohle weiterhin Schadstoffe akkumulierte. Potentiell sind diese Braunkohlelagen jedoch als Schadstoffquellen anzusehen, wenn etwa durch Stoppen bzw. Entfernen der Eintragsquellen oder durch aktive Pumpmaßnahmen die Schadstoffkonzentrationen im umgebenden Grundwasser sinken. Damit ist speziell das Desorptionsverhalten der Braunkohlen zur Beurteilung der zukünftigen Entwicklung der Schadstoffbelastung des Grundwassers wichtig.

#### Charakterisierung der Bitterfelder Braunkohlen

Der Transport hydrophober organischer Stoffe in Grundwasserleitern hängt entscheidend von der petrographischen Zusammensetzung, der Korngrößenverteilung und der Lithofaziesverteilung in den Sedimenten ab. Zur Charakterisierung des sedimentologischen und hydraulischen Aufbaus der Aquifere im Bereich des SAFIRA-Pilotstandorts wurden in benachbarten Tagebauaufschlüssen Untersuchungen zur Genese der die Aquifere aufbauenden Sedimente durchgeführt. Die Übertragung von sedimentologischen Daten aus Übertage-Aufschlüssen auf "subsurface" Sedimente vergleichbarer Entstehung hat in der Erdölexploration als Analogansatz verbreitete Akzeptanz gefunden (Flint und Bryant 1993; Miall und Tyler 1991). Als Aquifer-Analog Konzept kann dieser Ansatz auch auf Grundwasserleiter in Lockergesteinen angewendet werden. Die in der Bitterfelder Region verbreiteten Aquifersedimente der Bitterfelder Glimmersande sowie der Weichsel Niederterrasse wurden nach diesem Ansatz bereits ausführlich charakterisiert (Kleineidam et al., 1998). Im folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Bitterfelder Braunkohlen vorgestellt.

Es wurden in zwei Beprobungskampagnen Proben der Braunkohle im Anstehenden (GG1, GG3, GG9) sowie als aufgearbeitete Reste aus den Glimmersanden entnommen (GG7 und GG8). Probe GG 10 stammt aus der Grube Bärenstein aus der Oberbank des Bitterfelder Flözes im Kontakt zur Weichsel Niederterrasse. Die Elementaranalyse zeigt sowohl im ungestörten Kohleflöz als auch der umgelagerten Kohle sehr ähnliche Gehalte an organischem Kohlenstoff und Stickstoff (Tabelle 2.1). Die ermittelten Daten decken sich mit Literaturangaben (Eissmann und Litt, 1994).

	•		•
Probenbezeichnung	<i>C</i> <sub>org</sub> [%]	Stickstoff [%]	Schwefel [%]
GG 3 Kohle	57.3	0.47	6.63
GG 7 Holzrest	57.3	0.77	3.28
GG8 Kohle	56.9	0.57	-
GG 10 Kohle	56.2	0.64	4.63

Tabelle 2.1: Charakterisierung der Kohleproben mittels Elementaranalyse.

Aus den Kohleproben wurden polierte Präparate zur kohlepetrographischen Maceralanalyse hergestellt (Abbildung 2.1). Mit Ausnahme des GG7 wiesen die Präparate eine Dominanz an Densiniten auf. Innerhalb vorhandener Zellstrukturen wurden Liptinite (Alginite, Resinite, Sporinite) identifiziert. Diese Präparate sind überwiegend autochthonen Ursprungs. Der Reflexionsgrad der Kohlen schwankt zwischen 0.34 und 0.36 was dem Stadium einer Mattbraunkohle entspricht. Der untersuchte Holzrest einer Sequoia zeigt aufgrund seiner Herkunft eine deutlich geringere Reflexion.

Aufgrund der Ergebnisse der kohlenpetrographischen Bestimmung wurden an Braunkohle-Material Sorptionsisothermen mit Chlorkohlenwasserstoffen aufgenommen. Die dabei ermittelten Freundlich-Sorptionsparameter sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Mit Freundlich Exponenten von 0.75 wurden für durchweg alle Substanzen noch relativ lineare Sorptionsisothermen bestimmt. Kleineidam et al. fanden 1998 bei Untersuchungen an Bitterfelder Braunkohlen mit Phenanthren ebenfalls lineare Sorption und stellten keinen signifikanten Einfluss von unterschiedlichen Kohle-Fazies und Reifegraden auf die Linearität der Sorption fest.

 
 Tabelle 2.2: Freundlich Parameter der Sorptionsisothermen aus Batch-Versuchen an Braunkohle Material, Kleineidam et al. (2002).

Substanz	log <i>K<sub>Fr</sub></i> [l kg <sup>-1</sup> ]	1/n [-]	R <sup>2</sup> [-]	
Trichlorethen	1.69∂0.05	0.76∂0.04	0.97	
1,2 Dichlorbenzol	2.78 ∂ 0.02	0.75∂0.03	0.91	
1,4 Dichlorbenzol	2.80∂ 0.02	0.76∂0.03	0.76	



Abbildung 2.1: Aufnahmen der Maceralgruppen (Leitz DMRX mit Wild MPS 48). Rechts: Reflektiertes Weisslicht. Links: Durchlicht. a) GG 3 Densinit und Sclerotinit, b) GG 8 Cutinit und Liptodensinit, c) GG 10 Suberinit und Phlobaphinit. Reste aus Zellwänden (Rinden), d) GG 7 Texto-Ulminit und Resinit.

#### Laborexperimente zur Schadstofffreisetzung aus Bitterfelde Braunkohlen

Zur Ermittlung des Freisetzungsverhaltens von Schadstoffen aus den Bitterfelder Braunkohlen wurden insgesamt 5 kontaminierte Braunkohleproben aus den Bohrungen Saf Bit 6/97 (DI und DII: Entnahme 21.6 - 21.75 m u. 21.75 m - 21.9 m u. GOK, sandiger Schluff mit eingeregelten Braunkohlepartikeln aus dem Übergangsbereich quartärer Aquifer/Braunkohle; H: Entnahme 27.7 - 28.0 m u. GOK, Braunkohlefragmente unterschiedlicher Größe aus dem scharf akzentuierten Übergangsbereich zum tertiären Grundwasserleiter) sowie Saf Bit 16/97 (BI und B II: Entnahme 21.55 -21.65 m und 21.65 - 21.75 m u. GOK, Übergangsbereich quartärer Aquifer/Braunkohle) ausgewählt. Mit diesen Proben wurden Säulenelutionsversuche in Glassäulen durchgeführt, die sich an die Vorgaben der DIN V 19736 anlehnten (Abbildung 2.2).

Die Glassäulen wurden zur Vermeidung von Lufteinschlüssen unter sukzessiver Wasserzuführung von unten mit dem homogenisierten Probenmaterial befüllt. Als Filterschüttung diente inerter Quarz-Sand, der eine gleichförmige Durchströmung und die Vermeidung der Mobilisierung von Feinpartikeln gewährleisten sollte. Zur Minimierung von Sorptionseffekten wurden beim Versuchsaufbau in Bereichen mit Kontakt zur wässrigen Phase nur Glas, Edelstahl und Teflon eingesetzt.





Als Elutionsmittel diente deionisiertes, entgastes Wasser (aqua millipore). Die Flussrate wurde mit einer Peristaltikpumpe auf etwa 1,2 ml min<sup>-1</sup> eingestellt und entsprach damit typischen Fliessgeschwindigkeiten im Grundwasser.

Das Säuleneluat wurde in regelmäßigen Zeitintervallen in einem Probengefäß gesammelt, in dem 10 ml Pentan und interne Standards (Fluorbenzol, Naphthalin) vorgelegt waren. Die aus der Pentanphase direkt aus dem Probengefäß entnommen Extrakte wurden mittels GC/MS analysiert. Vorteile dieses Messverfahrens liegen in der Detektion extrem geringer Massen charakteristischer Substanzfragmente und damit von Nachweisgrenzen bis unter 10 ng l<sup>-1</sup>.

#### Diffusionslimitierte Schadstoffdesorption - Grundlagen

Schadstofftransport findet im Untergrund primär über die Advektion einer flüssigen oder gasförmigen mobilen Phase in gut durchlässigen Bereichen statt. In Aquiferbereichen geringer Permeabilität, die von der Advektion der mobilen Phase nicht oder nur untergeordnet erfasst werden, wird der Transport organischer Verbindungen nicht durch Advektion, sondern primär durch molekulare Diffusion bestimmt (Grathwohl, 1998). Die Diffusion organischer Schadstoffe findet dabei sowohl in Intrapartikelporen, also in den Poren einzelner Aggregate, als auch im interpartikulären Porenraum geringdurchlässiger Bereiche statt. Die Bitterfelder Braunkohlen können als solche Lagen mit einer deutlich geringeren hydraulischen Leitfähigkeit als die umgebenden Aquifere angesehen werden. Darüber hinaus ist Sorption bzw. Desorption von Schadstoffen in den einzelnen Braunkohlepartikeln nur über diffusive Prozesse möglich.

Diffusiver Transports organischer Verbindungen in porösen Medien lässt sich mit dem zweiten Fick'schen Gesetz (hier in Radialkoordinaten) beschreiben:

$$\frac{\iota C}{\iota t} \mid D_a \left( \frac{\iota^2 C}{\iota r^2} 2 \frac{2}{r} \frac{\iota C}{\iota r} \right)$$
(1)

wobei *C*, *t* und *r* Konzentration [M L<sup>-3</sup>], Zeit [t] und radialer Abstand [L] vom Zentrum eines Partikels (poröses Aggregat, Lithofragment, organisches Material) sind. Der scheinbare Diffusionskoeffizient  $D_a$  [L<sup>2</sup> t<sup>-1</sup>] beinhaltet Sorptionseffekte und kann, unter Annahme einer linearen Isotherme und unter der Vorraussetzung dass die gesamte Interpartikel bzw. Intrapartikelporosität  $\kappa$ [-] diffusiv erschlossen werden kann, definiert werden als:

$$D_a \mid \frac{D_{aq}}{\bigotimes_{\mathsf{TM}}^{\mathsf{R}} 2 K_d \frac{\psi}{\kappa}} (2)$$

 $D_{aq}$  [L<sup>2</sup> t<sup>-1</sup>] ist der Diffusionskoeffizient der Verbindung in Wasser,  $\psi$  [M L<sup>-3</sup>] die Trockenraumdichte des Partikels oder des porösen Mediums und  $\vartheta$  [-] der Tortuositätsfaktor, der als Quadrat des Verhältnisses zwischen der effektiven Weglänge in einer Pore und dem kürzestem Weg in einem porösem Medium definiert ist. Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  beschreibt im einfachsten Fall eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration eines Stoffes in der festen Phase  $C_S$  [M L<sup>-3</sup>] und der flüssigen Phase  $C_W$  [M L<sup>-3</sup>]:

$$K_d \mid \frac{C_S}{C_W} \qquad (3)$$

Für konstante scheinbare Diffusionskoeffizienten  $D_a$  (lineare Sorptionsisothermen) und definierte Anfangs- und Randbedingungen (gleichförmige Schadstoffverteilung im gesamten Partikel, Desorption aus dem Gleichgewicht) existiert die folgende

analytische Lösung, mit der sich beispielsweise charakteristische Desorptionsraten oder Desorptionszeiten ermitteln lassen (Crank, 1975).

$$\frac{M}{M_{eq}} \mid 14 \frac{6}{\phi^2} \frac{\leftarrow}{n \mid 1} \frac{1}{n^2} \exp\left(4 n^2 \phi^2 \frac{D_a}{a^2} t\right)$$
(4)

*M* [M] bezeichnet die Schadstoffmasse, die nach einer bestimmten Zeit aus dem Korn oder Partikel freigesetzt wurde und  $M_{eq}$  [M] die unter Gleichgewichtsbedingungen im Partikel initial vorliegende Schadstoffmasse. *a* [L] ist der Kornradius. Der Term  $D_a t/a^2$  [-] ist die dimensionslose Zeit und wird auch als *Fourier*-Zahl bezeichnet.

Für kurze Desorptionszeiten mit *Fourier*-Zahlen < 0.15 können folgende Näherungslösungen für die Bestimmung der desorbierten Schadstoffmasse *M* nach einer bestimmten Zeit bzw. der korrespondierenden Freisetzungsraten *F* [M L<sup>-2</sup> t<sup>-1</sup>] zum Ansatz gebracht werden:

$$\frac{M}{M_{eq}} \mid 6\sqrt{\frac{D_a t}{\phi a^2}} 43 \frac{D_a t}{a^2} \qquad (5)$$

bzw.

$$\frac{F}{M_{eq}} \mid 3\sqrt{\frac{D_a}{\phi a^2}} \frac{1}{\sqrt{t}} 4 3 \frac{D_a}{a^2} \quad (6)$$

Bei längeren Desorptionszeiten (*Fourier*-Zahlen > 0.15) kann die Desorptionsrate aus der Ableitung des ersten Terms der Reihenentwicklung (Gl. 4) bestimmt werden:

$$\frac{F}{M_{eq}} \mid 6\frac{D_a}{a^2} \exp\left(4\phi^2 \frac{D_a}{a^2}t\right)$$
(7)

Für nichtlineare Sorptionsisothermen oder kompliziertere Randbedingungen sind numerische Lösungen erforderlich.

#### Diffusionslimitierte Schadstoffdesorption aus Bitterfelder Braunkohlen

Die unterschiedlichen kontaminierten Braunkohlen wurden in den Säulenversuchen über einen Zeitraum von ca. 50 Tagen desorbiert. Die bis zu diesem Zeitpunkt desorbierten Schadstoffmassen sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt.

Während das Schadstoffspektrum aus den Proben des Übergangsbereichs quartärer Aquifer - Braunkohle von Chlorbenzol dominiert wird, ist die Probe aus dem Grenzbereich Braunkohle - tertiärer Aquifer durch aliphatische CKW (cis-1,2-DCE, TCE) dominiert. Dieses Resultat deckt sich mit Ergebnissen aus Untersuchungen von Proben aus dem oberen Flözhorizont von Dermietzel et. al. (1998) und der im Grundwassermonitoring beobachteten differenzierten Schadstoffverteilung der beiden Aquifere.



Abbildung 2.3: Freisetzung von Trichlorethen bzw. Chlorbenzol aus den kontaminierten Bitterfelder Braunkohlen, hier am Beispiel der Probe B I. Links: Schadstoffflüsse. Rechts: Konzentrationen im Eluat. Durchgezogenen Linien: Modellierungen.

Tabelle 2.3: Aus den Säuleneluaten kumulativ errechnete desorbierte Schadstoffgehalte der unterschiedlichen Probenmaterialien. In den Proben aus dem Übergangsbereich quartärer Aquifer/Braunkohle (sandiger Schluff mit eingeregelten Braunkohlefragmenten: Säulen DI, DII, BI und BII) dominieren aromatische CKW vor allem Chlorbenzol. Das Schadstoffspektrum in Säule H (Grenzbereich Braunkohle/tertiärer Aquifer: Braunkohlefragmente, z.T. unvollständige Diagenese) liegt bei den aliphatischen CKW (cis-1,2-DCE, TCE und PCA). n.d.: nicht detektiert.

			M <sub>eq</sub> [mg kg <sup>-1</sup> ]		
	DI	DII	BI	BII	н
cis-1,2-Dichlorethen	1.8	5.5	3.2	6.4	34.4
1,1,2-Trichlorethan	n.d.	n.d.	n.d.	1.2	1.6
Trichlorethen	5.0	55	2.2	16	13.5
Chlorbenzenzol	60.0	54	10.8	35.2	n.d
Tetrachlorethan	0.8	21	0.3	0.9	5.2
1,2-Dichlorbenzol	18	8	n.d.	n.d.	n.d.
1,4-Dichlorbenzol	21	11	n.d.	n.d.	n.d.

Mit dem vorgestellten Diffusionsmodell wurde die Freisetzung der unterschiedlichen Schadstoffe aus den 5 kontaminierten Braunkohlen modelliert. Abbildung 2.3 zeigt exemplarisch für die Probe B I das Desorptionsverhalten von Trichlorethen und Chlorbenzol mit den Modellanpassungen, die in der Regel sehr gut waren.

In Tab. 2.4 sind die aus den Kurvenanpassungen des Diffusionsmodels gefitteten Desorptionsratenkonstanten  $D_a/a^2$  zusammengestellt. In den Ergebnissen deutet sich

eine Abnahme der Desorptionsratenkonstanten mit zunehmender Hydrophobizität der Schadstoffe an, die beobachteten Desorptionszeiten nehmen also generell mit zunehmender Sorptionsneigung zu (retardierte Porendiffusion).

	D₂/a²[-]				
	DI	DII	BI	BII	Н
cis-1,2-Dichlorethen	4.5 10 <sup>-7</sup>	3.0 10 <sup>-7</sup>	7.0 10 <sup>-7</sup>	1.6 10 <sup>-7</sup>	4.0 10 <sup>-7</sup>
1,1,2-Trichlorethan	-	-	-	-	1.7 10 <sup>-7</sup>
Trichlorethen	1.7 10 <sup>-7</sup>	1.3 10 <sup>-7</sup>	1.8 10 <sup>-7</sup>	4.3 10 <sup>-8</sup>	8.0 10 <sup>-8</sup>
Chlorbenzenol	1.1 10 <sup>-7</sup>	1.2 10 <sup>-7</sup>	9.0 10 <sup>-8</sup>	1.7 10 <sup>-8</sup>	-
Tetrachlorethan	1.5 10 <sup>-7</sup>	1.3 10 <sup>-7</sup>	1.3 10 <sup>-7</sup>	3.2 10 <sup>-8</sup>	4.5 10 <sup>-8</sup>
1,2-Dichlorbenzol	7.7 10 <sup>-8</sup>	7.8 10 <sup>-8</sup>	-	-	-
1,4-Dichlorbenzol	7.5 10 <sup>-8</sup>	7.8 10 <sup>-8</sup>	-	-	-

**Tabelle 2.4:** Aus den Kurvenanpassungen des Diffusionsmodels gefittete Diffusionsratenkonstanten<br/> $D_a/a^2$  der verschiedenen Säulenversuche.

Trotz der in Substrat und Korngrößen unterschiedlichen Säulenmaterialien liegen die Desorptionsratenkonstanten der verschiedenen Schadstoffe innerhalb einer Größenordnung. Dies könnte einen Hinweis darauf sein, dass Intrasorbentdiffusion als limitierender Prozess die Desorptionskinetik bestimmt, wie dies in humusreichen Böden häufig beobachtet wurde (Brusseau et. al., 1991).

#### Schadstofffreisetzung im Feld

Die Akkumulation der in Bitterfeld relevanten Schadstoffe in den regional verbreiteten Braunkohlehorizonten hatte in der Vergangenheit eine Reduktion der Schadstoffkonzentrationen im Abstrom der Kontaminationsquellen zur Folge. Unter Annahme eines Szenario von lokal deutlich reduzierten Schadstoffkonzentrationen im quartären Aquifer ergibt sich aufgrund eines umgekehrten Konzentrationsgradienten aktuell ein Sekundäreintrag aus der Braunkohle zurück ins Grundwasser durch desorbierende Schadstoffe. Die Untersuchungen liefern daher eine Grundlage für die Prognose der weiteren Schadstoffentwicklung in regionalen Teilströmen. Wichtige Voraussetzung für realistische Schadstoffmodellierungen ist deshalb die Berücksichtigung der diffusionslimitierten Schadstofffreisetzung aus den kontaminierten Horizonten des Bitterfelder Braunkohleflözes und der angrenzenden Aquiferbereiche.

Aufgrund der ausgesprochen inhomogenen Schadstoffverteilungen im Braunkohleflöz sowie der stark wechselnden Randbedingungen des Grundwasserregimes ist eine Prognose der zukünftigen Entwicklung der Schadstoffkonzentrationen in den angrenzenden Grundwasserleitern entsprechend schwierig. Eine realistische Übertragung der Ergebnisse auf den regionalen Maßstab lässt sich nur mit instationären Stofftransportmodellen in Anbindung an das digitale hydrogeologische Strukturmodell erreichen. Dabei ist entscheidend, dass das Braunkohleflöz nicht durchgehend ausgebildet ist und in Teilbereichen auch advektiv durchströmt wird.

## 2.4 Langzeitbetrieb von in-situ Durchflussreaktoren

Ziel des zweiten Teils dieses Projekts war es, den Einfluss grundwasserspezifischer Parameter auf eine in-situ Aktivkohlefiltration zu ermitteln. Dabei wurden prinzipiell zwei Fragestellungen als signifikant angesehen:

- ∉ Ist bei einem langjährigen Einsatz von Aktivkohlen unter in-situ Bedingungen ein Rückgang der Sorptionskapazitäten der Aktivkohlen durch ,fouling' Effekte, sei es durch Ausfällungen oder durch biologische Besiedlung, zu befürchten
- ∉ und kann ein partikelgetragener Schadstofftransport zu einem frühzeitigen Durchbruch von Schadstoffen durch einen Aktivkohlereaktor führen.

Gerade dieser zweite Punkt betrifft im Prinzip alle Reaktoren, die in der Bitterfelder Pilotanlage betrieben werden. So ist z.B. Aktivkohle ein ausgezeichneter Sorbent für organische Schadstoffe, die gelöst in wässriger Phase durch einen Aktivkohlefilter transportiert werden. Speziell in der Situation am Bitterfelder Standort der Pilotanlage sind jedoch zwei Szenarien vorstellbar, die zu einem frühzeitigen Durchbruch von Schadstoffen durch einen Aktivkohlefilter führen können:

Beim Einbau der Aktivkohle können kurzfristig kleinste Aktivkohlepartikel mobilisiert und durch den Aktivkohlefilter transportiert werden. Stammen diese Partikel aus dem untersten Bereich des Aktivkohlebetts, so könnten sie bereits mit kontaminierten Wasser in Kontakt gewesen sein und damit eine Schadstoffbeladung aufweisen, die dann im Eluat nachgewiesen werden kann.

In den Bitterfelder Grundwasserleitern treten weiträumig Braunkohlebruchstücke auf, die aus der eiszeitlichen Aufarbeitung der kompakten Braunkohleschichten stammen. Gleichzeitig sind in vielen Bereichen der Bitterfelder Gegend die Braunkohlelagen noch im Untergrund vorhanden. Von diesen Braunkohlelagen oder dispers verteilten Braunkohlebruchstücken können kleinste Partikel im Grundwasser transportiert werden, die dann mit Schadstoffen beladen die Aktivkohlereaktoren erreichen. Werden diese Partikel durch die Aktivkohlefilter transportiert, könnten wiederum frühzeitig Schadstoffe im Filtrat nachgewiesen werden.

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurde ab Mitte Juni 1999 ein Großreaktor (1500 L) mit einer Aktivkohlefüllung (TL 830, Chemviron) im Schacht 4 auf dem SAFIRA-Standort in Bitterfeld betrieben. Im Januar 2001 wurden im Schacht 5 drei weitere, kleinere Reaktoren (74 L) mit unterschiedlichen Aktivkohlefüllungen in Betrieb genommen (TL 830, INP Reac und Norit ROW 0.8 supra). Damit sollten sowohl unterschiedliche Aktivkohlen verglichen werden als auch Daten für einen Betrieb der Reaktoren bei unterschiedlichen Grundwasserbedingungen erhalten werden. Zusätzlich wurden Laboruntersuchungen durchgeführt.

#### Langzeitbetrieb der Aktivkohlereaktoren

Die Aktivkohlefiltration ist eine seit langem bekannte und bewährte Methode der Wasseraufbereitung, die bei einer Vielzahl von Anwendungen zum Einsatz kommt. Grundlage dieses Verfahrens ist die Adsorption der in wässriger Phase gelösten Schadstoffe auf der Aktivkohle, die bei Annahme eines Sorptionsgleichgewichts durch einfache Verteilungsbeziehungen (Sorptionsisothermen) beschrieben werden kann. Damit ist auf Grundlage von Modellexperimenten eine relativ zuverlässige Skalierung von Behandlungsanlagen möglich. In vielen Praxisanwendungen zur Grundwassersanierung sowie in Laborversuchen haben Aktivkohlen in den letzten Jahrzehnten hervorragende Abreinigungsleistungen für organische Schadstoffe gezeigt (Donner, 1997). Allerdings lagen zum mehrjährigen Betrieb von Aktivkohle-filtern unter quasi in-situ Bedingungen, und vor allem bei so komplexen Grundwasserverhältnissen wie am Bitterfelder Standort der Pilotanlage, noch keine Erfahrungen vor.

Bei Kenntnis der Sorptionsisothermen der betreffenden Schadstoffe und der Schadstoffkonzentrationen im zu behandelnden Wasser kann die Standzeit eines Aktivkohlefilters bis zum Durchbruch von Schadstoffen bestimmt werden. Dabei werden jedoch keine Effekte berücksichtigt, die im Langzeitbetrieb zu einer Standzeitverminderung führen können, etwa "biofouling", Mineralausfällungen oder konkurrierende Sorptionseffekte durch andere Wasserinhaltsstoffe. Durch Vergleich der theoretisch zu erwartenden Standzeiten mit den im Reaktorbetrieb tatsächlich erreichten Standzeiten kann die Signifikanz solcher konkurrierender Prozesse im Langzeitbetrieb von Reaktoren ermittelt werden.

#### Ergebnisse aus der Pilotanlage

In Tabelle 2.5 sind die analysierten Schadstoffe mit den Konzentrationsbereichen über die Laufzeit der Reaktoren in den Schächten 4 und 5 aufgetragen. In beiden Fällen wird die Kontamination von Chlorbenzol dominiert. Tendenziell werden in dem Grundwasser, welches in Schacht 5 gefördert wird, leicht höhere Konzentrationen gemessen als im Grundwasser, welches Schacht 4 zufließt.

Die Unterschiede sind jedoch in Bezug auf eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zur Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen Aktivkohlen als nicht signifikant zu bewerten. Im Versuchszeitraum von ca. 900 Tagen konnte am Großreaktor in Schacht 4 ein sukzessiver Durchbruch von Chlorbenzol an den einzelnen Probe--nahmeports bis hin zu Port 5 in der Mitte des Reaktors beobachtet werden. Ein vollständiger Durchbruch der Schadstoffe durch den Reaktor wurde auch nach 3 Jahren Anlagenbetrieb nicht erreicht. In den sehr viel kleineren Reaktoren in Schacht 5 wurde jedoch ein vollständiger Durchbruch auf Grund der deutlich höheren Abstandsgeschwindigkeiten innerhalb eines Jahres beobachtet.

	Schacht 4	Schacht 5
Zeitraum	05/99-12/01	01/01-12/01
Chlorbenzol [mg/l]	7-24	9-25
1,4 DCB [mg/l]	0,04-0,20	0,19-0,30
1,2 DCB [mg/l]	0,013 - 0,04	0,1-0,17
Benzylchlorid [mg/l]	0,017-0,03	0,02-0,05
Benzol [mg/l]	0,02-0,04	0,04-0,10
1,2 cis-DCE [mg/l]	0,01-0,04	0,03-0,06
1,2 trans-DCE [mg/l]	0,01-0,03	0,01-0,03
TCE [mg/l]	0,01-0,02	0,01-0,02

Tabelle 2.5: Schadstoffe und Konzentrationen in den Schächten 4 und 5.

In Abbildung 2.4 sind für die einzelnen Reaktoren die Auslasskonzentrationen für Chlorbenzol (MCB), cis-Dichlorethen (cis-DCE) und Benzol über die Zeit dargestellt. Für den Großreaktor in Schacht 5, bei dem kein vollständiger Durchbruch erreicht wurde, ist exemplarisch der Durchbruch an Port 5 dargestellt.

In der Regel wird als erstes cis-DCE in den Auslassproben nachgewiesen, gefolgt von Benzol und Chlorbenzol. Diese Abfolge spiegelt die zunehmende Hydrophobizität der Schadstoffe wieder, die mit einer zunehmenden Sorptionsneigung korreliert. Für Chlorbenzol werden die Durchbrüche zwischen ca. 8000 und ca. 16000 ausgetauschten Porenvolumen beobachtet.

Aus den Durchbruchskurven lassen sich die ausgetauschten Porenvolumina bis zum Durchbruch von Chlorbenzol ablesen sowie die bis zu diesem Zeitpunkt behandelten Wassermengen. Daraus wiederum lässt sich die Beladung der Aktivkohlen mit Chlorbenzol bei Durchbruch berechnen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 2.6 dargestellt. Für die einzelnen Aktivkohlen liegen die Beladungen zwischen 16,6 % (Inp Reac) und 22,1 % (Norit ROW 0.8). Bemerkenswert ist, dass für die Aktivkohle TL 830, die im Großreaktor von Schacht 4 sowie in einem Kleinreaktor von Schacht 5 eingesetzt wurde, nahezu identische Beladungen ermittelt wurden. Der Kleinreaktor wurde dabei mit Abstandsgeschwindigkeiten von ca. 3m/h betrieben während im Großreaktor Abstandsgeschwindigkeiten von nur ca. 0,5 m/h erreicht wurden. Die ähnlichen Beladungen lassen darauf schließen, dass in beiden Fällen ein Sorptionsgleichgewicht erreicht wird.

Diese Unterschiede in den Beladungen zwischen den einzelnen Aktivkohlen sind durchaus signifikant, z.B. als Auswahlkriterium bei einer Sanierungsmaßnahme, obwohl auf Grund der beschränkten Probenzahl eine statistische verlässliche Aussage nur schwer zu treffen ist.



Abbildung 2.4: Durchbruchskurven der Schadstoffe gemessen am Auslass der einzelnen Reaktoren. Für den Großreaktor in Schacht 5 (TL 830) wurde kein Durchbruch am Auslass erreicht, es wurde deshalb der Durchbruch an Port 5 dargestellt.

Tabelle 2.6: Ausgetauschte Porenvolumina und behandelte Wassermengen bis zum Durchbruch der
Massenschwerpunkte von Chlorbenzol für die betriebenen Aktivkohlefilter sowie die dabei
ermittelten Beladungen (Gewichtsprozent) der Aktivkohlen.

	Ausgetauschte Porenvolumina	behandelte Was- sermenge [m³]	Beladung Chlorbenzol (%)
TL 830 Filter 2.1b Brunnen 4	16400	6520	19,6
INP Reac KR1 Brunnen 5	13048	479	16,6
TL 830 KR2 Brunnen 5	14150	552	19,5
Norit ROW KR3 Brunnen 5	9910	480	22,1

#### Vergleich zwischen experimentellen und modellierten Ergebnissen

Die Modellierungen der Durchbruchskurven für die einzelnen Schadstoffe in den Aktivkohlereaktoren wurden mit dem Programm ETDOT der Michigan Technological University (U.S.A) durchgeführt. Das Programm erlaubt zusätzlich die Abschätzung von Sorptionsparametern für unterschiedlichste Sorbenten und Schadstoffe auf Grundlage der Polanyi-Potentialtheorie (Polanyi, 1916), die einen Zusammenhang zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Sorptivs und dessen Adsorbierbarkeit herstellt. Mit dieser Datengrundlage und den gemessenen Einlass-konzentrationen kann dann in dem in ETDOT enthaltenem Programmmodul PSDM (Crittenden et al., 1986) die Modellierung von Durchbruchskurven durchgeführt werden. Nähere Angaben zu dem verwendeten Modell finden sich in der Literatur oder im umfangreichen Endbericht des Projekts (Grathwohl et al., 2003).

In Abbildung 2.5 sind exemplarisch die Ergebnisse der Modellierungen der Chlorbenzoldurchbrüche für die unterschiedlichen Reaktoren und Aktivkohlen dargestellt. Als einzige Messwerte der Bitterfelder Pilotanlage gehen die Einlasskonzentrationen von Chlorbenzol in die Reaktoren in das Modell ein. Alle anderen Parameter wurden mittels ETDOT bestimmt. Prinzipiell zeigen die modellierten Durchbrüche eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem in den Reaktoren beobachteten Verhalten der Schadstoffe.



Abbildung 2.5: Vergleich zwischen vorhergesagten (PSDM) (Linie) und beobachteten Durchbrüchen von MCB (Symbol), (siehe auch Abb. 2.4).

Da die Einlasskonzentrationen in die Reaktoren nicht konstant waren und diese Messgröße in das Modell eingeht, wird bei den modellierten Durchbrüchen kein konstantes Konzentrationsniveau erreicht. Die Einlasskonzentrationen nehmen in der Laufzeit der Reaktoren in Schacht 4 von 24 mg/l auf 7 mg/l ab und in Schacht 5 von 25 mg/l auf 9 mg/l.

Diese sehr guten Übereinstimmungen zwischen experimentellem Befund und Modell sind ein Hinweis darauf, dass auch nach der mehrjährigen Betriebszeit der Reaktoren zumindest keine massiven fouling Effekte mit Verminderung der Sorptionskapazitäten der Aktivkohlen aufgetreten sind. Ähnlich gute Vorraussagen zur Standzeit der Aktivkohlen wurden auch auf Grundlage von Laborisothermen erzielt.

#### Partikelgetragener Schadstofftransport

Untersuchungen zum partikelgetragenen Schadstofftransport wurden sowohl in der Bitterfelder Pilotanlage als auch in Laborversuchen durchgeführt. Damit sollte zum einen die Relevanz des Problems in der Pilotanlage abgeschätzt werden und zum anderen ein Modell entwickelt werden, mit dem der Transport von kontaminierten Partikeln durch einen Aktivkohlereaktor beschrieben werden kann.

#### Partikelmessungen in der Pilotanlage

Neben den gelösten Grundwasserinhaltsstoffen wurde im Rahmen dieses Projekts auch die Anzahl und Größe der im Wasser befindlichen Partikel gemessen. Die Messungen wurden mit dem Laserabschattungsgerät CIS-50 (Computer Inspection System) der Firma Galai durchgeführt. Die Partikeldetektion beruht auf Messungen der Abschattung von Partikeln nach dem "time of transition"- Prinzip (Ahronson et al., 1986). Als Laserquelle dient eine 632 nm He/Ne Laserlampe, welche zusammen mit dem eingebauten Prisma einen Messbereich von 0,5 µm bis 150 µm ermöglicht.

Messungen der Partikelanzahl und -größe an Einlass und Auslass des Großreaktors in Schacht 4 zeigen, dass die Partikelzahl sehr variabel ist, wohingegen die Partikelgrößenverteilung relativ konstant bleibt (Abb. 2.6). Die Partikelanzahl am Einlass schwankt von ca. 20.000 Partikel/ml bis ca. 70.000 Partikel/ml und die Partikelgrößen bewegen sich zwischen 0,5 µm bis 20 µm, wobei die vorherrschende Partikelgröße zwischen 0,5 µm und 2,0 µm liegt. Bei den Messungen kann jedoch nicht unterschieden werden, ob es sich bei den Partikeln um Aktivkohlepartikel aus dem Reaktor selbst oder um mobilisierte Braunkohlepartikel aus dem Aquifer handelt. Die Messungen belegen aber, dass partikelgetragener Schadstofftransport durchaus einen frühzeitigen Durchbruch von Schadstoffen durch die Reaktoren verursachen könnte.



Abbildung 2.6: Partikelanzahl und -verteilung an Einlass und Auslass des Großreaktors in Schacht 4.

#### Laborversuche zum partikelgetragenem Schadstofftransport

Entsprechend der Situation am Bitterfelder Standort wurden in den Versuchen zum partikelgetragenen Schadstofftransport Aktivkohlepartikel und Braunkohlepartikel eingesetzt. Grundsätzlich kommt es beim Transport schadstoffbeladener Partikel durch einen unbeladenen Aktivkohlefilter auf Grund der Verteilungsgleichgewichte zu einer Desorption der Schadstoffe von den Partikeln und zu einer Sorption auf der Aktivkohle. Entscheidend für die Frage, wie vollständig die Desorption abläuft, sind zum einen die zur Verfügung stehenden Kontaktzeiten im Aktivkohlefilter (Fließgeschwindigkeit) und zum anderen die Desorptionskinetik der Schadstoffe.

Um Aussagen über die Kinetik des Schadstoffübergangs zwischen Aktivkohlepartikel und Aktivkohlebett, sowie zwischen Braunkohlepartikel und Aktivkohlebett machen zu können, wurden Säulenversuche durchgeführt. Glassäulen mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von 12 cm wurden mit 20 g Aktivkohle TL 830 befüllt. Daraufhin wurden die Säulen solange bei einer Abstandsgeschwindigkeit von 40 m/d mit partikelfreiem deionisiertem Wasser gespült, bis am Auslass keine Partikel mehr nachzuweisen waren. Somit war sichergestellt, dass kein Partikelaustrag aus der Aktivkohle stattfand. Anschließend wurde eine Suspension aus 20 mg/l Aktivkohlebzw. Braunkohlepartikeln, die mit 10 mg/l TCE versetzt war, mit unterschiedlichen Abstandsgeschwindigkeiten durch die Aktivkohlesäule gepumpt. Es wurden für Aktivkohle Versuche mit Abstandsgeschwindigkeiten von 30 m/d bis 3 m/d und von 3 m/d bis 0,3 m/d durchgeführt und für Braunkohle von 30 m/d bis 3 m/d. Begonnen wurde mit der schnellsten Abstandsgeschwindigkeit (30 m/d bzw. 3 m/d) und der

Wechsel zur langsameren Abstandsgeschwindigkeit fand nach ca. 10 bzw. 35 ausgetauschten Porenvolumina statt. Untersucht wurden die Partikel- und Schadstoffkonzentrationen an Einlass und Auslass.

Die Säulenversuche wurden dann mittels eines reaktiven Transportmodells zum partikelgetragene Schadstofftransport durch einen durchströmten Reaktor modelliert. Das in diesem Projekt verwendete Modell basiert auf Arbeiten von Dagan und Cvetkovic (1996). Es verwendet einen Langrangian Ansatz zur Beschreibung des dreidimensionalen reaktiven Transport in heterogenen porösen Medien. Das lässt eine entkoppelte Behandlung des konservativen und reaktiven Transports zu.

Als Vorraussetzung zur Modellierung der Versuche müssen die Sorptionsisothermen der betreffenden Schadstoffe auf den beteiligten Aktivkohle- und Braunkohlepartikeln, bekannt sein. Deshalb wurden die jeweiligen Sorptionsisothermen für die Testsubstanz TCE in Labor-Batchexperimenten aufgenommen Abbildung 2.7). Einzelheiten zum verwendetem Modell sind in der angegebenen Literatur zu finden (Bold et al. 2003) sowie im ausführlichen Endbericht zu diesem Projekt.



Abbildung 2.7: Freundlich-Isothermen für TCE auf Aktivkohle und Braunkohle.

In den Abbildungen 2.8 und 2.9 sind die Ergebnisse der Säulenversuche zum partikelgetragenen Schadstofftransport, die Partikelkonzentrationen im Säulenauslass sowie resultierende TCE Konzentrationen, dargestellt. Basierend auf den ermittelten Isothermen sind außerdem die Ergebnisse der Modellierungen dieser beiden Parameter aufgetragen.



Abbildung 2.8: Partikelgetragener Schadstofftransport durch einen Aktivkohlefilter (Braunkohlepartikel).



Abbildung 2.9: Partikelgetragener Schadstofftransport durch einen Aktivkohlefilter (Aktivkohlepartikel).

Generell konnte in diesen Untersuchungen gezeigt werden, dass mit zunehmender Fließgeschwindigkeit die Partikelmenge im Eluat steigt, wobei die Werte für Aktivkohlepartikel und Braunkohlepartikel in der gleichen Größenordnung lagen. Es zeigte sich außerdem, dass ein partikelgetragener Schadstofftransport über der Nachweisgrenze von 0,2 µg/l nur bei Aktivkohlepartikeln stattfand, wobei steigende Eluatkonzentrationen bei zunehmenden Fließgeschwindigkeiten beobachtet wurden. Beim Versuch mit Braunkohlepartikeln konnte selbst bei einer Abstandsgeschwindigkeit von 300 m/d kein TCE im Eluat nachgewiesen werden.
Im Falle der Braunkohle können die Ergebnisse durch die sehr hohe Sorptionskapazität der Aktivkohle in der Säule für gelöstes TCE und durch die sehr geringe Sorptionskapazität der Braunkohle erklärt werden. Aufgrund der geringeren Sorption werden nur 0,016% des am Einlass vorhandenen TCEs an Braunkohle gebunden. Die Kontaktzeit der Braunkohlepartikel in der Aktivkohlesäule reicht bei allen hier untersuchten Fließgeschwindigkeiten für eine vollständige Desorption des auf der Braunkohle sorbierten TCE aus.

Im Gegensatz hierzu sind bei den Aktivkohlepartikeln rund 30% des am Einlass vorhanden TCE's partikulär gebunden. Aufgrund der hohen Sorptionskapazität der Aktivkohle in der Säule für gelöstes TCE sind deshalb die TCE-Gehalte im Auslass nur durch einen partikelgetragen Schadstofftransport zu erklärten. Des weiteren wird ein deutlicher Zusammenhang zwischen TCE-Konzentration am Auslass, der Fliessgeschwindigkeit und dem dadurch beeinflussten Partikelaustrag sichtbar, da die Desorptionszeit von Schadstoffen mit zunehmender Fliessgeschwindigkeit abnimmt. Bei einer Fliessgeschwindigkeit von 300 m/d werden rund 70% und bei einer Fliessgeschwindigkeit von 30 m/d rund 96% des TCE's von den mobilen Aktivkohlepartikeln desorbiert.

# 2.5 Zusammenfassende Bewertung

Die Aktivkohlefiltration hat sich im in-situ Betrieb als ausgesprochen langzeitstabil und unempfindlich gegen z.B. Bio- und Chemofouling erwiesen. Die Sorptionskapazitäten, die in der Bitterfelder Pilotanlage erreicht wurden, sind vergleichbar mit den Kapazitäten, die in Sorptionsversuchen im Labor unter Idealbedingungen erzielt wurden oder über theoretische Modelle abgeschätzt wurden. Damit kann vor einem Einsatz dieser Technologie durch relativ unaufwendige Laborversuche deren Effektivität in der Realanwendung abgeschätzt werden.

Die Limitierungen sind eher beim behandelbaren Schadstoffspektrum zu sehen. Aufgrund des sorptiven Ansatzes sind effizient nur Stoffe abzureinigen, die bei umweltrelevanten Konzentrationen in der wässrigen Phase ausreichend stark sorbieren. Damit bleibt die Methode auf die Entfernung von stark hydrophoben Schadstoffen beschränkt. Diese Stoffe stellen im Fall von Bitterfeld zwar den dominierenden Anteil der Gesamtkontamination dar, es ist jedoch abhängig vom Standort auch mit gut wasserlöslichen Verbindungen wie z.B. Phenolen oder heterozyklischen Verbindungen zu rechnen, die in ihrem toxischen Potential keineswegs weniger problematisch sind als die Hauptkontaminanten. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass generell ein Austausch der Aktivkohle möglich sein muss, da sich die Sorptionskapazitäten früher oder später erschöpfen.

Es ist jedoch nach den hier erzielten Ergebnissen festzuhalten, dass mit der Aktivkohlefiltration eine Technologie für den in-situ Einsatz verfügbar ist, die bei geringem technologischem Risiko durchaus sehr effiziente Reinigungsleistungen erbringen kann. Darüber hinaus ist diese Technik relativ kostengünstig und einfach zu implementieren, da außer der Aktivkohle keine weiteren prozessunterstützenden Mittel zugegeben werden müssen.

Die Untersuchungen zum Freisetzungsverhalten der Schadstoffe aus Aquifermaterialien und Braunkohleproben aus Bitterfeld bestätigen die Hypothese, das kohleführende Schichten als Sekundärschadstoffquellen fungieren und es ist zu erwarten, dass diese noch über lange Zeiträume aktiv bleiben (Dekaden). Zusammen mit den Erhebungen zur regionalen Geologie und zur Lithologie der Aquifere im Bitterfelder Raum steht jetzt eine wichtige Grundlage für eine regionale Modellierung zur Verfügung, die in einem Folgeprojekt angegangen werden soll.

#### **Danksagung**

Wir möchten uns beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Finanzierung des Projekts bedanken. Der zuständige Projektträger am Forschungszentrum Karlsruhe (Projektbereich Wassertechnologie) sowie der wissenschaftliche Beirat des Verbundes SAFIRA hat das Projekt stets mit regem Interesse begleitet, wofür wir uns herzlich bedanken. Dem Projektbereich Bergbaufolgelandschaften am UFZ- Umweltforschungszentrum Leipzig/Halle, insbesondere Herrn Dr. Weiß, und den Mitarbeitern der Pilotanlage in Bitterfeld sei für die engagierte und stets kooperative Zusammenarbeit gedankt. Nicht zuletzt bestand im gesamten Projektverbund SAFIRA eine ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre.

#### Weiterführende Literatur

Einen ausführlicheren Überblick über die Arbeiten im Rahmen dieses Projekts gibt der Abschlussbericht, erhältlich z.B. bei der TIB Hannover:

Grathwohl, P., Kraft, S., Lamprou, A.: Beeinflussung von in-situ Reaktoren durch grundwasserspezifische Parameter am Beispiel der in-situ Aktivkohlefiltration. Förderkennzeichen 02WT9936/4, Veröffentlichungsdatum 31.03.2003.

Die Ergebnisse dieses Teilprojekts wurden außerdem in zahlreichen Veröffentlichungen in nationalen und international anerkannten Zeitschriften publiziert. Insbesondere die folgenden Publikationen geben weiterführende Informationen:

- Ligouis, B., Kleineidam, S., Karapanagioti, H.K., Kiem, R., Grathwohl, P., Niemz, C.: Organic petrology: a new tool to study contaminants in soils and sediments. In Lichtfouse, E., Dudd, S. and Robert, D. (Eds.), *Environmental chemistry*. Springer Verlag, Berlin (im Druck).
- Bold, S., Kraft, S., Liedl, R., Grathwohl, P. (2003): Sorption / Desorption Kinetics of Contaminants on Mobile Particles: Modeling and Experimental Evidence. Water Resources Research, 39 (12), 1329.
- Kraft, S., Grathwohl, P. (2002): Langzeiteinsatz der in-situ Aktivkohlefiltration zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus dem Grundwasser. *Grundwasser*, 1/2003, 23-31.
- Kleineidam, S.; Schüth, C.; Grathwohl, P. (2002): Solubility-Normalized Combined Pore-Filling-Partitioning Sorption Isotherms for Organic Pollutants. Environ. Sci. Technol., 36, 4689-4697.

- Allen-King, R., Grathwohl, P., Ball, W.P. (2002): New Modeling Paradigms for the Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals to Heterogeneous Carbonaceous Matter in Soils, Sediments, and Rocks.- Advances in Water Research, 25/8-12, 985-1016 (Review Paper invited for Anniversary Issue).
- Kleineidam, S., Rügner, H., Grathwohl, P. (2000): Influence of petrographic composition/organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants. Sedimentary Geology, 129, 311 325

#### <u>Literatur</u>

- Aharonson, E.F., Karasikov, N., Roitberg, M. und Shamir, J. (1986): Galai-CIS, a novel approch to aerosol analysis. J.Aeros.Sic. 17.
- Brusseau, M.L., Jseeup, R.E., Rao, P.S.C. (1991): Nonequilibrium Sorption of Organic Chemicals: Elucidation of Rate-Limiting Processes, *Environ. Sci. & Technol.*, 25: 134-142.
- Christoph, G., Dermietzel, J. (1999): Modelluntersuchungen zum Einfluß des kontaminierten Kohleflözes auf die Qualität des Grundwassers (SAFIRA, 2. Statusbericht) In: Weiß, H., Daus, B., Teutsch, G. (Hrsg.): UFZ-Bericht 17/1999, S. 74-83.
- Crank, J. (1975): The Mathematics of Diffusion. University Press, Oxford: 414pp.
- Crittenden, J.R, Hutzler, N.J, Geyer, D.G, Oravitz, J.L, und Friedman, G. (1986): Transport of Organic Compounds with Saturated Groundwater Flow: Model Development and Parameter Sensitivity, *Wat. Res. Reseach*, Vol.22, No.3.
- Dagan, G., Cvetkovic, V., (1996): Reactive transport and immiscible flow in geological media, I. General theory. *Proc. R. Soc. London*, A, 452, 285-301, 1996.
- Dermietzel, J., Christoph, G (1997): Untersuchungen zur Wechselwirkung Braunkohle/ Grundwasser. UFZ-Bericht, 27-1997, pp 99-116.
- Donner, Ch. (1997): Eignung von Aktivkohlefiltern zur in-situ Sanierung von kontaminiertem Grundwasser: Laborversuche. Unveröffentlichte Diplomarbeit am Geologischen Institut der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 81.
- Eissmann, L., Litt, T. (1994): Das Quartär Mitteldeutschlands. Altenburger Naturwissenschaftliche Forschungen, Heft 7: 458pp.
- Flint, S.S., Bryant, I.D. (1993): The Geological modelling of Hydrocarbon reservoirs and outcrop analogues. Spec. Publ. No. 15. Int. Assoc. Sediment. Blackwell Sci. Publ..
- Grathwohl, P. (1998): Diffusion in Natural Porous Media. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Grathwohl, P. (1999) Sorptionsbarrieren durch Aktivkohle Ergebnisse aus der mobilen Testeinheit (SAFIRA, 2. Statusbericht) In: Weiß, H., Daus, B., Teutsch, G. (Hrsg.): UFZ-Bericht 17/1999, S. 138
- Kleineidam, S., Heinz, J., Aigner, T. (1998): Sedimentologische und hydrogeologische Aquifer-Charakterisierung. LAG-Forschungsbericht 98-01/0460: 19pp.
- Kleineidam, S.; Schüth, C., Grathwohl, P. (2002): Solubility-Normalized Combined Adsorption-Partitioning Sorption Isotherms for Organic Pollutants. *Environ. Sci. & Technol.*, 36 (21): 4689-4697.
- Miall, A.D., Tyler, N. (1991): The Three-Dimensional Facies Arcitecture of Terigenous Clastic Sedimnets and ist Implications for Hydrocarbon Discovery and Recovery. *Soc. Sed. Geol.* SEPM- Concepts in Sedimentology and Paleontology, Tusla.

- Polanyi, M., (1916): Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch festes nichtflüchtiges Adsorbens. *Ber. Deutsche Phys. Ges.* 18, 649-652.
- Weiß, H., Eberhard, C., Grathwohl, P. (1997): Säulenversuche zur Grundwassergefährdungsabschätzung an kontaminnierten Standorten, *Terra Tech* 5.

# 3 Eliminierung von leichtflüchtigen chlorierten, aromatischen und chloraromatischen Kohlenwasserstoffen durch Adsorption und Abbau auf Aktivkohle bei der *in situ* Sanierung durch passive Systeme

HELMUT LORBEER<sup>1</sup>, AXEL MÜLLER<sup>2</sup>, ANDREAS TIEHM<sup>2</sup>, PETER WERNER<sup>1</sup>

- <sup>1</sup> Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Straße 15, 01796 Pirna
- <sup>2</sup> DVGW- Technologiezentrum Wasser (TZW), Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten, Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe

# 3.1 Zusammenfassung

Die Ergebnisse des SAFIRA Teilvorhabens B1.2 belegen die Eignung eines kombinierten Verfahrens aus Adsorption und mikrobiellen Schadstoffabbau zur Abreinigung von Schadstoffcocktails, wie sie im Grundwasser am Standort Bitterfeld vorliegen. Das Vorhaben konzentrierte sich auf die Eliminierung der relevanten chlorierten Aromaten (Monochlorbenzen, 1,2- und 1,4-Dichlorbenzen), der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (Trichlorethen, 1,2-cis-Dichlorethen und Vinylchlorid) und der BTEX-Aromaten (Benzen, Toluen).

Ein wesentlicher Vorteil eines biologisch aktiven Sorptions-Verfahrens ist die simultane Bioregeneration während der Beladung einer Aktivkohle mit Schadstoffen. Es wurde nachgewiesen, dass auch sehr gut sorbierende Verbindungen, wie Monochlorbenzen (MCB) auf der Aktivkohle bioverfügbar bleiben. Das Kombinationsverfahren Aktivkohle + Biologie bietet gegenüber einem rein biologischem System deutliche Vorteile. Laboruntersuchungen zum Einfluss der Aktivkohle auf den Schadstoffabbau zeigten, dass die Aktivkohle durch seine puffernde Wirkung in der Lage ist, gleichmäßigere Umweltbedingungen für die Mikroorganismen zu gewährleisten.

Zur Behandlung komplexer Mischkontamination wurde in der Pilotanlage und in Laborexperimenten eine sequenziell anaerob/aerobe Betriebsweise realisiert (Abbildung 3.1). In den 2 Reaktorstufen wurde durch die Einstellung der jeweils geeigneten Milieubedingungen der mikrobielle Abbau stimuliert. Die geregelte Dosierung von Auxiliarsubstrat,  $H_2O_2$  und Nitrat ermöglichte eine effektive Steuerung der Prozesse.

Im anaerob betriebenen Reaktor wurde durch Dosierung eines Gemisches aus Saccharose und Ethanol (1:1) die reduktive Dechlorierung von TCE stimuliert. Eine Konkurrenz um diese Auxiliarsubstrate durch sulfatreduzierende oder Prozesse konnte durch niedrige Dosierungsraten auch unter Aquiferbedingungen (> 700 mg/L Sulfat) vermieden werden. Im Langzeitbetrieb überwog die Nutzung dieser Substrate für Dechlorierungsprozesse, eine entscheidende Voraussetzung für eine erfolgreiche Applikation des Verfahrens. In der aerob/denitrifizierenden Stufe war Sauerstoff die entscheidende Regelgröße. Die stufenweise Erhöhung von  $H_2O_2$  (70 mg/L  $O_2$ ) spiegelte sich in einer entsprechenden Steigerung der Abbauaktivität (Abbau von chlorierten und nicht chlorierten Aromaten) wieder. Hier erfolgte nicht nur der Schadstoffabbau sondern auch der Abbau des Rest- DOC aus der Auxiliarsubstrat- Dosierung der vorangeschalteten anaeroben Stufe. Der Rest- DOC wurde dabei mittels Nitrat abgebaut. Da ohne Nitrat-Zugabe wesentlich mehr  $H_2O_2$  ( $O_2$ ) in die 2. Stufe eingebracht werden müsste, bietet aus verfahrenstechnischer und ökonomischer Sicht der Einsatz des Gemisches  $H_2O_2$ /Nitrat deutliche Vorteile gegenüber einer reinen  $O_2$ - oder  $H_2O_2$ -Dosierung.



Abbildung 3.1: Abreinigungsprinzip der sequenziell anaerob/aeroben Behandlung des Bitterfelder Grundwassers

Die untersuchte Verfahrenskombination von Adsorption und mikrobiellen Abbau weisst einen breiten Anwendungsbereich auf. In Abhängigkeit von den jeweiligen Standortbedingungen kann das Verfahren als passive in-situ Abstrombarriere oder als aktive on-site Sanierungsmaßnahme zur Anwendung kommen. Dabei ist der sequenzielle Betrieb – u. U. auch kombiniert mit einer zyklischen Betriebsweise - an die jeweiligen Standortbedingungen (Schadstoffzusammensetzungen und –konzentrationen, mikrobielle Abbaupotentiale) anzupassen. Standortspezifische Voruntersuchungen sind in jedem Fall auch im Hinblick auf belastbare Kostenabschätzungen des Verfahrens empfehlenswert.

# 3.2 Einleitung

#### Mikrobieller Abbau

Mono- und Dichlorbenzene (MCB und DCB), wie sie im quartären Bitterfelder Aquifer als Hauptkontaminanten auftreten, können unter geeigneten Bedingungen und mit speziell aus belasteten Ökosystemen angereicherten Mikroorganismen abgebaut werden (REINECKE und KNACKMUSS, 1984; SCHRAA et al., 1986; HAIGLER et al., 1986, SPAIN und NISHINO, 1987). Dies geschieht in der Regel über Oxidation des aromatischen Ringes zu 3-Chlorcatechol und anschließende ortho-Spaltung des aromatischen Rings (SCHLOEMANN, 1994).

Im Rahmen eines Vorprojektes zu SAFIRA konnte nachgewiesen werden, dass das mikrobielle Potenzial zum Chlorbenzenabbau auch im Bitterfelder Grundwasser vorhanden ist, jedoch die fehlenden Elektronenakzeptoren – vor allem Sauerstoff – eine natürliche Selbstreinigung stark limitieren (LORBEER et al., 1998, HARD et al., 2000). Zu Projektbeginn war unklar, ob auch unter anaeroben Bedingungen eine Mineralisierung von Monochlorbenzen möglich ist. Obwohl thermodynamisch möglich, konnte unter anaeroben Bedingungen mit Nitrat oder Sulfat als terminale Elektronenakzeptoren kein Wachstum von Mikroorganismen auf MCB und kein Stoffumsatz erzielt werden.

Der anaerobe biologische Abbau der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) Perchlorethen (PCE) und Trichlorethen (TCE) verläuft über die Zwischenprodukte *cis*-Dichlorethen (*cis*-DCE) und Vinylchlorid (VC) zu den dehalogenierten Endprodukten Ethen (ETH) bzw. Ethan (EL FANTROUSSI et al., 1998; FETZNER, 1998; MIDDELDORP et al., 1999; NEILSON, 1990). Aufgrund der vergleichsweise schnellen Umsetzung von PCE und TCE kommt es häufig zur zwischenzeitlichen Akkumulation von *cis*-DCE und VC (Middeldorp et al., 1999). Diese Metabolite sind leichter unter aeroben Bedingungen abbaubar (FETZNER, 1998; WISCHNAK und MÜLLER, 2000).

Für die reduktive Dechlorierung von LCKW werden als Auxiliarsubstrate in der Regel organische Substrate benötigt ("Co-Metabolismus"/ Halorespiration). Ein anaerober LCKW-Abbau wurde u.a. mit Methanol (DISTEFANO et al., 1991), Ethanol, Milchsäure und Propionsäure (FENNELL et al., 1997; SCHÖLLHORN et al., 1997), mit Acetat und Formiat (SCHÖLLHORN et al., 1997) sowie mit Sachharose/ Ethanol (BÖCKLE & WERNER, 1997) als Auxiliarsubstrat/ Elektronendonor beobachtet. Viele der in den letzten Jahren publizierten Untersuchungen belegen, daß Wasserstoff von den Dechlorierern genutzt werden kann und mit hoher Wahrscheinlichkeit der zentrale Elektronendonor für die Halorespiration ist (BALLAPRAGADA et al., 1997; MIHOPOPULOS et al., 2000; SCHÖLLHORN et al., 1997; LÖFFLER et al., 1999). Aus Sicht der Sanierungspraxis ist dabei insbesondere bemerkenswert, dass der Energiegewinn durch Halorespiration grösser ist als durch Sulfatreduktion, Acetogenese oder Methanbildung (LÖFFLER et al., 1999). Aus diesem Grund kann die Dechlorierung bereits bei niedrigeren Konzentrationen stattfinden als die Sulfatreduktion und Methanogenese (YANG & MCCARTY, 1998; LÖFFLER et al., 1999).

Auch der aerobe Abbau von *cis*-DCE und VC erfordert oftmals ein Auxiliarsubstrat, das als Energiequelle und e<sup>-</sup>-Donor dienen kann. Es wurde eine aerobe Dechlorierung von *cis*-DCE und VC unter methanotrophen (HOURBRON et al., 2000; SIPKEMA et al., 1999) und nitrifizierenden (BRAR und GUPTA, 2000; GINESTET et al., 2000) Bedingungen sowie im Zuge des Abbaus von Toluen (SCHÄFER und BOUWER, 2000) und Phenol (BIELEFELDT UND STENSEL, 1999) erzielt. Besonders hohe Umsatzraten wurden mit Ethen als Auxiliarsubstrat beobachtet (KOZIOLLEK et al., 1999). Neuere Publikationen deuten auch auf die Möglichkeit eines produktiven aeroben VC-Abbau ohne Auxiliarsubstrat hin (FREEDMAN et al., 2000, COLEMAN et al., 2002).

#### Aktivkohle als Bewuchskörper

Der Einsatz von Aktivkohle in der Trinkwasseraufbereitung und zur Abwasserreinigung ist langjährig erprobt und bewährt. Die mikrobielle Besiedlung der Aktivkohlefilter ist dabei ein bekanntes Phänomen und bei der Trinkwasseraufbereitung hygienisch bedenklich. In der Grundwassersanierung könnte die Fähigkeit von Bakterien zur Besiedlung von Aktivkohle von großem Nutzen sein und zu einer Standzeitverlängerung der Filter führen.

Untersuchungen zur Regeneration LCKW-beladener Aktivkohle zeigten, dass trotz z.T. niedriger Desorptionsgleichgewichte eine vergleichsweise schnelle biologische Elimination der adsorbierten Schadstoffe erfolgt (BÖCKLE, 1998), wobei die Anwesenheit von Aktivkohle die Freisetzung von chlorierten Metaboliten deutlich verringerte (BÖCKLE und WERNER, 1997). Ähnliche Ergebnisse lagen von SPIVACK et al. (1996) bezüglich des Abbaus von Dichlormethan auf Aktivkohle vor.

Die Adsorptionsleistung der Kohlen wurde durch die biologische Besiedlung nicht maßgeblich beeinträchtigt. Lediglich der hohe Zeitaufwand für eine vollständige Regeneration erwies sich als negativ (BÖCKLE, 1998). Eine Alternative wurde daher in der simultanen Beladung und Regeneration gesehen. Unter diesen Bedingungen konnten ebenfalls hohe Umsatzraten erreicht werden. STUCKI und THÜER (1994 und 1995) konnten die Filterstandzeiten einer zur Elimination von 1,2-Dichlorethan eingesetzten Aktivkohleanlage durch gezielte Inokulation und Nährstoffversorgung wesentlich verlängern. Nach 2-jährigem Betrieb und der Vorschaltung einer zusätzlichen biologischen Stufe war kein Austausch der Aktivkohle mehr nötig.

Untersuchungen zum aeroben Schadstoffabbau mit DCM-beladener Aktivkohle (GULYAS und HOLST, 1989) wiesen nach, dass die biologische Besiedlung die Eliminationskapazität der Aktivkohle deutlich verbesserte. Aufgrund des wissenschaftlich-technischen Entwicklungsstandes ist es prinzipiell erfolgversprechend, Verfahren zum gezielten biologischen Betrieb von Aktivkohlesystemen einzusetzen. Mit Ausnahme von Anlagen zur Trinkwasseraufbereitung, beruht die Mehrzahl der praktischen Erfahrungen zur biologischen Schadstoffeliminierung an Aktivkohle auf kleinskaligen *on-site-* oder Laboruntersuchungen. Die geplante zweistufige Betriebsweise einer Pilotanlage mit anaerober und aerober biologischer Stufe stellte deshalb eine besondere Herausforderung dar.

# Zielstellung des Vorhabens

Das SAFIRA-Teilvorhaben B 1.2 entwickelt zur Abreinigung von mischkontaminierten Grundwässern eine zweistufige biologisch aktive Abstrom-Barriere in der Verfahrenskombination von Adsorption und mikrobiellem Schadstoffabbau auf Aktivkohle (TIEHM et al., 2000, WERNER & TIEHM, 2000, TIEHM ET AL., 2001, TIEHM ET AL., 2002, LORBEER et al., 2002 (Abbildung 3.1)).

Vorteile einer bioaktiven Sorptionsbarriere wie die Standzeitverlängerung der Aktivkohle und die kleinräumige Akkumulation der Schadstoffe, die eine einfachere Kontrolle und Steuerung der biologischen Schadstoffabreinigung ermöglicht, waren experimentell nachzuweisen. Zur Behandlung der am Standort Bitterfeld vorliegenden komplexen Mischkontamination stand dem Teilprojekt der Brunnen 2 der Pilotanlage Bitterfeld zur Verfügung. Hier wurde ein 2-stufiges sequenziell anaerob/ aerobes Reaktorsytem realisiert, wobei die aus chlorierten Aromaten und TCE bestehende Schadstoffmischung durch die Einstellung geeigneter Milieubedingungen abgebaut werden sollte.

Die Untersuchungen an der Pilotanlage waren durch Labor- und *on-site-* Versuche zu begleiten. Schwerpunkt der Untersuchungen am TZW Karlsruhe waren Laborsäulenversuche mit Schadstoffcocktails (Modellsubstanzen TCE, MCB, Benzen) zur Beladung und zum kontinuierlichen Schadstoffabbau in gekoppelten anaeroben und aeroben Reaktionsräumen. An der TU Dresden standen Untersuchungen zum aeroben mikrobiellen Abbau adsorptiv angereicherter und freier Chlorbenzene im Mittelpunkt. Die wissenschaftliche Betreuung des zweistufigen Schadstoffabbaus in den Reaktoren der Pilotanlage erfolgte von beiden Kooperationspartnern gemeinsam.

# 3.3 Ergebnisse

# Adsorption an Aktivkohle

Die Charakterisierung der eingesetzten Aktivkohle Filtrasorb TL 830 der Fa. Chemviron hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens gegenüber den standortrelevanten Schadstoffen war eine grundlegende Voraussetzung für die Planung und Dimensionierung aller Experimente mit Aktivkohle. Der Grad der Adsorbierbarkeit ist in erster Linie von den physiko-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe wie Hydrophobizität und Löslichkeit abhängig (KARIKHOFF, 1981, MCLEOD & MACKAY, 1999; RITTER & WERNER, 1991; SCHERB, 1978). Erwartungsgemäß zeigten die Gleichgewichtsisothermen für die Einzelschadstoffe, dass die Neigung der Aktivkohle die Schadstoffe zu adsorbieren mit abnehmender Hydrophobizität der Schadstoffe ebenfalls abnimmt (Abbildung 3.2).

Von den untersuchten Modellsubstanzen sorbiert die Aktivkohle MCB, 1,2- und 1,4-DCB am besten. Gegenüber den Verbindungen Toluen (TOL), TCE und Benzen (BZ) weist die Aktivkohle ein mittleres, gegenüber *cis*-DCE und VC dagegen ein nur geringes Adsorptionsvermögen auf. Die experimentell bestimmten Gleichgewichtsisothermen wurden nach der empirischen Beziehung nach FREUNDLICH (1909) beschrieben und zeigten eine gute Übereinstimmung zu den Literaturdaten (SONTHEIMER et al. 1985).



Abbildung 3.2: Sorption der standortrelevanten Modellsubstanzen MCB, TOL, TCE, BZ, *cis*-DCE und VC auf der Aktivkohle TL 830

In Mehrstoffsystemen (Schadstoffcocktails) wird die Beladung der Aktivkohle von der am besten sorbierbaren Verbindung dominiert. Im Laborsäulenversuch war bei einer Adsorption von MCB und BZ die Aktivkohle nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes bei ähnlichen Ausgangskonzentrationen zu fast 95 Gew.-% mit MCB und lediglich zu rund 5 Gew.-% mit BZ beladen. Bei der Beladung des 50 L- on site-Reaktors konnte die gegenseitige Verdrängung einer Reihe von typischen Schadstoffen des Bitterfelder Areals bilanziert werden. Die Stärke der Adsorption ist bei DCB am größten und wird in folgender Reihenfolge geringer: DCB > MCB > BZ > cis-1,2-DCE > VC. In allen Versuchen mit Mehrstoffsystemen wurden für die von Aktivkohle vergleichsweise gering adsorbierbaren Verbindungen (BZ, cis-1,2-DCE und VC) ein schnellerer Durchbruch beobachtet, als es in Einzelstoffwässern zu erwarten gewesen wäre. Die insbesondere in Mischkontaminationen sehr geringe Eliminationsleistung der Aktivkohle gegenüber schlecht sorbierbaren Verbindungen würde bei rein adsorptiver Betriebsweise ein häufiges Austauschen der Aktivkohle erforderlich machen. Die Kombination von Aktivkohleadsorption und biologischem Schadstoffabbau führt dem gegenüber zu einer erheblichen Standzeitverlängerung der Aktivkohle.

#### Bioverfügbarkeit und Toxizität

Von zentraler Bedeutung für ein integriertes Adsorptions- und Biodegradationsverfahren ist der Nachweis, dass Schadstoffe bioverfügbar sind und ausreichend schnell biologisch eliminiert werden können. Die Untersuchungen zur **Bioverfügbarkeit** wurden exemplarisch für MCB als eine Verbindung mit sehr hoher Sorptionsneigung durchgeführt. Respirometerversuche zeigten, dass der Einfluß der AK-Adsorption auf die Bioverfügbarkeit bei höheren MCB-Beladungen ( $q_{eq} \emptyset$  36 mg/g AK) gering ist. Erst bei sehr niedrigen MCB- Beladungen ( $q_{eq} \Omega 3,6 mg/g AK$ ) wurde eine deutliche Einschränkung der Bioverfügbarkeit nachgewiesen.

Auch im Langzeitbetrieb (kontinuierlich betriebene Laborsäulen) wurde beobachtet, dass das auf der Aktivkohle sorbierte MCB ausreichend bioverfügbar ist. Nach einer Adsorptionsphase zu Beginn des Säulenversuches begann die Bioregeneration der Aktivkohle mit dem Beginn des biologischen MCB- Abbaus, der durch die Cl<sup>-</sup>-Freisetzung in Abbildung 3.3A verdeutlicht wird. Die Phasen der Bioregeneration sind dadurch gekennzeichnet, dass die freigesetzte Cl<sup>-</sup>-Konzentration über der MCB-Zulaufkonzentration liegt.



Abbildung 3.3: Bioregeneration einer mit MCB beladenen Aktivkohlesäule: Die einsetzende Regeneration ist in (A) daran zu erkennen, dass die Konzentration an freigesetzten Cl<sup>-</sup> höher liegt, als die von MCB im Zulauf. In (B) ist die MCB- Elimination durch biologischen Abbau (Chloridfreisetzung) und Sorption (Beladung der AK berechnet auf Basis des freigesetzten Cl<sup>-</sup> und des zu- und abströmenden MCB) als Cl<sup>-</sup>Äquivalent kumulativ dargestellt. Die Regeneration ist an der Abnahme der MCB- Beladung zu erkennen.

Aus der MCB-Massenbilanz ergibt sich, das 98 Stoffmengen-% des insgesamt zugeströmten MCB durch mikrobiellen Abbau eliminiert wurden. Erst gegen Ende des Säulenversuches wurde bei weitgehend vollständiger Bioregeneration der biologische Abbau der sorbierten Restkonzentrationen stärker verzögert (Abbildung 3.3). Lediglich 2 % verblieben zu Versuchsende (nach ca. 26.000 ausgetauschten Porenvolumina) auf der Aktivkohle. Im Ablauf war MCB zu keinem Zeitpunkt

nachweisbar. Im Gegensatz dazu wurde MCB im Ablauf der parallel, rein sorptiv betriebenen Säule bereits nach rd. 8.000 aPV nachgewiesen.

Im praxisrelevanten Langzeitbetrieb ist daher nicht mit einer Beeinträchtigung des biologischen Schadstoffabbaus auf Aktivkohle zu rechnen ist. Dies ist auch nicht für Verbindungen mit geringerem Sorptionsvermögen – insoweit sie potentiell biologisch abbaubar sind - zu erwarten.

In Respirometerversuchen wurde der Einfluss der Aktivkohle auf die **Toxizität** von MCB untersucht (Abbildung 3.4). In den Ansätzen ohne Aktivkohle wurde aufgrund der toxischen Wirkung von MCB in hohen Konzentrationen (55 mg und 133 mg in 750 mL Grundwasser) das Wachstum der Mikroorganismen und damit die aerobe Abbauaktivität inhibiert.



Abbildung 3.4: Einfluss der Aktivkohle auf den MCB- Abbau.

Aufgrund der Autoxidation von Aktivkohle setzte die  $O_2$ - Zehrung mit 10 g AK früher ein als die in dem Ansatz mit 1 g Aktivkohle. Die niedrigere MCB- Beladung im Ansatz mit 10 g AK führte aufgrund der leicht eingeschränkten Bioverfügbarkeit zu einer verzögerten  $O_2$ - Zehrung.

Die Anwesenheit von Aktivkohle dagegen vermindert auch bei noch höheren Ausgangskonzentrationen (280mg in 750 mL) die toxische Wirkung von MCB. Durch die Sorption an die Aktivkohle wird der wässrigen Phase MCB entzogen und die toxische Schwellenkonzentration unterschritten.

# Aerob/denitrifizierende Verfahrensstufe

# MCB-Abbau im on-site-Reaktor

Nachdem im on-site Reaktor die konkurrierende Adsorption der Bitterfelder Schadstoffe untersucht worden war, stand der Säulenreaktor für Experimente zum mikrobiellen Schadstoffabbau zur Verfügung. Aufgrund der geringen LCKW-Konzentrationen wurde entschieden, nur den aeroben Abbau der Chlorbenzene an Aktivkohle unter realen Aquiferbedingungen experimentell zu untersuchen. In einem zweiten Schritt war nachzuweisen, dass die frei gewordenen Adsorptionsplätze auf der AK tatsächlich wieder genutzt werden können.

Mit der Dosierung des Elektronenakzeptors Sauerstoff in Form von  $H_2O_2$  wurde begonnen (0Tage), als MCB an der Probenahmestelle P4 (Abstand 480 mm vom Zulauf) fast vollständig durchgebrochen war. Bei den ersten beiden Probenahmehorizonten verläuft die nach ca. 70 Tagen einsetzende Verminderung der Fließgleichgewichtskonzentration nahezu gleich schnell (Abbildung 3.5A). Dies dürfte dadurch begründet sein, dass der hohe Sauerstoffeintrag von 175 mg/l in einer größeren Reaktionszone im Reaktor zur Verfügung steht, die sich nicht nur auf die ersten cm des Fließweges erstreckt. In den nachfolgenden Zonen überlagert sich der mikrobielle MCB-Abbau mit der Verfrachtung des desorbierten MCB. Durch Desorption wandert die Schadstofffront auch während des biologischen Schadstoffabbaus weiter. Dies wird besonders in der anschließenden Phase der Wiederbeladung deutlich, in der sich trotz gestoppter  $H_2O_2$ -Dosierung die Gleichgewichtskonzentration bei P3 und P4 weiter erniedrigen (Abbildung 3.5B). Während des gesamten Versuches traten keine Probleme mit Ausfällungen oder dem Verstopfen der Säule auf.



 Abbildung 3.5: Verlauf der MCB-Konzentrationen an den Probestellen P2, P3 und P4 des on-site-Reaktors während der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dosierung (0-250 d, 4 l/min Wasser aus SAFBIT 7/96, 175 mg/l O<sub>2</sub>) (A) und der anschließenden Wiederbeladung (B). Säulendurchmesser 250 mm, Länge 1 m.

# Mechanismen des Abbaus der Chlorbenzene

Die Respirometer- und Mikrokosmenversuche zum aeroben Abbaupotenzial der am Standort z. T. sehr hoch konzentrierten chlorierten Aromaten (MCB, 1,2- und 1,4-DCB) bestätigten, dass die autochthonen Mikroorganismen vom Standort Bitterfeld in der Lage sind, unter aeroben Milieubedingungen MCB und 1,4-DCB vollständig abzubauen. Für 1,2-DCB konnte demgegenüber keine Anreicherungskultur gewonnen werden, die diese Verbindung als einzige Kohlenstoffquelle nutzen kann. Dagegen wurde in den Reaktoren der Pilotanlage ein Verschwinden von 1,2-DCB unter aeroben Bedingungen festgestellt. In Batchexperimenten mit Reinkulturen stimulierte die Zugabe von aromatischen Verbindungen (MCB, 1,4-DCB, BZ) den Abbau von 1,2-DCB. Bei vielen der isolierten Bakterienstämme (MCB-Abbauer) erwies sich die Zugabe von BZ zum Mineralsalzmedium als besonders wirksam zur Stimulierung des 1,2-DCB-Abbaus.

# Abbau der Chlorbenzene unter in situ-Bedingungen

# Betrieb der Bimssteinreaktoren ohne und mit Nitratdosierung

In der Pilotanlage Bitterfeld standen 4 Reaktoren (je 4 m<sup>3</sup>) zur Verfügung, von denen 2 mit Bimssteingranulat gefüllt waren (Bims1 und Bims2). Bims1 wurde anaerob betrieben, in Bims2 konnten über ein Begasungsmodul und einen Massenfluss-Regler definierte Sauerstoffkonzentrationen eingestellt werden.

Die Zulaufkonzentration an MCB sank im Zeitraum von einem Jahr allmählich von 13 auf 10 mg/l. Mit gleichem Trend verläuft auch die Ablaufkonzentration des Reaktors Bims 1 (anaerob), ungeachtet der Zugabe von 0,1 mg/l O<sub>2</sub> (=Spuren-O<sub>2</sub>) und der späteren Dosierung von NaNO<sub>3</sub> (0,5 mM Endkonzentration im Reaktorzulauf). Die Zugabe von Sauerstoff in geringen Konzentration und von Nitrat hatte folglich keinen Einfluss auf MCB.

# Bilanzierung des Sauerstoffbedarfes für den Chlorbenzenabbau

Der theoretische Sauerstoffbedarf (ThOD) für die vollständige Mineralisierung von MCB beträgt 7 Mol Sauerstoff pro Mol Schadstoff. Respirometer-Experimente (LORBEER et al., 2002) ergaben jedoch nur einen Sauerstoffverbrauch von 4,1 mol O<sub>2</sub> pro mol MCB. Die Differenz lässt sich durch entstehende Biomasse und unvollständigen Stoffumsatz (Restbeladung der Aktivkohle) erklären. Unter Aquiferbedingungen ist jedoch mit einem höheren O<sub>2</sub>- Verbrauch zu rechnen, als dem für die Oxidation der gaschromatographisch nachgewiesenen Schadstoffe. Die Summe an organischen Kohlenstoff (TOC) im Zustrom zu den Reaktoren (Horizontalbrunnen 2) beträgt ca. 12-13 mg/l und wird zu 75 % durch MCB gebildet. Die anderen gaschromatographisch ermittelten organischen Komponenten des Grundwassers (Dichlorbenzene, Benzen, Chlortoluen) bilden zusammen nur 4 % des TOC, wobei 1,4-DCB mit 3 % des TOC den Hauptanteil darstellt. Ein Anteil von über 20 % des

organischen Kohlenstoffs ist nicht identifiziert und könnte u.a. aus Huminstoffen bestehen. Des weiteren enthält das zufließende Grundwasser H<sub>2</sub>S in Konzentration bis zu 0,72 mg/l was einen theoretischen O<sub>2</sub>- Bedarf (ThOD) von 1,36 mg/l verursachen kann. Ammonium (2,8 mg/l) kann nicht nur als Stickstoffquelle für das Bakterienwachstum dienen, sondern auch als Energiequelle chemolithoautotropher Bakterien. Der ThOD für die Ammoniumoxidation könnte bis zu 10 mg/l betragen.

Zu Versuchsbeginn wurde von Sauerstoffzugabe im Überschuss auf limitierende Dosierung von 1,9 mmol/h umgestellt, so dass in dieser Phase noch Chlorbenzenabbau mittels Restsauerstoff erfolgte (Abbildung 3.6, 0-21 Tage). Nach 4 Wochen, bereits bei einer Dosiergeschwindigkeit von 3,8 mmol/h, waren Zu- und Ablaufkonzentrationen gleich. Erst die nächste Stufe der O<sub>2</sub>-Dosierung (5,7 mmol/h, ca. 10 mg/l) führte zu einem partiellen MCB-Abbau, wobei zunächst nur die MCB-Konzentration im Reaktorablauf um 35 % abnahm (1,4-DCB um 10%, 1,2-DCB kein Abbau). In einem Bereich zwischen 3 und 6 mol O<sub>2</sub> pro mol Chlorbenzene reagiert das System sehr empfindlich auf kleinste Schwankungen der Dosierrate, die sich durch Schwankungen der MCB-Zulaufkonzentrationen und der Fördermengen der Pumpen ergaben. Ein nahezu vollständiger Abbau aller 3 Chlorbenzene wurde erst bei Sauerstoffdosierungen von >9 mol/(mol MCB) erreicht (26 mg/l).

Abbildung 3.6 zeigt, dass 1,2-DCB das am schlechtesten umsetzbare Substrat darstellt. Während MCB bevorzugt abgebaut wird und 1,4-DCB noch simultan mit MCB genutzt werden kann, ist 1,2-DCB erst dann zu mehr als 60 % abbaubar, wenn die beiden anderen Chlorbenzene bereits fast vollständig umgesetzt sind.

Es war bisher unklar, ob die Anwesenheit von Nitrat unter sauerstofflimitierten Bedingungen den Abbau der Chlorbenzene unterstützen kann und somit zu einer Ersparnis an Sauerstoff führen könnte. Dies wäre sinnvoll, da Nitrat mit geringerem Kostenaufwand und technologisch einfacher in den Aquifer gebracht werden kann als Sauerstoff.

Die gesamte Versuchsphase mit Sauerstofflimitation und stufenweisem Anstieg der Sauerstoff-Dosierung wurde deshalb mit konstanter Nitratdosierung von 15 mg/l durchgeführt. Die Nitratwerte des Reaktorablaufes waren jedoch nur unwesentlich geringer als die Zulaufwerte. Auch die vergleichende Betrachtung der Abbauleistung mit und ohne Nitrat lieferte keinen Hinweis auf eine Nutzung von Nitrat als alternativen Elektronenakzeptor und damit einem verminderten Sauerstoffbedarf.

Das Experiment zur Bilanzierung des Sauerstoffbedarfes für die vollständige Eliminierung der Chlorbenzene wurde durch die Projektgruppe D1.1 mit wiederholten Messungen der Toxizität des abströmenden Wassers der beiden Bimsreaktoren begleitet (Leuchtbakterien-Hemmung, Lumistox). Die Dosierung von Sauerstoff führte dabei stets zu einer Abnahme der Toxizität des Wassers, auch wenn mit limitierenden O<sub>2</sub>- Konzentrationen nur ein partieller MCB-Abbau erzielt werden konnte. Der vollständige Abbau aller Aromaten, wie er mit 26 mg/L Sauerstoff erzielt wurde, reduzierte die Leuchthemmung jedoch nicht vollständig, sondern nur zu ca.



50 %. Die Passage des Grundwassers durch den anaeroben Bimsreaktor (Bims1) vermindert interessanterweise ebenfalls die Toxizität des Grundwassers.

**Abbildung 3.6:** Abhängigkeit des aeroben Abbaus von MCB und DCB von der O<sub>2</sub>-Zufuhr unter Aquiferbedingungen und unter wechselnden NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen (grauer Hintergrund: Nitratdosierung 15 mg/l, weißer Hintergrund: kein Nitrat)

Dieser Reaktor wurde unter denitrifizierenden Bedingungen betrieben, wobei ein Abbau der aromatischen Schadstoffe nicht messbar war. Allerdings wurde während der Passage durch diesen Reaktor H<sub>2</sub>S vollständig eliminiert (Zulauf: 0,39-0,72 mg/l).

#### Auxiliarsubstrate für den aeroben Abbau von cis-DCE und VC

In Batchexperimenten wurde der Effekt verschiedener Auxiliarsubstrate auf die oxidative Dechlorierung von *cis*-DCE und VC untersucht. Diese können in einem

anaerob/aerob gekoppeltem System bei der reduktiven Dechlorierung höher chlorierter Ethene in der anaeroben Stufe entstehen und müssen dann durch oxidativen Abbau in der aeroben Stufe entfernt werden.

Die Ergebnisse zeigen, das sowohl ETH als Endprodukt der reduktiven Dechlorierung als auch die am Standort vorkommenden Co-Kontaminanten MCB, BZ und TOL als Auxiliarsubstrate für den oxidativen Abbau von *cis*-DCE genutzt werden können. Dabei war ETH als Auxiliarsubstrat am effektivsten (Abbildung 3.7). Ähnlich positive Ergebnisse wurden von FREEDMAN & HERZ (1996) und KOZIOLLEK et al. (1999) berichtet. VC wurde unter aeroben Bedingungen auch ohne zusätzliche Auxiliarsubstrate abgebaut. Ähnliche Ergebnisse wurden auch an anderen Standorten erreicht (DAVIS & CARPENTER, 1990; HARTMANNS & DEBONT, 1992; VERCE ET AL., 2000).





- 3: Saccharose und Ethanol
- 4: Monochlorbenzen
- 5: Benzen
- 6: Toluen
- 7: Methan
- 8: Ethen
- 9: Ammonium
- 10: ohne Auxiliarsubstrate

Abbildung 3.7: Einfluss von Auxiliarsubstraten auf die aerobe *cis*-DCE-Dechlorierung, dargestellt als Chloridfreisetzung (spezifisch für die *cis*-DCE-Dechlorierung)

# <u>Einfluss von Sauerstoff, Nitrat und gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) im</u> <u>gekoppelten System</u>

Am TZW Karlsruhe wurde in Laborsäulen die Kombination von Adsorption und Bioabbau in gekoppelt anaerob/aerober Verfahrensweise untersucht. Von besonderem Interesse im Hinblick auf die Umsetzung des Verfahrens in der Pilotanlage war dabei die Untersuchung des Einflusses der Steuergrössen Auxiliarsubstrat, O<sub>2</sub> und Nitrat auf die Leistungsfähigkeit der Versuchsanlage. Als Modellsubstanzen für den Abbau in der nachgeschalteten aerob/denitrifizierenden Verfahrensstufe wurden MCB und BZ untersucht.

In dieser Stufe war Sauerstoff für die Dechlorierung von MCB und den Abbau von BZ die entscheidende Regelgröße. Eine Steigerung der Dechlorierungsaktivität (MCB-Abbau) wurde durch die stufenweise Erhöhung der  $H_2O_2$ - Dosierung bis 140 mg/L (70 mg/L  $O_2$ ) erreicht. (Abbildung 3.8). Ein Abbau von MCB oder BZ allein mit Nitrat war nicht nachweisbar.



Abbildung 3.8: Einfluss des O<sub>2</sub>- Angebotes in der aeroben AK- Säule auf die CI<sup>-</sup> Freisetzung (spezifisch für die MCB- Dechlorierung). Die römischen Ziffern I, II, III, IV, V bedeuten 3, 8, 10, 32, 55 mg O<sub>2</sub>/L.

In der aerob/denitrifizierenden Stufe erfolgte nicht nur der Abbau von MCB und BZ sondern auch der Abbau des Rest- DOC aus der Auxiliarsubstrat- Dosierung der voran geschalteten anaeroben Stufe. Um das Sauerstoff-Angebot optimal für den MCB- und BZ- Abbau verfügbar zu machen, kann daher zum einem – soweit es die anaerobe Dechlorierung nicht einschränkt – die Auxiliarsubstrat- Dosierung in der anaeroben Stufe reduziert werden. So wurde im Laborsäulenversuch nach Verringerung der Zugabe von Auxiliarsubstrat vor der anaeroben Stufe eine deutliche Steigerung der Dechlorierungsleistung in der aeroben Stufe beobachtet.



Abbildung 3.9: Einfluss der Auxiliarsubstrat- Dosierung in der anaeroben Stufe auf die Nitratreduktion in der aerob/ denitrifizierenden Stufe. Eine biologische Verwertung des DOC durch die Dosierung von Nitrat führt zu einer verbesserten Verfügbarkeit des gleichzeitig dosierten Sauerstoffs für den Abbau von MCB und BZ.

Die O<sub>2</sub>- Verfügbarkeit für einen effektiven MCB- und BZ- Abbau kann zum anderem aber auch durch den Abbau des Rest- DOC mittels Nitrat als zusätzlich dosierten Elektronenakzeptor verbessert werden. Die Versuche belegen die Bedeutung der Denitrifikation für den Abbau des DOC. Ohne Nitrat- Dosierung müsste wesentlich

mehr  $H_2O_2$  ( $O_2$ ) in die 2. Stufe eingebracht werden. Aus verfahrenstechnischer und ökonomischer Sicht bietet daher der Einsatz des Gemisches  $H_2O_2$ /Nitrat deutliche Vorteile gegenüber einer reinen  $O_2$ - oder  $H_2O_2$ - Dosierung.

### Anaerobe Verfahrensstufe

#### Einfluss von Auxiliarsubstraten auf die Dechlorierung

Zur Stimulierung der anaeroben Abbauprozesse in der 1. Stufe des gekoppelt anaerob / aerob betriebenen Säulensystems wurden die Auxiliarsubstrate Saccharose und Ethanol eingesetzt (BÖCKLE und WERNER, 1997; BÖCKLE, 1998). Die Dosierung der Auxiliarsubstrate wurde mit zunehmender Betriebsdauer stufenweise erniedrigt (Abbildung 3.10, B). Damit sollte geprüft werden, inwieweit die reduktive Dechlorierung von TCE zu *cis*-DCE (Abbildung 3.10, A), teilweise auch zu VC und ETH (nicht dargestellt), beeinflusst wird.



Abbildung 3.10: Dechlorierung von TCE mit Bildung von cis-DCE und Chlorid (A) sowie die Auxiliarsubstrat- Dosierung von Saccharose und Ethanol (1:1) (B) in der anaeroben Aktivkohle-Stufe. Die nach 80 Tagen kurzzeitig auftretenden hohen Ablaufkonzentrationen von cis-DCE und Chlorid ist auf die Dechlorierung des zuvor auf der Aktivkohle sorbierten TCE zu cis-DCE zurückzuführen.

Die Reduzierung der Auxiliarsubstrate von 50 über 16 und 10 auf 5 mg/l DOC zeigte keinen negativen Effekt auf die TCE- Dechlorierung. Erst eine Konzentrationsernie-

drigung auf < 5 mg/l DOC führte sowohl im Aktivkohle- Reaktor als auch in der Säule mit Bimsstein zu einem Zusammenbruch der mikrobiellen Dechlorierung.

#### Sulfatreduktion und Methanogenese

Sulfatreduzierende und methanogene Prozesse in der anaeroben Stufe reagierten deutlich sensibler auf das variierende Angebot an Auxiliarsubstrat als die dechlorierenden Prozesse, jedoch ohne dabei die Langzeitstabilität der Dechlorierung negativ zu beeinflussen. In Korrelation mit der reduzierten Auxiliarsubstrat-Dosierung verringerte sich der Sulfatverbrauch. Eine Methanbildung wurde nur temporär bei einem höheren zudosierten DOC von 16 mg/L beobachtet (Abbildung 3.11).



 Abbildung 3.11: Einfluss des Auxiliarsubstrat-Angebotes auf die Sulfatreduktion (A) und die Methanogenese (B) in der anaeroben Stufe. Sulfatreduzierende und methanogene Prozesse reagieren sensibel auf das variierende Auxiliarsubstrat- Angebot. Die nach 60 Tagen einsetzende Methan- Bildung wurde durch die Verringerung des Auxiliarsubstrat- Agebotes von 16 auf 10 mg/L DOC wieder deutlich reduziert.

Der LCKW- Abbau durch Halorespiration ist mit einem höheren Energiegewinn verbunden, als der Abbau durch Sulfatreduktion oder Methanbildung. Die H<sub>2</sub>-Schwellenkonzentration für eine ablaufende Chlororespiration liegt dem ent-sprechend niedriger als die zum Ablauf einer Methanogenese (z. B. YANG & MCCARTY, 1998) oder einer Sulfatreduktion (LÖFFLER et al., 1999). Eine niedrige

Zudosierung von Auxiliarsubstraten stellt somit eine Erfolg versprechende Strategie dar, um unerwünschte Konkurrenzreaktionen zu verringern. Dies ist insbesondere für die Behandlung des Bitterfelder Grundwassers von Bedeutung, in dem hohe Konzentrationen an Sulfat vorliegen.

# Zweistufiger anaerob/aerober Abbau eines Schadstoffgemisches in der Pilotanlage Bitterfeld

Die Reaktoren der anaeroben Stufe wurden zu Beginn der kontinuierlichen Experimente mit Bitterfelder Grundwasser aus dem tertiären Aquifer inokuliert (SAFBIT 2/96, 40 m Tiefe). Dieses Grundwasser enthält TCE aber auch alle Intermediate der reduktiven Dechlorierung. Es war deshalb anzunehmen, dass Mikroorganismen mit der Fähigkeit zur Dechlorierung von TCE darin enthalten sind. Der anaerobe Bimsstein-Reaktor wurde mit 500 I dieses Grundwassers über eine Pumpe direkt beimpft und anschließend 7 Tage stehengelassen. Erst danach begann die kontinuierliche Durchströmung mit TCE-dotiertem Grundwasser aus dem Horizontalbrunnen und die Dosierung der Auxiliarsubstrate. Auf Basis der Laborergebnisse wurde zunächst mit einer Auxiliarsubstratkonzentration von 80 mg/l (Saccharose/Ethanol, gleiche Masseanteile) gearbeitet. Dabei kam es jedoch auch zur Sulfatreduktion und zur Freisetzung von H<sub>2</sub>S in Konzentrationen bis zu 10 mg/l. Nach 30-tägigem Betrieb wurde deshalb die Auxiliarsubstratkonzentration auf 10 mg/l reduziert. Die reduktive Dechlorierung von TCE begann erst nach ca. 100 Tagen. Wir vermuten, dass sich die dazu befähigten Mikroorganismen erst ausreichend vermehren mussten. Diese Vermehrung musste unter Konkurrenz um die Substrate erfolgen. Obwohl die TCE-Dosierung durch Havarien mehrmals bis zu 2 Wochen unterbrochen war, hat sich über den Versuchszeitraum eine stabile Dechlorierung des TCE zu cis-DCE entwickelt. Etwa 320 Tage nach Beginn der Auxiliarsubstratdosierung wurde das zudosierte TCE vollständig zu cis-DCE dechloriert (Abbildung 3.12 A).

Der Folgeschritt der Dechlorierung, die Reaktion zu VC läuft ebenfalls ab, jedoch mit sehr geringer Rate. Die Ablaufkonzentrationen von VC des anaeroben Reaktors liegen bisher bei  $\Omega$  µM, ein weiterer Anstieg ist jedoch nicht auszuschließen. Ethen wurde bisher nur an zwei aufeinander folgenden Beprobungen in Konzentrationen von 2-2,5 µg/l nachgewiesen (240-246 d).

Der nachgeschaltete aerobe Reaktor (Bims2) wurde nach einem Monat zunächst mit 6,0 ml O<sub>2</sub>/min versorgt, nach dem 230. Versuchstag mit 7,5 ml O<sub>2</sub>/min. Dies entspricht ca. 27 bzw. 34 mg/l Sauerstoff. Nach der Erhöhung der Konzentration war ausreichend Sauerstoff vorhanden, um alle aromatischen Verbindungen abzubauen. Die Messwerte zeigen auch eine geringe Abnahme von *cis*-DCE und VC in der aeroben Stufe. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei einer Verweilzeit von ca. 6-7 Tagen im Reaktor die Zu- und Ablaufkurve generell etwas gegeneinander verschoben sind. Es wird zu prüfen sein, ob eine weitere Erhöhung der Sauerstoffzufuhr auf 48 mg/l zu einem vollständigeren Abbau dieser Verbindungen führen kann.



Abbildung 3.12: Dechlorierung von TCE im anaeroben Bimsstein-Reaktor der Pilotanlage zu *cis*-DCE (A) und VC (B). Die Bildung von H<sub>2</sub>S zeigt Bild (C).



Abbildung 3.13: Konzentrationsänderungen von MCB, TCE, *cis*-DCE und VC im Zu- und Ablauf des nachgeschalteten aeroben Bimssteinreaktors der Pilotanlage.

Alle Experimente in der Pilotanlage Bitterfeld werden im Anschlussprojekt SAFIRA II kontinuierlich fortgesetzt. Seit März 2003 wird die reduktive Dechlorierung von TCE

auch im Aktivkohlereaktor nachgewiesen. In Analogie zu den Labor- und Bimssteinreaktoren dominiert auch hier die reduktive Dechlorierung gegenüber der Sulfatreduktion. Damit wird eine wesentliche Voraussetzung für das angestrebte Verfahren auch unter realen Aquiferbedingungen erfüllt.

### Kostenabschätzung

Eine erste Abschätzung der Basiskosten für den Betrieb eines biologisch aktiven Aktivkohlereaktors zeigt im Vergleich zu einem rein sorptiv betriebenen System deutliche Kostenvorteile (Tabelle 3.1). Die Basiskosten für Aktivkohle ohne Stimulierung des mikrobiellen Abbaus werden von der zu erwartenden Standzeit in Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens der Schadstoffe und ihrer Eingangskonzentrationen bestimmt.

In der Beispielrechnung wird deutlich, das die Standzeit bei Abreinigung eines Schadstoffcocktails 1. durch geringer sorbierbare Substanzen (Benzen, cis-DCE und VC) und 2. durch hochkonzentrierte Kontaminanten (MCB) limitiert ist. In Abhängigkeit der einzuhaltenden Sanierungszielwerte ist daher von kürzeren Standzeiten und damit auch höheren Kosten auszugehen. Die jeweiligen Standzeiten beruhen auf experimentellen Versuchsdaten und geben die Zeit bei Durchbruch der jeweils halben Ausgangskonzentration an.

Tabelle 3.1: Beispielrechnung der Basiskosten für den Betrieb eines Aktivkohlesystems (Volumen = 100 m<sup>3</sup>) mit und ohne Stimulierung des aeroben Schadstoffabbaus, angenommener Volumenstrom Q = 300 m/h, c<sub>0</sub> aus on-site Reaktor; Standzeit und Kosten im rein sorptiven Betrieb errechnet aus experimentell bestimmten Durchbruchszeiten des on-site Reaktors (ausgetauschte Porenvolumina bis zum Durchbruch von c<sub>0</sub>/2), Aktivkohlepreis ca. 700,- €/m<sup>3</sup>, Standzeit und Kosten im biologisch/ sorptiven Betrieb ermittelt aus dem theoretischen O<sub>2</sub>-Bedarf (vollständige Schadstoffmineralisation), Preis für technische 35%- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- Lösung ca. 600,- €/m<sup>3</sup>

		Sorption		Sorption + aerober Abbau	
		Aktivkohle		35%- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (technisch)	
Schadstoff	<b>C</b> <sub>0</sub>	Standzeit t1)	Kosten	theoret. Bedarf <sup>2)</sup>	Kosten
	[mg/L]	[a]	[T€/a]	[m³/a]	[T€/a]
1,2-Dichlorbenzen	0,07	1	68	1,4	0,8
1,4-Dichlorbenzen	0,38	1	68	7,7	4,6
1-Chlorbenzen	25,36	0,15	481	725	435
Benzen	0,14	0,10	681	6,0	15,6
1,2-cis-DCE	0,02	0,09	743	0,2	0,5
Vinylchlorid	0,02	0,04	1.947	0,3	0,8
			Summe	741	458
					+ 1 Aktivkoł

<sup>+ 1</sup> Aktivkohlefüllung<sup>1)</sup> im 1. Jahr = 70 T€

<sup>1)</sup> = bei einem Reaktorvolumen von 100 m<sup>3</sup>

<sup>2)</sup> = berechnet aus stöchiometrischen O<sub>2</sub>- Bedarf bei vollständiger Schadstoffmineralisation

Bei Betrieb eines Bio-Akivkohle-Reaktors werden die Basiskosten durch den Verbrauch der zuzuführenden Elektronenakzeptoren/ Auxiliarsubstrate bestimmt.

Tabelle 3.1 verdeutlicht für das Beispiel des O<sub>2</sub>- (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)- Bedarfs beim aeroben Abbau, dass die Kosten im Wesentlichen durch den aeroben Umsatz des dominierenden Schadstoffs (MCB) bestimmt werden. Die Kosten für das Sorptionsmaterial beschränken sich zunächst auf die 1. Füllung. Gegenüber einem rein sorptiv betriebenen System liegen die Basiskosten in diesem Beispiel um mehr als Faktor 4 niedriger. Auch die Kosten für den Bedarf an Auxiliarsubstraten (z. B. Ethanol und Saccharose zur Stimulierung des anaeroben Betrieb) liegen niedriger als bei einem rein sorptiven Betrieb.

### 3.4 Diskussion

#### Rückhalt der Schadstoffe

Betrachtet man das Spektrum der organischen Kontaminanten des Bitterfelder Grundwassers, so dominieren gut bis sehr gut an Aktivkohle adsorbierbare Stoffe. Hierzu zählen die Chlorbenzene und die höher chlorierten aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoffe. Diese Verbindungen treten überwiegend in Konzentrationen von einigen mg/l auf. Wie über Adsorptionsisothermen und Beladungsversuche nachgewiesen werden konnte, liegt für die mengenmäßig bedeutenden Kontaminationen ein zuverlässiges Verfahren zur Entfernung aus dem Wasser vor. Problematischer in dem heterogenen Schadstoffpektrum sind wesentlich hydrophilere und damit schlechter adsorbierbarere Verbindungen, wie die niedrig chlorierten Aliphaten (*cis*-DCE, Vinylchlorid) und Benzen sowie Begleitkontaminanten wie Aniline, Phenole, Pestizide, die meist nur in Konzentrationen von <500 µg/l vorliegen. Sie werden die Standzeit von Aktivkohlefiltern entscheidend mitbestimmen, da sie vor den Haupt-kontaminanten durchbrechen und zur schnellen Erschöpfung der Filterkapazität beitragen.

#### Steuerung des mikrobiellen Abbaus

Für die mikrobielle und damit nachhaltige Beseitigung von Schadstoffen aus dem Grundwasser erweist sich eine sequentielle anaerob/ aerobe Behandlungsweise mit Aktivkohlefiltern als vielversprechend. Die anaerobe Stufe, in der hochhalogenierte Verbindungen mikrobiell dehalogeniert werden, ist auf die Dosierung von Elektronendonatoren angewiesen. Diese Substrate sind auch durch konkurrierende Mikroorganismen des Grundwassers nutzbar, speziell durch sulfatreduzierende Bakterien. Die durchgeführten mehrskaligen Experimente bei unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen belegen jedoch, dass bei Vermeidung eines Überschusses an Elektronendonatoren die dechlorierenden Organismen in der Konkurrenz um das Substrat effizienter sind als Sulfatreduzierer. Dies konnte auch unter Aquiferbedingungen mit > 700 mg/l gelöstem Sulfat bestätigt werden und ist entscheidende Voraussetzung für den Einsatz des Verfahrens.

Die aerobe Stufe ist abhängig von der Zugabe des Elektronenakzeptors Sauerstoff. In Laborsäulenversuchen wurde nachgewiesen, dass weder die Zusammensetzung der inokulierten Mikroorganismen noch die Sauerstoffspezies oder die Art der Prozessführung (Kreislauf, Durchfluss) einen signifikanten Einfluss auf den mikrobiellen Abbau von MCB im Aktivkohlefilter hatten (Ergebnisse nicht dargestellt). Von entscheidender Bedeutung war allein die zugefügte Sauerstoffmenge, wobei auf eine suksessive Steigerung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- Dosierung geachtet werden muss, um eine Inhibierung des Abbaus bei anfangs zu hoher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dosierung zu vermeiden. Der in der Pilotanlage (Abbildung 3.6) bilanzierte Hintergrund-Sauerstoffbedarf von  $\emptyset$ 6 mg/l erforderte im kontinuierlichen Betrieb eine über die für den aeroben Schadstoffabbau notwendige Dosierung hinausgehende Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Um eine O<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Dosierung möglichst kosteneffizient zu betreiben, wurde deshalb in mehreren Laborsäulen- und on-site- Versuchen ein zyklischer aerober Abbau des adsorbierten MCB untersucht und bilanziert. Ein solches zeitlich begrenzt eingesetztes Verfahren (z. B. nacheinander an mehrere Reaktoren (*gates*) mittels einer mobilen Anlage könnte gegenüber der kontinuierlichen Zufuhr von O<sub>2</sub>/Nitrat z.B. zu einer Minimierung von Konkurrenzreaktionen führen).

### Minimierung von Konkurenzreaktionen

Neben der Konkurrenz um das Auxiliarsubstrat ist die Vermeidung von Sauerstoff-Zehrung für Nicht-Abbau-Reaktionen von zentraler Bedeutung für das angestrebte Verfahren. Neben dem Hintergrund-Sauerstoffverbrauch durch nicht identifizierte organische Stoffe im Grundwasser sind vor allem die Autoxidation der Aktivkohle und die Fe- und Mn-Oxidation von Bedeutung. Beide Prozesse können die für den Schadstoffabbau zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge und damit den Wirkungsgrad des Verfahrens senken. Da Fe(II) und Mn(II) im quartären Aquifer an der Pilotanlage nur in geringen Konzentrationen auftreten, ist hier keine Vorbehandlung des Wassers erforderlich. Probleme durch Verockerung traten im gesamten Versuchszeitraum nicht auf. Bei Einsatz der aeroben Stufe in einem Aquifer mit hohen Eisenfrachten wären jedoch spezielle Maßnahmen wie die Enteisenung des Wassers vor der Aktivkohlesäule zu ergreifen.

# Potential und Weiterentwicklung

Trotz eines exzellenten mikrobiellen Potentials ist eine rein biologische Schadstoffeliminierung in komplex kontaminierten Habitaten meist zu instabil gegen schwankende Umwelteinflüsse wie Toxizität und Schadstoffzusammensetzung. Bei der Verfahrenskombination mit Aktivkohleadsorption sind die Mikroorganismen durch die puffernde Wirkung der Aktivkohle besser in der Lage, extreme und wechselnde Bedingungen zu ertragen und schadlos zu überstehen. In der Beladungszone der Aktivkohle entstehen stets Konzentrationsgradienten, die auch Zonen verminderter Toxizität darstellen. In der Kombination von anaerober und aerober Stufe ist das Verfahren potentiell geeignet, eine Vielzahl von chemischen Verbindungen zu Mineralisieren bzw. zu Eliminieren. Eine optimale Wirkung wird dann erreicht, wenn sowohl die Hauptkontaminanten des Standortes als auch die am schlechtesten adsorbierbaren Verbindungen mikrobiell abgebaut werden können. Verbindungen mit guter Adorbierbarkeit und in geringer Konzentration müssen nicht behandelt werden, da deren Adsorption die Standzeit der AK-Filter nur unwesentlich beeinflusst.

In Abhängigkeit der jeweiligen Standortbedingungen (Schadstoffzusammensetzungen und –konzentrationen, mikrobielles Abbaupotential) ist das Verfahren als passive in-situ Abstrombarriere oder als aktive on-site Sanierungsmaßnahme anwendbar. Dabei kann ein kontinuierlicher sequenzieller Betrieb auch mit einer zeitlich begrenzten zyklischen Betriebsweise kombiniert werden.

Nachdem in der Projektphase SAFIRA I die prinzipielle Eignung und Langzeitstabilität des Verfahrens demonstriert werden konnte, werden in SAFIRA II erweiterte Toxizitätsuntersuchungen, die Erweiterung des Schadstoffspektrums und Kostenabschätzungen den Schwerpunkt der Arbeiten darstellen.

#### **Danksagung**

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, das die Arbeiten als Teilvorhaben im Rahmen der Verbundprojekte SAFIRA I und II (BMBF- Förderkennzeichen 02WT9937/7 und 02WT0412) ermöglichte.

#### <u>Literatur</u>

- BALLAPRAGADA B.S., STENSEL H.D., PUHAKKA J.A., FERGUSON J.F. (1997): Effect of hydrogen on reductive dechlorination of chlorinated ethenes. Environ. Sci. Technol. 31, 1728-1734.
- BIELEFELDT A.R., STENSEL H.D. (1999): Biodegradation of aromatic compounds and TCE by a filamentous bacteria-dominated consortium. Biodegradation 10, 1-13.
- BÖCKLE K. (1998): Praxisorientierte Untersuchungen zur reduktiven mikrobiellen Dechlorierung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW). Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, 7, Karlsruhe.
- BÖCKLE K., WERNER P. (1997): Microbial regeneration of activated carbon loaded with volatile chlorinated hydrocarbons (VCH). Proceedings of the 4th Int. In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. April 1997, New Orleans, Vol. 4, 97-101.
- BRAR S.K., GUPTA S.K. (2000): Biodegradation of trichloroethylene in a rotating biological Contactor. Wat. Res. 34, 4207-4214.
- COLEMAN N.V., MATTES T.E., GOSSETT J.M., SPAIN J.C. (2002): Phylogenetic and kinetic diversity of aerobic vinyl chloride-assimilating bacteria from contaminated sites. Appl. Environ. Microbiol. 68, 6162-6171.
- DAVIS J.W., CARPENTER C.L. (1990): Aerobic biodegradation of vinyl chloride in groundwater samples. Appl. Environ. Microbiol. 56, 3878-3880.
- DE JONGE, R.J., BREURE, A.M., VAN ANDEL, J.G. (1996): Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds. Wat. Res. 30, 875-882.
- DISTEFANO T.D., GOSSETT J.M., ZINDER S.H. (1991): Reductive dechlorination of high concentrations of tetrachloroethene to ethene by an anaerobic enrichment culture in the absence of methanogenesis. Appl. Environ. Microbiol. 57: 2287-2292.

- EL FANTROUSSI S., NAVEAU H., AGATHOS S.N. (1998): Anaerobic dechlorinating bacteria. Biotechnol. Prog. 14, 167-188.
- FENNELL D. E., GOSSETT J. M. (1997): Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid, and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene. Environ. Sci. Technol. 31: 918-926.
- FETZNER S. (1998): Bacterial dehalogenation. Appl. Microbiol. Biotechnol. 50, 633-657.
- FREEDMAN D.L., HERZ S.D. (1996): Use of ethylene and ethane as primary substrates for aerobic cometabolism of vinyl chloride. Water Environ. Res. 68, 320-328.
- FREEDMAN D.L., DANKO A.S., VERCE M.F. (2000): Substrate interactions during aerobic biodegradation of methane, ethene, vinyl chloride and 1,2-dichloroethenes In: Conference reprint book 2, 1st World Water Congress of the International Water Association, 461-468.
- FREUNDLICH H. (1909): Kapillarchemie Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., 591 S.
- GINESTET P., AUDIC J.-M., BLOCK J.-C. (2000): Chlorinated solvents cometabolism by an enriched nitrifying bacterial consortium In: Conference reprint book 2, 1st World Water Congress of the International Water Association, 16-24.
- GULYAS H., HOLST J. (1989): Untersuchungen zur biologischen Regeneration schadstoffbelasteter Aktivkohle. Zeitschrift für Wasser- und Abwasserforschung 22, 170-174.
- HAIGLER B. E, NISHINO S. F., SPAIN J. C. (1988): Degradation of 1,2-dichlorobenzene by a Pseudomonas sp.. Appl. Environ. Microbiol. 54, 294-301.
- HARD B.C., LORBEER H., WÜNSCHE L., KRAUSS G., FLACHOWSKY J., BABEL, W. (2000): Bioremediation potential of autochthonous bacteria from an aquifer polluted with chlorobenzenes (Project SAFIRA) In: Bioremediation of contaminated soils. [Eds. Wise, D.L. et al.], Marcel Dekker, New York, 209-216.
- HARTMANS S., DE BONT J.A.M. (1992): Aerobic vinyl chloride metabolism in Mycobacterium aurum L1. Appl. Environ. Microbiol. 58, 1220-1226.
- HOURBRON E., ESCOFFIER S., CAPDEVILLE B. (2000): Trichloroethylene elimination assay by natural consortia of heterotrophic and methanotrophic bacteria. Water Sci. Technol. 42, 395-402.
- KARICKHOFF S. W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere 10, 833-846.
- KOZIOLLEK P., BRYNIOK D., KNACKMUSS H.J. (1999): Ethene as an auxiliary substrate for the cooxidation of cis-1,2-dichloroethene and vinyl chloride. Arch. Microbiol. 172, 240-246.
- LÖFFLER F.E., TIEDJE J.M., SANFORD R.A. (1999): Fraction of electrons consumed in electron acceptor reduction and hydrogen thresholds as indicators of halorespiratory physiology. Appl. Environ. Microbiol. 65, 4049-4056.
- LORBEER H., STARKE S., GOZAN M., TIEHM A., WERNER P. (2002): Bioremediation of chlorobenzenes on granular activated carbon. Water, Air and Soil Pollution Focus 2, 183-193.
- LORBEER H., WÜNSCHE L., HARD B.C., KRAUSS G., FLACHOWSKY J., DERMIETZEL J., BABEL W. (1998): Degradation of chlorobenzenes by autochthonous bacteria from a polluted

aquifer UFZ-Bericht 10/98. Proceedings of the workshop Microbiology of polluted aquatic ecosystems, 4-5 December1997, Leipzig, 50-57.

- MCLEOD M., MACKAY D. (1999): An assessment of the environmental fate and exposure of benzene and the chlorbenzenes in Canada. Chemosphere 38, 1777-1796.
- MIDDELDORP P.J.M., LUIJTEN M.L.G.C., VAN DE PAS B.A., VAN EEKERT M.H.A., KENGEN S.W.M., SCHRAA G., STAMS A.J.M. (1999): Anaerobic microbial reductive dehalogenation of chlorinated ethenes. Bioremediation J. 3, 151-169.
- MIHOPOULOS P.G., SUIDAN M.T., SAYLES G.D. (2000): Complete remediation of PCE contaminated unsaturated soils by sequential anaerobic- aerobic bioventing In: Conference reprint book 2, 1st World Water Congress of the International Water Association, 493-500.
- NEILSON A.H. (1990): The biodegradation of halogenated organic compounds. J. Appl. Bacteriol. 69, 445-470.
- ORSHANSKY F., NARKIS N. (1997): Characteristics of organic removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation. Wat. Res. 31, 391-398.
- REINEKE W., KNACKMUSS H.-J. (1984): Microbial metabolism of haloaromatics: isolation and properties of a chlorobenzene-degrading bacterium. Appl. Environ. Microbiol. 47, 395-402.
- RITTER R. A., WERNER P. (1991): HKW-Abbau im Boden: Abbau und Biotransformation von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen im Untergrund, ecomed, Landsber/Lech.
- SCHÄFER A., BOUWER E.J. (2000): Toluene induced cometabolism of cis-1,2-dichloroethylene and vinyl chloride under conditions expected downgradient of a permeable Fe(0) barrier. Wat. Res. 34, 3391-3399.
- SCHERB K. (1978): Untersuchungen zur Ausdampfung einiger niedermolekularer Chlorkohlenwasserstoffe aus einem Flußgerinne. In: Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fisch- Flußbiologie (Schadstoffe, Oberflächenwasser, Abwasser) 30, 235-248.
- SCHLOEMANN M. (1994): Evolution of chlorocatechol catabolic pathways. Biodegradation 5, 301-321.
- SCHÖLLHORN A., SAVARY C., STUCKI G., HANSELMANN K. W. (1997): Comparison of different substrates for the fast reductive dechlorination of trichloroethene under groundwater conditions. Wat. Res. 31, 1275-1282.
- SCHRAA G., BOONE M.L., JETTEN M.S.M., VANNERVEN A.R.W., COLBERG P.J., ZEHNDER A.J.B. (1996): Degradation of 1,4-dichlorobenzene by Alcaligenes sp. strain A175. Appl. Environ. Microbiol. 56, 3565-3575.
- SIPKEMA E.M. DE KONING W., VAN HYLCKAMA VLIEG J.E.T., GANZEVELD K.J., JANSSEN D.B., BEENACKERS A.A.C.M. (1999): Trichloroethene degradation in a two-step system by Methylosinus Trichosporium OB3b. Optimization of system performance: Use of formate and methane. Biotechnol. Bioeng. 63, 56-68.
- SONTHEIMER H., FETTIG J., HÖRNER G., HUBELE C., ZIMMER G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 107-110.
- SPAIN J.C., NISHINO S.F. (1987): Degradation of 1,4-dichlorobenzene by a Pseudomonas sp.. Appl. Environ. Microbiol. 53, 1010-1019.

- SPIVAK J.L., SHANK G.K., NICK R.J., CONUEL J.R., PAONE D.A. (1996): Biodegradation of methylene chloride in industrial process wastewater: Evaluation of reactor configurations and comparison of a pure hyphomicrobial culture with wastewater treatment sludge. In: Biotechnology of industrial wastewater treatment and bioremediation, Lewis Publishers [Eds. Hickey, R.F., Smith, G.L.] 111-142.
- STUCKI G., THÜER M. (1994): Increased removal capacity for 1,2-dichloroethane by biological modification of granular activated carbon process. Appl. Microbiol. Biotechnol. 42, 167-172.
- STUCKI G., THÜER M. (1995): Experiences of a large-scale application of 1,2-dichloroethane degrading microorganisms for ground water treatment. Environ. Sci. Technol. 29, 2339-2345.
- TIEHM A., GOZAN M., MÜLLER A., BÖCKLE K., LORBEER H., WERNER P. (2001): Biological activated carbon barriers for the removal of chloroorganics/BTEX mixtures. In: Proceed. of the 6th Int. Symposium In Situ and On-Site Bioremediation, 4-7 June 2001, San Diego, California, 105-112.
- TIEHM A., GOZAN M., MÜLLER A., SCHELL H., LORBEER H., WERNER P. (2002): Sequential anaerobic/aerobic biodegradation in activated carbon barriers. Wat. Sci. Tech.: Water Supply 2, 51-58.
- TIEHM, A. SCHULZE, S., BÖCKLE, K., MÜLLER, A., LORBEER, H., WERNER, P. (2000): Elimination of chloroorganics in a reactive wall system by biodegradation on activated carbon. In Proceedings of the 7th FZK/TNO Conference on Contaminated Soil (reprint book 2), Leipzig 18-22 September 2000, 924-931.
- VERCE M. F., ULRICH R. L., FREEDMAN D. L. (2000): Characterization of an isolate that uses VC as a growth substrate under aerobic conditions. Appl. Environ. Microbiol. 66, 3535-3542.
- WERNER, P., TIEHM, A. (2000): Elimination of volatile organic compounds by adsorption and simultaneous microbiological degradation on activated carbon. In: SAFIRA Abstracts of the workshop of November 17-18, 1999 at Bitterfeld/Germany, UFZ-Bericht Nr. 23., 44-48.
- WISCHNAK C., MÜLLER R. (2000): Degradation of chlorinated compounds. In: Klein J. (Vol. Ed.) Biotechnology Vol. 11b – Environmental Processes II, Soil Decontamination, Wiley-VCH Publishers, Weinheim.
- YANG Y., MCCARTY P. L. (1998): Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture. Environ. Sci. Technol. 32, 3591-3597.

# 4 Gekoppelte *in situ*-Reaktoren zur Sanierung von Mischkontaminationen

DIRK SCHÄFER, RALF KÖBER, VOLKMAR PLAGENTZ, ANDREAS DAHMKE

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, Ludewig-Meyn-Strasse 10, 24118 Kiel, e-mail: ad@gpi.uni-kiel.de

# 4.1 Einleitung

Aufgrund der früheren Aktivität der chemischen Industrie im Raum Bitterfeld ist das Grundwasser dort großräumig mit einer Vielzahl von Schadstoffen kontaminiert, wobei chlorierte Aromate (im Wesentlichen Monochlorbenzol (MCB)) und chlorierte Aliphate (Trichlorethen (TCE), Vinylchlorid(VC)) als Hauptkontaminanten angesehen werden. Ziel des SAFIRA-Verbundvorhabens ist die Entwicklung von Technologien und Methoden zur Sanierung eines komplex und großräumig kontaminierten Aquifers am Beispielstandort Bitterfeld. Durch die voraussichtlich lange Sanierungszeit sind passive Verfahren aktiven Sanierungsmaßnahmen (z.B. "pump and treat") vorzuziehen, da sie nach ihrer Installation praktisch keine Energie verbrauchen und voraussichtlich wirtschaftlicher und ökologisch sinnvoller sind.

Schadstoffgemische und schwer abbaubare Substanzen wie im Bitterfelder Grundwasser lassen sich meistens nur in mehreren Schritten abbauen. Um mit einem passiven Verfahren solche Abbausequenzen realisieren zu können, werden hier reaktive Wände mit unterschiedlichen Füllungen hintereinander geschaltet, wobei Fe<sup>0</sup>, Aktivkohle und ORC<sup>®</sup> (oxygen release compound, Sauerstoff abgebende Substanzen) eingesetzt werden. Es wird untersucht, welche Kombinationen dieser reaktiven Materialien zur Sanierung des Bitterfelder Grundwasserleiters technisch geeignet sind. Der Schwerpunkt liegt weniger auf der Untersuchung der einzelnen Reaktormaterialien, sondern auf den Veränderungen, die sich durch die Kombination der Materialien ergibt. Es werden Kombinationen gesucht, die sich positiv beeinflussen und eine erhöhte Sanierungsrate oder eine Verlängerung der Standzeit der Reaktionswand bieten. Folgende Kombinationen wurden untersucht:

# a) Reduktion – Sorption

Fe<sup>0</sup> hat sich zur Reduktion chlorierter Ethene oder Chromat bewährt (Dahmke, 1997; Gavaskar et al., 1997; O'Hannesin & Gillham, 1998; Puls et al., 1999). Stoffe wie z.B. PAK, BTEX und Chloraromaten werden nicht durch Fe<sup>0</sup> abgebaut, sie adsorbieren jedoch gut an Aktivkohle, die in Reaktionswänden ebenfalls zur Sanierung kontaminierter Grundwässer eingesetzt wird (Niederbacher & Gregori, 1999; O'Brien et al., 1997; Schad & Schulze, 2000). In der Kombination sollen die schlecht adsorbierenden chlorierten Ethene durch das Fe<sup>0</sup> reduziert werden, während die verbleibenden Chloraromaten auf der Aktivkohle adsorbieren (Köber et al., 2001b).

# b) Sorption – Reduktion

CKW müssen auf der Oberfläche des Eisens adsorbieren, um reduziert zu werden. Bei der Absorption auf der reaktiven Eisenoberfläche kann es zu Konkurrenzprozessen kommen (ARNOLD & ROBERTS, 2000; SCHÄFER et al., 2003). Nicht reaktive Substanzen (z.B. MCB) können möglicherweise auf dem Eisen adsorbieren, die reaktiven Plätze belegen und einen Abbau der CKW verhindern. Dies ließe sich durch eine vorgeschaltete Adsorptionswand verhindern. Für den Standort Bitterfeld wurde untersucht, ob die dort vorkommenden MCB-Konzentrationen den Abbau reduzierbarer Substanzen behindern. Hat MCB keinen Einfluss auf den Abbau reduzierbarer Substanzen, ist die Vorschaltung einer Sorptionswand zum Schutz des Fe<sup>0</sup> nicht erforderlich.

# c) Reduktion – Oxidation

Bei dieser Kombination werden zuerst chlorierte Ethene reduktiv durch Fe<sup>0</sup> entfernt. Die verbleibenden Chloraromaten und BTEX sind mikrobiell aerob abbaubar, es fehlt jedoch der erforderliche Sauerstoff. ORC sind eine Möglichkeit, um Sauerstoff in einen Aquifer einzubringen und so eine Schadstoffoxidation zu ermöglichen (KOENIGSBERG & NORRIS, 1999; KOENIGSBERG & WARD, 2000). Diese Abfolge von reduzierender und oxidierender Zone wurde bereits bei einem Feldversuch im Testgelände Borden untersucht (FIORENZA et al., 2000; FROUD et al., 1997), doch war die O<sub>2</sub>-Freisetzung aus den ORC deutlich geringer als erwartet. Die Autoren nahmen an, dass pH-Werte von über 10, verursacht durch die Fe<sup>0</sup>-Zone, für den geringen Anstieg der O<sub>2</sub>-Konzentration verantwortlich waren, ohne hierzu jedoch weitere Untersuchungen durchzuführen. Für den Feldeinsatz muss der Grund für diese Inhibierung festgestellt werden (KöBER et al., 2001a).

# d) Oxidation – Reduktion

Falls die vom Fe<sup>0</sup> verursachten hohen pH-Werte eine Sauerstoffabgabe aus den ORC hemmen, stellt die Umkehr der oben beschriebenen Reihenfolge eine mögliche Lösung dar. Chlorierte Aromaten werden zunächst mikrobiell in den ORC abgebaut, können nicht in das folgende Fe<sup>0</sup> gelangen und den dort stattfindenden Abbau der chlorierten Ethene behindern.

# 4.2 Methodik

# **Reduktion - Sorption**

*Laborversuch:* Zur Untersuchung der Kombination wurden drei Säulenversuche (HDPE, Ø: 10 cm, L: 100 cm) durchgeführt. Eine Säule war mit einem Gemisch von  $Fe^{0}$  (Gusseisengranulat FG1000/3000, Fa. Maier) und Aktivkohle (TL 830, Fa. Chemviron Carbon) gefüllt, eine weiter Säule nur mit Aktivkohle (Referenzsystem). Das dritte System ist die sequenzielle Schaltung einer Fe<sup>0</sup>-Säule mit nach-

geschalteter Aktivkohle-Säule. Um bei den gewählten hydraulischen Versuchsparametern in einem angemessenen Zeitraum eine räumliche Verlagerung der Sorptionsfronten entlang der Fließstrecke bestimmen zu können, wurde die Aktivkohle jeweils verdünnt. Bei den "reinen" Aktivkohle-Säulen erfolgte die Verdünnung mit Quarzsand im Verhältnis von ca. 1:50 (Vol.-%) und bei der Aktivkohle/Fe<sup>0</sup>-Mischung im Verhältnis von ca. 1:90. Die injizierte H<sub>2</sub>O<sub>dest</sub>-Versuchslösung enthielt jeweils 17-20 mg/l MCB und TCE. Die Abstandsgeschwindigkeit lag in allen Systemen in einem Bereich zwischen 0.5 und 0.7 m/d.

*Pilotanlage:* Um die Reaktorkombination möglichst lange unter Feldbedingungen prüfen zu können, wurden zwei Reaktoren (Edelstahl, Ø: 100 cm, L: 100 cm) der Bitterfelder Pilotanlage bereits bei Inbetriebnahme mit Hartgussgranulat (G47, Fa. Hartmann) und Aktivkohle (TL 830, Fa. Chemviron Carbon) befüllt, ohne die Ergebnisse der Laboruntersuchungen abzuwarten. Die Horizontalbrunnen des Schachtbauwerks förderten kontaminiertes Grundwasser, das zu 98 % mit MCB kontaminiert war, weitere Kontaminanten waren Benzol, Chlortoluol, 1,4- und 1,2-DCB. Mit Eisen dechlorierbare Substanzen wie TCE, DCE oder VC liegen zwar in tieferen Regionen des Aquifers vor, wurden aber nicht gefördert. Um einen Abbau im Eisen untersuchen zu können, wurde dem Reaktorzulauf ab Dezember 2000 TCE mit einer Zielkonzentration von 0.15 mmol/l zudotiert, doch schwanken die Konzentrationen aufgrund technischer Probleme zwischen 0 und 0.64 mmol/l. Das Grundwasser strömte nacheinander durch Eisen- und Aktivkohlereaktor, wobei aufgrund der unterschiedlichen effektiven Porosität Abstandsgeschwindigkeiten von ca. 0.6 m/d im Eisenreaktor und ca. 1.0 m/d im Aktivkohlereaktor auftraten.

# **Sorption - Reduktion**

*Laborversuch:* Um zu klären, ob die Vorschaltung einer Sorptionsbarriere unter den Bitterfelder Verhältnissen erforderlich ist, wurden eine Versuchssäule (HDPE, Ø: 10 cm, L: 105 cm) mit Hartgussgranulat (G 47, Firma Alfred Hermens) befüllt. Bei einer Abstandsgeschwindigkeit von i.M. 0.53 m/d wurde dem injizierten demineralisierten Wasser zunächst TCE mit ca. 21 mg/l zudotiert, zu einem späteren Zeitpunkt wurde zusätzlich MCB mit ca. 27 mg/l addiert. Eine Hemmung des TCE-Abbaus durch die Anwesenheit von MCB wäre an der Veränderung der Abbaurate des TCE erkennbar.

# **Reduktion - Oxidation**

*Laborversuch:* Der Einfluss von  $Fe^0$  auf die Sauerstofffreisetzung aus ORC wurde durch 2 Säulenversuche (HDPE, Ø: 10 cm, L: 100 cm) untersucht. Die mit einer Mischung aus Quarzsand und ORC (1 Gew.-%) gefüllte Referenzsäule wurde bei mittleren Abstandsgeschwindigkeiten von ca. 0.6 m/d in den ersten 48 Betriebstagen mit ca. 15 mg/l MCB beschickt, im weiteren Versuchsverlauf mit ca. 40 mg/l MCB sowie 15 mg/l Toluol um den mikrobiellen Abbau zu erhöhen. Eine im Zulauf installierte kleine Fe<sup>0</sup>-Säule (Plexiglas, Ø: 2 cm, L: 15 cm) entzog der Zulauflösung den gelösten Sauerstoff, ohne weitere relevante Veränderungen der Grundwasserzusammensetzung zu verursachen. Die ersten 35 cm einer weiteren Versuchssäule wurde mit ORC/Quarzsandmischung (wie zuvor) befüllt, die restlichen 65 cm mit einer Mischung aus Bitterfelder Braunkohlesand und ORC (1 Gew.-%). Diesem Versuch wurde eine mit Hartguss-Eisengranulat (G 47, Fa. Hermens) gefüllte Säule (Ø: 10 cm, L: 100 cm) vorgeschaltet. Dem injizierten Grundwasser vom Standort Bitterfeld waren MCB und TCE auf Konzentrationen von je ca. 15 mg/l zudotiert.

*Pilotanlage:* Nach Abschluss der Voruntersuchungen im Labor wurde die in der Pilotanlage vorhandene Reaktorkombination (Eisen-Aktivkohle) im April 2001 durch die Kombination Eisen-Aktivkohle-ORC ersetzt. Während der vorhandene Fe<sup>0</sup>-Reaktor unverändert blieb, wurde der Aktivkohlereaktor mit 50 cm Aktivkohle/Sand Gemisch (1:50) und 50 cm ORC/Sand Gemisch (1.7 Gew.-%) neu befüllt. Die zwischengeschaltete Aktivkohle/Sand-Schicht diente der erneuten Untersuchung der Adsorptionsprozesse unter Feldbedingungen und als zusätzlicher Reaktionsraum für die Reduktionszone. Pumpraten und Konzentrationen der Kontaminanten änderten sich gegenüber dem vorigen Versuch in der Pilotanlage nicht.

### **Oxidation - Reduktion**

Laborversuch: Drei Säulen (HDPE, Ø: 10 cm, L: 100 cm) wurden nacheinander durchströmt:

- 1. Quarzsand mit 1 Gew.-% ORC
- 2. Quarzsand mit 2 Vol.-% Aktivkohle (Chemviron Carbon TL 830) als Reaktionsraum für den mikrobiellen Abbau
- 3. Fe<sup>0</sup> (Graugussgranulat FG 1000-3000 1X, Fa. Maier)

Damit vom Versuchsbeginn an TCE die Eisensäule erreicht und ein Abbau dort beobachtbar ist, wurde die Aktivkohle-Säule vorgesättigt, so dass sie im Gleichgewicht mit einer gelösten Konzentration von ca. 25  $\mu$ mol/l TCE stand. Dem Gesamtsystem wurde synthetisches Grundwasser (Aq. dest. + je ca. 20 mg/l TCE und MCB, 3 mmol/l NaHCO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O) mit ca. 0.96 ml/min injiziert.

Eine kleine Säule (Plexiglas, Ø: 2 cm, L: 15 cm), in der bereits ein aerober MCB-Abbau stattfand, wurde in den Zulauf des Systems eingekoppelt, um einen mikrobiellen Abbau in der ORC-Säule zu initiieren. Da keine mikrobielle Aktivität erkennbar war, erfolgte nach 133 d die Zugabe von Mikroorganismen, die durch Aufschlämmung von Mutterboden und Blumenerde gewonnen wurden. Zugleich wurden die Konzentrationen von NaHCO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O auf je 0,5 mmol/l gesenkt und zusätzlich je 0,01 mmol/l NaNO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O als Substrate zugegeben. Als auch daraufhin kein aerober MCB-Abbau erkennbar war, wurden nach 189 d Mineral- und Vitaminlösungen mit spezialisierten MCB-abbauende Mikroorganismen (Pseudomonas P51) zugegeben, die freundlicherweise von Dr. Meckenstock zur Verfügung gestellt wurden.

# Analytische Methoden

Wässrige Proben wurden sowohl in den Laborversuchen als auch in der Pilotanlage an Säulenzu- und -ablauf sowie durch 9 entlang des Fliesswegs angebrachte Ports entnommen und filtriert (0.2 µm). Na, Ca, Mg, Fe, Mn und Si wurden in angesäuerten Proben (HNO<sub>3 suprapur</sub>) per ICP-AES (Vista AX) gemessen, Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> per IC (Dionex DX 100), aliphatische und aromatische KW/CKW per GC-FID/-ECD (HP 5890 und 6890 mit Headspace-Probenaufgabe), H<sub>2</sub> per GC-WLD (HP Micro-GC). Die Alkalität wurde durch Titration mit HCl bestimmt, die pH-Messung erfolgte potentiometrisch. Gelöste Sauerstoffkonzentrationen wurden zunächst mit einer Clark-Sonde, später mit einer Mikro-Clark-Sonde (Unisense OX-N mit Keithley Picoamperemeter Mod. 485) gemessen, die eine direkte Messung in sehr kleinen Probenvolumina erlaubte.

# 4.3 Ergebnisse und Interpretation

### **Reduktion - Sorption**

Laborversuch: In der Aktivkohle-Referenzsäule zeigte sich für die Mischkontamination ein deutlich schnellerer Konzentrationsdurchbruch und damit eine geringere Retardation für TCE als für MCB (Abbildung 4.1). Trifft die langsamer voranschreitende MCB-Sorptionsfront auf bereits von TCE belegte Bereiche, so stellt sich ein neues Gleichgewicht der sorbierten Konzentrationen ein, bei dem TCE teilweise verdrängt wird. So kommt es im Bereich der MCB-Sorption zur Desorption von TCE und somit zu einem deutlichen TCE-Konzentrationsanstieg. Die Durchbruchsgeschwindigkeit der Sorptionsfront betrug für TCE anfänglich 0.33 cm/d und wurde durch die einsetzende Desorption auf 0.56 cm/d beschleunigt, wogegen die Durchbruchsgeschwindigkeit von MCB konstant bei 0.26 cm/d lag. Dies entspricht einer Retardation von 1.18·10<sup>2</sup> für TCE und 2.52·10<sup>2</sup> für MCB unter den gewählten Versuchsbedingungen mit verdünnter Aktivkohle und umgerechnet 0.53·10<sup>4</sup> bzw. 1.13·10<sup>4</sup> in reiner Aktivkohle. Für einen Vergleich der verschiedenen Systeme wurde aus den Durchbruchsgeschwindigkeiten der Sorptionsfronten die Menge Aktivkohle berechnet, die bei fortlaufendem Eintrag der Kontaminanten gesättigt wurde. Unter den verwendeten gelösten Konzentrationen lässt sich die sorbierte Gleichgewichtskonzentration der Aktivkohle ( $C_s$ ) für TCE auf 0.75 mmol/g und für MCB auf 1.62 mmol/g bestimmen. Mit den durchschnittlichen gelösten Konzentrationen ( $C_w$ ) von 142  $\mu$ mol/l TCE und 165  $\mu$ mol/l MCB ergibt sich für die Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ =  $C_{s}/C_{w}$ ) 5.25 und 9.81 l/g.



Abbildung 4.1: Durchbruch der TCE- und MCB-Sorptionsfront im Aktivkohle-Referenzsystem nach 5 (), 42 (<sup>a</sup>), 76 (1), 109 (x), 139 () und 165 (¿) Tagen.

In unabhängigen Schüttelversuchen bestimmte Sorptionsisothermen für TCE (TIEHM et al., 2000) zeigen für die Aktivkohle bei den verwendeten gelösten Konzentrationen  $C_{w,TCE}$  sorbierte Gleichgewichtskonzentrationen  $C_{s,TCE}$  von 2.14 mmol/g. Durch die Konkurrenz mit MCB verringert sich somit  $C_{s,TCE}$  mindestens um den Faktor drei.

Bei der sequenziellen Schaltung von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle fand in der vorgeschalteten Fe<sup>0</sup>-Säule über die gesamte Versuchszeit ein konstanter TCE-Abbau statt, wobei sich eine mittlere Halbwertszeit von 2.5 h einstellte (Abbildung 4.2). Planungsgemäß gelangte kein TCE aus der Fe<sup>0</sup>-Säule in die Aktivkohlesäule, so dass es nicht zu einer Konkurrenz um die Sorptionsplätze zwischen TCE und MCB kam. Als Zwischenprodukte der reduktiven Dehalogenierung traten hauptsächlich Dichlorethenisomere cis-DCE und untergeordnet 1,1-DCE bzw. trans-DCE auf.



Abbildung 4.2: Konstanter Abbau von TCE an Fe<sup>0</sup> (- - -) und Durchbruch der MCB-Aktivkohlesorptionsfront (-----) im sequenziellen Fe<sup>0</sup>-Aktivkohle-System nach 28(<sup>a</sup>), 40(¿), 89(x), 142(), 170(), 197() Tagen.

Anfänglich wurde das gebildete cis-DCE nicht vollständig in der Fe<sup>0</sup>-Säule abgebaut und gelangte mit maximal 7 µmol/l in die nachfolgende Aktivkohle, wo es innerhalb der ersten Zentimeter fixiert wurde. Aufgrund des nur kurzfristigen Austrags von cis-DCE und seiner geringen Konzentrationen war keine Konkurrenz um die Adsorptionsplätze erkennbar.

MCB wurde in einer Anfangsphase innerhalb der Fe<sup>0</sup>-Säule sorbiert, brach nach 20 durchgesetzten Porenvolumen durch und wurde nachfolgend durch die Aktivkohle fixiert. Eine konstante Retardation mit einem Koeffizienten R=495 in der Aktivkohle führte wiederum zu einer kontinuierlichen MCB-Sorptionsfrontverlagerung, bei der pro zugeführtem mmol MCB 0.33 g Aktivkohle gesättigt wurde. Mit der resultierenden Gleichgewichtskonzentration der Aktivkohle  $C_{s,MCB}$  von 3.08 mmol/g und der durchschnittlichen gelösten Konzentration  $C_{w,MCB}$  von 156 µmol/l ergibt sich ein  $K_d$ -Wert von 19.7 l/g.

Die Mischung von Eisen und Aktivkohle zeigte, wie im reinen Aktivkohlesystem und der Aktivkohle mit vorgeschaltetem Fe<sup>0</sup>, für MCB ein konstantes Durchbrechen der Sorptionsfront mit einer Retardation von  $1.75 \cdot 10^2$  (Abbildung 4.3). Hierbei wurden pro eingetragenem mmol MCB 0.37 g Aktivkohle gesättigt, so dass sich eine Gleichgewichtskonzentration  $C_{s,MCB}$  von 2.68 mmol/g und ein  $K_d$  von 17.9 l/g ergibt. Der Rückgang der TCE-Konzentration teilte sich demgegenüber in zwei Phasen. Zu


Abbildung 4.3: Sorptionsdominierter (- - -) und abbaudominierter (--) Rückgang der TCE-Konzentration (oben) und Durchbruch der MCB-Sorptionsfront (unten) im gemischten Fe<sup>0</sup>-Aktivkohle-System nach 5(), 14( $\ddot{Y}$ ), 40( $\dot{z}$ ), 91(x), 105(), 120(), 139(), 169(), 225(2) Tagen.

Versuchsbeginn erfolgte der TCE-Rückgang schneller als im reinen Fe<sup>0</sup>-System, und bereits nach einer Fließstrecke von 30 cm (Aufenthaltszeit: 15 h) war TCE nicht mehr nachweisbar. In dieser Versuchsphase stiea die Chloridkonzentration am Säulenauslauf an und entsprach ca. 30% des aus der Lösung entfernten TCEs. Dies deutet darauf hin, dass neben dem Abbau auch die Sorption mit ca. 70% einen wichtigen Prozess darstellte. Im Gegensatz zum reinen Aktivkohlesystem erfolgte die Verlagerung der TCE- und MCB-Front während der sorptionsdominierten Phase mit der selben Geschwindigkeit, da durch MCB desorbiertes TCE direkt am Eisen abgebaut wurde.

Nach einer Versuchslaufzeit von 80 Tagen (TCE-Eintrag: 22 mmol; gesättigte Aktivkohle: 10 g) erreichte die Chloridbilanz einen Wert von annähernd 100% und im

Folgenden war keine weitere Verlagerung der TCE-Sorptionsfront mehr zu verzeichnen. Es erfolgte ein konstanter TCE-Abbau mit einer mittleren Halbwertszeit von 2.1 h, bei dem TCE nach 70 cm vollständig abgebaut war. Der Abbau war somit nur geringfügig schneller als in der aktivkohlefreien Fe<sup>0</sup>-Säule des sequenziellen Systems (2.5 h; 80 cm).

Vergleicht man die adsorbierte Konzentration des MCB auf der Aktivkohle  $C_s$ , so zeigt sich in den Kombinationen mit Fe<sup>0</sup>, dass  $C_{s,MCB}$  um 94 bzw. 69% höher als im Referenzsystem mit reiner Aktivkohle ist, da durch den TCE-Abbau an Fe<sup>0</sup> die gesamte sorptive Oberfläche für MCB zur Verfügung steht. Die Standzeit der Aktivkohle verlängert sich für die gewählten experimentellen Randbedingungen durch das Vorschalten von Fe<sup>0</sup> um ca. Faktor vier, wenn man den schnellsten

Schadstoffdurchbruch (in diesem Fall des TCEs) als begrenzenden Faktor für die Standzeit einer reinen Aktivkohlereaktionswand annimmt.

Die Gründe für den vergleichsweise niedrigen  $C_{s,MCB}$ -Wert in der Mischung von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle gegenüber der sequenziellen Hintereinanderschaltung sind nicht vollständig aufgeklärt. Vermutlich ist die Bildung von Eisenpräzipitaten hierfür verantwortlich, die entlang der gesamten Fe<sup>0</sup>-Reaktionsstrecke erfolgt und die eingemischte Aktivkohle so während der ganzen Versuchslaufzeit im gesamten Bereich durch Präzipitate belegen kann. In der Fe<sup>0</sup> nachgeschalteten Aktivkohle ging dagegen die Konzentration gelösten Eisens nur während eines kurzen Zeitraumes (max. 30 Tage) zurück, vermutlich durch Oxidation mit anfänglich aus der Aktivkohle freigesetztem Sauerstoff. Es kommt somit nicht zu einer relevanten Präzipitation und Passivierung der Aktivkohle.

Der Vergleich der insgesamt sorbierten Konzentration  $C_{s,ges} = C_{s,MCB} + C_{s,TCE}$  der verschiedenen Systeme zeigt einen Einfluss von TCE, der über die einfache Konkurrenz um Sorptionsplätze hinausgeht.  $C_{s,ges}$  des reinen Aktivkohlesystems mit MCB und TCE als sorbierenden Stoffen ist mit 2.3 mmol/g geringer als  $C_{s,ges} = C_{s,MCB}$  (2.68 bzw. 3.08 mmol/g) in den gekoppelten Systemen, in denen kein TCE vorliegt.

### Pilotanlage:

Abbildung 4.4 zeigt die TCE-Konzentrationen zu verschiedenen Stichtagen entlang des Fließweges durch den Eisen- und Aktivkohlereaktor (April 2001 zu AK/ORC umgebaut) nach Installation der TCE-Zudotierung. Die schwankenden Zulaufkonzentrationen verhindern eine Bestimmung der Abbaurate, wie sie bei den Labor-Säulenversuchen durchgeführt wurde. Es ist jedoch erkennbar, dass TCE in erhöhten Konzentrationen bis zu 0.04 mmol/l im Ablauf des Eisenreaktors messbar war, was in den Laborversuchen nicht der Fall war (s. Abbildung 4.2). Das Konzentrationsprofil vom 22.08.01 zeigt ein ausgeprägtes Plateau, was auf die schwankende Zulaufkonzentration oder eine Passivierung des Eisens zurückzuführen sein kann. Eine endgültige Beurteilung, ob eine Passivierung des Eisens vorliegt, ist anhand der Messungen nicht möglich.

Wie in den Labor-Säulenversuchen brach der mit dem Grundwasser geförderte Hauptkontaminant MCB nahezu unverändert durch die Eisensäule und gelangte in die Aktivkohle (Abbildung 4.5). Dort wurde er wie die Nebenkontaminanten Benzol, Chlortoluol, 1,4- und 1,2-DCB (nicht dargestellt) vollständig adsorbiert, so dass bereits im ersten Probenahmeport nach 10 cm Fließstrecke keine Schadstoffkonzentrationen mehr nachweisbar waren.



Abbildung 4.4: In der Pilotanlage gemessene TCE-Konzentrationen nach Installation der Zudotierung



Abbildung 4.5: In der Pilotanlage gemessene MCB-Konzentrationen vor Umbau zu Aktivkohle-ORC

Die eingesetzte Aktivkohle erfüllt ihre Aufgabe so gut, dass auch nach 21 Monaten Betriebsdauer kein Schadstoffdurchbruch im ersten Beprobungsport messbar war. Aus den Laborversuchen wurde für die vorherrschenden Konzentrationen eine sorbierte Konzentration  $C_{S,MCB}$  von 2.68 mmol MCB / g Aktivkohle<sub>tr</sub>. bestimmt. Bei einer Pumprate von 19 l/h mit einer MCB-Konzentration von 125 µmol/l ergibt sich eine MCB-Fracht von 57 mmol/d, die 21 g Aktivkohle / d sättigt. Mit der Schüttdichte der Aktivkohle von 490 kg/m<sup>3</sup> (RUSKE & VILLWOCK, 1999) bewegt sich die Adsorptionsfront ca. 1 cm/a im Reaktor der Pilotanlage fort, daher ist während der Projektlaufzeit nicht mit einem Konzentrationsdurchbruch im ersten Probenahmeport nach 10 cm zu rechnen.

Nach Neubefüllung des Aktivkohlereaktors im April 2001 mit 50 cm Aktivkohle/Sand Gemisch (1:50) und 50 cm ORC/Sand-Gemisch war im Aktivkohle/Sand Gemisch ein Durchbruch des MCB beobachtbar. Bei einer Pumprate von 19 l/h mit einer MCB-Konzentration von i.M. 97 µmol/l ergab sich eine MCB-Fracht von 44 mmol/d, die 16 g Aktivkohle/d sättigte. Mit einer Dichte der verdünnten Aktivkohle von 1.92 kg/m<sup>3</sup> (berechnet aus Befüllungsprotokoll, Fa. DSD) ist eine Fortbewegung der Adsorptionsfront von ca. 5.4 mm/d zu erwarten. Die eingefüllten 50 cm Aktivkohle/Sand-Gemisch müssten nach 92 Tagen vollständig mit MCB gesättigt sein. Dieser Konzentrationsdurchbruch ist erwünscht, damit MCB innerhalb von 6 Monaten die ORC-Füllung gelangt.

Die entlang des Fließweges gemessenen MCB-Konzentrationen zeigen bereits nach 76 Tagen (Abbildung 4.8, Probenahmedatum 27.06.01) einen ersten Schadstoffdurchbruch von ca. 45 % der Zulaufkonzentration, nach 132 Tagen (Probenahmedatum 22.08.01) brechen ca. 90 % der Zulaufkonzentration durch. Im Gegensatz zu den Laborversuchen zeigt sich in der Pilotanlage keine scharfe Adsorptionsfront, sondern ein breiter Bereich abnehmender Konzentrationen. Eine mögliche Ursache ist die etwas zu starke Verdünnung der Aktivkohle, die bewirkt, dass die Schadstoffe nicht ausreichend mit Aktivkohle in Kontakt kommen und sich so eine langsame Konzentrationsabnahme zeigt. Zusätzlich verursacht der im Vergleich zur Länge große Durchmesser der Reaktoren und die lokale Einleitung des Grundwassers in der Mitte des Reaktorquerschnitts eine ausgeprägte dreidimensionale Strömung und Vermischungsprozesse bei der Probenahme. Bei einer Anwendung der Reaktorkombination in Form einer reaktiven Wand werden diese Effekte nicht auftreten.

### Sorption – Reduktion

*Laborversuch:* Bei der Bestimmung der Abbauraten in der Fe<sup>0</sup>-Säule wird davon ausgegangen, dass sich im Bereich hoher Schadstoffkonzentrationen ein Abbau nullter Ordnung einstellt, während der Abbau im Bereich kleiner Konzentrationen einem Gesetz erster Ordnung folgt (SCHÄFER et al., 2003; WÜST et al., 1999). Diese beiden Bereiche werden unabhängig voneinander ausgewertet, wobei der Übergang

zwischen den Ratengesetzten sicherlich gleitend und die Einteilung in die zwei Bereiche etwas willkürlich ist.

Ohne Zugabe von MCB beträgt die mittlere TCE-Abbaurate nullter Ordnung für das Hartgussgranulat i.M. 1.7 mg/l·h, die Abbauraten erster Ordnung ca. 0.19 h<sup>-1</sup>. Nach Zugabe des MCB erhöht sich die Abbaurate nullter Ordnung auf i.M. 1.8 mg/l·h, die Rate erster Ordnung auf ca. 0.36 h<sup>-1</sup>. Entgegen der Erwartungen führt die Zugabe von MCB nicht zu einer Verringerung der Abbauraten aufgrund von Konkurrenz um die Adsorptionsplätze. Das zugegebene MCB verursacht ebenfalls nur unwesentliche Veränderungen bei der Entstehung und dem Abbau der Metabolite DCE und VC (ohne Abbildung).

# **Reduktion – Oxidation**

*Laborversuch:* Innerhalb des ORC-Referenzsystems wurde in den ersten Messungen 3 u. 14 Tage nach Versuchsbeginn kein Schadstoffabbau beobachtet, vermutlich weil sich zunächst eine ausreichende Mikroorganismenpopulation bilden musste (lagtime). Danach fand ein MCB-Abbau bis auf Restkonzentrationen von ca. 10 µmol/l statt. Die Konzentration des zugegebenen MCB wurde nach 48 Tagen erhöht und zusätzlich wurde Toluol als aerob gut abbaubare Substanz zugegeben. Obwohl die Konzentrationsschwankungen eine Quantifizierung erschweren, hatte diese Veränderung ca. eine Verdopplung des Schadstoffabbaus (MCB+Toluol) zur Folge, zuvor war der mikrobielle Abbau also durch die Verfügbarkeit des organischen Schadstoffs limitiert.

Der Anstieg der gelösten O<sub>2</sub>-Konzentrationen, der anfänglich direkt am Säulenzutritt erfolgte und sich nachfolgend zunehmend in Richtung Säulenende verlagerte, deutet auf eine Abnahme der ORC-Reaktivität im vorderen Bereich hin. Neben der O<sub>2</sub>-Freisetzung (Gleichung 1) und dem Schadstoffabbau (Gleichung 4 und 5) tritt bei der Lösung von ORC eine Freisetzung von Mg<sup>2+</sup>, die Oxidation von Fe<sup>2+</sup> / Mn<sup>2+</sup> und eine Erhöhung des pH-Werts auf. Der erhöhte pH-Wert führt zu Folgereaktionen wie der Calcitfällung, Abnahme der gelösten Ca-Konzentrationen und der Alkalität (Abbildung 4.6). Die Konzentrationsprofile der an diesen Reaktionen beteiligten Substanzen zeigen wie die O<sub>2</sub>-Konzentration mit zunehmender Versuchsdauer eine Verlagerung in Strömungsrichtung und können als zusätzliche Indikatoren für die abnehmende Reaktivität der ORC verwendet werden.

Gleichung 1	$MgO_2 + H_2O = \frac{1}{2}O_2 + Mg(OH)_2$
Gleichung 2	$MgO + H_2O \bullet Mg(OH)_2$
Gleichung 3	$Mg(OH)_2 + 2H^+ \diamond Mg^{2+} + 2H_2O$
Gleichung 4	$C_6H_5CI + 7O_2$ • $6CO_2 + 2H_2O + CI^- + H^+$
Gleichung 5	$C_7H_8 + 9O_2  \forall  7CO_2 + 4H_2O$
Gleichung 6	$C_2H_6 + 7/2O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$

In der Fe<sup>0</sup>-ORC-Kombination wird TCE in der vorgeschalteten Fe<sup>0</sup>-Säule während der gesamten Versuchslaufzeit kontinuierlich mit Halbwertszeiten von 3 bis 4 Stunden reduktiv dechloriert. Die Metabolite 1,1-DCE und *trans*-DCE treten mit Maximalkonzentrationen von 0.1  $\mu$ mol/l auf und werden vollständig wieder abgebaut. Für das überwiegend gebildete *cis*-DCE (max. 2  $\mu$ mol/l) zeigt sich bei dem hier eingesetzten Fe<sup>0</sup>, im Gegensatz zu anderen Fe<sup>0</sup>-Chargen, kein relevanter Abbau, so das *cis*-DCE in die nachfolgende ORC-Säule gelangt.



Abbildung 4.6: Änderungen des Wasserchemismus innerhalb des ORC-Referenzsystems während der gesamten Versuchslaufzeit

MCB passiert den Fe<sup>0</sup>-Reaktor weitgehend unbeeinflusst und wird nur in den ersten 2 Wochen leicht sorbiert. Bei einem stabilen pH-Wert von 7-8 werden der Lösung durch Calcitfällung innerhalb der Fe<sup>0</sup>-Säule 1-2 mmol/l Ca entzogen und die Alkalität verringert sich um 1.0-2.5 mmol/l. Die anfänglich stattfindende H<sub>2</sub>-Produktion durch anaerobe Korrosion ist nach 50 Tagen nicht mehr erkennbar.

Für die so veränderte Lösung ist im ORC-Reaktionsraum ein MCB-Abbau innerhalb der ersten 15 cm nur bei einzelnen Konzentrationsprofilen (Abbildung 4.7: 47d, 53d und 60d) deutlich erkennbar. Wie im Referenzsystem zeigt sich auch hier das Durchbrechen einer Reaktionszone, in der pH, O<sub>2</sub>- und Mg-Konzentration ansteigen und Alkalität, gelöste Ca-, Fe- sowie Si-Konzentration zurückgehen (Abbildung 4.7). Das durch den TCE-Abbau produzierte *cis*-DCE wird im Gegensatz zu publizierten Ergebnissen (CORNUET et al., 2000; KOENIGSBERG et al., 1998) und Herstellerangaben (REGENESIS, 2003) nur in vernachlässigbarem Ausmaß abgebaut. Möglicherweise waren keine spezialisierten Mikroorganismen in der Versuchssäule vorhanden.



Abbildung 4.7: Änderungen des Wasserchemismus innerhalb der ORC-Säule der Fe<sup>0</sup>/ORC-Kombination während der gesamten Versuchslaufzeit

Die wesentlichen Bewertungskriterien zum Einsatz von ORC sind Menge und Dauer der O<sub>2</sub>-Freisetzung. Da der Durchbruch der Reaktionszonen die Erschöpfung der O<sub>2</sub>-Abgabe über die Zeit wiedergibt, ist sie ein Maß für die Standzeit der ORC. Zur Quantifizierung der Durchbruchsgeschwindigkeit wurde die Verlagerung des Schnittpunkts der Konzentrationsprofile mit einer Referenzkonzentration gegenüber der Versuchsdauer aufgetragen. Sowohl für das ORC- als auch das Fe<sup>0</sup>/ORC-System ergibt sich ein lineares Durchbruchverhalten, wobei die Durchbruchgeschwindigkeit im ORC-Referenzsystem mit 0.25 cm/d ca. doppelt so schnell ist wie mit vorgeschaltetem Fe<sup>0</sup>. Durch die Vorschaltung des Fe<sup>0</sup> geben die ORC den Sauerstoff also nur mit halber Geschwindigkeit ab.

Die von den ORC abgegebene Sauerstoffmenge ergibt sich aus dem stöchiometrischen O<sub>2</sub>-Verbrauch für die Oxidation der organischen Schadstoffe (Differenz Zulauf- Ablaufkonzentration), des Fe<sup>2+</sup> und aus den O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Auslauf. In der Kombination von Fe<sup>0</sup> und ORC tritt das aus der Reduktion des TCE stammende Ethen und Ethan als zusätzliche Sauerstoffsenke auf (Gleichung 6). Leider war zu diesem Zeitpunkt eine Messung der im Fe<sup>0</sup> entstehenden Ethen- und Ethankonzentrationen aus technischen Gründen nicht möglich, daher wird näherungsweise angenommen, dass das in der Fe<sup>0</sup>-Säule reduzierte TCE vollständig zu Ethan umgesetzt wird. Für die aus den ORC abgegebene Sauerstoffmasse ergibt sich so:

ORC-System:

**Gleichung 7**  $O_2$  [mmol] =  $O_{2(aq)}$  + 7 MCB + 9 Toluol + 1/4 Fe

Fe<sup>0</sup>/ORC-System:

**Gleichung 8** O<sub>2</sub> [mmol] = O<sub>2(aq)</sub> + 7 MCB + 1/4 Fe + 7/2 Ethan

Der Bilanzierungzeitraum für das  $Fe^0/ORC$ -System erstreckt sich über die gesamte Versuchsdauer von 243 Tagen. Unter obigen Annahmen wurden 8.8 g O<sub>2</sub> freigesetzt, was 22.3 Gew.-% der auf dieser Reaktionsstrecke eingebauten 39.6 g ORC entspricht.

Für das ORC-System erfolgte die Bilanzierung des freigesetzten  $O_2$  über einen Zeitraum bis zur Stichtagsbeprobung nach 101 Tagen, da der Reaktionszonendurchbruch zu diesem Zeitpunkt dem des Fe<sup>0</sup>/ORC-Systems nach 243 Tagen entsprach. In diesem Zeitraum setzten die ORC mit 6.6 g 19.4 Gew.-% Sauerstoff frei, was annähernd identisch mit der Sauerstoffabgabe des Fe<sup>0</sup>/ORC-Systems ist.

Die Gründe für das unterschiedliche Verhalten der beiden Systeme wurden mit Hilfe eines numerischen Modells (Schäfer et al., in prep.) untersucht. Als wesentliche Steuerparameter für die Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe wurde die Härte bzw. die damit verbundene Pufferkapazität des Wassers gegenüber einer Erhöhung des pH-Werts identifiziert. Sowohl ein hoher pH-Wert als auch hohe Mg<sup>2+</sup>- und O<sub>2</sub>-Konzentrationen verlangsamen die Sauerstoffabgabe aus ORC. Wässer mit hoher Pufferkapazität behindern einen Anstieg des pH-Werts und halten so die O<sub>2</sub>-Abgabe auf einem höheren Niveau. Das aus der vorgeschalteten Fe<sup>0</sup>-Säule ausströmende Wasser ist bereits an Calcium und Karbonat abgereichert und hat somit eine geringere Pufferkapazität. Dies bewirkt eine langsamere Sauerstofffreisetzung in der folgenden ORC-Säule gegenüber dem Referenzsystem, wobei die insgesamt freigesetzte Sauerstoffmenge davon unberührt bleibt.





Abbildung 4.8: Reaktorkombination Eisen-(Aktivkohle)-ORC, in der Pilotanlage gemessene Konzentrationen

Eine Konzentrationsabnahme ist in den ORC zunächst nicht erkennbar, vermutlich weil sich wie in den Säulenversuchen erst eine Bakterienpopulation entwickeln muss. Bei den folgenden Probenahmen 76 Tage (27.06.01) und 132 Tage (22.08.01) nach Reaktorumbau gelangten MCB-Konzentrationen von 0.04-0.08 mmol/l in den mit

ORC versetzten Bereich, wobei ein vollständiger Abbau erreicht wurde. Nach 217 Tagen (15.11.01), also bereits nach der erwarteten Standzeit von 6 Monaten, ist noch immer eine 80 %ige Abnahme der MCB-Konzentrationen erkennbar.

Innerhalb des ORC/Sand-Gemisches nehmen die Sauerstoffkonzentrationen schnell zu und erreichen in der ersten Messung (03.05.01) Konzentrationen von mehr als 0.5 mmol/l. Mit einsetzendem mikrobiellem Abbau, zunehmenden Schadstoffkonzentrationen im Zulauf und abnehmender Leistung der ORC nehmen die Sauerstoffkonzentrationen in den folgenden Messungen ab, so dass nach 217 Tagen (15.11.01) keine erhöhten Sauerstoffkonzentrationen mehr in Lösung messbar sind, es findet jedoch eine MCB-Konzentrationsabnahme statt. Zu diesem Zeitpunkt entspricht die Sauerstoffentwicklung der ORC vermutlich der mikrobiellen O<sub>2</sub>-Zehrung, so dass in Lösung kein Sauerstoff auftritt.

Obwohl auch DCB unter aeroben Bedingungen mikrobiell abbaubar ist (CHAPELLE, 1993), zeigte sich im ORC-Reaktor keine deutliche Konzentrationsabnahme von 1,2-DCB und der Abbau von 1,4-DCB lässt sich aufgrund stark schwankender Konzentrationen nur vermuten. Eine deutliche Abnahme beider Schadstoffkonzentrationen ist jedoch in den ersten Zentimetern der folgenden Aquifersäule erkennbar, was die Bedeutung des Aquifers als Reaktionszone demonstriert. Eine mögliche Erklärung ist, dass innerhalb des ORC-Reaktors keine geeigneten Mikroorganismen anwesend waren, oder dass dort aufgrund der geochemischen Bedingungen (z.B. hoher pH) kein Abbau von DCB stattfindet. Da sich die Geochemie im Aquifermaterial den für Bitterfeld typischen Werten annähert oder weil dort entsprechende Mikroorganismen vorhanden sind, findet dort ein Abbau statt.

Die Lösung der ORC führt wie im Säulenversuch zu einer starken Erhöhung des pH von ca. 7.6 auf über pH 10.5 und zu einem Anstieg der Mg-Konzentrationen. Aus der CO<sub>2</sub>-Produktion des mikrobiellen Abbaus des MCB ist im gepufferten System ein Anstieg der Alkalität zu erwarten, der jedoch durch die Fällung von Calcit überprägt wird, was aus der Abnahme der Ca-Konzentrationen erkennbar ist. Fe<sup>2+</sup> und Mn<sup>2+</sup>, die aus dem Eisenreaktor austreten, werden im ORC-Reaktor oxidiert und gefällt.

Wie in den Säulenversuchen ist anhand der gemessenen Konzentrationsverläufe ein Fortschreiten der Reaktionsfronten mit einer Durchbruchsgeschwindigkeit von 0.17 cm/d beobachtbar, was zwischen den Durchbruchsgeschwindigkeiten in der ORC-Referenzsäule (0.25 cm/d) und in der Fe-ORC-Säule (0.12 cm/d) des Laborversuchs liegt. Es wäre zu erwarten, dass das Fortschreiten der Reaktionsfront in der Pilotanlage dem des Säulenversuchs mit vorgeschalteter Eisensäule entspricht. Da das in der Pilotanlage eingesetzte Eisen jedoch einen geringeren pH-Anstieg, weniger Mineralfällung und damit eine geringere Abnahme der Pufferkapazität des Wassers verursacht, schreitet die Reaktionsfront schneller voran.

## **Oxidation – Reduktion**

Laborversuch: Obwohl die Versuchssäulen mit synthetischem Grundwasser beschickt wurden, entsprachen die geochemischen Veränderungen in der ORC-Säule prinzipiell der Referenzsäule im Versuchsaufbau Reduktion – Oxidation und werden hier nicht erneut diskutiert. Die MCB-Konzentrationen nahmen im Fließrichtung leicht ab, womit jedoch keine Erhöhung der Chloridkonzentration verbunden war. Als Erklärung für die Abnahme der MCB-Konzentrationen kommen daher nur unvollständiger Abbau oder Sorption am Aquifermaterial in Betracht. Trotz der Zugabe von Nährstoffen, Vitaminen und MCB-abbauenden Mikroorganismen wurde kein relevanter mikrobieller Abbau beobachtet. Möglicherweise waren die eingesetzten Bakterien (Pseudomonas P51) weniger tolerant gegenüber hohen pH-Werten als die Mikroorganismen im Standortwasser.

In der folgenden mit verdünnter Aktivkohle gefüllten Säule, die als Reaktionsraum geplant war, nahmen sowohl die MCB als auch die Sauerstoffkonzentrationen ab. Da jedoch keine Zunahme der Chloridkonzentrationen messbar war, sind diese Veränderungen wahrscheinlich nicht auf einen relevanten mikrobiellen MCB-Abbau zurückzuführen.

Aufgrund des fehlenden aeroben Abbaus gelangten sowohl MCB als auch Sauerstoff in die folgende  $Fe^{0}$ -Säule. Während das MCB keine negativen Auswirkungen auf den Abbau chlorierter Ethene hatte, führt O<sub>2</sub> zu einer Passivierung des Eisens. Feststoffproben aus dem Zulauf der  $Fe^{0}$ -Säule zeigen eine deutliche bräunliche Färbung, die wie die Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop mit EDX auf eine Bildung von Fe(III)-Mineralen hindeuten (Abbildung 4.9). Fe(III)-Minerale verhindern die Reduktion chlorierter Ethene (SCHLICKER et al., 2000), was auch durch die beobachtete Verlagerung der TCE-Reduktionszone in Richtung Säulenauslauf über die Versuchszeit belegt wird.



Abbildung 4.9: REM-Aufnahme der Oberfläche eines frischen Eisenkorns (links) und eines Eisenkorns aus der Fe<sup>0</sup>-Säule der Kombination Oxidation – Reduktion (rechts) mit Eisenoxiden / -hydroxiden

# 4.4 Schlussfolgerungen

# **Reduktion – Sorption**

Die durchgeführten Laboruntersuchungen zeigen die grundsätzliche Eignung und Effektivität der Kopplung von elementarem Eisen und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung von Mischkontaminationen, die sowohl durch Fe<sup>0</sup> reduzierbare als auch an Aktivkohle sorbierbare Substanzen enthalten. Mit der seguenziellen Aneinanderreihung können hierbei längere Standzeiten der Aktivkohle erzielt werden als mit einer Mischung der beiden Materialien, da durch die räumliche Trennung der Reduktionszone von der Sorptionszone eine mögliche Verringerung der Aktivkohlesorptionskapazität durch Präzipitatbildungen minimiert bzw. verhindert werden kann. Auch bei höher mineralisierten Grundwässern, bei denen es zu ausgeprägten Ausfällungen kommen kann, ist von einer effizienten Dekontamination bei einer Hintereinanderschaltung der Reaktionsmaterialien auszugehen, da Präzipitatbildungen im Fe<sup>0</sup>-Reaktionsraum in den ersten Zentimetern des Anstrombereiches stattfinden (O'HANNESIN & GILLHAM, 1998; PULS et al., 2000) und somit in einem abstromigen Aktivkohlereaktor langfristig keine Ausfällungen zu erwarten sind. Weiterhin ermöglichen räumlich getrennte Füllmaterialien bei Erschöpfung der Sorptionskapazität oder nachlassender Reaktivität des Eisens einen separaten Austausch.

Für Schadensfälle, bei denen anstatt des hier eingesetzten MCBs sorptivere, nicht an Fe<sup>0</sup> abbaubare Kontaminanten vorliegen (z.B. höher chlorierte Benzole oder PAK) ist eine noch höhere Rentabilität einer kombinierten Reaktionswand gegenüber einer reinen Sorptionswand zu erwarten. Gleiches gilt, wenn anstatt TCE hydrophilere, schneller den Sorptionsbereich durchbrechende abbaubare Substanzen wie DCE oder Vinylchlorid auftreten.

# Sorption – Reduktion

MCB-Konzentrationen, wie sie in der Pilotanlage angetroffen wurden, behindern den TCE-Abbau mit Fe<sup>0</sup> nicht. Entweder adsorbiert das MCB auf anderen Sorptionsplätzen als die chlorierten Ethene oder das TCE hat eine höhere Affinität zu den reaktiven Oberflächenplätzen und ist in der Lage, das MCB zu vertreiben. Da das MCB die Adsorption des TCE auf der Fe<sup>0</sup>-Oberfläche und damit den TCE-Abbau nicht stört, muss das Eisen unter den untersuchten Verhältnissen nicht vor dem MCB geschützt werden. Die Vorschaltung einer adsorbierenden Aktivkohlebarriere vor dem Eisenreaktor ist daher nicht erforderlich. Die Reaktorkombination wurde nicht in der Bitterfelder Pilotanlage installiert, da sie unter den lokalen Bedingungen keinen höheren Sanierungserfolg verspricht als die Kombination Eisen/Aktivkohle.

Aufgrund des großen Schadstoffspektrums ist es möglich, dass im Großraum Bitterfeld andere Substanzen vorkommen, die den Abbau reduzierbarer Kontaminanten durch elementares Eisen behindern.

### **Reduktion – Oxidation**

Fe<sup>0</sup>-ORC-Kombireaktoren sind ebenfalls zur Sanierung von Mischkontaminationen aeeignet. Im Abstrom einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand lässt sich durch ORC ein oxidativer, mikrobiell katalysierter Schadstoffabbau erzielen, wobei sich unter Feldbedingungen in der Pilotanlage ein stabilerer Abbau einstellte als in den Säulenversuchen. Generell ist ein ausreichender Reaktionsraum im Abstrom der ORC vorzusehen, um veränderliche Zulaufkonzentrationen und variable Reaktivität der Mikroorganismen abzupuffern. Im Vergleich zu einem reinen ORC-Sanierungsansatz ist bei der Vorschaltung eines Fe<sup>0</sup>-Reaktors mit einer Verlangsamung der Sauerstoffabgabe aus den ORC zu rechnen. Unter den Versuchsbedingungen verdoppelt sich die Standzeit einer 50 cm mächtigen ORC-Reaktionswand von ca. 7 auf ca. 14 Monate durch Vorschalten von Fe<sup>0</sup>. Bei einer Mischkontamination mit hohen Konzentrationen an abzubauenden Kontaminanten ist ein Fe<sup>0</sup>-ORC-Sanierungsansatz mikrobiell aufgrund der erforderlichen großen ORC-Menge wahrscheinlich nicht das Mittel der Wahl. Bei geringeren Konzentrationen dieser Stoffe steht jedoch eine Alternative zu herkömmlichen Verfahren zur Verfügung, bei der im Gegensatz zu einer rein auf ORC basierenden Behandlung diese seltener erneuert werden müssen. Dennoch kann die zeitlich begrenzte Reaktivität der ORC und deren regelmäßige Erneuerung nicht umgangen werden. Da hier die grundsätzliche Eignung der Kombination einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand mit nachgeschalteter Oxidationszone gezeigt werden konnte, ist davon auszugehen, dass auch alternative O<sub>2</sub>-Zudotierungsmethoden, wie z. B. Eingasungsverfahren, eingesetzt werden können. Aus der Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand ausgetragenes Fe<sup>2+</sup> wird hier ebenfalls oxidiert und ausgefällt, jedoch werden durch den pH-Anstieg innerhalb der ORCs ausgelöste Fällungsreaktionen ausbleiben.

### **Oxidation – Reduktion**

Prinzipiell ist auch mit der Kombination Oxidation-Reduktion die Reinigung einer Mischkontamination möglich. Die einzelnen Säulenfüllungen funktionierten dabei erwartungsgemäß wie in den vorangegangenen Versuchen. Da es im Laborversuch mit synthetischem Wasser trotz Zugabe von MCB-abbauenden Mikroorganismen und allen benötigten Nährstoffen nicht gelang, einen aeroben MCB-Abbau zu etablieren, zeigten sich jedoch deutlich die Nachteile dieser Kombination. Falls MCB und Sauerstoff nicht vollständig miteinander umgesetzt werden, was aufgrund schwankender Schadstoffkonzentrationen oder veränderlicher mikrobieller Aktivität jederzeit auftreten kann, gelangt entweder MCB oder Sauerstoff in die folgende Fe<sup>0</sup>-Säule. Das MCB wird in diesem Fall nicht vollständig abgebaut oder der Sauerstoff führt zu einer Passivierung des Eisens. Da in dieser Kombination weder ein vollständiger Abbau der Kontaminanten noch eine stabile Funktion der Fe<sup>0</sup>-Wand gewährleistet ist, ist die Kombination Reduktion-Oxidation zu bevorzugen.

# 4.5 Zusammenfassung

Von den untersuchten Reaktorfüllungen stellten sich in den durchgeführten Laborversuchen drei Kombinationen als technisch geeignet zur Sanierung einer MCB/TCE-Mischkontamination heraus:

- a) reine Aktivkohle,
- b) Eisen / Aktivkohle (sequenziell) und
- c) Eisen / ORC (sequenziell)

Die Kombinationen b) und c) wurden aufgrund ihrer Eignung im Laborversuch auch in der Bitterfelder Pilotanlage unter Feldbedingungen eingesetzt. Die Anwendung reiner Aktivkohle wurde im Rahmen des SAFIRA-Teilprojekts B1.1 untersucht.

Eine erste Kostenschätzung der drei Sanierungsalternativen (KÖBER, 2001; SCHÄFER et al., 2002) zeigt, dass die Kombination Eisen/Aktivkohle generell günstiger als die Kombination Eisen/ORC ist. Die höheren Kosten werden im Wesentlichen durch den regelmäßigen Austausch und die Materialkosten der ORC verursacht. Andere Methoden der Sauerstoffzugabe (z.B. direkte Sauerstoff-Gasinjektion) bieten evtl. eine kostengünstigere Alternative der O<sub>2</sub>-Einbringung. Die Kombination von Eisen und Aktivkohle ist zu empfehlen, wenn die Standzeit des Eisens im Standortwasser ausreichend hoch ist und wenn ausreichend hohe Konzentrationen reduzierbarer Kontaminanten auftreten. Liegen überwiegend nicht mit Eisen reduzierbare Kontaminanten vor, ist der Einsatz von Eisen als Reduktionsmittel unökonomisch und reine Aktivkohle ist zu empfehlen. Zur Sanierung von Mischkontaminationen liegen so zwei neue Technologien vor, die das behandelbare Schadstoffspektrum erweitern und neue Anwendungsbereiche für reaktiven Barrieren bieten.

Selbst für den Fall, dass nur mit Fe<sup>0</sup> reduzierbare Schadstoffe vorliegen, kann die Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle eine kostengünstige Alternative bieten. Aufgrund der Abbaukinetik erster Ordnung des Eisens sind gerade zum Abbau der letzten geringen Schadstoffkonzentrationen sehr lange Aufenthaltszeiten erforderlich. Dies erfordert große Mengen an Eisen und verursacht hohe Kosten. Eine Alternative kann eine nachgeschaltete Aktivkohlewand sein, die gerade bei geringen Konzentrationen effektiv arbeitet und lange Standzeiten bietet. Den finanziellen Vorteil einer Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle gegenüber einer Aufbereitung des mit TCE kontaminierten Wassers mit Fe<sup>0</sup> allein zeigten auch (BÜRGER et al., 2003) für eine "pump and treat" – Maßnahme.

### <u>Danksagung</u>

Das Projekt "Entwicklung von gekoppelten in situ-Reaktioren und Optimierung der geochemischen Prozesse im Abstrom von verschiedenen in situ-Reaktor-Systemen" wurde vom BMBF im Rahmen des SAFIRA Projektverbunds finanziert (Förderkennzeichen 02WT9938/0). Wir danken Dr. Meckenstock für die Bereitstellung MCB abbauender Mikroorganismen und dem UFZ-Team am Standort Bitterfeld für die Zusammenarbeit.

# <u>Literatur</u>

- ARNOLD W.A. & ROBERTS A.L. (2000): Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles.- *Environmental Science* & *Technology* 34 (9), 1794-1805.
- BÜRGER C., FINKEL M. & TEUTSCH G. (2003): Reaktionswandsysteme und "Pump-and-Treat" -Ein Kostenvergleich.- *Grundwasser* 3, 169-180.
- CHAPELLE F.H. (1993): Ground-Water Microbiology and Geochemistry. John Wiley & Sons Inc., New York, 424 pp.
- CORNUET T.S., SANDEFUR C., ELIASON W.M., JOHNSON S.E. & SERNA C. (Editors) (2000): Aerobic and Anaerobic Bioremediation of cis-1,2-Dichloroethene and Vinyl Chloride.-Accelerated Bioremediation of Chlorinated Compounds in Groundwater, Selected Battelle Conference Papers 1999-2000.- Regenesis Bioremediation Products, San Clemente, CA, 169 pp.
- DAHMKE A. (1997): Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände" pH-Redox-reaktive Wände.- Landesanstalt für Umweltschutz Karlsruhe.
- FIORENZA S., OUBRE C.L. & WARD C.H. (Editors) (2000): Sequenced Reactive Barriers for Groundwater Remediation.- Lewis Publishers, CRC Press.
- FROUD S.M., GILLHAM R.W., BARKER J.F., DEVLIN J.F., BROWN M.J. & MCMASTER M.L. (1997): Sequential Treatment Using Abiotic Reductive Dechlorination and Enhanced Bioremediation, In-situ and On-site Bioremediation. Battelle Press Columbus, Ohio, pp. 249-254.
- GAVASKAR A., GUPTA N., SASS B., FOX T., JANOSY R., CANTRELL K. & OLFENBUTTEL R. (1997): Design Guidance for Application of Permeable Barriers to Remediate Dissolved Chlorinated Solvents.- Battelle Columbus, OH.
- KÖBER R. (2001): Passivierungsprozesse in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden und Kombinationen von Fe<sup>0</sup> mit Aktivkohle oder ORC zur Behandlung von Mischkontaminationen.-Dissertation Christian-Albrechts-Universität Kiel, 112 pp.
- KÖBER R., DETHLEFSEN F., PLAGENTZ V., EBERT M., SCHÄFER D. & DAHMKE A. (2001a): Kombination von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden und ORC zur Behandlung komplexer Mischkontminationen im Grundwasser.- *TerraTech* 3, 54-58.
- KÖBER R., EBERT M., SCHÄFER D. & DAHMKE A. (2001b): Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser.- *Altlastenspektrum* 2, 91-95.
- KOENIGSBERG S.S., DOOLEY M. & STROO H. (1998): Using Solid Peroxygen in the Bioremediation of Chlorinated Hydrocarbons and Fuel Oxygenates.- In: Koenigsberg, S.S. & R.D. Norris (Editors), Accelerated Bioremediation Using Slow Release Compounds, Selected Battelle Conference Papers: 1993-1999. Regenesis Bioremediation Products San Clemente, pp. 85.

- KOENIGSBERG S.S. & NORRIS R.D. (Editors) (1999): Accelerated Bioremediation Using Slow Release Compounds (Selected Battelle Conference Papers 1993-1999).- Regenesis Bioremediation Products, San Clemente, Kalifornien, 253 pp.
- KOENIGSBERG S.S. & WARD C.H. (Editors) (2000): Accelerated Bioremedation of Chlorinated Compounds in Groundwater, Selected Battelle Conference Papers 1999-2000.-Regenesis Bioremediation Products, San Clemente, 169 pp.
- NIEDERBACHER P. & GREGORI M. (1999): Umsetzungsbeispiel: Ehemalige Linoleumfabrik Brunn, Bayerisch-Österreicherischer Altlastentag.
- O'BRIEN K., KEYES G. & SHERMAN N. (1997): Implementation of a Funnel-and-Gate Remediation System, International Containment Technology Conference St. Petersburg, Florida, pp. 895-901.
- O'HANNESIN S.F. & GILLHAM R.W. (1998): Long-Term Performance of an In-Situ "Iron-Wall" for Remediation of VOCs.- *Ground Water* 36 (1), 66-71.
- PULS R.W., BLOWES D.W. & GILLHAM R.W. (1999): Long-term Performance Monitoring for a Permeable Reactive Barrier at the U.S. Cost Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina.- *Journal of Hazardous Materials* 68, 109-124.
- PULS R.W., KORTE N., GAVASKAR A. & REETER C. (2000): Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers: An Update on an U.S. Multi-Agancy Initiative, ConSoil 2000 Leipzig, Germany, pp. 591-594.
- REGENESIS (2003).- Homepage, http://www.regenesis.com/.
- RUSKE R. & VILLWOCK (1999): Projekt SAFIRA, Begleitende Analytik im Rahmen der Reaktorbefüllung.- GFE GmbH Halle (Saale).
- SCHAD H. & SCHULZE B. (2000): Funnel-and-Gate at a Former Manufactured Gas Plant Site in Karlsruhe, Germany: Design and Construction.- In: Wickramanayake, G.B., A.R. Gavaskar & A.S.C. Chen (Editors), The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds.- Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle Press Monterey, CA, pp. 315-322.
- SCHÄFER D., KÖBER R. & DAHMKE A. (2003): Competing TCE- and cis-DCE-degradation kinetics by zero-valent iron experimental results and numerical simulation.- *Journal of Contaminant Hydrology* 65 (3-4), 183-202.
- SCHÄFER D., KÖBER R., PLAGENTZ V. & DAHMKE A. (2002): Entwicklung von gekoppelten in situ-Reaktoren und Optimierung der geochemischen Prozesse im Abstrom von verschiedenen in situ Reaktor Systemen.- Endbericht BMBF-Projekt 02WT9938/0 Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- SCHLICKER O., EBERT M., FRUTH M., WEIDNER M., WÜST W. & DAHMKE A. (2000): Degradation of TCE with Iron: The Role of Competing Chromate and Nitrate Reduction.- *Ground Water* 38 (3), 403-409.
- TIEHM A., SCHULZE S., BÖCKLE K., MÜLLER A., LORBEER H. & WERNER P. (2000): Elimination of Chloroorganics in a Reactive Wall System by Biodegradation on Activated Carbon, ConSoil 2000 Leipzig, Germany, pp. 924-931.
- WÜST W.F., KÖBER R., SCHLICKER O. & DAHMKE A. (1999): Combined Zero- and First-Order Kinetic Model of the Degradation of TCE and *cis*-DCE with Commercial Iron.-*Environmental Science & Technology* 33 (23), 4304-4309.

# 5 Erarbeitung von Grundlagen für die mikrobiologische *in situ*-Sanierung chlororganisch belasteter Aquifere am Modellstandort Bitterfeld durch autochthone Bakterien

Carsten Vogt<sup>1</sup>, Albin Alfreider<sup>1</sup>, Helmut Lorbeer<sup>2</sup>, Wolfgang Babel<sup>1</sup>, Lothar Wünsche<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig Halle GmbH, Department Umweltmikrobiologie, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, e-mail: carsten.vogt@ufz.de

<sup>2</sup>Technische Universität Dresden, Institut für abfallwirtschaft und altlasten, Praschwitzer Str. 15, 01796 Pirna

# 5.1 Einführung

# Aufgabenstellung

Innerhalb des TP B2.1 wurde der mikrobielle *in situ* Abbau von Chlorbenzol durch autochthone Bakterien in Langzeitversuchen im Pilotmaßstab untersucht. Im Projektvorlauf war ein anaerober Abbau von Chlorbenzol unter denitrifizierenden Bedingungen in Laborversuchen und on site im halbtechnischen Maßstab festgestellt worden (LORBEER et al., 1998, 1999), so dass diese Verfahrensvariante das ursprüngliche Projektziel darstellte. Der Abbau unter anoxischen Bedingungen ließ sich jedoch im Pilotmaßstab nicht reproduzieren. Deshalb konzentrierten sich die Untersuchungen im weiteren auf den Abbau von Chlorbenzol unter gemischten Elektronenakzeptorbedingungen (Nitrat und Sauerstoff). Als sauerstoffspendendes Agens wurde Wasserstoffperoxid eingesetzt. Es sollte insbesondere herausgefunden werden, wie viel Sauerstoff der Abbau in situ benötigt, um dem Anspruch eines möglichst passiven Sanierungsverfahrens gerecht zu werden. Des weiteren sollte (mittels überwiegend molekularbiologischer Methoden) die strukturelle und funktionelle mikrobielle Diversität im Sediment und Grundwasser der in situ-Reaktoren bestimmt werden.

Ein zweiter Arbeitsschwerpunkt waren mikrobiologische Begleituntersuchungen an abiotisch betriebenen Reaktoren der Pilotanlage. Diese Arbeiten waren ein Service für die anderen Reaktorbetreiber; im Projektverlauf kam es in den abiotisch betriebenen Reaktoren häufiger zu mikrobiell bedingten Störungen. Auf die Ergebnisse dieser Begleituntersuchungen wird in diesem Bericht nicht näher eingegangen (siehe hierzu VOGT und ALFREIDER, 2003).

### Mikrobieller Abbau von Chlorbenzol

Die anfänglich im Forschungsvorhaben konzipierte *in situ*-Detoxifikation des Chlorbenzol-belasteten Bitterfelder Grundwasserleiters unter anoxischen denitrifizierenden Bedingungen wäre wissenschaftliches Neuland und mit großen Vorteilen (minimaler Eingriff in das Aquifersystem, kostengünstig) verbunden gewesen. In den letzten zehn Jahren wurden zahlreiche aromatische Verbindungen – z.T. auch halogenierte – als mikrobiologisch abbaubar unter anoxischen denitrifizierenden Bedingungen beschrieben: Benzol (BURLAND und EDWARDS, 1999; COATES et al., 2001), Toluol (DOLFING et al., 1990), Ethylbenzol (RABUS und WIDDEL, 1995), Xylol-Isomere (DOLFING et al., 1990; RABUS und WIDDEL, 1995), Phenole (SCHINK et al., 2000), 3-Chlorobenzoat und 4-Chlorobenzoat (HÄGGBLOM et al., 1993, HÄGGBLOM und YOUNG, 1999). Ein Verschwinden von Chlorbenzol unter anoxischen denitrifizierenden Bedingungen beobachteten neben unserer Arbeitsgruppe weitere Forschungsteams (DIJK et al., 2000; ROSENBROCK et al., 2000; WENDEROTH et al., 2003); ein anaerober Abbau mit anderen Elektronenakzeptoren (z.B. Fe(III), Mn(IV), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ist bislang nicht bekannt. NOWAK et al. (1996) beschrieben allerdings eine reduktive Dehalogenierung von Chlorbenzol zu Benzol in einer methanogenen Anreicherungskultur.

Im Gegensatz zum Abbau unter Sauerstoffausschluss ist der aerobe produktive Abbau von Chlorbenzol gut untersucht. Die ersten, die eine Mineralisierung von Chlorbenzol durch ein bakterielles Isolat in Gegenwart von Sauerstoff publizierten, waren REINEKE und KNACKMUSS (1984). In den darauffolgenden Jahren wurden weitere Chlorbenzol-mineralisierende Bakterien isoliert (DE BONT et al., 1986; SCHRAA et al., 1986; Spain and Nishino, 1987; Haigler et al., 1988; Sander et al., 1991; STOECKER et al., 1994; ZAITSEV et al., 1995; KIERNICKA et al., 1999). In allen bisher untersuchten Isolaten beginnt der Abbauweg mit dem Einbau eines Sauerstoffmoleküls in das Ringsystem des Chlorbenzols und einer darauffolgenden Dehydrierung; es entsteht 3-Chlorbrenzcatechin, welches dann von den meisten Isolaten in ortho-Stellung gespalten wird (via Chlorbrenzcatechin-1,2-Dioxygenase), gefolgt von weiteren Abbaureaktionen und Chlorid-Eliminierung (REINEKE und KNACKMUSS, 1984; DE BONT et al., 1986; SCHRAA et al., 1986; SPAIN und NISHINO, 1987; HAIGLER et al., 1988; SANDER et al., 1991; SCHLÖMANN, 1994; STOECKER et al., 1994). Es galt lange Zeit als Regel, dass Chlorbenzol nicht in meta-Stellung gespalten werden kann, weil das für diese Reaktion verantwortlich zeichnende Enzym, die Brenzcatechin-2,3-Dioxygenase, negativ beeinflusst wird durch 3-Chlorbrenzcatechin (KL CKA und GIBSON, 1981) oder dem Produkt der meta-Spaltung des 3-Chlorbrenzcatechins, einem reaktiven Acylchlorid (BARTELS et al., 1984). MARS et al. (1997) beschrieben jedoch einen Pseudomonas-Stamm, der Chlorbenzol über den meta-Weg mineralisiert, ohne toxische Zwischenprodukte anzuhäufen. Mittlerweile wurden weitere Bakterienstämme isoliert, die Chlorbenzol via meta-Spaltung produktiv abbauen (REINEKE, 2002), so dass dieser Stoffwechselweg weiter verbreitet zu sein scheint als bisher angenommen. Die Expression von Genen, die das Schlüsselenzym des meta-Abbauweges für Chlorbenzol, die Chlorbrenzcatechin-2,3-Dioxygenase, kodieren, wurde auch in Reaktorwasser und -sedimenten eines der in situ-Reaktoren innerhalb des TP B2.1 nachgewiesen (ALFREIDER et al., 2003a).

Die meisten Chlorbenzol-metabolisierende Bakterienstämme wurden von Standorten isoliert, die mit Chlorbenzol belastet sind. NISHINO et al. (1994) untersuchten Chlorbenzol-belastete und unbelastete Proben und fanden nur in den Chlorbenzol-belasteten Proben Chlorbenzol-Abbauer. VAN DER MEER et al. (1998) wiesen nach, dass horizontaler Gentransfer und die genetische Rekombination existierender Gene zwischen autochthonen Mikroorganismen die Mechanismen waren für die Evolution von Chlorbenzol-metabolisierenden Bakterienstämmen an einem Chlorbenzol-belasteten Standort.

# Mikrobielle Sanierungsverfahren für Chlorbenzol-kontaminierte Grundwässer

NISHINO et al. (1994) und KLECKA et al. (1996) behandelten Chlorbenzol-kontaminiertes Grundwasser erfolgreich über ,pump-and-treat' in aeroben Bioreaktoren. Einen aeroben *in situ* Abbau von Chlorbenzol in kontaminierten Aquiferen beschrieben WILLIAMS et al. (1997), KAO und PROSSER (1999) sowie HERRINGTON et al. (2000). Über ,Enhanced Natural Attenuation'-Sanierungstechnologien für Chlorbenzolkontaminierte Aquifere existieren unseres Wissens keine Berichte.

Im Rahmen des TP B2.1 wurde Wasserstoffperoxid als Sauerstoffspender für mikrobielle *in situ*-Abbauprozesse verwendet. Wasserstoffperoxid zerfällt in der ungesättigten und gesättigten Zone eines Aquifers zu Sauerstoff und Wasser (Reaktionsgleichung 1), hauptsächlich katalysiert durch Enzyme (Katalase, Peroxidasen) oder anorganische Ionen wie Fe<sup>2+</sup>, wobei die Reaktion der Katalase als die wichtigste dieser Reaktionen angesehen wird (SPAIN et al., 1989; PARDIECK et al., 1992; ANID et al., 1993; FIORENZA und WARD, 1997; ZAPPI et al., 2000).

Reaktionsgleichung 1:  $2 H_2O_2 \Downarrow O_2 + 2 H_2O_2$ 

Wasserstoffperoxid lässt sich aufgrund seiner guten Wassermischbarkeit leicht dosieren. Nachteilig kann sich allerdings eine zu schnelle Zerfallsreaktion auswirken, da sich Sauerstoffblasen bilden und diese ausgasen können.

Für den dissimilatorischen aeroben Abbau eines Mols Chlorbenzol werden theoretisch sieben Mol Sauerstoff gebraucht:

Reaktionsgleichung 2:

 $C_{6}H_{5}CI + 12 H_{2}O \qquad \Downarrow CI^{-} + 6 CO_{2} + 28 e^{-} + 29 H^{+}$   $7 O_{2} + 28 e^{-} + 28 H^{+} \Downarrow 14 H_{2}O$ <u>Gesamtgleichung:</u>  $C_{6}H_{5}CI + 7 O_{2} \qquad \Downarrow 6 CO_{2} + 2 H_{2}O + HCI$ 

Nicht in dieser allgemeinen Gleichung berücksichtigt ist, dass beim produktiven aeroben Abbau von Chlorbenzol durch die autochthone Bakteriengemeinschaft etwa 30 % des organischen Kohlenstoffs assimiliert und nicht veratmet wird (DERMIETZEL et al., 1999, WÜNSCHE et al., 2000), so dass die tatsächlich benötigte Sauerstoffmenge geringer ist. Unter dieser Voraussetzung sind für den aeroben Abbau von einem Molekül Chlorbenzol etwa 5 Moleküle Sauerstoff nötig, für deren Entstehen

dann mindestens die doppelten Menge Wasserstoffperoxid benötigt wird (siehe Reaktionsgleichung 1), also wenigstens 10 Moleküle Wasserstoffperoxid pro Molekül Chlorbenzol.

# Abbau von Schadstoffen unter Sauerstofflimitation – das Konzept der gemischten Elektronenakzeptoren Nitrat und Sauerstoff

Die Nutzung des Elektronenakzeptors Nitrat sollte insbesondere in Zonen geringer Sauerstoffkonzentration dazu beitragen, dass weniger Sauerstoff in mikrobiologischen Atmungsprozessen verbraucht wird; die simultane Verwertung der Elektronenakzeptoren Sauerstoff und Nitrat durch Boden- und Grundwasserbakterien wurde oft beschrieben (z.B. THOMAS et al., 1994; CARTER et al., 1995; BERGWALL und BENGTSSON, 1999). Auch ist Nitrat eine für die meisten Bakterien assimilierbare Stickstoffverbindung. Des weiteren gibt es Hinweise, dass der Abbau von aromatischen Verbindungen (z.B. BTEX-Verbindungen) bei geringen Sauerstoffkonzentrationen durch die Zugabe von Nitrat verbessert werden kann (MIKESELL et al., 1993; KUKOR und OLSEN, 1996; WILSON und BOUWER, 1997; LEAHY und OLSEN, 1997; WILSON DURANT et al., 1999). Augenscheinlich kommen unter diesen Bedingungen Organismen zum Zuge, deren Abbaustoffwechsel an geringe Sauerstoffkonzentrationen angepasst ist, wie das beispielweise für den Abbau von 3-Chlorbenzoat beschrieben wurde (KROONEMANN et al., 1996). Die Anwesenheit von Nitrat hemmt darüber hinaus die mögliche mikrobiologische Sulfatreduktion in anoxischen Reaktorbereichen (LONDRY und SUFLITA, 1999; MYHR et al., 2002; PERCHERON et al., 1999), was die unerwünschte Freisetzung von Schwefelwasserstoff verhindert. Das Bitterfelder Grundwasser enthält im Reaktorzulauf bis zu 9 mM Sulfat.

## Untersuchungen zur funktionellen und strukturellen Diversität des Reaktor-Aquifermaterials

Um die ablaufenden mikrobiell katalysierten Prozesse eines in situ-Sanierungsverfahren besser einzuschätzen bzw. bewerten zu können, sollte die strukturelle und funktionelle Diversität der autochthonen Bakteriengemeinschaften so gut wie möglich charakterisiert werden. Dies zu tun ist nicht trivial. Mit kultivierungsabhängigen Methoden werden in der Regel nur Teile der tatsächlich vorhandenen Bakterien erfasst (z.B. TORSVIK et al., 1990; WAGNER et al., 1993; WATANABE et al., 2000). Most Probable Number (MPN)-Verfahren ermöglichen es allerdings, Hinweise auf dominante ökologische Gruppen oder auf die Verteilung und Anzahl von Bakterien zu bekommen, die bestimmte Schadstoffe metabolisieren. Kultivierungsunabhängige Methoden eignen sich daher besser zur Bestandsaufnahme von komplexen mikrobiellen Gemeinschaften in Umweltproben; diese Methoden beruhen in der Regel auf dem Nachweis bzw. der Vervielfältigung von spezifischen RNA- oder DNA-Sequenzen (DOJKA et al., 2000; RÖLING et al., 2001; THERON und CLOETE, 2000; WATANABE et al., 2000). Im SAFIRA Projekt B2.1 wurden beide Methoden kultivierungsabhängige und kultivierungsunabhängige – verwendet, um die

strukturelle und funktionelle mikrobielle Diversität in Reaktorsedimenten und im einund ausfließendem Grundwasser zu ermitteln. Mittels (kultivierungsunabhängiger) 16S rDNA-Sequenzanalyse sowie (kultivierungsabhängigen) MPN–Zellzahlbestimmungen von ökophysiologisch relevanten Mikroorgansimengruppen wurde die strukturelle mikrobielle Diversität bestimmt (ALFREIDER et al., 2002; VOGT et al., 2002a). Die funktionelle Diversität wurde (kultivierungsabhängig) mittels MPN-Zellzahlbestimmungen aerober Chlorbenzol-metabolisierender Bakterien (VOGT et al., 2002a; 2004a) und (kultivierungsunabhängig) mittels Reverse Transkriptase-Polymerase Chain Reaction (RT-PCR) sowie konventioneller PCR bestimmt (ALFREIDER et al., 2003a, b). Mittels RT-PCR wurde aus Reaktorwässern und –sedimenten direkt extrahierte messenger RNA von Schlüsselenzymen des aeroben Chlorbenzol-Abbaus in DNA umgeschrieben, vervielfältigt und die Sequenzen der entsprechenden Gene im weiteren Verlauf ermittelt; dies erlaubte Aussagen über die Anzahl der *in situ* exprimierten Abbauenzyme und deren phylogenetische Einordung (ALFREIDER et al., 2003a).

# Zur Rolle der Braunkohle

Die Geologie der Bitterfelder Region ist geprägt von Braunkohleflözen, die an der Basis des quartären Grundwasserleiters liegen. Braunkohle kann große Mengen an organischen Schadstoffen aufnehmen und so als Puffer agieren, im Gegenzug aber auch – im Falle der Sättigung - Schadstoffe abgeben und als Schadstoffquelle fungieren. Beide Prozesse spielen in Bitterfeld eine Rolle und beeinflussen so die Schadstoffkonzentrationen im Grundwasserleiter (CHRISTOPH und DERMIETZEL, 2000; DERMIETZEL und CHRISTOPH, 2001; DERMIETZEL, 2003).

Das als Reaktorfüllmaterial verwendete Sediment wurde aus den unteren quartären Schichten gewonnen und enthielt eine erhebliche, heterogen verteilte Braunkohlefraktion (VOGT et al., 2002a; VOGT und ALFREIDER, 2003). Diese verzögerte den Transport des Chlorbenzols durch die Reaktorsäule und erschwerte somit den Nachweis mikrobieller Abbauprozesse im Reaktor. Die im Reaktor gemessenen Chlorbenzol-Daten stimmten recht gut mit einem Modell des reaktiven Transports für braunkohlehaltige Sedimente überein, welches an der Universität Tübingen entwickelt wurde (MOLINERA GARCÍA, 2002; BIRK et al., Manuskript eingereicht, siehe auch Kapitel 10 dieses Bandes). Mit einer Desorption aus Braunkohle ließen sich auch die im Vergleich zum Zulaufgrundwasser für lange Zeit erhöhten Konzentrationen an 1,2-Dichlorbenzol und 1,4-Dichlorbenzol im Ablauf der Reaktoren erklären.

# 5.2 Ergebnisse

Im folgenden werden die im Teilprojekt B2.1 erarbeiteten Ergebnisse in zusammenfassender Form dargestellt.

### Aufbau des Reaktorsystems

Die zwei Reaktoren (Reaktor 1a und Reaktor 1b) zur mikrobiologischen Dekontamination des Grundwassers stehen im Schacht 5 der SAFIRA-Pilotanlage. Sie sind aus Edelstahl, jeweils 12 m lang und haben einen Durchmesser von 600 mm (Abb. 5.1). Als Füllung wurde natives guartäres Aguifersediment verwendet; der Braunkohleanteil des Materials beträgt bis zu 12,5 Massenprozent im Reaktor 1b und bis zu 4,4 Massenprozent im Reaktor 1a (VOGT et al., 2002a; VOGT und ALFREIDER, 2003). Vor der Befüllung wurde das Sediment für sechs Wochen in einem Container gelagert, überschichtet mit Grundwasser aus dem Bereich knapp oberhalb der Braunkohleschicht des Quartären Aquifers und zusätzlich abgedichtet durch eine Folie aus Polyethylen. Die Flußrate des zulaufenden Grundwassers betrug 4,7 l/h; daraus ergab sich eine Verweilzeit des Wassers von etwa 10 Tagen in den Reaktoren, wie anhand eines Leitfähigkeitstracertests ermittelt wurde (VOGT und ALFREIDER, 2003). Zu dosierende Substanzen (konzentrierte Wasserstoffperoxidund/oder Natriumnitratlösung) wurden in Edelstahltanks gelagert (Füllvolumen: 60 I) und in das einfließende Grundwasser mittels einer Schlauchpumpe (Rate: 0,043 l/h) und Zuleitungen aus Edelstahl eingebracht.

Das Grundwasser wurde aus dem Horizontalbrunnen 5 des Testgeländes aus etwa 19,5 m Tiefe in den Reaktor 1b gepumpt. Es ist reich an Sulfat (7 bis 9 mM) und Chlorid (bis zu 13 mM), enthält die mikrobiellen Nährstoffe Ammonium (300 bis 400 µM) und Phosphat (80 bis 120 µM), aber kein Nitrat sowie kaum Sauerstoff (weniger als 1 µM). Bis in die zweite Hälfte des Jahres 2001 war Schwefelwasserstoff nicht nachweisbar, anschließend bis Projektende unregelmäßig in geringen Konzentrationen ( $\Omega 5 \mu$ M). Die durchschnittliche Temperatur betrug 14°C, der pH-Wert schwankte zwischen 6,6 bis 6,8 (VOGT et al., 2002a). Hauptschadstoff des Grundwassers ist Chlorbenzol. In den ersten 565 Versuchstagen schwankten die Chlorbenzol-Konzentrationen zwischen 200 und 300 µM. Zwischen Versuchstag 565 und 610 fielen die Konzentrationen ab auf Werte um 120 µM Chlorbenzol, um dann ab Versuchstag 650 wieder leicht anzusteigen, ohne das vorherige Niveau zu erreichen. Neben Chlorbenzol enthält das Grundwasser des Horizontalbrunnens 5 noch 1,2-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol und Benzol in geringen Konzentrationen ({ 3 µM) (Vogt et al., 2002a). Generell enthält das Grundwasser des Horizontalbrunnens 5 mehr Chlorbenzol als die Grundwässer der Horizontalbrunnen 1 bis 4 der Pilotanlage.



Abbildung 5.1: Schema der Anordnung der Reaktoren 1a und 1b im Schacht 5 der SAFIRA-Pilotanlage in Bitterfeld.

### Einspülphase

Im Oktober 1999 wurde der Versuchsbetrieb mit der kontinuierlichen Zuführung des Grundwassers aufgenommen. Voraussetzung für die Gewinnung auswertbarer Daten war das Vorliegen eines stabilen Prozesszustandes in beiden Reaktoren; als *steady state*-Kriterium wurde das Erreichen eines gleichbleibenden Chlorbenzol-Gehaltes im Grundwasserabstrom beider Reaktoren festgelegt. Aufgrund des hohen Braunkohleanteils des Reaktormaterials stellte sich dieser Zustand in beiden Reaktoren erst nach ca. 230 Tagen Einspülzeit ein (VOGT et al., 2002a). Als überraschender Effekt wurden in den Reaktorabläufen 1,4- und 1,2- Dichlorbenzol-Konzentrationen gemessen, die die Zulauf-Konzentrationen um das bis zu 6fache überstiegen. Vermutlich desorbierten beide Dichlorbenzole aus der im Aquifermaterial befindlichen Braunkohle. Die Zu- und Ablauf-Konzentrationen der Dichlorbenzole glichen sich unabhängig von den einzelnen Versuchsphasen in den Reaktoren im weiteren Versuchsverlauf an. In der ersten Phase der Durchspülung wurden außerdem im Ablauf im Vergleich zum Zulauf erhöhte Sulfatkonzentrationen und starke Eisenausfällungen (Fe-Hydroxide) beobachtet (VOGT et al., 2002a).

### Mikrobielle Diversität in Reaktorsedimenten und im Grundwasser

Nach Erreichen des steady state-Zustandes wurde die mikrobielle Diversität in Reaktorsedimenten aus unterschiedlichen Reaktorbereichen und im einfließenden Grundwassers mittels kultivierungsunabhängiger 16S rDNA-Sequenzanalyse und mittels kultivierungsabhängiger Most Probable Number (MPN) -Technik bestimmt. Eine Gesamtmenge von 87 bakteriellen 16S rDNA-Genen wurde sequenziert und phylogenetisch analysiert (Alfreider et al., 2002). Im einfließenden Grundwasser des Horizontalbrunnens 5 wurden zahlreicher Mitglieder der Klasse der Proteobakterien, einige sporulierende und nicht-sporulierende Sulfatreduzierer sowie einige Bakterien nachgewiesen, die keiner der bisher bekannten bakteriellen Phyla zugeordnet werden konnten. Die meisten Bakterien, die in den Sedimentproben nachgewiesen wurden, gehören der Klasse der ß-Proteobakterien an; es dominierten nahe Verwandte des ubiquitär vorhandenen Bakteriums Alcaligenes faecalis und Verwandte von Gram-positiven Bakterien mit niedrigem G+C –Gehalt. In oberen Reaktorbereichen wurden gehäuft Bakterien nachgewiesen, die mit Acidithiobacillus ferrooxidans (v-Unterklasse der Proteobakterien) verwandt sind. In den Ausläufen beider Reaktoren wurden ebenfalls Bakterien gefunden, die taxonomisch in verschiedene Untergruppen der Proteobakterien und der Gram-positiven Bakterien mit niedrigem G+C -Gehalt eingeordnet werden können; die meisten dieser Sequenzen waren aber phylogenetisch deutlich von den aus den Reaktorsedimenten gewonnenen Sequenzen abgegrenzt. Mittels MPN-Verfahren wurde nachgewiesen, dass die Sedimente stark mit denitrifizierenden, eisenreduzierenden und aeroben Bakterien besiedelt waren, weniger mit sulfatreduzierenden. In allen Sedimentproben wie auch im Grundwasser wurden ferner aerobe Chlorbenzol-metabolisierende Bakterien gefunden (VOGT et al., 2002a). Aus den höchsten bewachsenen Verdünnungsstufen der MPN-Reihen wurden zahlreiche Chlorbenzol-metabolisierende Reinkulturen isoliert und phylogenetisch eingeordnet, am häufigsten wurden Stämme der Gattungen *Pseudomonas* und *Rhodococcus* gefunden (VOGT et al., 2004a). Darüber hinaus wurden im Reaktorsediment zahlreiche unterschiedliche DNA-Sequenzen nachgewiesen und phylogenetisch charakterisiert, die für eine Untereinheit der RuBisCO codieren (siehe 1.5; ALFREIDER et al., 2003b).

Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Im Aquifer siedeln taxonomisch unterschiedliche Bakterien, die in der Lage sind, Chlorbenzol mit Hilfe von Sauerstoff vollständig abzubauen. Auf Bioaugmentation (Einbringen von im Labor gezüchteten Chlorbenzolabbauenden Bakterien in den Aquifer) kann daher verzichtet werden.
- Im Aquifer siedeln neben Chlorbenzol-Abbauern zahlreiche ökophysiologisch unterschiedliche Bakteriengemeinschaften. Es können deshalb neben dem eigentlichen Schadstoffabbau auch immer noch andere, den Schadstoffabbau eventuell positiv oder negativ beeinflussende biochemische Reaktionen ablaufen. Dies sollte beachtet werden.
- Obwohl das Grundwasser anoxisch ist und sehr viel Sulfat enthält, spielt mikrobiell katalysierte Sulfatreduktion zu Schwefelwasserstoff kaum eine Rolle im natürlichen Aquifermaterial. Diese Situation bevorteilt aerobe Sanierungsstrategien (denn Schwefelwasserstoff würde Sauerstoff zehren).
- Die Bakteriengemeinschaften im Grundwasser und auf den besiedelten Reaktorsedimenten unterscheiden sich phylogenetisch; dies weist darauf hin, dass das Aquifersediment spezifisch besiedelt wird und sich *in situ* Biofilme bilden.

# Reaktorbetrieb unter anoxischen denitrifizierenden Bedingungen

Nach 286 Versuchstagen wurde begonnen, in beide Versuchsreaktoren Nitrat (1 mM) einzubringen. In den folgenden 77 Tagen wurde in beiden Reaktoren Chlorbenzol nicht abgebaut. In der letzten Versuchsphase verschwand allerdings mehr als 95% des zugesetzten Nitrats; Nitrit wurde im Ablauf nicht detektiert. Reaktor 1a wurde in einer späteren Versuchsphase über 500 Tage unter anoxischen denitrifizierenden Bedingungen betrieben, ohne dass der Chlorbenzol-Gehalt während des Reaktordurchlaufs signifikant abnahm. Parallel zum Reaktorbetrieb wurden Anreicherungen mit Sedimenten aus Reaktor 1a und Grundwasser aus Horizontalbrunnen 5 unter nitratreduzierenden, sulfatreduzierenden sowie chloratreduzierenden Bedingungen angesetzt. In keinem dieser Ansätze wurde ein eindeutiger, reproduzierbarer Abbau von Chlorbenzol beobachtet (VOGT und ALFREIDER, 2003).

### **Betrieb des Reaktors 1b**

Ab Versuchstag 363 wurde schwerpunkhaft der Abbau von Chlorbenzol unter gemischten Elektronenakzeptorbedingungen (Nitrat und Sauerstoff) untersucht; als Versuchsreaktor diente hierfür Reaktor 1b. Als Sauerstoffträger wurde Wasserstoffperoxid verwendet. Aufgrund des fast vollständigen Verbrauchs von Nitrat in der vorherigen Versuchsphase (Versuchstage 286-363) wurde die Nitrat-Konzentration von 1 mM auf 2 mM erhöht. Ungefähr 130 Tage nach Beginn der Dosierung begannen die Chlorbenzol-Konzentrationen im Ablauf des Reaktors 1b kontinuierlich zu sinken. Anschließend wurde nachgewiesen, dass (I) in Wasserproben aus dem untersten Reaktorbereich (0,1 m Reaktorhöhe) zugesetztes Wasserstoffperoxid (2,94 mM) innerhalb kurzer Zeit ({ 15 Minuten) vollständig zu Sauerstoff (und Wasser) zerfiel, dass (II) die Anzahl Chlorbenzol-metabolisierender Bakterien in Wasserproben aus dem untersten Reaktorbereich signifikant zunahm, und dass (III) Chlorbenzol im untersten Reaktorbereich nicht mehr nachweisbar war (VOGT et al., 2002b, 2004a). Die Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass sich infolge der Dosierung von Wasserstoffperoxid und Nitrat im unteren Reaktorbereich eine reaktive Zone ausgebildet hatte, in der die gesamte zufließende Menge Chlorbenzol mikrobiologisch metabolisiert wurde. Die Chlorbenzol-Konzentrationen stiegen innerhalb des Reaktors an, was mit der Desorption von Chlorbenzol aus Braunkohle erklärt werden kann (MOLINERO GARCÍA, 2002; BIRK et al., Manuskript eingereicht). Am Versuchstag 719 wurde die Dosierung des Reaktors 1b auf 0,88 mM Wasserstoffperoxid und 2 mM Nitrat umgestellt (Abb. 5.2). Für den aeroben Chlorbenzol-Abbau standen somit maximal nur noch 0,44 mM Sauerstoff zur Verfügung. Nach der Umstellung stiegen die Chlorbenzol-Konzentrationen im Reaktorwasser des unteren Reaktorbereichs (0,35 m) an von 0,6 µM auf maximal 82,1 µM (Versuchstag 784, 65 Tage nach der Umstellung; Abb. 5.2); die reduzierte Menge Sauerstoff reichte also anfangs für einen vollständigen Abbau des Chlorbenzol nicht aus. Etwa 100 Tage nach der Umstellung auf Dosierung von 0,88 Wasserstoffperoxid fielen die Chlorbenzol-Konzentrationen im unteren mΜ Reaktorbereich (0,35 m) wieder ab, kurze Zeit später auch im Reaktorbereich 0,8 m. Am Versuchstag 924 war bis 0,8 m Reaktorhöhe kein Chlorbenzol mehr nachweisbar. Die Chlorbenzol-Konzentrationen der Wasserproben aus höheren Reaktorbereichen (0,8 m - 2,5 m - 5,5 m) verliefen ähnlich wie die Konzentrationen des unteren Reaktorbereichs, allerdings verzögert; die Konzentrationen stiegen an auf Werte bis maximal 92,7 µM, verweilten eine gewisse Zeit auf diesem Niveau und sanken anschließend wieder. Die Chlorbenzol-Konzentrationen des Reaktorablaufs blieben hingegen während der gesamten Versuchphase auf einem Niveau zwischen 32,2 µM und 51,8 µM. Bezogen auf die gesamte Länge des Reaktors (Ablaufkonzentrationen geteilt durch Zulaufkonzentrationen) belief sich der Chlorbenzol-Abbau in der Versuchsphase mit Dosierung von 0,88 M mM Wasserstoffperoxid und 2 mM Nitrat somit auf 60 bis 78 %. Im unteren Reaktorbereich (bis 0,8 m Reaktorhöhe) ergaben sich jedoch am Versuchstag 924 Abbauwerte von 100 %. Der niedrige Sauerstoffbedarf des *in situ*-Abbaus weist darauf hin, dass der aus der Disproportionierung von Wasserstoffperoxid ins System strömende Sauerstoff nach etwa 870 Versuchstagen nahezu vollständig in den Abbau von Chlorbenzol einging. Vergleicht man die eingeflossenen Chlorbenzol-Mengen, die zwischen 112 und 157  $\mu$ M betrugen, mit der zur Verfügung gestandenen Menge Sauerstoff (maximal 440  $\mu$ M), ergibt sich ein maximales molares Verhältnis Sauerstoff zu Chlorbenzol von 2,8-3,9 zu 1. Dies reichte für eine Metabolisierung des Chlorbenzol gerade aus, wenn angenommen wird, dass Chlorbenzol über die bisher bekannten aeroben Abbauwege verstoffwechselt wird.



Abbildung 5.2: Zeitabhängige Chlorbenzol-Konzentrationen in verschiedenen Höhen des Reaktors 1b, Versuchszeitraum 714-1317 Operationstage. Pfeile zeigen jeweils den Beginn eines neuen Dosierungsregimes an. ⇐ (Tag 719): 0,88 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 mM NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; ⇐ (Tag 930): 0,44 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 mM NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; ⇐ (Tag 1061): 0,88 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2 mM NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; ⇐ (Tag 1165): 2,92 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2 mM NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; ⇐ (Tag 1221): 0,88 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 2 mM NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Horizontalbrunnen 5 (Zulauf); 'Z' (kurz vor dem Reaktoreintritt); 0.35 m; 0.8 m; 2.5 m; 5.5 m; Ablauf (verändert nach VOGT et al., 2004a)

3-Chlorbrenzcatechin wurde über den gesamten Versuchszeitraum in keiner Wasserprobe der Reaktorhöhen 0,1 m – 0,35 m - 0,8 m – 2,5 m – 5,5 m nachgewiesen. Auch eine Braunfärbung des Reaktorwassers, verursacht durch autoxidiertes 3-Chlorbrenzcatechin (FARRELL und QUILTY, 1999), wurde nicht beobachtet. In Laborversuchen mit Chlorbenzol-metabolisierenden autochthonen Isolaten war zuvor festgestellt worden, dass die Organismen im Zuge des Chlorbenzol-Abbaus 3-

Chlorbrenzcatechin im Medium akkumulierten, wenn die Sauerstoffkonzentration unter einen Schwellenwert, der bei etwa 37,5 µM lag, fiel (VOGT et al., 2004b). Das Fehlen von 3-Chlorbrenzcatechin ist somit ein Hinweis, dass der *in situ* Abbau von Chlorbenzol keiner Sauerstofflimitation unterlag und über die Stufe des "Engpasses" 3-Chlorbrenzcatechin hinauslief. Nicht ausgeschlossen werden kann allerdings, dass das reaktive 3-Chlorbrenzcatechin sehr schnell mit Bestandteilen des Aquifermaterials oder mit in der unteren Reaktorzone gebildeten Nitrit (VOGT et al., 2004b) chemisch reagierte und deshalb nicht nachgewiesen werden konnte.

Welche metabolischen Abbauwege die Chlorbenzol-metabolisierenden Bakterien in situ verwendeten, wurde in der Phase zwischen Versuchstag 733 und 895 mit einem molekularbiologischem Ansatz untersucht (RT-PCR; ALFREIDER et al., 2003a). Transkripte für die Schlüsselenzyme der beiden bekannten Chlorbenzol-Abbauwege, Chlorbrenzcatechin-1,2-Dioxygenase und Chlorbrenzcatechin-2,3-Dioxygenase, wurden in Grundwasserproben kurz vor dem Reaktoreingang und in Reaktorsedimentproben aus dem unteren Reaktorbereich nachgewiesen. Transkripte für die Chlorbrenzcatechin-1,2-Dioxygenase wurden auch in Reaktorsedimenten aus höherliegenden Reaktorbereichen gefunden (ALFREIDER et al., 2003a). Die Chlorbrenzcatechin-1,2-Dioxygenase-Sequenzen ließen sich in zwei separate Cluster einteilen, während die Chlorbrenzcatechin-2,3-Dioxygenase-Seguenzen alle sehr stark der Sequenz einer Chlorbrenzcatechin-2,3-Dioxygenase aus Pseudomonas putida GJ31 ähnelten, einem Stamm, der Chlorbenzol über den meta-Weg metabolisiert (MARS et al., 1997). Die Ergebnisse der RT-PCR-Untersuchungen zeigen, dass die Chlorbenzol-abbauende Bakteriengemeinschaft des Reaktors divers zusammengesetzt war und diese vermutlich zwei unterschiedliche Abbauwege (modifizierter ortho- und meta-Weg) in situ zur Metabolisierung des Chlorbenzols einsetzte.

Am Versuchstag 924 wurde die Wasserstoffperoxid-Konzentration nochmals um die Hälfte reduziert, so dass theoretisch weniger als 2 Moleküle Sauerstoff pro Molekül einfließendem Chlorbenzols verfügbar waren. Die Chlorbenzol-Konzentrationen stiegen daraufhin in den untersten Reaktorzonen sofort an, bis sie das Niveau der einfließenden Chlorbenzol-Konzentrationen erreicht hatten (Abb. 5.2): Der Abbau des Chlorbenzols war unter den eingestellten Bedingungen völlig zusammen gebrochen. Anschließend wurde die Wasserstoffperoxid-Konzentration wieder auf 880 µM erhöht. Die Chlorbenzol-Konzentrationen sanken anschließend im unteren Reaktorbereich, stiegen aber später wieder leicht an; der vorher unter diesen Bedingungen beobachtete vollständige Abbau von Chlorbenzol stellte sich jetzt nicht mehr ein. Die Ursache war Sauerstofflimitation, wie der sofortige Abfall der Chlorbenzol-Konzentrationen im unteren Reaktorbereich nach erhöhter Zugabe an Wasserstoffperoxid belegte (Abb. 5.2).

Nach dem Zusammenbruch des Chlorbenzol-Abbaus infolge zu geringer Dosierung von Wasserstoffperoxid (Sauerstoffmangel!) hatte sich also in den anschließenden

Versuchsphasen der Sauerstoffbedarf des Chlorbenzol-Abbaus erhöht; eventuell wurde die Chlorbenzol-abbauende Kultur durch den Sauerstoffmangel geschädigt. Längere Phasen der Sauerstoffunterversorgung sollten in aeroben *in situ*-Sanierungsverfahren am Standort Bitterfeld daher vermieden werden.

# Betrieb des Reaktors 1a

Reaktor 1a diente für die Untersuchungen unter gemischten Elektronenakzeptorbedingungen als Kontrollreaktor. Folgende Dosierungsregimes wurden für Reaktor 1a eingestellt:

Operationstag 363-445: + 2,94 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Operationstag 445-948 + 2 mM NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Die Ergebnisse dieser Versuchsphasen sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid führte zuerst nicht zu einer signifikanten Abnahme der Chlorbenzol-Konzentrationen im Reaktorablauf. Die Nitrat-Konzentrationen im Ablauf sanken erwartungsgemäß auf Restkonzentrationen von  $\Omega$  50 µM Nitrat. Nach 445 Operationstagen wurde Reaktor 1a wieder auf eine anoxische Betriebsweise mit Nitrat (2 mM) als Elektronenakzeptor umgestellt und diente ab hier für die restliche Projektlaufzeit als anoxischer Kontrollreaktor. Die Chlorbenzol-Konzentrationen im Ablauf begannen in der Folge auf ein Minimum von 54% der Eingangskonzentration zu fallen (nach 493 Operationstagen), stiegen aber anschließend langsam wieder an. Die Abnahme der Chlorbenzol-Konzentrationen beruhte vermutlich auf einem aeroben Abbau des Chlorbenzols im unteren Reaktorbereich während der Phase der Wasserstoffperoxid-Dosierung, der zeitlich stark verzögert im Ablauf sichtbar wurde, bedingt durch Sorption des Chlorbenzols an der im Reaktormaterial vorhandenen Braunkohle. In den folgenden mehr als 500 Tagen wurde Chlorbenzol nicht signifikant abgebaut (Abb. 5.3). Nitrat verschwand anfänglich zu über 95% innerhalb des Reaktors. Ab Versuchstag 770 begannen die Nitrat-Konzentrationen im Ablauf des Reaktors zu steigen und erreichten am Operationstag 948 ein Maximum von 0,51 mM Nitrat (25,5% der dosierten Menge); die Nitratreduktionskapazität von Reaktor 1a war somit geringer als die von Reaktor 1b (siehe 5.3). Anschließend wurde der Versuch in Reaktor 1a beendet.



Abbildung 5.3: Chlorbenzol (CB)- und Nitrat-Konzentrationen im Ablauf des Reaktors 1a, gesamter Versuchszeitraum (0-969 Tage). Die unterschiedlichen Dosierungsregimes sind angezeigt.

### Zur Rolle des Nitrats

Nicht eindeutig beantwortet werden konnte im Projektverlauf die Frage, ob die Zugabe von Nitrat den in situ-Abbau von Chlorbenzol signifikant förderte, da nur zwei Reaktoren zur Verfügung standen und der zweite Reaktor über weite Strecken der zweiten Projekthälfte als Nitrat-dosierter anaerober Kontrollreaktor benötigt wurde (Abb. 5.3). Der im Projektverlauf beobachtete extrem niedrige Sauerstoffbedarf des Chlorbenzol-Abbaus bei Dosierung von Wasserstoffperoxid und Nitrat wäre theoretisch auch ohne Nitratdosierung möglich; hier sind weitere Untersuchungen nötig. Bei einigen aus Grundwasser und Aquifersediment isolierten Chlorbenzol-metabolisierenden Bakterien stimulierte die Zugabe von Nitrat den aeroben Abbau von Chlorbenzol unter sauerstofflimitierenden Bedingungen nicht (VOGT et al., 2004b). Während des gesamten Projektverlaufs wurde allerdings ein kontinuierlicher, von Wasserstoffperoxiddosierung und Chlorbenzol-Abbau unabhängiger Nitratverbrauch in beiden Versuchsreaktoren festgestellt (Vogt et al. 2002b, 2004a). Da abiotische Reaktionen des sehr gut wasserlöslichen, reaktionsträgen Nitrat-Ions auszuschließen sind, kommt als nitratverbrauchende Reaktion nur ein mikrobiologischer Prozess in Frage; vermutlich wird das meiste Nitrat dissimilatorisch reduziert. Korrespondierend wurden in verschiedenen Reaktorbereichen geringe Mengen Nitrit (Intermediat der Nitratreduktion) nachgewiesen, auch waren in der Phase des Einspülens alle daraufhin untersuchten Reaktorsedimente z.T. zahlreich mit lebenden nitratreduzierenden Bakterien besiedelt (VOGT et al., 2002a). Im Laufe des Versuchs ansteigende Nitrat-Konzentrationen in den verschiedenen Reaktorhöhen und erste Durchbrüche des Nitrats in den Abläufen beider Reaktoren nach mehr als 850 Versuchstagen weisen darauf hin, dass sich die Menge des (unbekannten) Elektronendonors der Nitratreduktion langsam erschöpfte (Abb. 5.3, Reaktor 1a). Als mögliche Elektronendonoren der Nitratreduktion fungieren vermutlich Bestandteile des Aquifersediments und nicht des Grundwassers, da der Gesamtkohlenstoff (Total organic carbon, TOC) des letzteren zum größten Teil aus Chlorbenzol besteht (WÜNSCHE et al., 2000), dieses aber nicht anoxisch umgesetzt wurde. Eventuell spielt die Oxidation von Fe(II) eine Rolle: Das Aquifersediment enthält bis zu 0,65 Massenprozent Gesamteisen (VOGT et al., 2002a), und eisenoxidierende nitratreduzierende Bakterien sind ubiquitär verbreitet (STRAUB und BUCHHOLZ-CLEVEN, 1998), auch in Aquiferen (EMERSON und MOYER, 1997). Eine zweite mögliche Elektronenquelle für die Nitratreduktion ist die in den Reaktorsedimenten in großer Menge vorkommende Braunkohle. Über den anoxischen biologischen Abbau von Braunkohle liegen kaum Literaturdaten vor (FAKOUSSA und HOFRICHTER, 1999). Braunkohle enthält allerdings generell Pyrit in größeren Mengen, welches von autochthonen Grundwasserbakterien mit Nitrat als Elektronenakzeptor oxidiert werden könnte (Kölle et al., 1983; POSTMA et al., 1991; PAUWELS et al., 1998). Im Rahmen des TP B2.1 wurden einige Experimente zur Eisenoxidation mit Nitrat als Elektronenakzeptor durchgeführt. In Mikrokosmenexperimenten mit Grundwasser aus Horizontalbrunnen 5 stimulierte Fe(II) die Reduktion von Nitrat, insbesondere in Ansätzen mit Acetat (VOGT und ALFREIDER, 2003). Es ist aus der Literatur bekannt, dass viele eisenoxidierende Nitratreduzierer auf Acetat als Kohlenstoff und/oder Energiequelle angewiesen sind (BENZ et al., 1998). Ziel der weiteren Untersuchungen war, aus dem Zulaufgrundwasser oder aus Reaktorwasser Anreicherungen zu etablieren, die stabil Fe(II) mit Nitrat ohne Zusatz von Acetat oxidieren, also chemolitoautotroph leben können. Solche stabilen Anreicherungen ließen sich jedoch nicht gewinnen.

# 5.3 Schlußfolgerungen

Im Teilprojekt B2.1 konnte gezeigt werden, dass Chlorbenzol unter *in situ*-nahen Bedingungen vollständig abgebaut wird, wenn geringe Mengen Wasserstoffperoxid und Nitrat in das Aquifermaterial appliziert werden; andere Hilfsstoffe als die genannten sind für den Abbau nicht notwendig. Es ist in weiteren Untersuchungen zu klären, ob der Abbau des Chlorbenzols mit ähnlich geringen Mengen Sauerstoff auskommt, wenn auf die Dosierung von Nitrat verzichtet wird. Wasserstoffperoxid eignete sich sehr gut als sauerstofflieferndes Agens. Den Abbau bewältigten Chlorbenzol-metabolisierende autochthone Grundwasserbakterien, die in hoher Diversität am Standort vorkommen und die *in situ* vermutlich zwei unterschiedliche aerobe Abbauwege verwenden. Zukünftige mikrobiologische Untersuchungen sollten zum Ziel haben, an niedrige Sauerstoffkonzentrationen angepasste autochthone Chlorbenzol-metabolisierende Bakterien anzureichern und zu charakterisieren. Während des Reaktorversuchs reduzierten autochthone denitrifizierende Bakterien überschüssiges Nitrat mit im Aquifersediment bzw. Grundwasser vorhandenen Elektronendonoren, so dass sich Nitrat im Falle einer Sanierung nicht im Grundwasser anreichern sollte. Die rückstandsfreie *in situ*-Sanierung Chlorbenzolhaltiger Bitterfelder Aquifere sollte mit diesem Verfahren also prinzipiell möglich sein. Da in der Bitterfelder Region in Braunkohleflözen enorme Mengen Chlorbenzol (und andere organische bzw. chlororganische Verbindungen) *in situ* festgelegt sind, werden für eine auf der Injektion von Wasserstoffperoxid und Nitrat basierende Sanierungstechnologien allerdings enorme Mengen Wasserstoffperoxid und Nitrat benötigt.

Die im Projekt erarbeiteten Ergebnisse sind auch hilfreich für die Beurteilung der mikrobiologischen Prozesse einer passiven Sanierungstechnik, deren Erprobung für den Bitterfelder Raum angedacht wird: den Angelegten Auenlandschaften (Contructed Wetlands). In diesen soll Chlorbenzol-haltiges Grundwasser zu Tage treten und *in situ* von autochthonen Chlorbenzol-metabolisierenden Bakterien abgebaut werden. Ein Vorteil dieser Sanierungstechnik ist, dass Sauerstoff unbegrenzt zur Verfügung stünde; limitierender Schritt des mikrobiologischen Abbaus von Chlorbenzol (und anderen aerob abbaubaren Schadstoffen) in solchen Landschaften sollte allein die Geschwindigkeit des Übergang des Sauerstoff aus der atmosphärischen in die wässrige Phase sein. Eine solche Sanierungsvariante wird derzeit auf dem Gelände der Pilotanlage Bitterfeld im kleinen Maßstab getestet.

### **Danksagung**

Wir bedanken uns beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Finanzierung des Projekts (Förderkennzeichen 02WT9939/2). Darüber hinaus danken wir Dr. Holger Weiß und dem Team der Pilotanlage Bitterfeld für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung vor Ort.

### **Literatur**

- ALFREIDER, A., VOGT, C., BABEL, W. (2002): Microbial colonization of an in situ reactor system treating monochlorobenzene contaminated groundwater as revealed by 16S ribosomal DNA analysis. J. Syst. Appl. Microbiol. 25: 232-240.
- ALFREIDER, A., VOGT, C., BABEL, W. (2003a): Expression of chlorocatechol 1,2-dioxygenase and chlorocatechol 2,3-dioxygenase genes in chlorobenzene-contaminated subsurface systems. Appl. Environ. Microbiol. 69: 1372-1376.
- ALFREIDER, A., VOGT, C., HOFFMANN, D., BABEL, W. (2003b): Diversity of Ribulose-1,5-Bisphosphate Carboxylase/Oxygenase Large-Subunit Genes from Groundwater and Aquifer Microorganisms. Microb. Ecol. 45: 317-328.

- ANID, P.J, ALVAREZ, P.J.J., VOGEL, T.M. (1993): Biodegradation of monoaromatic hydrocarbons in aquifer columns amended with hydrogen peroxide and nitrate. Wat. Res. 27: 685-691.
- BARTELS, I., KNACKMUSS, H.J., REINEKE, W. (1984): Suicide inactivation of catechol 2,3dioxygenase from Pseudomonas putida mt-2 by 3-halocatechols. Appl. Environ. Microbiol. 47: 500-505.
- BENZ, M., BRUNE, A., SCHINK, B. (1998): Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemoheterotrophic nitrate-reducing bacteria. Arch. Microbiol. 169: 159-165.
- BERGWALL, C., BENGTSSON, G. (1999): Phenotypic plasticity in groundwater denitrifiers. Oikos 87: 123-128.
- BIRK, S., MOLINERO GARCÍA, A., KLEINEIDAM, S., BOLD, S., VOGT, C., LIEDL, R.: Schadstofffreisetzung und -transport in braunkohlehaltigen Sedimenten. Grundwasser, Manuskript eingereicht.
- BURLAND, S.M., EDWARDS, E.A. (1999): Anaerobic benzene biodegradation linked to nitrate reduction. Appl. Environ. Microbiol. 65: 529-533.
- CARTER, J.P., HSIAO Y.H., SPIRO, S., RICHARDSON, D.J. (1995): Soil and sediment bacteria capable of aerobic nitrate respiration. Appl. Environ. Microbiol. 61: 2852-2858.
- Coates, J.D., Chakraborty, R., Lack, J.G., O'Connor, S.M., Cole, K.A., Bender, K.S., Achenbach, L.A., 2001. Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of *Dechloromonas*. Nature 411: 1039-1043.
- CHRISTOPH, G., DERMIETZEL, J. (2000): The impact of a contaminated lignite seam on groundwater quality in the aquifer system of the Bitterfeld region modelling of groundwater contamination. Wat. Air Soil Pollut. 122: 421-431.
- DE BONT, J.A.M., VORAGE, M.J.A.W., HARTMANS, S., VAN DEN TWEEL, W.J.J. (1986): Microbial degradation of 1,3-dichlorobenzene. Appl. Environ. Microbiol. 52: 677-680.
- DERMIETZEL, J. (2003): Zur Kinetik der Schadstoffdesorption aus kontaminierter Braunkohle in das Grundwasser. Grundwasser 8: 75-80.
- DERMIETZEL, J., CHRISTOPH, G. (2001): The impact of a lignite seam on contaminated ground water in the aquifer system of the Bitterfeld region. Wat. Air Soil Pollut. 125: 157-170.
- DERMITZEL, J., KRAUß, G., SEIFERT, K. (1999): Untersuchungen zum Abbau von Chloraromaten im Grundwasser und im Aquifer. SAFIRA, 2. Statusbericht, Modellstandort, Mobile Testanlage, Pilotanlage, S. 147-156. UFZ-Bericht 17/1999.
- DIJK, J., DE BONT, J.M., LU, X., BECKER, P.M., BOSMA, T.N.P., RIJNAARTS, H.H.M., GERRITSE, J. (2000): Anaerobic Oxidation of (Chlorinated) Hydrocarbons. In: G.B. Wickramanayake (Editor), Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, C2-4. Proceedings of the Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Realcitrant Compounds, Monterey, USA, S. 63-70.
- DOJKA, M.A., HUGENHOLTZ, P., HAACK, S.K., PACE, N.R. (1998): Microbial diversity in a hydrocarbon- and chlorinated-solvent-contaminated aquifer undergoing intrinsic bioremediation. Appl. Environ. Microbiol. 65: 3192-3204.
- DOLFING, J., ZEYER, J., BINDER-EICHER, P., SCHWARZENBACH, R.P. (1990): Isolation and characterization of a bacterium that mineralizes toluene in the absence of molecular oxygen. Arch. Microbiol. 154: 336-341.
- EMERSON, D., MOYER, C. (1997): Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circumneutral pH. Appl. Environ. Microbiol. 63: 4784-4792.
- FAKOUSSA, R.M., HOFRICHTER, M. (1999): Biotechnology and microbiology of coal degradation. Appl. Microbiol. Biotechnol. 52: 25-40.
- FARRELL, A., QUILTY, B. (1999): Degradation of mono-chlorophenols by a mixed microbial community via a meta-cleavage pathway. Biodegradation 10: 353-362.

- FIORENZA, S., WARD, C.H. (1997): Microbial adaption to hydrogen peroxide and biodegradation of aromatic hydrocarbons. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 18: 140-151.
- HÄGGBLOM, M.M., RIVERA, M.D., YOUNG, L.Y. (1993): Influence of alternative electron acceptors on the anaerobic biodegradability of chlorinated phenols and benzoic acids. Appl. Environ. Microbiol. 59: 1162-1167.
- HÄGGBLOM, M.M., YOUNG, L.Y. (1999): Anaerobic degradation of 3-halobenzoates by a denitrifiying bacterium. Arch. Microbiol. 171: 230-236.
- HAIGLER, B.E., NISHINO, S.F., SPAIN, J.C. (1988): Degradation of 1,2-dichlorobenzene by a Pseudomonas sp.. Appl. Environ. Microbiol. 54: 294-301.
- HERRINGTON, R.T., HICKS, J., DOWNEY, D., SPAIN, J., NISHINO, S., BECVAR, E., GOSSETT, J. (2000): Natural attenuation of chlorinated benzenes at a former disposal site. Proceedings of the second international conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Monterey, USA, C2-3, S.175-185.
- KAO, C.M., PROSSER, J. (1999): Intrinsic bioremediation of trichloroethylene and chlorobenzene: field and laboratory studies. J. Hazard. Mater. 69: 67-79.
- KIERNICKA, J., SEIGNEZ, C., PERINGER, P. (1999): *Escherichia hermanii* a new bacterial strain for chlorobenzene degradation. Lett. Appl. Microbiol. 28: 27-30.
- KL CKA, G.M., GIBSON, D.T. (1981): Inhibition of catechol 2,3-dioxygenase from *Pseudomonas putida* by 3-chlorocatechol. Appl. Environ. Microbiol. 41: 1159-1165.
- KL CKA, G.M., MCDANIEL, S.G., WILSON, P.S., CARPENTER, C.L., CLARK, J.E., THOMAS, A., SPAIN, J.C. (1996): Field evaluation of a granular activated carbon fluid-bed bioreactor for treatment of chlorobenzene in groundwater. Environ. Prog. 15: 93-107.
- KÖLLE, W., WERNER, P., STREBEL, O., BÖTTCHER, J. (1983): Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. Vom Wasser 61: 125-147.
- KROONEMANN, J., WIERINGA, E.B.A., MOORE, E.R.B., GERRITSE, J., PRINS, R.A., GOTTSCHAL, J.C. (1996): Isolation of *Alcaligenes* sp. strain L6 at low oxygen concentrations and degradation of 3-chlorobenzoate via a pathway not involving (chloro)catechols. Appl. Environ. Microbiol. 62: 2427-2434.
- KUKOR, J.J., OLSEN, R.H. (1996): Catechol 2,3-dioxygenases functional in oxygen-limited (hypoxic) environments. Appl. Environ. Microbiol. 62: 1728-1740.
- LEAHY, J.G., OLSEN, R.H. (1997): Kinetics of toluene degradation by toluene-oxidizing bacteria as a function of oxygen concentration, and the effect of nitrate. FEMS Microbiol. Ecol. 23: 23-30.
- LONDRY, K.L., SUFLITA, J.M. (1999): Use of nitrate to control sulfide generation by sulfatereducing bacteria associated with oily waste. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 22: 582-589.
- LORBEER, H., WÜNSCHE, L., HARD, B.C., KRAUß, G., FLACHOWSKY, J., DERMIETZEL, J., BABEL, W. (1998): Degradation of chlorobenzenes by autochthonous bacteria from a polluted aquifer. Microbiology of polluted aquatic ecosystems. UFZ-Bericht 10/1998, S. 50-57.
- LORBEER, H., VOGT, C., WÜNSCHE, L. (1999): Anaerober Abbau von Chlorbenzenen unter halbtechnischen Bedingungen in der mobilen Testeinheit. SAFIRA, 2. Statusbericht. UFZ-Bericht 17/1999, S. 139-146, ISSN.
- MARS, A.E., KASBERG, T., KASCHBAREK, R.S., VAN AGTEREN, M.H., JANSSEN, D.B., REINEKE,
  W. (1997): Microbial degradation of chloroaromatics: use of the meta-cleavage pathway for mineralization of chlorobenzene. J. Bacteriol. 179: 4530-4537.
- MIKESELL, M.D., KUKOR J.J., OLSEN, R. (1993): Metabolic diversity of aromatic hydrocarbondegrading bacteria from a petroleum-contaminated aquifer. Biodegradation 4: 249-259.
- MOLINERO GARCÍA, A. (2002): Numerical Simulation of Coupled Sorption / Desorption and Biodegradation Processes in a Groundwater Treatment Reactor. Master Thesis, Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen.

- MYHR, S., LILLEBØ, B.-L.P., SUNDE, E., BEEDER, J., TORSVIK, T. (2002): Inhibition of microbial H<sub>2</sub>S production in an oil reservoir model column by nitrate injection. Appl. Microbiol. Biotechnol. 58: 400-408.
- NISHINO, S.F., SPAIN, J.C., PETTIGREW, C.A. (1994): Biodegradation of chlorobenzene by indigenous bacteria. Environ. Toxicol. Chem. 13: 871-877.
- NOWAK, J., KIRSCH, N.H., HEGEMANN, W., STAN, H.-J. (1996): Totale reductive dehalogenation of chlorobenzene to benzene by a methanogenic mixed culture enriched from Saale river sediment. Appl. Microbiol. Biotechnol. 45: 700-709.
- PARDIECK, D.L., BOUWER, E.J., STONE, A.T. (1992): Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers: a review. J. Cont. Hydrol. 9: 221-242.
- PAUWELS, H., KLOPPMANN, W., FOUCHER, J.C., MARTELAT, A., FRITSCHE, V. (1998): Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer. Appl. Geochem. 13: 767-778.
- PERCHERON, G., BERNET, N., MOLETTA, R. (1999): Interactions between methanogenic and nitrate reducing bacteria during the anaerobic digestion of an industrial sulfate rich wastewater. Microb. Ecol. 29: 341-350.
- POSTMA, D., BOESEN, C., KRISTIANSEN, H., LARSEN, F. (1991): Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modelling. Wat. Resources Res. 27: 2027-2045.
- RABUS, R., WIDDEL, F. (1995): Anaerobic degradation of ethylbenzene and other aromatic hydrocarbons by new denitrifying bacteria. Arch. Microbiol. 163: 96-103.
- REINEKE, W. (2002): Vortrag, Universität Halle, 25.11. 2002.
- REINEKE, W., KNACKMUSS, H.J. (1984): Microbial metabolism of haloaromatics: isolation and properties of a chlorobenzene-degrading bacterium. Appl. Environ. Microbiol. 47: 395-402.
- RÖLING, W.F., VAN BREUKELEN, B.M., BRASTER, M., LIN, B., VAN VERSEFELD, H.W. (2000): Relationships between microbial community structure and hydrochemistry in a landfill leachate-polluted aquifer. Appl. Environ. Microbiol. 67: 4619-4629.
- ROSENBROCK, P., LANGENER, S., ABRAHAM, W.-R., PIEPER, D. (2000): Vergleichende Untersuchungen des Chloraromatenabbaus im Bitterfelder Grundwasser durch Spezialkulturen und die autochthone Mikroflora. UFZ Bericht 4/2000, S. 132-141.
- SANDER, P., WITTICH, R.M., FORTNAGEL, P., WILKES, H., FRANCKE, W. (1991): Degradation of 1,2,4-trichloro- and 1,2,4,5-tetrachlorobenzene by *Pseudomonas* strains. Appl. Environ. Microbiol. 57: 1430-1440.
- SCHINK, B., PHILIPP, B., MÜLLER, J. (2000): Anaerobic degradation of phenolic compounds. Naturwissenschaften 87: 12-23.
- SCHLÖMANN, M. (1994): Evolution of chlorocatechol catabolic pathways. Biodegradation 5: 301-321.
- SCHRAA, G., BOONE, M.L., JETTEN, M.S.M., VAN NEERVEN, A.R.W., COLBERG, P.J., ZEHNDER, A.J.B. (1986): Degradation of 1,4-dichlorobenzene by *Alcaligenes* sp. strain A175. Appl. Environ. Microbiol. 52: 1374-1381.
- Spain, J.C., Milligan, J.D., Downey, D.C., Slaughter, J.K., 1989. Excessive bacterial decomposition of hydrogen peroxide during enhanced biodegradation. Ground water 27: 163-167.
- SPAIN, J.C., NISHINO, S.F. (1987): Degradation of 1,4-dichlorobenzene by a *Pseudomonas* sp. Appl. Environ. Microbiol. 53: 1010-1019.
- STOECKER, M.A., HERWIG, R.P., STALEY, J.T. (1994): *Rhodococcus zopfii* sp. nov., a toxicant degrading bacterium. Int. J. Syst. Bacteriol. 44: 106-110.

- STRAUB, K.L., BUCHHOLZ-CLEVEN, B.E.E. (1998): Enumeration and detection of anaerobic ferrous-iron oxidizing, nitrate-reducing bacteria from diverse European sediments. Appl. Environ. Microbiol. 64: 4846-4856.
- THERON, J., CLOETE, T.E. (2000): Molecular techniques for determining microbial diversity and community structure in natural environments. Critical Reviews in Microbiology 26: 37-57.
- THOMAS, K.L., LLOYD, D., BODDY, L. (1994): Effects of oxygen, pH and nitrate concentration on denitrification by *Pseudomonas* species. FEMS Microbiol. Lett. 118: 181-186.
- TORSVIK, V., SALTE, K., SORHEIM, R., GOKSOYR, J. (1990): Comparison of phenotypic diversity and DNA heterogenity in a population of soil bacteria. Appl. Environ. Microbiol. 56: 776-781.
- VAN DER MEER, J.R., WERLEN, C., NISHINO, S.F., SPAIN, J.C. (1998): Evolution of a pathway for chlorobenzene metabolism leads to natural attenuation in contaminated groundwater. Appl. Environ. Microbiol. 64: 4185-4193.
- VOGT, C., ALFREIDER, A. (2003): Abschlussbericht zum SAFIRA Teilprojekt B2.1.
- VOGT, C., ALFREIDER, A., LORBEER, H., AHLHEIM, J., FEIST, B., BÖHME, O., WEIß, H., BABEL, W., WÜNSCHE, L. (2002a): Two pilot plant reactors designed for the in situ bioremediation of chlorobenzene-contaminated ground water: hydro-geological and chemical characteristics and bacterial consortia. Wat. Air Soil Pollut. Focus 2: 161-170.
- VOGT, C., ALFREIDER, A., LORBEER, H., WÜNSCHE, L., BABEL, W. (2002b): Optimierter mikrobiologischer Abbau von Chlorbenzen in in situ-Grundwasserreaktoren (SAFIRA). Grundwasser 3: 156-164.
- VOGT, C., ALFREIDER, A., LORBEER, H., HOFFMANN, D., WÜNSCHE, L., BABEL, W. (2004a): Bioremediation of chlorobenzene-contaminated ground water in an in situ reactor mediated by hydrogen peroxide. J. Cont. Hydrol. 68: 121-141.
- VOGT, C., SIMON, D., ALFREIDER, A., BABEL, W. (2004b): Microbial degradation of chlorobenzene under oxygen-limited conditions leads to accumulation of 3chlorocatechol. Environ. Toxicol. Chem. 23: 265-270.
- WAGNER, M., AMANN, R., LEMMER, H., SCHLEIFER, K.H. (1993): Probing activated sludge with oligonucleotides specific for proteobacteria: inadequacy of culture-dependent methods for describing microbial community structure. Appl. Environ. Microbiol. 59: 1520-1525.
- WATANABE, K., WATANABE, K., KODAMA, Y., SYOTSUBO, K., HARAYAMA, S. (2000): Molecular characterization of bacterial populations in petroleum-contaminated groundwater discharged from underground crude oil storage cavities. Appl. Environ. Microbiol. 66: 4803-4809
- WENDEROTH, D.F., ROSENBROCK, P., ABRAHAM, W.R., PIEPER, D.H., HÖFLE, H.G. (2003): Bacterial community dynamics during biostimulation and bioaugmentation experiments aiming at chlorobenzene degradation in groundwater. Microb. Ecol. 46: 161-176.
- WILLIAMS, R.A., SHUTTLE, K.A., KUNKLER, J.L., MADSEN, E.L., HOOPER, S.W. (1997): Intrinsic bioremediation in a solvent-contaminated alluvial groundwater. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 18: 177-188.
- WILSON, L.P., BOUWER, E.J. (1997): Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying conditions: a review. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 18: 116-130.
- WILSON DURANT, L.P., D'ADAMO, P.C., BOUWER, E.J. (1999): Aromatic hydrocarbon biodegradation with mixtures of O<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> as electron acceptors. Eviron. Eng. Sci. 16: 487-499.
- WÜNSCHE, L., LORBEER, H., VOGT, C., SEIFERT, K., JORKS, S., HARD, B.C., BABEL, W. (2000): Microbial colonization of the subsurface at the test site and degradation of chlorobenzenes by autochthonous bacteria of the quarternary aquifer. SAFIRA, Abstracts of the Workshop of November 17-18,1999, S. 13-25. UFZ-Bericht 23/2000.
- ZAITSEV, G.M., UOTILA, J.S., TSITKO, I.V., LOBANOK, A.G., SALKINOJA-SALONEN, M.S. (1995): Utilization of halogenated benzenes, phenols, and benzoates by *Rhodococcus opacus* GM-14. Appl. Environ. Microbiol. 61: 4191-4201.
- ZAPPI, M., WHITE, K., HWANG, H.M., BAJPAI, R., QASIM, M. (2000): The fate of hydrogen peroxide as an oxygen source for bioremediation activities within saturated aquifer systems. J. Air Waste Manag. Assoc. 50: 1818-1830.

# 6 Pd-katalysierte Hydrodechlorierung von CKW in Grundwasserund Gasphase

F.-D. KOPINKE<sup>1)</sup>, R. KÖHLER<sup>1)</sup>, K. MACKENZIE<sup>1)</sup>, D. FRITSCH<sup>2)</sup>, J. BATTKE<sup>1)</sup>

 <sup>1)</sup>UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Umwelttechnologie, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, e-mail: frank-dieter.kopinke@ufz.de
 <sup>2)</sup>GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht

Das Teilprojekt B 3.1 (FKz.: 02WT9940/9) des Projektverbunds SAFIRA ("Reduktive Dechlorierung von Chloraromaten mit elektrochemischen Methoden und Membrangestützten Katalysatoren zur in-situ-Behandlung von kontaminierten Grundwässern") hatte die Entwicklung und experimentelle Prüfung eines weitgehend passiven, insitu-tauglichen Verfahrens zur abiotischen Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) im Aquifer, das insbesondere auf chlorierte aromatische Verbindungen anwendbar ist, zum Ziel.

Der Schwerpunkt des zu entwickelnden Verfahrens lag dabei auf dem reduktiven Abbau von chlorierten Verbindungen im Grundwasserleiter. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten experimentellen Untersuchungen fanden im Hinblick auf eine "Modellsanierung" des Grundwassers der Bitterfelder Industrieregion statt und wurden im Labor mit CKW-haltigem destillierten Wasser und realem Grundwasser sowie im Feld sowohl direkt im Grundwasserleiter als auch überirdisch mit realem Grundwasser durchgeführt. Detaillierte Erläuterungen aller im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse und deren umfassende Diskussion enthält KOPINKE et al. (2003 a).

Die Suche nach geeigneten Ansätzen zur in-situ-Dechlorierung von CKW begann mit Experimenten, bei denen die Dechlorierung durch einen direkten Elektronentransfer von z. B. einer Eisen- oder Elektrodenoberfläche zum CKW-Molekül stattfindet. Wir konnten zeigen, dass die Dechlorierung einer Vielzahl aliphatischer CKW diesem Reaktionsmechanismus folgt. Für die Dechlorierung aromatischer CKW, wie z. B. Chlorbenzol (MCB), ist der direkte Elektronentransfer aber kinetisch gehemmt und findet praktisch nicht statt.

Die Dechlorierung von MCB mit Wasserstoff als Reduktionsmittel gelang als Hydrodechlorierung mit Hilfe verschiedener Edelmetallkatalysatoren im Labormaßstab. Dabei wurde das Reduktionsmittel Wasserstoff durch Eisenkorrosion, aus einer externen Quelle oder in-situ elektrochemisch durch Wasserelektrolyse bereitgestellt. Die Simulation realer Bitterfelder Grundwasserbedingungen in Bezug auf im Grundwasser enthaltene Schwefelverbindungen zeigte erwartungsgemäß, dass bereits geringe Mengen an Schwefelverbindungen, wie z. B. Sulfit oder Sulfid, zur irreversiblen Desaktivierung der eingesetzten Palladiumkatalysatoren führen.

### 6.1 Mobile Testeinheit

Vor dem Start unserer Arbeiten in der Tiefbrunnenpilotanlage Bitterfeld wurde ein elektrochemisch-katalytischer Reaktor (s. Abb. 6.1) zur reduktiven Dechlorierung von CKW im Langzeitversuch über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr mit einem Gesamtdurchsatz von ca. 17 m<sup>3</sup> kontaminiertem Grundwasser in einer "Mobilen Testeinheit" am Modellstandort in Bitterfeld betrieben (KÖHLER 1999).



Abbildung 6.1: "Mobile Testeinheit" und elektrochemisch-katalytischer Reaktor

Als Katalysator setzten wir palladisierte Aktivkohle ein. Die Bereitstellung des Reduktionsmittels  $H_2$  erfolgte durch in-situ-Wasserelektrolyse. Der Reaktor ist eine Elektrolysezelle, wobei Anoden- und Katodenraum durch ein Diaphragma getrennt waren. Als Katode diente ein Elektrographitbett. Der Katalysator befand sich im Abstrombereich der Katode (s. Abb. 6.2).



Abbildung 6.2: Elektrochemisch-katalytischer Reaktor

Das Grundwasser durchfloss Anoden- und Katodenraum nacheinander, so dass an der Anode entstandene unerwünschte Oxidationsprodukte an der Katode bzw. am Katalysator wieder reduziert werden konnten. Mit zunehmender Betriebsdauer wurde die Hydrodechlorierung der CKW durch vermutlich aerobe mikrobiologische Abbauprozesse im Reaktor überlagert bzw. verdrängt. Unsere Hoffnung, die Etablierung von Mikroorganismen im Reaktor durch an der Anode entstehendes Chlor zu verhindern, wurde nicht erfüllt.

Das Zusammenspiel von Adsorption, katalytischer Reduktion und mikrobiologischem Schadstoffabbau führte aber über einen Zeitraum von ca. 120 d zu einer Eliminierungsrate für MCB von > 98% ( $c_{0,MCB}$  – 30 mg/l).

Nach einer Betriebsphase des Reaktors, in der auf Grund einer Betriebsstörung kein Grundwasser durch den Reaktor floss, aber weiterhin Elektrolyse stattfand - d. h. H<sub>2</sub> stand zur Verfügung, der Katolyt enthielt aber keinen O<sub>2</sub> - fiel die MCB-Eliminierungsleistung des Reaktors stark ab. Direkt vor diesem Leistungsabfall kam es im Reaktor zu einem starken Abfall der Sulfatkonzentration im Grundwasser während dessen Reaktorpassage (von 800 mg/l am Eingang auf 220 mg/l am Reaktorausgang). Der bei der Sulfatreduktion gebildete Schwefelwasserstoff ist ein sehr starkes Katalysatorgift und desaktivierte den Pd-Katalysator.

Diese und weitere Feldversuche, bei denen bei veränderter Reaktorkonfiguration ein kommerzieller Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator eingesetzt wurde, zeigten eindrucksvoll, dass dem Schutz des Katalysators vor Vergiftungen bei dessen Einsatz unter Grundwasserbedingungen unser besonderes Interesse gelten musste.

## 6.1 Membran-gestützte Pd-Katalysatoren

Um die schnelle Vergiftung von Edelmetallkatalysatoren unter Grundwasserbedingungen zu verhindern, entwickelten wir Konzepte zum Schutz der Katalysatoren, also zur Realisierung hoher Katalysatorstandzeiten. Gemeinsam mit einer Forschungsgruppe der GKSS Geesthacht (Fritsch 2001) stellten wir neuartige Katalysatoren, bei denen erstmals die katalytisch aktive Edelmetallkomponente durch porenfreie, hydrophobe Polymermembranen geschützt wird, her. Es wurden sowohl kommerzielle Trägerkatalysatoren (z. B. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit einer dünnen Silikonhülle ummantelt als auch porenfreie Polymermembranen mit Pd-Verbindungen (z. B. PdAc<sub>2</sub>) imprägniert und diese dann reduziert, so dass hoch disperses Pd in den Membranen erzeugt wurde. So entstanden Flachmembran- und Hohlfaserkatalysatoren. Das Membranmaterial schützt die katalytisch aktive Edelmetallkomponente vor ionischen Katalysatorgiften und Erosion und wirkt gleichzeitig als Adsorber für hydrophobe organische Kontaminanten. Abb. 6.3 veranschaulicht die Anreicherung hydrophober CKW in der Polymermembran, z. B. für MCB um einen Faktor von ca. 300. Mit Clustergrößen von ca. 5 nm weist das Pd in unseren Katalysatoren eine ausgesprochen hohe Dispersität auf (spez. Oberfläche – 120 m<sup>2</sup>/g Pd).

Die Reaktanden diffundieren weitgehend ungehindert durch die Membran, d. h. die Membran ist für CKW, H<sub>2</sub> und die Reduktionsprodukte (HCI und chlorfreie Kohlenwasserstoffe) durchlässig.

Mit einer Vielzahl von Untersuchungen testeten wir die hydrophobierten Pd-Katalysatoren auf ihre Eignung zur CKW-Dechlorierung in wässrigem Medium im Labormaßstab erfolgreich.

Für eine Anwendung Membrangestützter Pd-Katalysatoren im Gate einer "Funnel & Gate"-Anordnung, wie sie die Bitterfelder Pilotanlage darstellt, favorisierten wir unsere Hohlfasermembrankatalysatoren (KOPINKE et al. 2001). Deren Geometrie gestattet einen steten H<sub>2</sub>-Überschuss am Reaktionsort. In der Praxis wurden gaspermeable Silikonschläuche



Abbildung 6.3: Schematische Darstellung eines Membrankatalysators (trägerfreies Pd in Silikon)

(THOMAPLAST<sup>™</sup>) als Hohlfasern verwendet (s. Abb. 6.4). Die Präparationsprozedur der Katalysatoren ist bei KöHLER (1999) detailliert beschrieben.

Die Vergiftungsstabilität der neuartigen Katalysatoren wurde im Laborversuch zur



Abbildung 6.4: Schematische Darstellung eines Hohlfasermembrankatalysators

Reduktion von MCB unter Anwesenheit verschiedener Schwefelverbindungen (Na<sub>2</sub>S und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) untersucht. Abb. 6.5 zeigt exemplarisch die MCB- und Benzolkonzentrationsverläufe. Die Pufferkapazität des Na<sub>2</sub>S reichte in diesen Experimenten aus, um auch nach der vollständigen Dechlorierung einen pH-Wert über 9 einzuhalten. Darunter würden signifikante Konzentrationen an H<sub>2</sub>S vorliegen.

Der zur MCB-Reduktion benötigte H<sub>2</sub> wurde gasförmig im Silikonschlauch zur Verfügung gestellt. Trotz Anwesenheit der S-Verbindungen erfolgte die vollständige MCB-Elimination aus beiden Versuchslösungen. Die Chloridausbeute entsprach jeweils einem Umsatz von ca. 85%, d. h. auch das Reduktionsprodukt HCI wird weitgehend aus der Membran freigesetzt.

Mit diesen Experimenten konnte die Schutzfunktion der Membranen für das Palladium vor Vergiftung durch sulfitischen Schwefel nachgewiesen werden. Die Stabilität der katalytischen Aktivität des Pd bei Anwesenheit sulfidischen Schwefels ist jedoch vom pH-Wert der Lösung abhängig.

Nach erfolgreicher reduktiver Dechlorierung von MCB am Hohlfaserkatalysator stellte sich die Frage nach der Bewertung unseres Membrankatalysators im Vergleich mit bekannten Katalysatoren. Dafür führen wir eine spezifische Pd-Aktivität als Gütekriterium ein. Diese berechnet sich aus dem Produkt der reziproken Pd-Konzentration und der reziproken Halbwertszeit der Hydrodechlorierungsreaktion:  $A_{Pd} = V_{Lsg.}/(m_{Pd} \cdot \vartheta_{2})$  [l/(g · min)]. Diese einfache Maßzahl ist dadurch gerechtfertigt, dass in vielen Fällen in guter Näherung eine Reaktionskinetik erster Ordnung beobachtet wurde. Die in den in Abb. 6.5 gezeigten Experimenten eingesetzten Katalysatoren wiesen beispielsweise eine Aktivität von ca. 0,5 l/(g · min) auf (vgl. Tab. 6.1).



Abbildung 6.5: MCB-Reduktion an palladisiertem THOMAPLAST<sup>⊇</sup>-Silikonschlauch bei Anwesenheit von Na<sub>2</sub>S bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Schlauch: (4,2 x 1,0 x 500) mm; ca. 0,7 Ma-% Pd; c<sub>0, MCB</sub> = 50 ppm; Pd:S – 1 Mol/Mol; V<sub>Lösung</sub> = 1,16 l; p<sub>H₂</sub> – 0,135 MPa)

Zur Bestimmung der Langzeitstabilität unserer Membrankatalysatoren unter in-situ-Bedingungen in der SAFIRA-Pilotanlage entwickelten wir einen Membranreaktor, der mit einem Durchsatz von 25 l/h betrieben wurde. Abb. 6.6 zeigt diesen modular gestalteten Reaktor in 19 m Tiefe unter GOK.



Abbildung 6.6: Modularer Reaktor mit Hohlfasermembranmodul in der Tiefbrunnengalerie Bitterfeld

Der Nachweis von Benzol und die Abreicherung von Chlorbenzol im Abstrom des Reaktors belegten das prinzipielle Funktionieren der Methode unter Feldbedingungen. Die Standzeit der verwendeten Membrankatalysatoren war jedoch unerwartet kurz. Bereits nach wenigen Tagen Betriebszeit sank bei ausbleibender MCB-Eliminierung die Benzolbildung im Reaktor drastisch ab (s. Abb. 6.8). Als Ursachen für



Abbildung 6.7: Mikrobielle Sulfatreduktion

den raschen Aktivitätsverlust des Hohlfaserkatalysators wurden Sulfide und organische Schwefelverbindungen angesehen (s. Abb. 6.7). Im Anstrom des Reaktors enthaltene Sulfide konnten als wesentliche Ursache ausgeschlossen werden, da sie durch Sorption in einer vorgeschalteten Eisenschüttung entfernt wurden.



Abbildung 6.8: Chlorbenzolreduktion am Hohlfaserkatalysator im Pilotreaktor in Bitterfeld

Auf der Oberfläche der Hohlfaserkatalysatoren wurde die Ausbildung von Präzipitaten (s. Abb. 6.9) beobachtet. Proben dieser Präzipitate wurden thermogravi-

metrisch untersucht. Ein Zersetzungspeak bei ca. 220°C weist auf organisches Material und damit auf einen signifikanten Anteil an Biomasse auf der Katalysatoroberfläche hin.

Aktivitätsuntersuchungen im Labor mit gealterten Katalysatorproben aus dem Feldreaktor bestätigten den vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität. Um die Standfestigkeit der Katalysatoren zu



Abbildung 6.9: Hohlfaserkatalysator vor und nach dem Feldeinsatz

erhöhen, untersuchten wir verschiedene Wege zur Verhinderung bzw. Inhibierung der mikrobiellen Sulfatreduktion. Neben der Dosierung von Gasgemischen aus  $H_2$  und  $O_2$  mit variierender Zusammensetzung an Stelle von reinem  $H_2$  wurde die Wirkung der Dosierung unterschiedlicher Oxidationsmittel, wie z. B.  $H_2O_2$ , in den Anstrom des Reaktors untersucht. Jedoch erbrachte keine dieser Maßnahmen den gewünschten Effekt, ohne ihrerseits komplexe Probleme zu verursachen. Auch Experimente zur oxidativen in-situ-Regenerierung der katalytischen Aktivität der Hohlfaserkatalysatoren im Pilotreaktor waren nicht oder nur in geringem Maße erfolgreich.

Fazit: Beim Einsatz von Pd-Katalysatoren in Grundwässern besteht stets das Problem rascher Inhibierung ihrer katalytischen Aktivität. Ursache der geringen Standzeit ist die Vergiftung des Pd mit sulfidischen Schwefelverbindungen, deren Quelle unter reduzierenden Bedingungen hauptsächlich mikrobiologischer Natur ist. Die Erfahrungen aus dem Betrieb von Membrankatalysereaktoren in der Bitterfelder Pilotanlage führten im Hinblick auf die Etablierung eines Sanierungsverfahrens, bei dem die katalytische Dechlorierung der CKW im Grundwasser stattfinden soll, zu einer pessimistischen Prognose. Ein Einsatz der von uns entwickelten Membrankatalysatoren an anderen Standorten erscheint aber durchaus chancenreich. So konnten SCHÜTH et al. (2004) zeigen, dass Zeolith-gestützte Pd-Katalysatoren, die am Standort Bitterfeld ebenfalls schnell desaktiviert wurden, am Standort Backnang seit mehreren Jahren mit stabiler Aktivität in Betrieb sind (siehe Teilprojekt 3.2).

#### 6.2 Kombinationsverfahren

#### Verlagerung der Pd-katalysierten CKW-Reduktion in die Gasphase

Der Einsatz eines Edelmetall-katalysierten Prozesses zur Dekontaminantion CKWbelasteter Grundwässer setzt die Lösung der Vergiftungsproblematik voraus. Der Kerngedanke unseres Lösungsansatzes besteht in der räumlichen Trennung des Katalysators von der Grundwasserphase. Als Konsequenz aus den Resultaten des in-situ-Einsatzes von Pd-Katalysatoren wurde das ursprüngliche Projektziel -Entwicklung eines passiven in-situ-Verfahrens - modifiziert. Durch die Verlagerung der Pd-katalysierten Hydrodechlorierung aus dem Grundwasser in eine Gasphase und der dazu nötigen Strippung der Schadstoffe aus dem Grundwasser kann das entwickelte Verfahren nicht mehr als passiv bezeichnet werden. Aber gerade in der Verlagerung der Dechlorierungsreaktion in die Gasphase liegen die entscheidenden Vorteile des bereits patentierten Kombinationsverfahrens [PCT/EP02/07826].

Die Technologie stellt eine innovative Verknüpfung bekannter Verfahrensschritte und deren Ergänzung durch neue Verfahrensstufen dar. Der gesamte Prozess zielt auf die Entfernung *und* Zerstörung flüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe. Das oft breite Eigenschaftsspektrum realer Kontaminationen, z. B. große Unterschiede in der Flüchtigkeit, Adsorbierbarkeit oder der Reduktionsgeschwindigkeit an Fe<sup>0</sup>, erschwert die Entwicklung eines "Universalverfahrens". Das entwickelte Verfahren beinhaltet Dekontaminationsschritte in der Wasser- und in der Gasphase, die auf chemisch-katalytischen und Sorptionsmechanismen basieren. Abbildung 6.10 zeigt diese Verfahrensschritte schematisch. Die Hauptschritte sind: a) Wasservorbehandlung incl. eines Verfahrensschrittes zur Erhöhung der Flüchtigkeit von Kontaminanten, b) Vakuumstrippung der Kontaminanten aus dem Wasser und c) Hydrodechlorierung der HKW bei erhöhten Temperaturen in der Gasphase.



Abbildung 6.10: Schematische Darstellung des entwickelten Kombinationsverfahrens [PCT/EP02/07826]

Das entwickelte Verfahren wurde in einer Pilotanlage zur Behandlung von Wasserströmen bis ca. 1,5 m<sup>3</sup>/h realisiert (s. Abbildung 6.11) und im Industriepark Bitterfeld/Wolfen am Standort Greppin (Brunnen 1) eingesetzt.





Abbildung 6.11: Modular aufgebaute Forschungsanlage (Containerbauweise)

Das anstehende Grundwasser enthält dort eine Vielzahl aliphatischer CKW wie z. B. Vinylchlorid ( $c_{VC} - 7 \text{ mg/l}$ ), Trichlorethen ( $c_{TCE} - 30 \text{ mg/l}$ ), 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $c_{TeCA} - 80 \text{ mg/l}$ ), trans- und cis-Dichlorethen ( $c_{t-DCE} - 3 \text{ mg/l}$ ,  $c_{c-DCE} - 16 \text{ mg/l}$ ) und Tetrachlorethen ( $c_{PCE} - 10 \text{ mg/l}$ ) sowie Monochlorbenzol ( $c_{MCB} - 1 \text{ mg/l}$  MCB) und ca. 100 ppb H<sub>2</sub>S. Der AOX-Wert des Grundwassers beträgt bis zu 150 mg/l

### Wasservorbehandlung

Das Grundwasser passiert zunächst die Wasservorbehandlungsstufe. Zwei mit Schwammeisen gefüllte Reaktoren stehen am Anfang des Prozesses. Deren Aufgaben sind: a) Bindung von im Grundwasser enthaltenen Schwefelverbindungen, b) Anreicherung des Grundwassers mit dem Reduktionsmittel H<sub>2</sub> und c) partielle oder vollständige Reduktion von an metallischem Eisen reduzierbaren aliphatischen CKW gemäß R - Cl + Fe<sup>0</sup> + H<sub>2</sub>O  $\Downarrow$  R - H + Fe<sup>2+</sup> + OH<sup>-</sup> + Cl<sup>-</sup>.

Danach passiert das Grundwasser zum Zweck der Sorption schwer flüchtiger Substanzen alternierend einen von zwei mit Aktivkohle gefüllten Reaktoren. Das Aktivkohlebett wirkt nicht nur als Adsorber, sondern auch als chemischer Reaktor. Dieser Schritt der Vorbehandlung des Grundwassers hat die Transformation schwer flüchtiger Substanzen, wie z. B. TeCA, in leichter strippbare Verbindungen zum Ziel. Solch eine Umwandlung ist oft einfacher als die vollständige Dechlorierung in der Wasserphase (siehe Kapitel TeCA-Hydrolyse).

#### Vakuumstrippung der Kontaminanten aus dem Grundwasser

Die effektive Überführung der CKW aus dem Grundwasser in eine Strippgasphase stellt den Kernprozess des Verfahrens dar. Voraussetzung für die Strippung der CKW und damit für den Reinigungserfolg ist die Flüchtigkeit der CKW, beschrieben durch den Henry-Koeffizienten ( $K_H = c_{i, Gas}/c_{i, Wasser}$ ). Je kleiner  $K_H$  ist, desto schlechter ist die Substanz strippbar und umso größer ist die zu ihrer Strippung nötige Gasmenge. Die Flüchtigkeiten der Hauptschadstoffe des aus Brunnen 1 geförderten Grundwassers variieren in einem Bereich von zwei Größenordnungen. TeCA ist mit einem  $K_H = 0,014$  nur sehr ineffektiv strippbar, dominiert aber mit Konzentrationen von bis zu 80 mg/l im Grundwasser. TeCA stellt also eine besondere Herausforderung an unser Verfahren dar, deren Lösung durch einen separaten Verfahrensschritt in der Stufe der Wasservorbehandlung erfolgt.

Die Überführung der CKW aus der Grundwasser- in die Gasphase erfolgt in Hohlfasermembranmodulen der Firma Celgard<sup>®</sup>. Diese Module bestehen aus gebündelten, nanoporösen Polypropylenkapillaren, wodurch eine hohe Dichte an Austauscherfläche von <sup>-</sup> 3 m<sup>2</sup>/l Modulvolumen und eine hohe Trennstufenzahl erreicht werden. Im Gegensatz zur Funktion herkömmlicher Strippanlagen wird der direkte Kontakt zwischen Wasser- und Strippgasphase vermieden. Beide Medien sind durch dünne, nanoporöse Membranen (siehe Abbildung 6.12) mit hydrophoben Eigenschaften voneinander getrennt und strömen im Gegenstrom aneinander vorbei. Die flüchtigen CKW permeieren aus dem Grundwasser ins Strippgas, welches im Inneren der Hohlfasern strömt. Als Strippgas wurde von uns technischer Stickstoff verwendet. Die Austauscherfläche pro Modul der eingesetzten Bauart (6 x 28 inch) beträgt 42 m<sup>2</sup>. Reihen- oder Parallelschaltung von mehreren Modulen bewirkt eine Erhöhung der Austauscherfläche.



Abbildung 6.12: Apparatetechnische Realisierung der Vakuumstrippanlage

Der Einsatz von Hohlfasermembranmodulen ermöglicht die Absenkung des Strippgasdruckes und somit eine Minimierung des Gasvolumens bei gleicher Strippgüte. Der Betrieb der Module erfolgte in der Pilotanlage bei Gasdrücken zwischen 10 und 25 kPa. Die Absenkung des Gasdruckes ist in der Strippanlage durch eine Wasserringpumpe realisiert. Auf der Abgasseite der Vakuumpumpe wird der Strippgasstrom wieder verdichtet und der Katalysestufe zugeführt.

Durch die Verwendung von N<sub>2</sub> an Stelle von Luft wird die Gefahr der Präzipitatbildung auf den Membranoberflächen, z. B. durch Ausfällungen nach Sauerstoffeintrag ins Grundwasser, minimiert. Präzipitate können die Strippeffizienz der Membranen negativ beeinflussen. Wir konnten feststellen, dass sich die langsam abnehmende Permeabilität der Membranen im realen Betrieb durch saure oder alkalische Spülungen der Module stets regenerieren ließ. Der CKW-freie Grundwasserstrom verlässt nach Passage eines Aktivkohle-"Polizeifilters" die Anlage.

#### Hydrodechlorierung der CKW bei erhöhten Temperaturen in der Gasphase

Die Verlagerung der katalytischen Reaktion in die Gasphase bedeutet eine Verringerung des zu behandelnden Massestroms im Vergleich zur Reaktionsführung in der Wasserphase um einen Faktor von ca. 1000. Dadurch ist es ökonomisch vertretbar, die Reaktionstemperatur zu erhöhen und so eine signifikante Steigerung der Reaktionsrate zu erreichen. Der Katalysereaktor der Pilotanlage kann bei Reaktionstemperaturen bis 400°C betrieben werden. Die Gasphasenreaktion weist weitere Vorteile auf. In der Wasserphase praktisch stabile CKW (z.B. Methylenchlorid) reagieren in der Gasphase mir akzeptablen Reaktionsraten. Die herrschenden Reaktionsbedingungen verhindern prinzipiell mikrobiologische Aktivität im Katalysereaktor. Außerdem wird die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Transportschritte aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeiten der CKW in der Gasphase vermieden.

Mit der katalytischen Hydrodechlorierung an kommerziellen Pd-Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen in der Gasphase steht eine universell einsetzbare Dechlorierungsmethode für flüchtige CKW zur Verfügung, die nicht durch Biofouling oder Scalingprozesse beeinträchtigt wird. Die Reaktivität und die Selektivität des Pd-Katalysators werden maßgeblich durch die Reaktionstemperatur bestimmt. Um die Bildung relativ stabiler, gesättigter partiell chlorierter Zwischenprodukte (z.B. Ethylchlorid aus Vinylchlorid) zu vermeiden, sollten Mindesttemperaturen für den Katalysator eingehalten werden (<sup>-</sup> 150°C).

Das Problem der Desaktivierung von Pd-Katalysatoren ist auch bei ihrem Einsatz in der Gasphase nicht gänzlich zu vermeiden. Die Katalysatoraktivität ist durch nicht in den Eisenreaktoren zurückgehaltene, strippbare Schwefelverbindungen gefährdet. Eine beim Gasphaseneinsatz auftretende langsame Abnahme der Katalysatoraktivität kann jedoch durch Erhöhung der Reaktortemperatur minimiert oder kompensiert werden. Außerdem ist es einfach möglich, desaktivierte Katalysatoren durch eine oxidative Behandlung, z. B. mit Luft, innerhalb weniger Stunden zu regenerieren. Die oxidative Regenerierung ist eine Methode, die Hydrodechlorierungsraten im Feld trotz gestrippter Schwefelverbindungen auf hohem Niveau zu halten. Eine derartige Reaktivierung von in der Wasserphase desaktivierten Katalysatoren war nicht oder nur sehr eingeschränkt realisierbar. Um Vergiftungen des Pd vorzubeugen, ist dem Katalysator als Sicherungsmaßnahme eine ZnO-Adsorberschüttung zur Adsorption von im Strippgas enthaltenen Schwefelverbindungen im Anstrom des Katalysators vorgeschaltet.

Als Reduktionsmittel wird Wasserstoff verwendet, welcher dem Strippgasstrom vor dem Katalysereaktor zudosiert wird. Das Katalyseabgas ist frei von CKW, enthält aber Reduktionsprodukte wie z. B. Methan, Ethan, Benzol und Chlorwasserstoff. Der Abgasstrom passiert zur Entfernung des Chlorwasserstoffs eine Gaswäsche. Die entstehende Salzsäure kann anlagenintern, z. B. zur Spülung der Strippanlage, verwendet werden. Der gewaschene Abgasstrom verlässt die Anlage oder kann nach Anreicherung mit Reduktionsmittel im Kreislauf geführt werden.

#### Hydrolyse von Tetrachlorethan (TeCA)

Ziel unseres Verfahrens ist es, die Grundwasserkontaminanten durch Strippen in die Gasphase zu überführen, um sie dort katalytisch zu hydrodechlorieren. Die Hauptkontaminante 1,1,2,2-TeCA ist aufgrund ihres niedrigen Henry-Koeffizienten (K<sub>H</sub> = 0,014) schwer strippbar. TeCA unterliegt aber in alkalischer Lösung unter Abspaltung eines Chlorwasserstoffs gemäß  $C_2H_2CI_4 + OH^- \Downarrow C_2HCI_3 + H_2O + CI^-$  (k<sub>B</sub> – 1,5 l/(M • s) bei 20°C,  $\vartheta_{/2}$  – 7 min bei pH = 11 (SCHWARZENBACH et al. 1993)) einer raschen Hydrolyse zu TCE. Als allgemeiner Reinigungsschritt ist die TeCA-Hydrolyse ungeeignet. Wenn die Dechlorierung aber der Strippanlage vorgeschaltet wird, bewirkt sie eine Erhöhung der Flüchtigkeit des CKW um den Faktor 30 (K<sub>H</sub> (TCE) = 0,4) und ist damit zielführend. Die Halbwertszeit der TeCA-Hydrolyse

beträgt bei einem moderaten pH-Wert von 8,5, bei dem bereits Präzipitatbildung aus Greppiner Grundwasser auftritt, mehr als 60 h. Diese Reaktionsrate ist für eine technische Anwendung zu gering. Die nötigen Reaktoren hätten inakzeptable Dimensionen. Um die Kontaktzeit im Reaktor zu erhöhen, ist es sinnvoll, das TeCA zu retardieren. Zu diesem Zweck setzten wir Aktivkohle zur Erhöhung der Verweilzeit des TeCA ein. Entscheidend ist, dass auch an Aktivkohle sorbiertes TeCA hydrolysiert. In Laborexperimenten konnten wir zeigen, dass mehrmaliges Beladen der Aktivkohle mit TeCA und dessen alkalische Hydrolyse ohne Verlust an Sorptionskapazität möglich sind. Die Anhebung des pH-Wertes bewirkt auch im heterogenen System eine Steigerung der Hydrolysegeschwindigkeit.

In der Pilotanlage wird die Verweilzeit des TeCA in zwei Reaktoren der Wasservorbehandlungsstufe durch Adsorption an Aktivkohle verlängert. Diskontinuierlich betrieben, wird stets ein Reaktor mit TeCA beladen, während das Sorbat der anderen Aktivkohleschüttung hydrolysiert. Diese alternierende Betriebsweise macht die Alkalisierung eines stehenden Bettvolumens zur Beschleunigung der Hydrolyse ökonomisch vertretbar. Eine pH-Wertanhebung für den gesamten Grundwasserstrom während dessen Durchgang durch die Aktivkohleschüttung wäre wenig attraktiv (hoher Laugeverbrauch, Abtrennung von Ausfällungen). Nach Beendigung der Hydrolyse folgt ein Umschalten der Reaktoren. Das gebildete TCE wird mit dem Grundwasserstrom von der Adsorberschüttung desorbiert und so der Strippanlage zugeführt.

In Laborversuchen wurde zudem gefunden, dass die Hydrolyse des TeCA durch Aktivkohle katalysiert wird. Abb. 6.13 zeigt die Gegenüberstellung von kinetischen Untersuchungen zur TeCA-Hydrolyse in homo-Lösuna aener und in Gegenwart von Aktivkohle. Die Hydrolysereaktion von adsorbiertem TeCA ist bei einem pH-Wert von 8,5 um einen Faktor von ca. 6 schneller.





### Ergebnisse vom Betrieb der Pilotanlage

### Vakuumstrippung

Abbildung 5.14 zeigt die Strippeffizienzen verschiedener CKW bei Verwendung eines Hohlfasermembranmoduls (Fa. Celgard<sup>®</sup>, 6 x 28 inch) unter speziell gewählten experimentellen Bedingungen. Der Grundwasserfluss betrug 500 l/h und der Strippgasdruck 22,5 kPa. Das Verhältnis von Strippgasfluss zu Grundwasserfluss wurde in der Spanne von 6:1 bis 0,8:1 variiert. Dies entspricht extrem niedrigen Strippgasverbräuchen.

Die Grundwasserkontaminanten sind, geordnet nach ihrer Flüchtigkeit, auf der Abszisse aufgetragen. Die Ordinate verdeutlicht die Strippeffizienz der Anlage für die Einzelsubstanzen. Der Strippgrad X einer Substanz kann durch verschiedene thermodynamische oder kinetische Faktoren limitiert werden. Der maximal mögliche Strippgrad ist abhängig von den apparativen Bedingungen (Gas- und Wasserfluss, Gasdruck) und den Henry-Koeffizienten der betrachteten Verbindung und kann mit folgender Formel berechnet werden:

1 Ø X<sup>max.</sup> Ω K<sub>H</sub> (
$$\stackrel{\int}{V_{Gas}}_{V_{Wasser}}$$
| K<sub>H</sub> ( $\stackrel{\int}{V_{Gas}}_{V_{Wasser}}$  [NL/h] (100 kPa)

Der so berechnete Wert gilt für eine unendlich große Zahl theoretischer Böden im Modul, was in der Realität natürlich nicht erfüllt ist. Die entsprechend berechneten Effizienzmaxima sind in Abbildung 6.14 durch die Dreiecke angegeben. Die Nähe der tatsächlich erzielten Strippeffizienzen zu den theoretischen Maxima verdeutlicht die Qualität der Strippung.



**Abbildung 6.14**: Effizienz der Strippung von CKW in Abhängigkeit vom Strippgasfluss (Grundwasserfluss = 500 l/h, p = 22,5 kPa, 42 m2 Austauscherfläche)

Für die flüchtigen CKW wurden hohe Strippeffizienzen nahe der theoretischen Maxima, d. h. den thermodynamischen Limits bestimmt. Eine weitere Erhöhung des Strippgrades ist durch Vergrößerung der Austauscherfläche, also durch Kombination mehrerer Strippmodule, problemlos möglich. Auch durch weitere Variationen der Versuchsparameter Gas- und Wasserfluss und Gasdruck lassen sich die Strippeffizienzen steigern.

Die Strippung des Tetrachlorethans erfolgte etwa so effektiv wie thermodynamisch möglich, was die Übereinstimmung von Praxis und Theorie verdeutlicht, aber dennoch nur sehr unvollständig. Ursache dafür ist die geringe Flüchtigkeit des TeCA.

#### Hydrodechlorierung in der Gasphase

In Abbildung 6.15 sind typische Umsätze der CKW an frischem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 150°C Reaktionstemperatur, an gealtertem, partiell desaktiviertem Katalysator nach 4 Wochen Betriebszeit bei 250°C Katalysatortemperatur und an regeneriertem Katalysator gegenübergestellt. Dem wassergesättigten Strippgas wurden 5 Vol-% Wasserstoff als Reduktionsmittel zudosiert.



Abbildung 6.15: Hydrodechlorierung von CKW an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5 Ma-% Pd) unter variierenden Katalysebedingungen (Zusammensetzung des Strippgases: wassergesättigter technischer N<sub>2</sub> incl. – 1 Vol-% Summe CKW, 5 Vol-% H<sub>2</sub>).

An frischem Katalysator werden alle im Strippgas enthaltenen CKW bei Temperaturen unterhalb 150°C vollständig umgesetzt. Mit zunehmender Betriebszeit wurde eine Abnahme der Aktivität des Katalysators beobachtet. Beim Gasphaseneinsatz auftretende Desaktivierungen können aber durch Erhöhung der Reaktionstemperatur nahezu kompensiert werden (siehe oben). Die Umsätze der verschiedenen HKW betrugen nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 250°C noch zwischen 85 und 99%.

Desaktivierte Katalysatoren lassen sich in der Gasphase regenerieren, was beim Einsatz von Pd-Katalysatoren in der Wasserphase nicht oder nur teilweise möglich

ist. Durch eine oxidative Behandlung des Katalysators mit Luft konnte dessen Ausgangsaktivität wieder hergestellt werden (Abb. 6.15, regenerierter Katalysator bei 150 °C getestet).

Resümierend kann festgestellt werden, dass der Katalysator unter diesen Bedingungen sehr effizient arbeitet und im Vergleich zur Katalyse in der Wasserphase ausgesprochen robust ist.

### Oxidative Strippgasbehandlung

Sollte die mit dem Strippgas zugeführte Menge an Schwefelverbindungen so groß sein, dass die Arbeitszyklen des Katalysators trotz Temperaturerhöhung zu kurz werden, ist es möglich, das Strippgas am gleichen Katalysator oxidativ zu behandeln (KOPINKE et al. 2003 b), da Pd nicht nur ein effektiver Katalysator für Reduktionsreaktionen ist, sondern bei erhöhten Temperaturen auch Oxidationsreaktionen katalysiert. Allerdings sind die benötigten Reaktionstemperaturen für die Oxidation um 200 bis 300 K höher als für die Reduktion. Zur Realisierung der oxidativen Betriebsweise in der Pilotanlage wird vor dem Katalysereaktor an Stelle von Wasserstoff Sauerstoff in den Strippgasstrom dosiert.

Ein Vorteil der oxidativen Betriebsweise besteht darin, dass Schadstoffe nicht nur dechloriert, sondern im Idealfall vollständig in H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und HCI umgewandelt werden (KOPINKE et al. 2003 a, Kap. 4.3). Dies ist insbesondere für chlorierte Benzole wichtig, weil das Dechlorierungsprodukt Benzol stets eine Nachbehandlung erfordert. Zur oxidativen Strippgasbehandlung in der Pilotanlage wurde der beladene Gasstrom mit O<sub>2</sub> angereichert. Die Gesamtkonzentration an organischen Verbindungen verringerte sich während der Passage des Strippgases durch den Katalysereaktor beispielsweise bei einer Katalysatortemperatur von 430°C und einer effektiven, ca. 96%igen Ausnutzung des O<sub>2</sub> um 98,5%.

## 6.3 Weitere Aktivitäten

## Erweiterung des behandelten Schadstoffspektrums (Kombinationsverfahren)

Neben dem Einsatz im Chemiepark Bitterfeld/Wolfen wurde die Pilotanlage mit Erfolg an zwei Brunnen auf dem Gelände der Berlin-Chemie AG in Berlin Adlershof betrieben. Der Anlagenbetrieb an Standorten, deren Grundwässer durch unterschiedliche Kontaminanten in sehr verschiedenen Konzentrationsbereichen belastet sind, war vor allem im Sinne der Bestimmung des Leistungsvermögens unseres Verfahrens von besonderer Bedeutung.

Das Spezifikum des auf dem Gelände der Berlin-Chemie AG behandelten Grundwassers besteht neben einem breiten Spektrum an CKW mit Konzentrationen von bis zu 250 mg/l im Auftreten von *bromierten Kohlenwasserstoffen* (BKW). Trotz positiver Prognose war es wichtig, die Eignung unseres Kombinationsverfahrens zur Strippung und Debromierung von BKW aus Grundwasser unter realen Bedingungen nachzuweisen. Innerhalb des Betriebes gelang uns der Nachweis der Eignung dieses Kombinationsverfahrens zur Sanierung komplex und stets extrem hoch belasteter Grundwässer. Detaillierte Ergebnisse sind im ausführlichen Abschlussbericht dargestellt (KOPINKE et al. 2003 a). Bei der Optimierung der Pilotanlage lag der Fokus auch auf der Schaffung idealer Up-scaling-Bedingungen für geplante großtechnische Umsetzungen und damit Verwertungen unserer Erfindung.



Abbildung 6.16: Forschungsanlage und Umweltmessmobil des UFZ im Feldeinsatz (Standort: Gelände der Berlin-Chemie AG)

#### **Alternative Wasserstoffdonatoren**

Als innovativen Ansatz zur Substitution gasförmigen Wasserstoffs als Reduktionsmittel für in-situ-Verfahren untersuchten wir die Einsatzmöglichkeiten weiterer, leichter handhabbarer und technisch relevanter Reduktionsmittel. Das Handling von gasförmigem Wasserstoff wird neben bestimmten Sicherheitsrisiken auch durch seine geringe Wasserlöslichkeit von nur 1,6 mg/l ( $p_{H2}$  = 100 kPa, T = 20°C) erschwert. Für hohe HKW-Konzentrationen muss ggf. gasförmiger H<sub>2</sub> mehrfach dosiert werden (SCHÜTH et al. 2004). Wir untersuchten, inwieweit leicht dosierbare, flüssige Wasserstoffdonatoren wie Hydrazin, Ameisensäure oder Isopropanol gasförmigen Wasserstoff als Reduktionsmittel ersetzen können (KOPINKE et al. 2004 a).

In Laborexperimenten setzten wir Ameisensäure, Isopropanol und Hydrazin zur Pdkatalysierten Hydrodechlorierung von MCB in wässriger Lösung als Reduktionsmittel ein. In saurem und neutralem Milieu waren die Hydrodechlorierungsgeschwindigkeiten mit Ameisensäure mit denen in Gegenwart von H<sub>2</sub> vergleichbar. In alkalischer Lösung ist Formiat wenig reaktiv. Die beobachteten Reaktionskinetiken lassen in Abhängigkeit vom pH-Wert zwei Reaktionsmechanismen vermuten, die als H-Atom- und Hydridtransfer interpretiert werden können. CKW und auch O<sub>2</sub> stimulieren als Wasserstoffakzeptoren die Ameisensäurezersetzung. Isopropanol ist um ca. 5 Größenordnungen weniger reaktiv als Ameisensäure und deshalb für eine technische Anwendung nicht von Interesse.

Hydrazin ist im Gegensatz zur Ameisensäure nur unter alkalischen Bedingungen ein effektiver H-Donator für die Hydrodechlorierung. Die Reaktion verläuft auch im alkalischen Milieu um einen Faktor von ca. 30 langsamer als mit H<sub>2</sub> als Reduktionsmittel.

Im Ergebnis dieser Laborversuche haben wir gezeigt, dass Ameisensäure und Hydrazin molekularen Wasserstoff als Reduktionsmittel durchaus ersetzen können. Wir sind uns der Tatsache bewusst, dass Hydrazin selbst ein wassergefährdender Stoff ist. Trotzdem wird Hydrazin nach dem Stand der Technik zur Aufbereitung von Reinstwässern (Kesselspeisewässer) in der Industrie angewendet. Bevor die reduktiv behandelten Abwässer in den Bio-Geozyklus abgegeben werden, lässt sich Hydrazin leicht oxidativ zerstören – beispielsweise durch Zugabe von Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid.

Nach unseren Erkenntnissen stellt Ameisensäure als Reduktionsmittel zur Pdkatalysierten Hydrodechlorierung von CKW aus technischer und ökonomischer Sicht eine aussichtsreiche Alternative zu gasförmigem  $H_2$  dar.

#### Verminderung des Einflusses der Transportlimitation auf den Umsatz

Beim Einsatz von Pd-Trägerkatalysatoren werden die tatsächlichen Reaktionsraten häufig durch technische Randbedingungen, wie z. B. Form und Größe der Katalysatorpartikel, limitiert (SCHÜTH et al. 2004). Meist sind die auf die Aktivkomponente Pd bezogenen Reaktionsraten gepulverter Katalysatoren um mehrere Größenordnungen höher als für pelletierte Katalysatoren. Ursache für diese Verringerung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit sind äußere und vor allem innere Transportwiderstände (Film- und Porendiffusion der Reaktanten in der mikroporösen Trägermatrix). Der Vorteil der konkurrenzlos hohen Reaktionsraten der katalytischen Reaktionen geht somit verloren. In der Minimierung von Transportlimitationen besteht also ein großes Potenzial zur Steigerung der Reaktionsraten. Tab. 6.1 veranschaulicht dies anhand spezifischer Aktivitäten verschiedener Pd-Katalysatoren für die Reduktion von MCB. A<sub>Pd</sub> stellt ein Maß für die mögliche Reinigungsleistung des eingesetzten Pd dar. Anschaulich bedeutet ein Wert von  $A_{Pd} = 1 l/(g \cdot min)$ , dass mit einem Gramm Pd die CKW-Konzentration in einem Liter Wasser bei einer Verweilzeit im Reaktor von 7 Minuten um 99,2% abgesenkt werden kann (1 -  $0.5^7 = 0.992$ ). Der Vergleich der spezifischen Aktivitäten der verschiedenen Pd-Katalysatoren in Tab. 6.1 verdeutlicht große Unterschiede.

Tabelle 6.1: Spezifische Aktivität von Pd in verschiedenen Katalysatoren für die Reduktion von MC	:В;
$(T = (23 \pm 2)^{\circ}C; 0,1 \text{ MPa H}_2; c_{0, MCB} = 550 \text{ ppm}, Batchversuche unter Schütteln})$	

Katalysator	$\mathbf{A}_{Pd} = V_{Lsg} / (m_{Pd} \cdot \vartheta_2)$ [I/(g • min)]
0,71,15% Pd in Silikonhohlfaser, Wandstärke = 1mm, d <sub>Pd-Cluster</sub> – 5 nm	0,30,6
0,5% Pd auf Y-Zeolith, 3 mm Pellets, d <sub>Cluster</sub> – 2…50 nm	0,6
0,5% Pd auf Y-Zeolith, pulverisiert	3,6
0,5% Pd auf v-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Eggshell-Imprägnierung, 3 mm Pellets	1,0
0,5% Pd auf v-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pulverisiert	8,0
0,5% Pd auf v-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , feinst pulverisiert, mit NaBH <sub>4</sub> aktiviert	100300
Pd-Kolloide, durch in-situ-Reduktion von Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ca. 500

Eine Pulverisierung pelletierter Katalysatoren erhöht die spezifische Aktivität um einen Faktor von 6...8. Eine starke Aktivitätserhöhung wurde auch durch Aktivierung (Nachreduktion) des kommerziellen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit Natriumborhydrid erreicht. Die auf diesem Weg erzielte hohe Aktivität ist allerdings nicht dauerhaft stabilisierbar. Innerhalb weniger MCB-Reduktionszyklen verringerte sich A<sub>Pd</sub> wieder auf den Wert von H<sub>2</sub>-aktivierten Katalysatorproben. Die vergleichsweise geringe spezifische Aktivität des in Silikon eingeschlossenen Pd trotz geringer Clustergröße ist ein Sonderfall, zurückzuführen auf Intramembrantransportwiderstände oder das nichtwässrige Milieu, das die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit negativ beeinflussen könnte. Der Verlust an Katalysatoraktivität ist der Preis für den Schutz des Palladiums durch die Silikonmatrix. Jedoch ist die spezifische Aktivität des Membrangeträgerten Palladiums mit der pelletierter Katalysatoren vergleichbar. Durch Membran- und Intrapelletdiffusion verursachte Transportlimitierungen liegen in der gleichen Größenordnung.

Die Hydrodechlorierung mit Pd-Kolloiden zeigt eindrucksvoll, wie hoch die "intrinsische" Aktivität des Pd sein kann, wenn Transportlimitierungen weitgehend ausgeschaltet werden. Die spezifische Aktivität der Kolloidkatalysatoren ist mit Werten von bis zu 500 l/(g•min) außerordentlich hoch. Die verwendeten Pd-Kolloide wurden durch in-situ-Reduktion von Palladiumsalzen mit Wasserstoff erzeugt. Zur Aktivitätsbestimmung wurden Lösungen mit Pd-Konzentrationen von 0,1 bis 1 mg/l verwendet.

Die Verwendung von Pd-Kolloidkatalysatoren zur Grund- und Abwasserbehandlung ist nur in Suspension, nicht im Festbett möglich, womit das Problem der Pd-Rückgewinnung oder -Rückhaltung in Durchflussreaktoren auftritt. Aus ökonomischer Sicht ist eine Pd-Rückgewinnung aufgrund des relativ niedrigen aktuellen Preises von 4,85 €/g Pd (Stand Januar 2004) nicht zwingend notwendig.

Die Katalysatorkosten würden bei einer Pd-Konzentration von 0,1 mg Pd pro Liter Grundwasser und der vollen Ausnutzung der ermittelten spezifischen Aktivität von 500 l/(g • min) ca. 0,5 € betragen. Palladium ist aber als Schwermetall mit toxischen Eigenschaften zu betrachten, weshalb ein Eintrag ins Grundwasser nicht tolerierbar erscheint.

Um die hohe katalytische Aktivität von Pd-Kolliden ohne zusätzliche Verunreinigung der behandelten Wässer ausnutzen zu können, erproben wir gegenwärtig gemeinsam mit einer Arbeitsgruppe im Forschungszentrum Karlsruhe ein neues Konzept, das auf der Magnetoseparation ferromagnetischer Teilchen beruht. Dazu wird Pd auf ferromagnetischen Fe-Kolloiden abgeschieden (s. Ausblick).

## 6.4 Ausblick

### Kombinationsverfahren

Ein Schwerpunkt unserer zukünftigen Arbeit besteht in der Weiterentwicklung unseres Kombinationsverfahrens, um möglichst flexibel hochkontaminierte und variabel zusammengesetzte Wässer behandeln zu können. Unser Ziel ist es, durch ergänzende Verfahrensschritte den bestehenden Prozess so zu komplettieren, dass ein noch breiteres Spektrum an kontaminierten Grund- und Abwässern behandelt werden kann.

#### Magnetoseparation palladisierter Kolloidkatalysatoren

Ein weiterer Fokus unserer Forschungen liegt auf der Entwicklung eines Verfahrensschrittes zur Abscheidung kolloidalen Palladiums aus Abwässern. Wie in Kap. 4.3 erläutert, macht der Einsatz der hochaktiven Pd-Kolloidkatalysatoren zur CKW-Reduktion in Grund- und Abwässern deren anschließende Abscheidung aus dem behandelten Wasser nötig. An der Entwicklung der dazu notwendigen Technologie werden wir gemeinsam mit dem Forschungszentrum Karlsruhe im Rahmen des Helmholtz-Programms "Nachhaltigkeit und Technik" arbeiten.

Die Grundidee besteht in der Erzeugung von Pd-Clustern auf kolloidalen, ferromagnetischen Trägermaterialien. Dabei soll die hohe spezifische Aktivität des Pd als Folge minimierter Stofftransportwiderstände erhalten bleiben. Dies schließt mikroporöse Träger a priori aus. Die Abscheidung des Pd erfolgt im einfachsten Fall spontan beim Kontakt zwischen gelöstem Pd und metallischem Eisen. Der Eisenträger kann durch anaerobe Korrosionsprozesse selbst als Wasserstoffdonator dienen. Aus reaktionstechnischen Gründen sollte der Katalysereaktor als Strömungsrohr oder als Kaskade von Rührkesseln ausgelegt werden. Am Reaktorausgang werden Pd/Fe-Kolloide durch Magnetoseparation aus dem Wasserstrom abgetrennt und recycliert.

Das kritische Problem der Langzeitstabilität von Pd-Katalysatoren, an dem bisher ihr Einsatz im technischen Maßstab häufig gescheitert ist, wird auf diese Weise nicht gelöst, aber umgangen. Kolloidale Pd-Katalysatoren müssen nur noch für kurze Reaktionszeiten (wenige Minuten) ihre hohe spezifische Aktivität entfalten. Nach ihrer Abtrennung aus dem Wasserstrom ist eine physikalische (z. B. durch Ultraschallbehandlung) oder chemische Reaktivierung des Katalysators (z. B. durch Oxidation von adsorbierten Schwefelverbindungen) möglich, bevor er erneut in den kontaminierten Wasserstrom eingespeist wird.

Eine weitere verfahrenstechnische Vereinfachung zielt auf den Einsatz von Ameisensäure an Stelle von gasförmigem Wasserstoff. Am Ende der Entwicklung könnte ein einfaches technisches Verfahren stehen, bei dem geringe Konzentrationen zweier flüssiger Agenzien – Ameisensäure und Pd-haltige Katalysatorsuspension – optimal in den zu behandelnden Wasserstrom dosiert werden, der mit hoher Geschwindigkeit (geringer äußerer Stofftransportwiderstand) einen leeren Rohrreaktor passiert. Am Ausgang des Reaktors wird der ferromagnetische Katalysator abgetrennt, ggf. reaktiviert und erneut eingesetzt. Durch die um zwei bis drei Größenordnungen höhere spezifische Aktivität von kolloidalem Pd im Vergleich zu Trägerkatalysatoren in Festbettreaktoren wird der neuartige Reaktor kleiner und der Pd-Einsatz geringer sein als nach dem bisherigen Stand der Technik.

Die entscheidenden zu lösenden Aufgaben sind die Erzeugung, Stabilisierung und das Handling von kolloidalen, ferromagnetischen Pd-Katalysatoren im Zusammenspiel mit Ameisensäure in neutralem oder leicht saurem Milieu. Die Verwendung von kolloidalem Eisen und bimetallischen Reagenzien (z. B. Pd/Fe) zur reduktiven Dechlorierung sind aus der aktuellen Literatur bekannt (ZHANG 2003, KOPINKE et al. 2004 b). Die Kombination von katalytisch hochwirksamen Kolloiden mit der Magnetoseparationstechnik zur Wasserreinigung ist unseres Wissens neu und besitzt ein beachtliches Innovationspotenzial.

#### <u>Literatur</u>

FRITSCH, D. 2001: Schlussbericht und Ergebnisbericht für 2001 zum FuE-Vertrag Nr.

- RA-1070 "Elektrochemie und Membran-gestützte Katalysatoren", GKSS Forschungszentrum, Institut für Chemie.
- KÖHLER, R. 1999: Elektrochemische und katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen im Grundwasser, Dissertation, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (UFZ-Bericht Nr. 5/2000).
- KOPINKE, F.-D., MACKENZIE, K., ROLAND, U., KÖHLER, R., WEIß, H., FRITSCH, D. 2001: "Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von organischen Halogenverbindungen in Wässern und Membran-gestützte Edelmetall-Katalysatoren"; Offenlegungsschrift DE 199 52 732 A 1, 10.5.2001.
- KOPINKE, F.-D., MACKENZIE, K., KÖHLER, R., BATTKE, J. 2003 a: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Projektverbund SAFIRA – Teilprojekt B 3.1; "Reduktive Dechlorierung von Chloraromaten mit elektrochemischen Methoden und Membrangestützten Katalysatoren zur in-situ-Behandlung von kontaminierten Grundwässern"; Berichtszeitraum: 1.7.1999-30.6.2002; Förderkennzeichen des BMBF: 02WT9940/9.
- KOPINKE, F.-D., KÖHLER, R., MACKENZIE, K. 2003 b: "Catalytic Hydrodechlorination of Groundwater Contaminants in Water and in the Gas Phase using Pd/v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"; Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 44, pp 15-24.

- KOPINKE, F.-D., MACKENZIE, K., KÖHLER, R., GEORGI, A. 2004 a: "Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts", J. Appl. Cat. A, subm. 11/2003.
- KOPINKE, F.-D., WEIß, H., GEORGI, A. 2004 b: Letter to the Editor on: Zhang, W.-X. 2003; J. Nanoparticle Res. 5, 323-332, J. Nanoparticle Res., in press.
- SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, D. M.; IMBODEN, D. M. 1993: Environmental Organic Chemistry, J. Wiley & Sons.
- SCHÜTH, C., KUMMER, N. A., WEIDENTHALER, C., SCHAD, H. 2004: Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater, Applied Catalysis B: subm.
- ZHANG, WEI-XIAN 2003: "Nanoscale iron for environmental remediation: An overview", J. Nanoparticle Res. 5, 323-332.

# 7 Zeolith-gestützte Katalysatoren zur Hydrodehalogenierung und Hydrierung von Schadstoffen im Grundwasser

CHRISTOPH SCHÜTH, NIKOLAI-ALEXEJI KUMMER

Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Institut für Angewandte Geologie, Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen, e-mail: schueth@uni-tuebingen.de

## 7.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der vorliegende Bericht enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten SAFIRA-Teilprojekts B 3.2: "Zeolith-gestützte Katalysatoren zur Hydrodehalogenierung und Hydrierung von Schadstoffen im Grundwasser" (Förderkennzeichen: 02WT9941/1) über die Projektlaufzeit vom 01.07.1999 bis zum 31.06.2003. Aufgabenstellung und Ziel dieses Teilprojekts war es, in Laborversuchen das Potenzial sowie die Limitierungen einer reduktiven katalytischen Dehalogenierung und Hydrierung halogenierter aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffgemische in wässriger Phase zu ermitteln. Darüber hinaus sollte die Langzeitstabilität der entwickelten Edelmetallkatalysatoren beim Einsatz in der in Bitterfeld errichteten Pilotanlage unter Atmosphärendruck und Grundwassertemperaturen überprüft werden.

## 7.2 Projektansatz

Bei den klassischen abiotischen Sanierungstechniken für kontaminierte Grundwässer erfolgt in der Regel nur eine Verlagerung und Aufkonzentrierung von Schadstoffen in einer zweiten Phase (z.B. Aktivkohle), die eine Nachbehandlung verlangt. Ein grundlegend anderer Sanierungsansatz beruht auf Methoden die von vornherein schadstoffzerstörenden Charakter aufweisen, also keinen weiteren Aufbereitungsschritt erfordern. Dazu gehören z.B. thermische, oxidative oder biologische Methoden.

Anfang der 90er Jahre wurde das Potential von 0-wertigem Eisen zur reduktiven Dehalogenierung von chlorierten Schadstoffen erkannt (Gillham und O'Hannesin, 1994; Matheson und Tratnyek, 1994) und es wird seit einigen Jahren mit guten Erfolgen in sog. "Reaktiven Wänden' zur *in situ*-Grundwassersanierung eingesetzt (Gillham, 1993). Die Einsatzmöglichkeiten dieser Methode beschränken sich jedoch im wesentlichen auf Schadensfälle mit chlorierten aliphatischen Schadstoffen wie Trichlorethylen (TCE) und Perchlorethylen (PCE) da eine Reaktivität gegenüber anderen relevanten Schadstoffgruppen, z.B. aromatische Verbindungen wie Chlorbenzole oder chlorierte Biphenyle, nicht gegeben ist. Selbst für TCE oder PCE ist mit Halbwertszeiten im Stundenbereich zu rechnen (Arnold und Roberts, 2000).

Auf Edelmetallen beruhende katalytische Verfahren haben den Vorteil, dass eine breite Reaktivität bei aromatischen und aliphatischen halogenierten Verbindungen gegeben ist (Hoke et al., 1992; Kovenklioglu et al., 1992; Schreier und Reinhard,

1995; Schlimm und Heitz, 1996; Schüth und Reinhard, 1998). Außerdem sind, abhängig vom Katalysator, schnelle Reaktionsraten mit Halbwertszeiten im Bereich von Sekunden bis wenigen Minuten erreichbar (Lowry und Reinhard, 1999; Schad et al., 2003). Idealerweise wird der Katalysator in der Reaktion nicht verbraucht. Damit sind theoretisch unendliche Standzeiten der Katalysatoren möglich.

Das Hauptproblem, welches bisher eine Anwendung dieses Verfahrens in der Praxis verhindert, ist die schnelle Deaktivierung von Edelmetallkatalysatoren durch die oft komplexe Grundwasserchemie. Besonders die Sorption schwefelhaltiger ionischer Wasserinhaltsstoffe auf den katalytisch aktiven Metalloberflächen kann zum vollständigen Verlust der Abbaueigenschaften führen (Siantar et al., 1996). Die Langzeitstabilität ist jedoch Voraussetzung für einen wirtschaftlichen und damit konkurrenzfähigen Einsatz dieser Methode.

## 7.3 Grundlagen

Durch Katalysatoren ermöglichte oder unterstützte Reaktionsverläufe sind in der chemischen Synthese oder Verfahrenstechnik weit verbreitet. Typischerweise werden diese Katalysatoren jedoch bei hohen Drücken und Temperaturen in der Gasphase oder in organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Standardkatalysatoren für einen Einsatz in einem so komplex zusammengesetzten Medium wie Grundwasser sowie unter Umgebungsbedingungen sind entsprechend nicht verfügbar.

#### Katalysatormetalle und Trägermaterialien

Katalytisch aktive Metalle sind in den Gruppen VIIIb und Ib des Periodensystems zu finden, wobei Katalysatoren auf Basis von Palladium, Platin, Rhodium oder Ruthenium weit verbreitet sind. Die Metalle weisen dabei unterschiedliche Reaktivitäten auf. Während Palladium etwa eine sehr gute Aktivität bei Dehalogenierungsreaktionen zeigt, ist bei Rhodium eine deutlich bessere Hydrieraktivität festzustellen.

Zur Katalysatorherstellung wird das Edelmetall in der Regel durch Tränkimprägnierung dispers auf geeignete Trägermaterialien mit großen spezifischen Oberflächen aufgebracht, um eine möglichst große Metalloberfläche bei geringem Metalleinsatz zu erreichen. In der Regel werden Metallgehalte von ca. 0,1 % – 1 % (Gewicht) realisiert. Verbreitete Trägermaterialien sind etwa Aktivkohlen oder Metalloxide wie Alumina.

#### Maßgeschneiderte Katalysatoren

Die Hauptkontaminante im Grundwasser an der Bitterfelder Pilotanlage ist eindeutig Chlorbenzol mit einem Anteil von ca. 95 % an dem Gesamtgehalt der identifizierten organischen Schadstoffe. Darüber hinaus sind 1,4-Dichlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol sowie Benzol über den gesamten Versuchszeitraum nachweisbar. Chlorierte Ethene (VC, TCE und PCE) sowie Ethane (1,1,2,2 TCA) werden nicht regelmäßig nachgewiesen und spielen im Bereich der Pilotanlage eine untergeordnete Rolle. Damit ist bei der Auswahl eines geeigneten Katalysatoredelmetalls eindeutig der Schwerpunkt bei einer guten Dehalogenieraktivität zu sehen, wobei hier Palladium die höchste Aktivität aufweist.

Palladium ist bei Anwesenheit von Wasserstoff in der Lage, eine reduktive Dehalogenierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in wässriger Phase nach der allgemeinen Reaktionsgleichung R-CI +  $H_2 \Downarrow R-H$  + HCI bei Umgebungsbedingungen zu katalysieren. Neben der Dechlorierung von chlorierten Ethenen wie TCE und PCE zu Ethan als Endprodukt sind auch viele aromatische Verbindungen, darunter Chlorbenzole, abbaubar. In Abbildung 7.1 sind einige Beispielreaktionen mit aromatischen, bzw. cyclischen Verbindungen aufgeführt.



Abbildung 7.1: Beispielreaktionen aromatischer (bzw. cyclischer) Verbindungen mit einem Palldiumkatalysator in wasserstoffgesättigter wässriger Phase unter Umgebungsbedingungen (Schüth und Reinhard, 1998).

Neben der Aktivität des Metalls ist bei der Katalysatorauswahl die Rolle des Trägermaterials, welches die Oberfläche zur Metallimprägnierung bereitstellt, nicht zu unterschätzen. So kann das Trägermaterial durch seine physikalisch-strukturellen Eigenschaften einen wesentlichen Beitrag zur Leistungsfähigkeit eines Katalysators liefern. Selektive Katalysatoren sind z.B. durch Einsatz mikroporöser Trägermaterialien mit einstellbaren Porengrößen erreichbar oder durch hydrophile/hydrophobe Oberflächen, die durch eine veränderbare Elementverteilung im Kristallgitter kristalliner Trägermaterialien hervorgerufen werden können.

Insbesondere zeolithische Trägermaterialien erlauben eine solche Einstellung von Porengrößen oder Oberflächenpolaritäten. Zeolithe sind mikroporöse, kristalline Aluminosilikate mit einem Poreninnendurchmesser zwischen 0,25 nm und 1nm. Die Hohlraumdimensionen liegen damit im Bereich von Durchmessern organischer Moleküle. Es gibt sowohl natürliche Zeolithe als auch synthetisch hergestellte Zeolithe, deren Strukturen oft auf den natürlichen Kristallgittern beruhen. Die Gitter werden in allen Fällen aus SiO<sub>4</sub> und AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> Tetraedern aufgebaut, die über gemeinsame Sauerstoffatome zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verknüpft sind.

Die aufgrund der AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Einheiten hervorgerufene negative Ladung im Aluminosilikatgerüst wird durch Kationen (meist aus der Alkali- und Erdalkali-Gruppe) kompensiert, die sich in den Kanälen und Hohlräumen des Gitters befinden. Sie haben keine stützende Funktion und lassen sich auch aufgrund der hohen Porosität der Zeolithe leicht substituieren; Zeolithe werden deshalb häufig auch als Ionenaustauscher eingesetzt. Zu beachten ist hierbei allerdings, dass bei Änderung der Kationengröße oder bei Ersatz der einwertigen durch mehrwertige Kationen die Querschnitte der Porenöffnungen beeinflusst werden. Damit ist es möglich, die Zugänge zu den Porenöffnungen durch den Ionenaustausch zu erweitern oder zu verengen, wodurch spezifische Molekültrennungen möglich werden.

Durch Variation des Si/Al-Verhältnisses lassen sich Zeolithe unterschiedlicher Polarität herstellen. Bei Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses durch Desaluminierung werden Zeolithe unpolarer. Gleichzeitig wird das Eindringen von (hydrophoben) Kohlenwasserstoffen in die wasserfreien Gerüste erleichtert - zum einen aufgrund der geringeren Zahl austauschbarer Kationen, zum anderen aber auch wegen der mit fallendem Aluminiumgehalt abnehmenden negativen Ladung und der damit verbundenen steigenden Hydrophobie (Oleophilie) des Gerüstes. Der Übergang von einer eher hydrophilen Struktur zu einer eher hydrophoben Struktur wird bei einem Si/Al-Verhältnis von ca. 7 erreicht (Flanigen, 1991; Weitkamp et al., 1992).

In diesem Projekt wurden stark hydrophobe Zeolithe vom Typ Y mit Porendurchmessern von 0,74 nm und einem Si/Al Verhältnis von 200 als Trägermaterial für Palladium eingesetzt (Y-200). Diese Kristallstruktur sollte zu einer Affinität zu den abzubauenden hydrophoben Schadstoffen führen sofern ihr Eindringen nicht durch ihre Größe bzw. sterische Anordnung behindert wird; im Gegensatz dazu sollte diese Struktur wenig attraktiv für potentiell deaktivierende ionische Verbindungen sein. Damit sollte es möglich sein, das katalytisch aktive Metall (zumindest in den Poren) vor einem Angriff von potentiell deaktivierenden Ionen zu schützen, auch wenn deaktivierende Ionen im Grundwasser vorhanden sind. Dieser Effekt konnte in Modellsystemen für Sulfit nachgewiesen werden (Abbildung 7.2; Schüth et al., 2000).



Abbildung 7.2: Dehalogenierung von 1,2-Dichlorbenzol im Batch Experiment in deionisiertem Wasser (offene Symbole) und in deionisiertem Wasser mit 30 mg/l Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (ausgefüllte Symbole). Links: Palladium auf einem Aluminiumoxid-Träger. Schnelle Deaktivierung des Aluminiumoxid-Katalysators durch Sulfit. Rechts: Palladium auf Zeolith Y-200. Deutlich bessere Stabilität bei Anwesenheit von Sulfit.

#### Betrieb der Katalysatoren in Durchflussreaktoren

Für einen Betrieb der Katalysatoren in Durchflussreaktoren wird das Trägermaterial, in diesem Fall Zeolithe des Typs Y-200, pelletiert um ein körniges, schüttfähiges Material zu erhalten. Die Größe der Pellets liegt dabei etwa bei 3 x 2 mm. Danach wird das Edelmetall Palladium durch Tränkimprägnierung aufgebracht, wobei durch dieses Verfahren eine gute Dispersion des Metalls erreicht wird.

Abbildung 7.3 (links) zeigt das pulverförmige Zeolith-Ausgangsmaterial und den pelletierten Katalysator, sowie eine Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme eines Zeolithkristalls nach der Imprägnierung mit Palladium (rechts). Ein Katalysator diesen Typs mit einer Palladiumbeladung von 0,5 % (Gewicht) wurde für den Betrieb in der Bitterfelder Pilotanlage von der Degussa AG hergestellt.



Abbildung 7.3: Links: Pulverförmige Zeolithe, pelletiert und mit Palladium imprägniert. Rechts: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (TEM) von einem Zeolith Y200 tränkimprägniert mit 1% Palladium.

Die ausreichende Versorgung des Katalysators mit dem Reduktionsmittel Wasserstoff ist ein zentraler Punkt im Prozessablauf, da nur so ein effizienter Schadstoffabbau gewährleistet ist. Dieses wird in der Regel durch eine dazu ausgerüstete Säule vor der eigentlichen Katalysatorsäule erreicht. In dieser Vorsäule befindet sich ein an einem Ende verschlossener Silikonschlauch, der mittels eines am anderen Ende angeschlossenen Wasserstoffgenerators oder einer Wasserstoffgasflasche unter Druck gesetzt wird. Wasserstoff diffundiert durch den Silikonschlauch und löst sich im vorbeiströmenden Wasser. Die zugegebene Wasserstoffmenge kann mit einem elektronischen Durchflussregler eingestellt werden. In Abbildung 7.4 ist das System mit den zwei notwendigen Säulen, rechts die Säule zur Wasserstoffsättigung des Grundwassers und links die anschließende Säule gefüllt mit dem pelletierten Katalysator, in einer Geländeanwendung in Denkendorf bei Stuttgart dargestellt.



Abbildung 7.4: Säule zur Aufsättigung des Wassers mit Wasserstoff (rechts) und nachgeschaltete Katalysatorsäule gefüllt mit pelletierten, Pd-imprägnierten Zeolithen (links).

#### 7.4 Ergebnisse

Der Ergebnissteil dieses Berichts gliedert sich in zwei Teile. Im Folgenden werden zuerst exemplarisch Ergebnisse aus umfangreichen Laboruntersuchungen vorgestellt, die zu speziellen Fragestellungen im Hydrogeochemischen Labor des Geologischen Instituts der Universität Tübingen durchgeführt wurden. Danach werden Ergebnisse aus der Bitterfelder Pilotanlage und aus zwei weiteren Feldanwendungen vorgestellt, in denen das Verfahren unter Realbedingungen getestet wurde.

#### Ergebnisse aus Laborversuchen

In Laborversuchen sollten Deaktivierungsprozesse mit dem Ziel untersucht werden, Lösungsansätze für dieses Problem zu entwickeln, die dann in Geländeanwendungen implementiert werden könnten. Dazu wurden Säulenversuche durchgeführt, bei denen der Einfluss von verbreiteten Wasserinhaltsstoffe auf die Langzeitstabilität von Edelmetallkatalysatoren ermittelt werden sollte. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 7.5 dargestellt.

Grundsätzlich wurde mit TCE versetztes deionisiertes Wasser mit einer Testlösung dotiert und diese dann, nach Wasserstoffaufsättigung, durch eine mit Katalysatorpellets gefüllte Säule gepumpt. Vor und nach der Katalysatorsäule wurden Wasserproben analysiert um die Abbauleistung zu überprüfen.



Abbildung 7.5: Säulenversuchsaufbau zur Ermittlung des deaktivierenden Potentials verbreiteter ionischer Wasserinhaltsstoffe. Mit TCE versetztes deionisiertes Wasser wird mit der Testlösung dotiert und, nach Wasserstoffaufsättigung, durch eine Säule (6 cm Länge, 1 cm ∴) gefüllt mit Katalysatorpellets gepumpt. Vor und nach der Katalysatorsäule werden Wasserproben analysiert, um die Abbauleistung zu überprüfen.

#### **Referenzprobe**

Um die Ergebnisse aus den Versuchen mit Zusatz unterschiedlicher Ionen mit der unter Idealbedingungen zu erzielenden Abbauleistung vergleichen zu können, wurde im Säulenversuch eine Referenzsäule betrieben, bei der eine TCE Lösung in deionisiertem Wasser (1mg/I) durch eine mit pelletiertem Katalysator (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) befüllte

gepumpt wurde. Säule Die Pumprate wurde so eingestellt, dass eine Kontaktzeit in der Säule von ca. 1 min erreicht wurde (ca. 2 ml/min). Abbildung 7.6 zeigt die Ergebnisse dieser Referenzsäule. Es ist zu erkennen, dass über den gesamten Versuchszeitraum von ca. 600 Tagen sehr stabile Umsatzraten von ca. 50 % erhalten wurden. Ein leichter Trend zu schlechteren Umsätzen bei zunehmender Versuchszeit könnte zwar aus den Daten abgeleitet werde, jedoch ist dies, betrachtet man die lange Versuchszeit, nicht signifikant.



Abbildung 7.6: Referenzsäule: Abbau von 1 mg/l TCE in deionisiertem Wasser; Katalysator: 2 g Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Kontaktzeit ~ 1 min; stabile Abbauraten über ca. 600 Tage.

Die Halbwertszeit der Abbaureaktion betrug damit über den gesamten Versuchszeitraum ca. 1 Minute. Auch die Massenbilanzen, die über die aus der Dehalogenierung von TCE entstehenden Produkte Ethen und Ethan aufgestellt wurden, ergaben eine Kohlenstoffbilanz um 100% über die gesamte Versuchsdauer.

#### Einfluss von ionischen Wasserinhaltsstoffen

Im Folgenden werden ausgewählte Langzeitsäulenversuche vorgestellt, bei denen gezielt der Einfluss von in Grundwässern verbreiteten ionischen Verbindungen auf die Langzeitstabilität der Palladiumkatalysatoren untersucht wurde. Der Versuchsaufbau entspricht dem des Referenzversuchs (TCE-Abbau als Testreaktion, Kontaktzeit in der Säule 1 min). Die hier dargestellten Versuche wurden ausgewählt, da sie die grundsätzlichen deaktivierenden Effekte exemplarisch aufzeigen sowie Lösungsmöglichkeiten dargestellt werden können.

Das erste Beispiel zeigt den Einfluss von unterschiedlichen Schwefelverbindungen auf die Abbauleistung. In Abbildung 7.7 (links) ist ein Säulenversuch dargestellt, bei dem der wässrigen Phase ab ca. dem 25 Versuchstag Natriumsulfat in einer Konzentration von ca. 500 mg/l (resultierende  $SO_4^{2-}$  Konz.: ca. 340 mg/l, Na<sup>+</sup>-Konz: ca. 81 mg/l) zugegeben wurde. Über die Versuchsdauer von ca. 80 Tagen konnte kein signifikanter Rückgang der Abbauleistung beobachtet werden. Die etwas höheren Abbauleistungen zu Versuchsbeginn könnten eine Folge der schlechteren Massenbilanz sein und müssen nicht auf eine Deaktivierung hinweisen, da die Kurven von Massenbilanz und Abbauleistung über die gesamte Versuchsdauer in etwa äquidistant verlaufen. Dieser Versuch lässt darauf schließen, dass sowohl Na<sup>+</sup> Ionen als auch  $SO_4^{2-}$  Ionen keinen negativen Einfluss auf die Abbauleistung haben. Wie bei dem Referenzversuch werden nach ca. 80 Tagen Umsatzraten von ca. 50% erreicht.



Abbildung 7.7: Abbau von TCE (1 mg/l) in deionisiertem Wasser mit einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator im Säulenversuch. Kontaktzeit 1 min. Links: ^ Zugabe von ~ 500 mg/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rechts: ^ Zugabe von ~ 500 mg/l Na<sub>2</sub>S. \_ Spülung mit deionisiertem Wasser ` Spülung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10/g/l.

Abbildung 7.7 (rechts) zeigt außerdem einen zweiten Versuch, bei dem deionisiertem Wasser 500 mg/l Natriumsulfid zugegeben (resultierende Na<sup>+</sup> Konz.: ca. 150 mg/l; S<sup>2-</sup> Konz.: ca. 200 mg/l). Es ist deutlich zu erkennen, dass diese Zugabe eine spontane, nahezu vollständige Deaktivierung zur Folge hat. Da Natriumionen nicht deaktivierend wirken (Abb. 7.7 links), muss die deaktivierende Wirkung auf die Sulfidionen zurückzuführen sein. Das verhältnismäßig kleine Sulfidion (Ionenradius 184 pm) bzw. die je nach pH-Bereich gebildeten HS<sup>-</sup> lonen und das nicht-ionische H<sub>2</sub>S sind offensichtlich in der Lage, die reaktiven Zentren auf den auf dem Aluminiumoxidträger relativ freiliegenden Palladiumoberflächen zu belegen und damit zu deaktivieren. Mittels einer 2 stündigen Spülung mit dem starken Oxidationsmittel Wasserstoffperoxyd (wässrige Lösung an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit einer Konzentration von ca. 10 g/l) kann jedoch ein Großteil der Reaktivität (auch wiederholt) wiederhergestellt werden. Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass Sulfid zwar eine spontane Deaktivierung der Palladiumoberflächen zur Folge hat, eine Reaktivierung ist aber selbst bei den hier sehr hoch gewählten Sulfidkonzentrationen durch einfaches Spülen mit Wasserstoffperoxyd möglich. Es ist deshalb anzunehmen, dass hier keine starken Bindungen in Form einer Chemisorption eingegangen werden.

Auch bei Zugabe einer Kupfersulfatlösung (500 mg/l; resultierende Konzentration  $Cu^{2+}$  ca. 200 mg/l;  $SO_4^{2-}$  ca. 300 mg/l) erfolgt eine schnelle und vollständige Deaktivierung des Katalysators (Abbildung 7.8). Die Deaktivierung wird durch Kupfer(II)-

ionen verursacht. Sowohl durch mehrtägiges Spülen mit deionisiertem Wasser als auch durch eine mehrstündige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Spülung konnte nur ein kleiner Teil der Reaktivität wieder hergestellt werden. Dieser Befund deutet darauf hin, dass es sich hier um keine reine Physisorption der Kupferionen auf den Palladiumoberflächen handelt, sondern dass Bindungen in Form einer Chemisorption eingegangen werden. Eine Spülung des Katalysators mit einer Ammoniaklösung (NH<sub>3</sub> - Konz.: ca. 10 g/l) ist jedoch in der Lage einen Großteil der Reaktivität wiederherzustellen. Dieser positive Effekt dürfte auf die Reaktion des Kupfers mit Ammoniak zurückzuführen sein. Kupfer(II)-



Ionen werden nach folgender Reaktion durch Ammoniak komplexiert:

$$Cu^{22}$$
 2 4  $NH_3 \mid \Psi u \mid NH_3 0_4 \beta^2$ 

Damit konnte nachgewiesen werden, dass selbst bei scheinbar resistenter Deaktivierung bei Kenntnis des deaktivierenden Stoffes, zumindest in diesem Fall, geeignete Reaktivierungsmaßnahmen getroffen werden können.

#### Ergebnisse aus Feldanwendungen

Insgesamt wurde die Katalysatortechnologie während der Projektlaufzeit in 3 Feldanwendungen, in der Pilotanlage in Bitterfeld, sowie auf Standorten in Backnang und Denkendorf bei Stuttgart, erprobt. Im folgendem wird auf die Anwendungen in der Bitterfelder Pilotanlage sowie am Standort Backnang näher eingegangen.

#### Ergebnisse aus der Bitterfelder Pilotanlage

Der Versuchsaufbau dieses Teilprojekts befand sich auf der 5. Arbeitsplattform in Schacht 3 der Bitterfelder Pilotanlage. Das Grundwasser wurde über zwei Horizontalbrunnen an der Basis des Schachts gefasst und zu den Reaktoren gepumpt. Im Rahmen des Projekts wurden zwei segmentierte Reaktormodule installiert, die prinzipiell unabhängig voneinander betrieben werden konnten. Jeder Reaktor besteht aus 5 in Edelstahl ausgeführten Einzelsegmenten mit einer Länge von jeweils 20 cm und einem Durchmesser von 15 cm (Abb. 7.9). Nach jedem Segment bestand über einen Probenahmeport die Möglichkeit zur Probenahme. Auslass- und Einlassproben

konnten automatisiert direkt im Analytikgebäude gezogen werden, Proben aus den einzelnen Segmenten mussten im Schacht genommen werden.

Im November 1999 wurden die Reaktoren erstmalig mit Katalysatormaterial befüllt und daraufhin in Betrieb genommen. In der folgenden Projektlaufzeit wurden zahlreiche Versuche mit unterschied-



Abbildung 7.9: Segmentierter Reaktor, Detailaufnahme der Einzelsegmente (rechts). Der runde Druckausgleichsbehälter dient zur Kompensation von Flussschwankungen durch die Pulsationen der Grundwasserförderpumpen.

lichen Ansätzen begonnen. Dabei musste zwei speziellen Problematiken im Bitterfelder Grundwasser Rechnung getragen werden, die auch in der Pilotanlage angetroffen wurden, nämlich Sulfatreduktion im Aquifer sowie Sulfatreduktion in den Reaktoren selbst.

Das eine mikrobielle Sulfatreduktion im Aquifer abläuft zeigt sich in einer quasi permanente H<sub>2</sub>S Fracht des den Reaktoren zuströmenden Grundwassers. Bei

Annahme einer Kohlenstoffquelle kann diese Sulfatreduktion mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:

 $CH_{3}COOH \ 2 \ SO_{4}^{24} \ 2 \ 8e^{4} \ | \ 2CO_{2} \ 2 \ 2OH^{4} \ 2 \ H_{2}S$ 

Es kann darüber hinaus aber auch durch die aktive Zugabe von elementarem Wasserstoff in der Katalysatorsäule zur Sulfatreduktion nach folgender Reaktionsgleichung kommen:

 $H_2 \ 2 \ SO_4^{24} \ 2 \ 8e^4 \ | \ 2H_2O \ 2 \ 2OH^4 \ 2 \ H_2S$ 

Dazu wird angenommen, dass eine sulfatreduzierende Bakterienpopulation mit dem geförderten Grundwasser in den Reaktor gelangt und dort festgelegt wird. Durch den permanent zudosierten Wasserstoff wird dann die Sulfatreduktion angeregt. Dieser Prozess konnte in den Versuchen durch einen Anstieg der H<sub>2</sub>S Konzentrationen entlang der Reaktorsäule mehrmals nachgewiesen werden.

Diese unterschiedlichen Problematiken wurden bei den Versuchen in der Pilotanlage durch zwei unterschiedliche Lösungsansätze berücksichtigt.

Die H<sub>2</sub>S Gehalte des Grundwassers sollten durch Vorschalten einer Eisenschüttung vor die Katalysatorschüttung durch Fällung reduziert werden.

Mikrobielle Sulfatreduktion in der Katalysatorsäule sollte durch periodische Spülungen (täglich für 15 Minuten) des Reaktors mit einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Lösung mit einer Konzentration von ca. 5 g/l verhindert werden.

Im folgendem werden exemplarisch die Ergebnisse eines am 27.03.2001 begonnenen Versuchs dargestellt. Der Aufbau der Säule ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Die unteren beiden Säulensegmente wurden mit einer Mischung aus Eisengranulat und Quarzsand in einem Volumenverhältnis von 1:2 befüllt. Damit sollte verhindert werden, dass etwaige H<sub>2</sub>S Gehalte im zufließenden Grundwasser den Katalysator erreichen. Darüber wurde das Modul zur Wasserstoffsättigung eingebaut, in dem ein unter H<sub>2</sub>-Druck gehaltener Silikon-



Abbildung 7.10: Säulenaufbau für den am 27.03.2001 neugestarteten Versuch. Die linken beiden Segmente sind mit einer Mischung aus Eisen und Sand gefüllt. Darüber wird das Modul zur Wasserstoffsättigung (Mitte) und zwei Module gefüllt mit Katalysator aufgebaut (rechts). Die Eisen/Sand Mischung und der Katalysator wurden in einem Nylonnetz verpackt.

schlauch verlegt ist. Die beiden letzten Module wurden mit dem Zeolith-Katalysator befüllt. Die Eisen/Sand Mischung sowie der Katalysator wurden in Nylonnetze verpackt um ein einfacheres Befüllen und Entleeren der Säulensegmente zu ermöglichen. Im Anlagenbetrieb wurde zwischen dem zweiten Eisensegment und dem Segment zur Wasserstoffsättigung die periodische Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur

Verhinderung einer sulfatreduzierenden Biologie durchgeführt (tägliche Spülungen mit  $H_2O_2$  für 15 Minuten mit einer Konzentration von ca. 5 g/l). Die Flussrate in diesem Versuch wurde auf 20 Liter pro Stunde eingestellt, so dass die Kontaktzeit in jedem Katalysatorsegment etwa 3 Minuten betrug (jeweils 1000 g Katalysator mit einer Schüttdichte von ca. 0,5 kg/l, entsprechend einem Porenvolumen von ca. 1 Liter).

Abbildung 7.11 zeigt die Ergebnisse in der Anfangsphase dieses Versuchs. Dabei sind die Chlorbenzolgehalte bzw. Benzolgehalte nach dem zweiten Eisensegment sowie nach jedem der beiden Segmente mit Katalysator geplottet. Es ist gut zu erkennen, dass in den ersten 5 Tagen des Versuchs in beiden Katalysatorsegmenten ein deutlicher Chlorbenzolabbau stattfindet, wobei in beiden Segmenten in etwa ähnliche Abbauleistungen erreicht werden (links). Dieser Abbau wird auch durch die Benzolgehalte, das entstehende Dehalogenierungsprodukt, bestätigt (rechts). Danach kommt die Katalysatoraktivität jedoch zum Erliegen und konnte auch durch wiederholtes und längeres Spülen mit Wasserstoffperoxyd nicht wieder reaktiviert werden. Die nicht ausgeglichene Massenbilanz in der ersten Phase ist auf eine anfängliche Sorption des Chlorbenzols zw. Benzols in den Zeolithen zurückzuführen. Weitere Neustarts mit gleichen Säulenaufbauten zeigten ähnliche Ergebnisse.

Die sehr schnelle Deaktivierung der Katalysatoren in der Pilotanlage kann für diese Versuchen nicht vollständig mit der H<sub>2</sub>S Bildung durch Sulfatreduktion erklärt werden, da anfänglich kein H<sub>2</sub>S in den Reaktoren nachgewiesen wurde. Das belegt die Effektivität der getroffenen Gegenmaßnahmen, Vorschalten einer Eisenschüttung zur Fällung des H<sub>2</sub>S sowie periodische H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Spülungen.





Zur Aufklärung des Deaktivierungsmechanismus wurden deshalb die in den Versuchen in der Pilotanlage deaktivierten Katalysatoren ausgebaut und zur Charakterisierung und Reaktivierung nach Tübingen gebracht. Hierzu wurden einige Gramm der Katalysatorpellets gründlich mit deionisiertem Wasser gespült. Ein Teil der Pellets wurde getrocknet, ein weiterer Teil in eine Edelstahlsäule eingebaut und

über mehrere Stunden mit einer  $H_2O_2$  Lösung (~10 g/l) gespült und auf seine Reaktivität mit TCE als Substrat getestet. Danach wurde der Katalysator wieder ausgebaut, mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet.

Die getrockneten Proben wurden am MPI für Kohlenforschung mittels Röntgenphotoelektronspektroskopie (XPS) auf Elementverteilungen untersucht. Mit dieser Methode kann nicht speziell auf eine Palladiumoberfläche focusiert werden, sondern es wird ein Summenspektrum über einen größeren Bereich erhalten. Damit erhält man also nicht spezifisch Informationen über eine Belegung von Pd-Oberflächen, man bekommt jedoch einen Überblick über die Elemente, die während des Einbaus und Betriebs der Katalysatoren in der Pilotanlage auf oder in den Katalysatoren abgelagert wurden.

In Abb. 7.12 sind die XPS Spektren im relevanten Energiebereich von 40 – 200 eV von drei in Bitterfeld deaktivierten Katalysatoren dargestellt, die vor der Messung nur mit deionisiertem Wasser gespült wurden (ausgebaut aus den Reaktoren in Bitterfeld am 12.03.01 bzw. am 27.06.01). Die jeweiligen Trägermaterialien, 2 Proben mit Träger Zeolith Y-200 und eine Probe mit Träger Aluminiumoxid, lassen sich gut

anhand der charakteristischen Elemente erkennen (viel Si und wenig Al bei dem hydrophoben Zeolith Y-200, ausschließlich Al beim Aluminiumoxid). Die Eisenpeaks dürften aus der vorgeschalteten Eisenschüttung zur Sulfidfällung erklären.

Neben den erwarteten Si, Al, und Fe Peaks ist deutlich zu erkennen, dass in allen drei Proben Phosphor gefunden wurde, während Schwefel nur beim Katalysator mit Aluminiumoxidträger nachgewiesen werden kann. Diese Elementverteilung ist überraschend, da Schwefel als die Hauptkomponente, die zur Deaktivierung beiträgt, vermutet wurde. Nach Ergebnissen diesen könnte auch Phosphor, etwa aus Produkten der ehemaligen Pestizidproduktion, eine wichtige



Abbildung 7.12: XPS-Untersuchungen von in der Bitterfelder Pilot-anlage deaktivierten Katalysatoren. Vor den Messungen wurden die Katalysatorpellets mit deionisiertem Wasser gründlich gespült. Angegeben sind die identifizierten Elemente anhand der charakteristischen Bindungsenergien. Die Datumsangabe bezieht sich auf das Ausbaudatum aus den Reaktoren. Die jeweiligen Trägermaterialien lassen sich gut anhand der charakteristischen Elemente erkennen (viel Si und wenig Al bei dem hydrophoben Zeolith Y-200, ausschliesslich Al beim Aluminiumoxid).
Rolle bei der Deaktivierung spielen. Diese Produkte wurden zwar im Grundwasser an der Pilotanlage nicht nachgewiesen, es ist jedoch nicht auszuschließen, dass geringe Mengen im Grundwasser vorhanden sind oder dass es sich um gut wasserlösliche Verbindungen handelt, die bei der Routine-headspaceanalytik nicht erfasst werden. Es überrascht auch, dass Schwefel nur beim Katalysator mit Aluminiumoxidträger nachgewiesen werden konnte, während in den Spektren der Zeolithe keine Schwefelpeaks erkennbar sind. Es könnte daraus der Schluss gezogen werden, dass schwefelhaltige Verbindungen, wenn sie hydrophob sind, nicht in die Porosität der Zeolithe eindringen können und damit eine Schutzwirkung erreicht wird, die beim Aluminiumoxid fehlt. Für den eindeutigen Beleg dieser Möglichkeit gibt es jedoch keine ausreichende Datenbasis.

Der deaktivierte, am 27.06.01 aus dem Reaktor in der Pilotanlage ausgebaute Katalysator, wurde mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gespült und dann wiederum mittels XPS untersucht. Abb. 7.13 zeigt einen Vergleich der XPS Spektren der deaktivierten und der gespülten Probe. Es ist zu erkennen, dass nach der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Spülung nur noch die durch den Zeolithträger bedingten Si und Al Peaks vorhanden sind. Sowohl die Eisen, als auch die Phosphorpeaks sind in der gespülten Probe nicht mehr nachweisbar. In einem Aktivitätstest der gespülten Probe mit TCE als Testsubstrat konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität des Katalysators nahezu vollständig wiederhergestellt war.

Die Befunde aus den Reaktivierungsversuchen und den XPS Messungen haben gedass zumindest zeigt. im Labor die in Bitterfeld deaktivierten Katalysatoren wieder regeneriert werden konnten. Es kann außerdem vermutet werden, dass Phosphorverbindungen bei der Deaktivierung eine Rolle spielen. Das ist iedoch kein zwingender Schluss, da durchaus andere Elemente an Deaktider vierung beteiligt sein könnten, die mit der Nachweisgrenze der XPS Methode nicht nachweisbar sind. Diese Nachweisgrenze liegt bei ca.



Abbildung 7.13: Vergleich der XPS-Spektren des in der Bitterfelder Pilotanlage deaktivierten Zeolith Y-200 Katalysators und des gleichen Katalysators nach Spülung mit einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Lösung. Nach der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Spülung sind nur noch die durch den Zeolithträger bedingten Si und Al Peaks vorhanden.

0,2 - 2 Atom-%. Auch bei der Eindringtiefe sind der Methode Grenzen gesetzt, die bei ca. 1-5 nm liegen. Warum in der Bitterfelder Pilotanlage keine Reaktivierung bei den auch dort stattfindenden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Spülungen gelingt ist unklar. Ein Grund könnte in

einer permanenten Fracht des Grundwassers mit deaktivierenden Verbindungen liegen, die nach jedem Reaktivierungsversuch eine erneute Deaktivierung auslöst.

Aus der Geschichte der Chemieproduktion im Bitterfelder Raum kann vermutet werden, dass Produkte, Zwischenprodukte oder auch Abbauprodukte der Pestizidproduktion für die beobachteten Effekte mitverantwortlich sein könnten. In der Bitterfelder Pestizidproduktion sind in großen Mengen organische Schwefel- und Phosphorverbindungen hergestellt worden, wie z.B. Dimethoat (Bi 58). In GC-MS screenings des in der Pilotanlage geförderten Grundwassers konnte Thiophen identifiziert werden. Am Standort Greppin wurde neben einer Vielzahl anderer Verbindungen auch Diphenylsulfid, Dimethyldisulfid und Propanthiol nachgewiesen (Abbildung 7.14). Diese vier Verbindungen wurden in Laborversuchen auf ihr deaktivierendes Potential untersucht. In allen Fällen kam es zu starken Katalysatordeaktivierungen. Da es sich hier nicht um ionische Verbindungen handelt ist auch ein Eindringen dieser Verbindungen in die Poren der Zeolithe wahrscheinlich. Eine permanente Belastung des Grundwassers mit diesen Verbindungen oder mit Abbauprodukten würde entsprechend zu einer permanenten Katalysatordeaktivierung führen. Damit ist das Verfahren unter den Bedingungen wie sie im Bereich der Pilotanlage anzutreffen sind, nicht ohne weiteres implementierbar.



Abbildung 7.14: Im Grundwasser an der Pilotanlage bzw. in Greppin vermutete und nachgewiesene organische Schwefel- und Phosphorverbindungen mit starkem deaktivierendem Potential.

## Ergebnisse vom Standort Backnang

Am Standort eines Elektronikunternehmens in Backnang bei Stuttgart wurde nach umfangreichen Voruntersuchungen eine auf der Katalysatortechnologie basierende full-scale Anlage Ende 2001 in Betrieb genommen. Dieses Beispiel zeigt, dass bei günstigen Vorraussetzungen diese Technologie durchaus Anwendungen finden kann, und das im Wettbewerb mit konventionellen Sanierungstechniken. Im folgenden wird dieser Standort und die implementierte Anlage vorgestellt.

Die Grundwasserkontamination am Standort wird durch PCE, TCE und vor allem durch die Abbauprodukte c-DCE und VC geprägt. Die Gesamtkonzentrationen liegen, abhängig vom Grundwasserstand, zwischen 50 µmol/l und 250 µmol/l und zeigen keinen signifikanten Rückgang seit Sanierungsmassnahmen vor etwa 15 Jahren begonnen wurden. Auf Grund der dichten Bebauung am Standort ist das Schadenszentrum nicht zugänglich und auch in-situ Maßnahmen nicht durchführbar. Deshalb ist die Sanierung beschränkt auf ,pump-and-treat' Maßnahmen zur hydraulischen Sicherung mit Grundwasserbehandlung am Standort. Auf Grund der Talrandlage des Standorts mit den typischen heterogenen Ablagerungen und insgesamt geringen Durchlässigkeiten kann eine hydraulische Sicherung bereits mit Pumpraten von wenigen Litern pro Minute erreicht werden.

Nach etwa einjährigem kleinskaligen Probebetrieb wurde Ende 2001 die fullscale Anlage in Betrieb genommen, die in Abbildung 7.15 schematisch dargestellt ist. Ähnlich zum Bitterfelder Aufbau wird das Grundwasser vom Brunnen kommend zuerst mittels eines Silikonschlauchs unter Wasserstoffdruck mit Wasserstoff gesättigt. Danach wird es durch die Katalysatorsäule gepumpt,



Abbildung 7.15: Schematischer Aufbau der full-scale Anlage in Backnang.

die mit ca. 20 kg (~ 40 L) des Palladium/Zeolith Y-200 Katalysators gefüllt ist. Bei angenommenen Pumpraten von 1 – 3 Litern pro Minute und Porositäten der Katalysatorschüttung von etwa 50 % ergeben sich Kontaktzeiten zwischen 20 und 7 Minuten. Besonders bei den kurzen Kontaktzeiten ist kein vollständiger Abbau der CKW zu erwarten. Das war auch nicht unbedingt Ziel der Anlagenauslegung, da der Abbau mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden kann. Der weitere Abbau geringer Restkontaminationen ist auf Grund der Reaktionskinetik sehr uneffektiv. Etwaige Restkontaminationen werden deshalb in einer anschließenden Aktivkohlesäule entfernt. Das Grundwasser am Standort ist initial frei von H<sub>2</sub>S. Zur Vermeidung des Aufwachsens einer sulfatreduzierenden Bakterienpopulation in der Anlage durch die H<sub>2</sub>-Zugabe wurde die Anlage jedoch per Zeitschaltuhr alle 42 Stunden mit einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (10 g/l) für 10 Minuten gespült. Die Anlage in Backnang wird mittlerweile seit etwa 2 Jahren betrieben. In dieser Zeit wurden stark ansteigende CKW Konzentrationen im Einlass nachgewiesen, die von ca.  $50 - 80 \mu mol/l$  auf Werte von über 200  $\mu mol/l$  anstiegen. Damit wurde speziell bei den sehr hohen Konzentrationen Wasserstoff mit einer Sättigungskonzentration von 800  $\mu mol/l$  limitierend für den Abbau. Deshalb werden Abbaudaten nur zwischen Einlass (Port 1) und Port 3 gezeigt, da zwischen Port 3 und Port 4 (Säulenauslass) auf Grund der Wasserstofflimitierung kein Abbau mehr stattfand.

In Abbildung 7.16 (links) sind die Einlasskonzentrationen und die Konzentrationen an Port 3 über die gesamte Laufzeit der Anlage aufgetragen. Mit Flussraten zwischen 0,8 l/min und 1,8 l/min betrug die Kontaktzeit in diesem Säulenabschnitt zwischen 7,5 min und 19 min. Die Daten zeigen, dass über die zwei Jahre Laufzeit eine effektive Dechlorierung der CKW erfolgte, obwohl speziell im 2. Jahr bei hohen Einlasskonzentrationen signifikante CKW-Konzentrationen im Auslaß nachgewiesen wurden. Massenbilanzen basierend auf den gemessenen Ethangehalten, das Produkt der Dechlorierung, lagen generell zwischen 80 % und 110 %.



Abbildung 7.16: Links: Vergleich der CKW Gesamtkonzentrationen im Einlas (Port 1) und an Port 3. Rechts: Halbwertszeiten für den CKW Abbau bezogen auf die Summe der CKW.

Um die Abbauleistung mit den unterschiedlichen Durchflussraten zu normalisieren wurden Halbwertszeiten für den CKW-Abbau berechnet (Abb. 7.16 rechts). Während der ersten 500 Tage lagen die Halbwertszeiten in der Regel zwischen 1,5 und 3 Minuten. Zwischen 130 und 220 Tagen konnten keine CKW in Port 3 nachgewiesen werden (Nachweisgrenzen VC 0.05 µmol/l; c-DCE, TCE 0.2 µmol/l; PCE 0.3 µmol/l), so dass hier Halbwertszeiten besser als 1,5 Minuten erreicht wurden.

In einigen Fällen wurden deutlich längere Halbwertszeiten, bis zu 18 Minuten, beobachtet. Dieses plötzliche Nachlassen der Abbauleistung war in der Regel mit Wasserstofflimitierungen und/oder Ausfällen der Pumpe zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Zugabe verbunden und war bei anschließendem Normalbetrieb der Anlage voll reversibel.

Ab etwa dem 500. Tag des Anlagenbetriebes scheinen die Halbwertszeiten bis auf etwa 5 Minuten anzusteigen. Es ist jedoch noch nicht erkennbar, ob es sich hier um

einen Trend oder um normale Datenstreuung handelt. Insgesamt kann jedoch festgehalten werden, dass sich der Katalysator, der in den zwei Jahren des Anlagenbetriebes nicht gewechselt wurde, als ausgesprochen robust erwiesen hat. Damit konnte an diesem Standort nachgewiesen werden, dass Katalyse mit Edelmetallkatalysatoren selbst in einer Anwendung im Grundwasser über lange Zeiten hohe und stabile Abbauleistungen zeigen kann. Diese Anlage ist unseres Wissens nach die erste Anlage in der diese Anwendbarkeit gezeigt werden konnte.

## 7.5 Zusammenfassende Bewertung

Im Rahmen des SAFIRA Projekts konnten die Vorteile aber auch die Limitierungen einer reduktiven Katalyse in wässriger Phase deutlich herausgearbeitet werden. Die Kernaussage des Projekts ist, dass eine erfolgreiche Umsetzung der hier untersuchten Technologie in die Praxis stark standortabhängig ist. Für den Standort der Bitterfelder Pilotanlage musste auf Grund der speziellen Problematik erkannt werden, dass diese Technologie nicht ohne weitere Forschungsanstrengungen implementierbar ist.

Die Ergebnisse aus der Pilotanlage und den begleitenden Laborversuchen stellen aber nicht die Katalyse in wässriger Phase als Sanierungsvariante grundsätzlich in Frage. Nach wie vor gilt, dass besonders die schnellen Reaktionsraten und die damit möglichen kompakten Reaktordimensionen kostengünstige Lösungen zulassen sollten. Im Gegensatz zu Konkurrenztechnologien erzeugen katalytische Technologien idealerweise auch keine sekundären Schadstoffströme die weiterbehandelt werden müssen. Jedoch wurden in diesem Projekt die Risiken dieser Technologie aufgezeigt, die für jeden Standort individuell bewertet werden müssen.

Das durchaus standortbezogene Entscheidungen für einen Einsatz dieser Technologie fallen können, belegt der während dieses Projekts auch in die Untersuchungen einbezogene Standort in Backnang. Hier wurde nach ca. einjährigem Betrieb einer Pilotanlage, in der spezielle Fragestellungen mit Bezug zur Bitterfeldproblematik untersucht wurden, eine kommerzielle full-scale Anlage mit zeolith-gestützten Katalysatoren in wässriger Phase aufgebaut, die von einem Ingenieurbüro betreut wird. Diese Anlage ist zwar nur für relativ geringe Flüsse bis ca. 300 l/h dimensioniert, konnte aber im Vergleich zu klassischen Technologien, etwa Aktivkohlefiltration, die wirtschaftlich bessere Lösung bieten und arbeitet seit etwa 2 Jahren sehr erfolgreich. Damit ist diese Anlage unserer Kenntnis nach weltweit die erste kommerzielle Anlage, die auf einer reduktiven Katalyse in wässriger Phase zur Dehalogenierung chlorierter Schadstoffe beruht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass hiermit eine katalytische Methode in wässriger Phase verfügbar ist, die sehr effizient eingesetzt werden kann, wenn bestimmte Vorraussetzungen erfüllt sind. Zum einen sollte das Grundwasser initial frei von deaktivierenden Verbindungen sein, etwa H<sub>2</sub>S oder Chlor- und Phosphororganika. Das sollte in Vorversuchen getestet werden. Außerdem muss das Aufwachsen einer sulfatreduzierenden Bakterienpopulation verhindert werden, z.B. durch regelmäßige Spülungen des Systems mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Selbst wenn temporär die Katalysatorleistung nachlassen sollte, z.B. durch Betriebsstörungen, kann in der Regel eine Reaktivierung des Katalysators erreicht werden.

## <u>Danksagung</u>

Wir möchten uns beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und dem zuständigen Projektträger beim Forschungszentrum Karlsruhe (Projektbereich Wassertechnologie) für die Finanzierung und das rege Interesse an unseren Arbeiten während der Projektlaufzeit bedanken. Dem Projektbereich Bergbaufolgelandschaften am Umweltforschungszentrum Leipzig/Halle (UFZ) und insbesondere den Mitarbeitern der Pilotanlage in Bitterfeld sei für die engagierte und stets kooperative Zusammenarbeit gedankt. Nicht zuletzt bestand im gesamten Projektverbund SAFIRA eine ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre wobei wir besonders den regen und fruchtbaren Austausch mit der Arbeitsgruppe von Prof. Kopinke (TP B3.1) hervorheben möchten.

## Weiterführende Literatur

Einen ausführlicheren Überblick über die Arbeiten im Rahmen dieses Projekts gibt der Abschlussbericht, erhältlich z.B. bei der TIB Hannover:

Schüth, C.; Kummer, N. A.; Zeolith-gestützte Katalysatoren zur Hydrodehalogenierung und Hydrierung von Schadstoffen im Grundwasser. Endbericht. Förderkennzeichen 02WT9941/1 Veröffentlichungsdatum 31.01.2003.

Die Ergebnisse dieses Teilprojekts wurden außerdem in zahlreichen Veröffentlichungen in nationalen und internationalen Zeitschriften publiziert. Insbesondere die folgenden Publikationen geben weiterführende Informationen:

- Schüth, C.; Kummer, N. A.; Weidenthaler, C.; Schad, H.: Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater. *Applied Catalysis B: Environmental,* in press.
- Schad, H.; Klein, R.; Stiehl, M.; Schüth, C. (2003): Katalytische Hydrodehalogenierung von LCKW im Rahmen der passiven Abstromsicherung mittels "Drain-and-Gate" am Standort Denkendorf. *Grundwasser*, 3, 138-143.
- Schüth, C. (2002): Groundwater Remediation. *Handbook of Porous Solids.*, F. Schüth, K. Sing, J. Weitkamp (Eds.). Wiley-VCH, 2719-2745.
- Kopinke, F.-D.; Köhler, R.; Mackenzie, K.; Borsdorf, H.; Schüth, C. (2002): Katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen aus kontaminierten Grundwässern. *Grundwasser*, 3, 140-145.
- Schüth, C.; Disser, S.; Schüth, F.; Reinhard, M. (2000): Tailoring Catalysts for Hydrodechlorinating Chlorinated Hydrocarbon Contaminants in Groundwater. *Applied Catalysis B: Environmental.*, 28 (3-4), 147-152.

- Kopinke, F.-D.; Köhler, R.; Mackenzie, K.; Weiss, H.; Schüth, C. (2000): In-situ-Dechlorierung von CKW im Grundwasser. *Wasserwirtschaft Wassertechnik*, 7, 58-63.
- Schüth, C.; Reinhard, M. (1998): Hydrodechlorination and Hydrogenation of Aromatic Compounds over Palladium on Alumina in Hydrogen-saturated Water. Applied Catalysis B: Environmental., 18, (3-4), 215-219.

#### <u>Literatur</u>

- Arnold, W. A.; Roberts, A. L., (2000): Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(O) particles. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1794-1805.
- Flanigen, E. M. In: Zeolites: Science and Technology, F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccache, Eds. Martinius Nijhoff, The Hague, (1985) p. 237.
- Gilham, R.W.; O`Hannesin, S.F. (1994): Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Ground Water*, 32, 958-967.
- Gillham, R. W. (1993): Cleaning halogenated compounds from groundwater. US Patent 5,266,213.
- Hoke, J.B., Gramiccioni G.A.; Balko E.N. (1992): Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols. Appl. Catal. B, Environ. 1, 285-296.
- Kovenklioglu, S.; Cao, Z; Shah, D.; Farrauto, R.J.; Balko, E.N. (1992): Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastwater. *AIChE J.*, 38, 7, 1003-1012.
- Lowry; G.V., Reinhard, M. (1999): Hydrodehalogenation of 1- to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1905–1910.
- Matheson, L. J., Tratnyek, P. G. (1994): Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 2045-2053.
- Schad, H.; Klein, R.; Stiehl, M.; Schüth, C. (2003): Katalytische Hydrodehalogenierung von LCKW im Rahmen der passiven Abstromsicherung mittels "Drain-and-Gate" am Standort Denkendorf. *Grundwasser*, 3, 138-143.
- Schlimm, C., Heitz, E. (1996): Development of a wastewater treatment process: reductive dehalogenation of chlorinated hydrocarbons by metals. *Environ. Progress*, 15, 1, 38-47.
- Schüth, C.; Disser, S.; Schüth, F.; Reinhard, M. (2000): Tailoring Catalysts for Hydrodechlorinating Chlorinated Hydrocarbon Contaminants in Groundwater. *Appl. Cat. B: Environ.*, 28 (3-4), 147-152.
- Siantar, D.P; Schreier, C.G.; Chou, C.S. Reinhard, M. (1996): Treatment of 1,2-dibromo-3chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts, *Water Res.* 30, (10), 2315-2322.
- Weitkamp, J.; Kleinschmit, P.; Kiss, A.; Berke, C.H In 9th international Zeolite Conference; von Ballmoos, R., Higgins, J. B., Treacy, M. M. J., Eds.; Butterworth-Heinemann, Boston: Montreal, 1992; Vol. 2, 79-87.

# 8 Abbau von organischen Schadstoffen im Grundwasser durch heterogen-katalytische Oxidation und die Verfahrenskombination katalytische Oxidation mit aerobbiologischem Abbau

JÖRG HOFMANN, UTE FREIER, MIKE WECKS, DIRK HÄNTZSCHEL

Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, e-mail: hofmann@inc.uni-leipzig.de

Das Vorhaben war in den SAFIRA-Projektverbund (Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen), das vom Projektbereich Industrie- und Bergbaufolgelandschaften des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle koordiniert wurde, eingebunden. Innerhalb dieses Vorhabens sollten unterschiedliche in-situ Methoden zur Grundwassersanierung entwickelt und am Modellstandort in Bitterfeld getestet werden. Der Schwerpunkt des Vorhabens bestand in der Entwicklung einer Grundwasserbehandlungstechnologie auf der Basis des oxidativ katalytischen Abbaus der organischen Schadstoffe.

## 8.1 Einführung

An einer Vielzahl alter Industriestandorte sind Boden und Grundwasser hoch und komplex belastet. Verursacht wurden diese Kontaminationen durch Handhabungsverluste, Havarien, Zerstörungen im Zweiten Weltkrieg sowie unsachgemäße Ablagerung von Neben- und Abfallprodukten.

Am Industriestandort Bitterfeld-Wolfen liegt aufgrund der über 100-jährigen intensiven Nutzung des Areals eine hohe und komplexe Belastung des Grundwasserleiters vor. Das Schadstoffspektrum wird von aromatischen Verbindungen und halogenierten Kohlenwasserstoffen dominiert. Sie stammen aus den Hauptproduktionsbereichen der Chlor- und Aromatenchemie mit der Pflanzenschutzmittelproduktion und der Farbenherstellung. Die angefallenen Nebenprodukte wurden hauptsächlich deponiert. Durch eine unsachgemäße Anlage der Deponien sowie durch Transport- und Handhabungsverluste wurden Chemikalien freigesetzt, die man entweder unverändert oder partiell abgebaut als Kontamination im Grundwasser wiederfindet. Durch die mit der Einstellung des Braunkohlebergbaus begonnene Grundwasseranhebung und das verheerende Hochwasser im Jahr 2002 hat sich die Situation im Bitterfelder Raum weiter zugespitzt.

## Situation am Modellstandort in Bitterfeld

Mit Hilfe des Multi-Level-Probenahmesystems wurden in der Umgebung des Modellstandortes in Bitterfeld tiefendifferenzierte hydrogeochemische Profile ermittelt. Sie zeigten eine starke Abhängigkeit des Schadstoffspektrums von der Tiefe und vom Standort der Probenahme. Sowohl im quartären Grundwasserleiter als auch in den Glimmersanden wurden organische Schadstoffe in hohen Konzentrationen nachgewiesen, die sich qualitativ und quantitativ deutlich unterscheiden. Diese starken Differenzen im Schadstoffspektrum sind auf unübersichtliche Strömungsverhältnisse, Adsorption der Organika an der Braunkohle, undurchlässige Trennschichten und eine Vielzahl verschiedener Schadstoffquellen zurückzuführen.

Detaillierte Untersuchungen am Modellstandort haben gezeigt, dass im Grundwasser der Schadstoff Chlorbenzol dominiert. Er wurde in Konzentrationen zwischen 10 und 20 mg/l nachgewiesen. In deutlich geringeren Mengen liegen 1,2-Dichlorbenzol und 1,4-Dichlorbenzol, 2-Chlortoluol sowie Benzol vor.

Die Salzfracht des anaeroben Grundwassers, insbesondere der Sulfat- und Chloridgehalt (ca. 1 g/l), ist hoch. Die Belastung mit anorganischen Schadstoffen, wie z.B. Schwermetalle, ist gering.

# 8.2 Verfahren zur Behandlung kontaminierter Grundwässer

## Biologische und physikalische Verfahren

Halogenierte Aromaten und stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe lassen sich zum Teil nur schwer bzw. extrem langsam biologisch abbauen. Das gilt verstärkt unter anaeroben Bedingungen.

Durch Adsorption an Aktivkohle können unpolare organische Schadstoffe aus Problemwässern entfernt werden. Die Eignung zur Grundwasserreinigung wurde im Rahmen eines anderen Teilprojektes untersucht. Die beladene Aktivkohle muss periodisch ersetzt und regeneriert bzw. entsorgt werden.

Zur Entfernung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe wie z.B. Trichlorethylen wird bevorzugt die Strippung mit Luft eingesetzt. Die in der Gasphase enthaltenen organischen Verbindungen werden katalytisch verbrannt.

Chemische Verfahren, die direkt in der Wasserphase eingesetzt werden, unterteilt man in oxidative und reduktive Technologien. Die reduktive Enthalogenierung mit Eisen, z.B. in Eisen(0)-Reaktionswänden, wird in-situ zum Abbau aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe eingesetzt. Diese Technologie kann jedoch nicht für die chloraromatischen Verbindungen eingesetzt werden.

## Oxidationstechnologien

Für die Umsetzung von biologisch schwer abbaubaren Schadstoffen wurden in jüngster Zeit oxidativ-chemische Verfahren entwickelt (HIMMEL et al., 2000). Diese "advanced oxidation technologies" setzen als Oxidationsmittel Luftsauerstoff unter extremen physikalisch-chemischen Bedingungen sowie Wasserstoffperoxid und Ozon ein. Der Vorteil dieser Verfahren gegenüber o.g. etablierten physikalischen

Methoden der Schadstoffabtrennung besteht darin, dass die enthaltenen Schadstoffe durch chemische Oxidation in der Regel zu weniger toxischen Intermediaten umgesetzt bzw. im Idealfall vollständig mineralisiert werden. Die im Folgenden kurz beschriebenen Technologien zur Behandlung von Problemwässern sind aufgrund der technologischen Voraussetzungen und Behandlungsbedingungen nur begrenzt für die in-situ Grundwasserbehandlung geeignet.

## Nassoxidation mit Sauerstoff

Um mit Luftsauerstoff ausreichend hohe Abbauraten zu erzielen, muss bei höheren Temperaturen und erhöhten Drücken gearbeitet werden. Beim Niederdruckverfahren werden Drücke von 3 bis 60 bar und Temperaturen zwischen 50 und 200 °C angewendet (WEICHGREBE, 1994). Beim Hochdruckverfahren werden die besseren Lösungseigenschaften des überkritischen Wassers ausgenutzt (Druck: 60 bis 200 bar; Temperatur: ca. 300°C). In einzelnen Fällen wird als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid eingesetzt, das nach katalytischer Aktivierung hohe Abbauraten bei Temperaturen um 100°C und bei moderaten Drücken erlaubt.

Diese Verfahren finden insbesondere bei Abwässern mit hoher Schadstofffracht ihr Anwendungsfeld, weil die zum Aufheizen des Wassers notwendige Energie zumindest partiell durch den exothermen Oxidationsprozess aufgebracht wird.

## UV-aktivierte Oxidation mit Ozon bzw. Wasserstoffperoxid

Ozon und Wasserstoffperoxid selbst reagieren meist nur sehr langsam und nur mit bestimmten organischen Verbindungen (KOLB et al., 1987). Bei der Aktivierung von Ozon (KEARNEY et al., 1987) bzw.  $H_2O_2$  (EGENOLF et al., 1994) durch UV-Strahlung bzw. heterogene oder homogene Katalysatorsysteme werden durch unterschiedliche Prozesse OH-Radikale freigesetzt, die sich durch ein hohes Oxidationspotential auszeichnen. Die Technologien finden dann Anwendung, wenn schwer biologisch abbaubare organische Schadstoffe im Problemwasser enthalten sind, die in biologisch verwertbare Intermediate überführt werden müssen.

Da Ozon selbst nicht lagerfähig ist, muss es vor Ort durch stille elektrische Entladung hergestellt werden. Die Dosierung ist durch die geringe Löslichkeit in Wasser limitiert. Das Handling stellt hohe technische Anforderungen an die Dosierung und die Sicherheitstechnik.

Die Lagerung und Dosierung des flüssigen Wasserstoffperoxids meist in Form von Perhydrol (30%ige Lösung in Wasser) bereitet keine Probleme, wenn die katalytische Zersetzung durch Verwendung entsprechender Materialien ausgeschlossen werden kann. Die Anwendung von UV-Strahlern ist jedoch stets mit Energiekosten und hohem technischen Installationsaufwand verbunden.

## Photokatalyse

Bei dieser Technologie werden die Schadstoffe an belichteten Halbleitermaterialien, vorzugsweise Titandioxid, abgebaut (MINERO et al., 1995). Als Oxidationsmittel ist Sauerstoff ausreichend, so dass auf den Einsatz von anderen kostenintensiven Oxidationsmitteln verzichtet werden kann (LINDNER et al., 1994). Der Vorteil des Verfahrens gegenüber der UV-aktivierten Oxidation mit Ozon und Wasserstoffperoxid besteht darin, dass mit Titandioxid als Photokatalysator kurzwelliges Licht bis zu einer Wellenlänge von 400 nm eingesetzt werden kann. Für die technische Anwendung muss der Katalysator weiter angepasst und entwickelt werden.

## **FENTON-Reaktion**

Bei der homogenen Katalyse kommt neben Kupfer- und Manganverbindungen vor allem Eisen zur Anwendung (SEWEKOW, 1993). Die als gelöste Ionen oder organische Komplexe eingesetzten Eisenionen reagieren mit Wasserstoffperoxid und setzen dabei die hochreaktiven OH-Radikale frei und initiieren damit den Radikalkettenprozess. Dabei wird Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert. Um erneut mit Wasserstoffperoxid reagieren zu können, muss es in einer Nachfolgereaktion, z.B. über photochemische Prozesse, wieder reduziert werden. Bei der Oxidation durch homogene Katalysen bedeutet die Abtrennung der katalytisch wirkenden Schwermetalle aus dem behandelten Wasser einen zusätzlichen technischen Aufwand. Die Technologie wurde erfolgreich zur Abwasserbehandlung eingesetzt, bei der die Anzahl der nacheinander zu schaltenden Verfahrensschritte strömungs- und steuerungstechnisch beherrscht werden kann. Für den Einsatz als in-situ Verfahren ist die Technologie ungeeignet.

## Heterogen-katalytische Oxidation mit Ozon

In der Trinkwasseraufbereitung hat sich mit dem ECOCLEAR-Verfahren (LOGEMANN, 1995) ein heterogen-katalytisches Verfahren mit einem Festbettkatalysator und Ozon als Oxidationsmittel etabliert. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit des Ozons im Wasser bleibt das Anwendungsfeld jedoch auf den Bereich Trinkwasser begrenzt, wo die Konzentration der Schadstoffe gering ist.

## Lösungsansatz: Heterogen-katalytische Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Um auf die aufwändigen Trennoperationen nach der Fenton-Reaktion verzichten zu können, wurde im Rahmen des SAFIRA-Projektes untersucht, ob die katalytisch wirksamen Metalle auf einem inerten Träger fixiert werden können. Dadurch können die Vorteile des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid mit denen der heterogenen Katalyse kombiniert werden.

## <u>Verfahrensvorteile</u>

Die Vorteile des Wasserstoffperoxids bestehen darin, dass es

- als 30% ige Lösung leicht handhabbar ist und einfach dosiert werden kann,
- bei sachgemäßer Handhabung nicht gesundheitsschädlich ist,
- mit Wasser in jedem beliebigen Verhältnis mischbar ist,
- preiswert ist,
- keine Belastung des zu behandelnden Abwassers durch organische oder anorganische Reststoffe verursacht.

Der Vorteil des heterogen-katalytischen Prozesses besteht darin, dass durch die Fixierung der katalytisch wirkenden Metallionen an der Oberfläche der Oxidationsprozess einstufig und mit einer vergleichsweise einfachen Festbetttechnologie realisiert werden kann. Aufwändige Trennoperationen sind nur dann notwendig, wenn die Aktivkomponenten des Katalysators abgelöst werden sollten.

Die wichtigste zu lösende Fragestellung ist die Auswahl bzw. die Entwicklung geeigneter heterogener Katalysatoren, die sich für den konkreten Anwendungsfall durch eine hohe Reaktivität und Stabilität auszeichnen.

## Heterogen-katalytische Oxidation als in-situ Technologie

Die heterogen-katalytische Oxidation erscheint für die in-situ Sanierung von Grundwasserleitern in einem funnel-and-gate-System besonders geeignet, weil

- der Energiebedarf der Technologie, hauptsächlich für die Pumpen zur Oxidationsmitteldosierung, niedrig ist,
- das Grundwasser nicht erwärmt wird und damit durch Temperaturgradienten hervorgerufene Veränderungen der vertikalen Strömungsverhältnisse im Grundwasserleiter auszuschließen sind,
- das zur Anwendung kommende Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid mit einem vertretbaren technischen Aufwand dosiert werden kann,
- die an einer inerten Oberfläche fixierten Katalysatorkomponenten nicht in das zu behandelnde Grundwasser gelangen und
- der in einer Nebenreaktion durch die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids freigesetzte Sauerstoff von den standorteigenen Mikroorganismen für Abbaureaktionen genutzt werden könnte.

# Kombination von heterogen-katalytischer Oxidation und aerob- biologischem Abbau

Bei der heterogen-katalytischen Oxidation von Problemwässern wird durch die Zugabe des Oxidationsmittels ein oxidierendes Milieu generiert, in dem auch aerobe biologische Abbauprozesse ablaufen können. Wenn es gelingt, entweder im Grundwasser vorhandene Mikroorganismen oder durch gezieltes Animpfen zugeführte Mikroorganismen im Katalysereaktor anzusiedeln, kann die heterogenkatalytische Oxidation mit dem aerob-biologischen Abbau kombiniert werden. Die Voraussetzung für eine effektive Arbeitsweise der entsprechenden Reaktoren ist die Fixierung der Mikroorganismen möglichst auf dem inerten Trägermaterial oder Bindemittel des Katalysators, ohne dessen Aktivität negativ zu beeinflussen. Wie bei der heterogen-katalytischen Oxidation selbst werden auch hier hohe Anforderungen an die Katalysatoren gestellt:

- hohe katalytische Aktivität auch bei mikrobieller Besiedlung,
- Beständigkeit unter Milieubedingungen (bezüglich Abwasserinhaltsstoffe),
- Fixierung von Biofilmen mit den Mikroorganismen, die den aerob-biologischen Abbau vollziehen,
- keine negativen Einflüsse auf die Mikroorganismen z.B. durch toxische Schwermetalle,
- Bindemittel bzw. inertes Trägermaterial dürfen durch die Biologie nicht geschädigt werden.

Bei der Verfahrenskombination heterogen-katalytischer Oxidation und aerobbiologischer Abbau können Bedingungen gewählt werden, unter denen sich die beiden Prozesse synergistisch ergänzen. Dabei konnten, nach den vorliegenden Erfahrungen aus dem Projekt, höhere Abbauraten erzielt werden als sich durch die reine Addition der beiden Teilverfahren erwarten ließen.

## Katalysatoren

Für die Untersuchungen wurden Vollmetall-, Träger- und Mischoxidkatalysatoren eingesetzt, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur und chemischen Zusammensetzung für die verschiedenen Anwendungsfälle optimale Lösungen darstellen.

**Trägerkatalysatoren** bestehen aus einem inerten Träger, z.B. Aluminiumoxid oder Tonerde, auf welchem durch Tränken und/oder thermische bzw. chemische Behandlung eine Aktivkomponente aufgebracht wird. Als Trägerkatalysatoren wurden ein eisenhaltiger Aluminiumoxidkatalysator vom Institut für Energetik gGmbH (PRÖTER et al., 1997) und edelmetallhaltige Katalysatoren der Süd-Chemie AG (http://www.sued-chemie.de) eingesetzt.

**Mischoxidkatalysatoren** setzen sich aus bestimmten Metalloxiden zusammen, die mit Hilfe eines Bindemittels in Strangform verpresst werden (http://www.sued-chemie.de).

**Vollmetallkatalysatoren** bestehen aus Drahtgestricken verschiedener Legierungen, an deren Oberfläche durch ein thermisch-oxidatives Verfahren (Tempern) eine katalytisch wirksame Schicht erzeugt wird (MOL-Katalysatoren) (GREGAREK et al., 1997) bzw. durch ein geeignetes Aufdampfverfahren eine Aktivkomponente aufgebracht wird (Rhodius-Katalysatoren).



Abbildung 8.1: Katalysatoren: Mischoxidkatalysator SG 2157 (links), Trägerkatalysator Fe-03 (Mitte) und Vollmetallkatalysator MOLoxW 2101 (rechts)

## Vorgehensweise bei der Erprobung der katalytischen Oxidation

Bei der Auswahl der Katalysatoren für einen konkreten Anwendungsfall wird in aufeinander aufbauenden Entwicklungsschritten vorgegangen (HOFMANN et al., 2000):

- 1.) Schnelltests zur Bestimmung der Aktivität der Katalysatoren im Labormaßstab,
- 2.) Untersuchungen in der bench-scale-Anlage,
- 3.) Erprobung in der Pilotanlage.

Anhand von Vorversuchen mit Modell- und realem Wasser im 10 bis 500 ml Maßstab werden aus dem vorhandenen Katalysatorpool geeignete Katalysatoren ausgewählt. Die Auswahlkriterien stellen die Aktivität des Katalysators in Verbindung mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel und die chemische Beständigkeit dar. Mit zwei bis drei Katalysatoren erfolgt die Austestung in der kleintechnischen Anlage im kontinuierlichen Durchflussbetrieb. Dabei werden die für den Praxisfall optimalen Prozessbedingungen ermittelt. Anschließend erfolgt die Austestung in einer Pilotanlage.

Um die Anwendbarkeit der heterogen-katalytischen Oxidation mit Wasserstoffperoxid als in-situ Technologie zur Behandlung von Grundwasser zu demonstrieren, wurden umfangreiche Untersuchungen im Labormaßstab, in einer bench-scale-Anlage und in der Pilotanlage am Modellstandort in Bitterfeld durchgeführt.

# 8.3 <u>Ergebnisse zur heterogen-katalytischen Oxidation von</u> <u>Chlorkohlenwasserstoffen im Bitterfelder Grundwasser</u>

## Untersuchungen zur heterogen-katalytischen Oxidation im Labormaßstab

Mit zwei Laboranordnungen, dem Schnelltest und einem 500 ml Rührreaktor, wurden orientierende Voruntersuchungen zur Aktivität der unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt. Auf der Basis dieser Ergebnisse erfolgte die Vorauswahl der Katalysatoren, die anschließend in der bench-scale-Anlage ausgetestet wurden. Als Qualitätskriterium diente die Abbaugeschwindigkeit des Schadstoffes mit den unterschiedlichen Katalysatoren und der Verbrauch an Oxidationsmittel unter Standardbedingungen (vgl. Tabelle 8.1). Bei den geeignet erscheinenden Katalysatoren erfolgte danach eine umfangreiche kinetische Charakterisierung des Abbaus. Im Folgenden werden diese Untersuchungen am Beispiel der Temperatur- und Oxidationsmittel-abhängigkeit des Abbaus von Chlorbenzol und dem Vollmetallkatalysator MOLoxW 2101 beschrieben.

•	
Reaktor	20 ml Headspacegefäße
Lösung	10 ml kontaminiertes Wasser
Schadstoffkonzentration	20 mg/l (meist Chlorbenzol)
Oxidationsmittelmenge	1 ml Perhydrol* auf 1 l Wasser
Katalysatormenge	0,25 (bzw. 0,50 g)
Reaktionstemperatur	40 (bzw. 60 °C)
Reaktionszeit	15, 30, 45, 60, 90 und 120 min
Probenahme	aus der Gasphase

Tabelle 8.1: Standardreaktionsparameter der Schnelltests im Labormaßstab

\* 30%ige Wasserstoffperoxidlösung

## Temperaturabhängigkeit des Abbaus von Chlorbenzol mit dem Vollmetallkatalysator MOLoxW 2101 und Wasserstoffperoxid

Für die Schnellmethode wurde eine herkömmliche Headspace-Gaschromatographie-Anordnung (DANI HSS 96.55, HP 5890 series II) modifiziert. Die bei normalem Analysenbetrieb notwendige Schüttelzeit der Proben im Autosampler wurde als Reaktionszeit für die katalytische Oxidation genutzt. Nach dem Schütteln wurde bei leichtflüchtigen organischen Schadstoffen über das automatische Probeentnahmeund Dosiersystem eine bestimmte Menge Gasphase in den Injektor des Gaschromatographen überführt, chromatographisch in der Kapillarsäule getrennt und in einem Flammenionisationsdetektor analysiert. Durch die Variation der Schüttelzeit – und damit der Reaktionszeit - konnten entsprechende Konzentrations-Zeit-Funktionen für den Abbau verschiedener leichtflüchtiger organischer Schadstoffe bestimmt und kinetisch ausgewertet werden. Während des Schüttelns stellt sich das FlüssigkeitDampf-Gleichgewicht ein, wobei gleichzeitig in der Flüssigphase der oxidativ katalytische Abbau des Schadstoffes stattfindet. Der Veränderung der Konzentration des Schadstoffes in der Flüssigphase durch Abbau folgt die schnellere Nacheinstellung des Gleichgewichts, so dass bei der Probenahme aus der Gasphase (Headspace-Technik) die reale Konzentration des Schadstoffes bestimmt wird.

Da Chlorbenzol ein leichtflüchtiger organischer Schadstoff ist, wurde der Schnelltest zur Untersuchung der kinetischen Parameter eingesetzt. Bei dieser Methode wird mit geschlossenen Headspace-Gefäßen gearbeitet, so dass Messfehler bei der Probenahme ausgeschlossen werden können.

In Abbildung 8.2 ist die Temperaturabhängigkeit der Abbaurate mit MOLoxW 2101 dargestellt. Die Abbaugeschwindigkeit steigt mit der Temperatur an.



Abbildung 8.2: Temperaturabhängigkeit des Abbaus von Chlorbenzol (Standardbedingungen)

# Einfluss der Oxidationsmittelmenge auf den Abbau von Chlorbenzol mit dem Vollmetallkatalysator MOLoxW 2101 und Wasserstoffperoxid

Die in Abbildung 8.3 dargestellten Konzentrations-Zeit-Funktionen von Chlorbenzol für unterschiedliche Wasserstoffperoxidmengen zeigen erwartungsgemäß, dass mit steigender Oxidationsmittelkonzentration die Abbaugeschwindigkeit zunimmt. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten dagegen sinken mit zunehmender Wasserstoffperoxidkonzentration. Nach dem postulierten Mechanismus wird das Wasserstoffperoxid an der Katalysatoroberfläche unter Freisetzung von OH-Radikalen gespalten, mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration erhöht sich die Menge der OH-Radikale. Die Radikale reagieren in zwei Reaktionen unterschiedlicher Ordnung ab: Mit den im Wasser gelösten Schadstoffen (1. Ordnung bezüglich

der OH-Radikale) und durch Kombination zu  $H_2O_2$  (2. Ordnung). Mit steigender Konzentration gewinnt die Reaktion höherer Ordnung an Bedeutung, so dass die unerwünschte Kombination der OH-Radikale der eigentlichen Abbaureaktion zunehmend entgegenwirkt. Bei einem vorgegebenen Abbauziel, z.B. die vollständige Abspaltung des organisch gebundenen Chlors, spielen bei der Auslegung eines entsprechenden Katalysereaktors zwei entgegengesetzte Tendenzen eine Rolle. Die Effektivität des Oxidationsmittels, d.h. die für einen bestimmten Umsatz aufzuwendende Oxidationsmittelmenge sinkt mit abnehmender Wasserstoffperoxidkonzentration (Voraussetzung: ausreichender Überschuss, um das Abbauziel zu erreichen). Damit verringern sich die Betriebskosten. Andererseits fällt mit sinkender Oxidationsmittelmenge die Abbaugeschwindigkeit, so dass die notwendige Verweilzeit und das Reaktorvolumen und die einzusetzende Katalysatormenge steigen. Hier muss anhand der kinetischen und reaktortechnischen Daten ein Kompromiss gefunden werden.



Abbildung 8.3: Einfluss der Oxidationsmittelmenge auf den Abbau von Chlorbenzol (Standardbedingungen)

#### Mechanismus der heterogen-katalytischen Oxidation von Chlorbenzol

Für die Beurteilung des Abbauprozesses und zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist der Nachweis und die Quantifizierung von Intermediaten und Abbauprodukten unumgänglich. Für diese Untersuchungen wurde Chlorbenzol mit MOLoxW 2101 und Wasserstoffperoxid in Reinstwasser umgesetzt, nach vorgegebenen Reaktionszeiten Proben aus der Reaktionslösung entnommen und analysiert. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe für Chlorbenzol, die Intermediate Chlorphenole, Oxal-, Ameisen- und Maleinsäure sowie das Mineralisierungsprodukt Salzsäure weisen auf den in Abbildung 8.4 dargestellten Abbauweg hin.



Abbildung 8.4: Abbau von Chlorbenzol durch heterogen-katalytische Oxidation

## Auswahl der Katalysatoren für die Austestung in der bench-scale-Anlage

Als entscheidendes Kriterium für die Auswahl der Katalysatoren diente die Abbaugeschwindigkeit von Chlorbenzol unter den Standardbedingungen des Schnelltests, bei dem aus technischen und zeitlichen Gründen bei 40 °C gearbeitet wurde. Orientierende Tests haben gezeigt, dass die bei 40 °C ermittelten Reihungen zur Aktivität der Katalysatoren auf 20 °C übertragen werden können. Ein weiteres Kriterium stellten die Kosten und die Verfügbarkeit der Katalysatoren und der Verbrauch an Wasserstoffperoxid dar. Für die Tests in der bench-scale-Anlage wurden die folgenden Katalysatoren ausgewählt:

- 1. MOLoxW 2101 (Vollmetallkatalysator),
- 2. Fe-03 (Trägerkatalysator) und
- 3. SG 2157 (Mischoxidkatalysator).

## Anwendungsspektrum der katalytischen Oxidation

Den Schwerpunkt der Arbeiten bildete die katalytische Oxidation des im Grundwasser am Modellstandort in Bitterfeld dominierenden Chlorbenzols. Um zu prüfen, ob das Verfahren auch zum Abbau anderer organischer Komponenten im Grundwasser geeignet ist, wurden andere kontaminierte Grundwässer aus dem Raum Bitterfeld-Wolfen untersucht. Bisher wurden die in Tabelle 8.2 zusammengefassten Schadstoffe erfolgreich abgebaut.

Phenole:	Aniline:	Aromaten:	Olefine:
Chlorphenole	Chloraniline	Chlorbenzol	1,2-Dichlorethen
Bromphenole	Bromaniline	Brombenzol	Trichlorethen
Nitrophenole	Chlornitroaniline	Chlorpyridin	Styrenderivate
Chlornitrophenole	Hydroxyaniline	Dichlorbenzole	Chlornitrobenzole

**Tabelle 8.2:** Schadstoffe, die durch heterogen-katalytische Oxidation mit Wasserstoffperoxid

 erfolgreich abgebaut werden können

Tests mit Mischproben haben gezeigt, dass u.U. Alkohole in hohen Konzentrationen durch ihre radikalstabilisierende Wirkung die Abbaugeschwindigkeit der anderen gelösten Schadstoffe verringern. Im Allgemeinen werden die in Tabelle 8.2 aufgeführten sowie in ihrer chemischen Struktur ähnliche Verbindungen auch im Gemisch abgebaut.

## 8.4 Tests in der bench-scale-Anlage

Bevor die in Laborversuchen mit Hilfe des Schnelltestverfahrens ausgewählten Katalysatoren in der Pilotanlage am Modellstandort in Bitterfeld eingesetzt werden, erfolgt eine weitere Austestung in der bench-scale-Anlage unter semitechnischen Bedingungen, die sich an denen in der Pilotanlage anlehnen. Die Katalysatoren, die sich in der bench-scale-Anlage bewähren, werden in der Pilotanlage eingesetzt.

## Anlagenkonzept

Bei der Konzipierung der Anlage wurde auf eine modulare, wartungsarme Bauweise der Anlage geachtet. Es können unterschiedliche Katalysatoren verschiedenster Geometrien unter variablen Versuchsbedingungen getestet werden. Als schadstoffhaltige Modelllösung wird eine wässrige Chlorbenzollösung verwendet. Prinzipiell kann jedes beliebige kontaminierte Wasser über die installierte Zumischungstechnik mit einem bestimmten Schadstoff versetzt werden. Als Oxidationsmittel können je nach Bedarf Wasserstoffperoxid und/oder Luftsauerstoff eingesetzt werden.

## Beschreibung der Anlage am Beispiel des Chlorbenzolabbaus

Abbildung 8.5 zeigt die im Kleintechnikum am Institut für Nichtklassische Chemie in Leipzig aufgebaute bench-scale-Anlage schematisch.

Zur Herstellung der Modelllösung wird Wasser über einer geringen Menge Chlorbenzol langsam gerührt. Dadurch steht im Vorratsbehälter ständig eine gesättigte Chlorbenzollösung zur Verfügung. Über die Taumelkolbenpumpe wird die gesättigte, wässrige Chlorbenzollösung sehr präzise in den Zulauf des Reaktors gefördert. Durch Mischen mit nicht kontaminiertem Wasser lässt sich eine beliebige Schadstoffkonzentration sehr genau einstellen. Dieses Verfahren ist dem direkten Lösen von hydrophoben, leicht flüchtigen Substanzen in Wasser eindeutig vorzuziehen. Das als Oxidationsmittel verwendete Wasserstoffperoxid wird als verdünnte, wässrige Lösung zum kontaminierten Wasser am Zulauf des Reaktors dosiert. Mit einer speziellen Vermischungseinrichtung unter Verwendung eines Düsensystems für die Dosierung der gesättigten Chlorbenzollösung und des Wasserstoffperoxids in der Zulaufleitung des Reaktors wird eine vollständige Durchmischung der Komponenten erreicht.





Die mit Oxidationsmittel versetzte Modelllösung gelangt unten in den mit Katalysator bestückten doppelwandigen Glasreaktor. Mit Hilfe eines Thermostaten ist die Reaktionstemperatur zwischen 5 und 80 °C variierbar. Beim Durchströmen der Katalysatorschicht werden die gelösten Schadstoffe durch Oxidationsprozesse abgebaut. Das gereinigte Wasser verlässt den Reaktor über Kopf. Der Reaktor ist aus Glas, so dass oberflächenkatalytische Prozesse an der Reaktorwand ausgeschlossen werden können und zusätzlich die Möglichkeit der direkten Beobachtung der Prozesse in der Katalysatorschicht besteht. Der nachgeschaltete Polizeifilter (Aktivkohleadsorber) verhindert den Eintrag von Schadstoffen in das Abwasser, die eventuell durch das Verfahren nicht abgebaut worden sind. Über die Kreislaufpumpe ist eine Teilstromrückführung möglich.

Die Probenahme erfolgt am Reaktoreingang, im Kreislauf (falls in Betrieb) und am Ablauf des Reaktors. Der am Boden des Reaktors angeflanschte Ultraschallschwinger ermöglicht die intensive und periodische Reinigung bzw. Reaktivierung der Vollmetallkatalysatoren. Die Betriebsparameter der bench-scale-Anlage sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst.

Parameter	Parameterbereich	beschriebener Versuch
Reaktorvolumen	2,5 I	2,5 l
Katalysatorvolumen	bis zu 2 l	1,0 I
Temperaturbereich	5 – 80 °C	30 °C
Volumenstrom Wasser	0,1 – 10,0 l/h	450 ml/h
Schadstoffkonzentration	je nach Vorgabe	20 mg/l
Dosierung H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 – 800 ml/h	17 ml/h einer
		0,15 %-igen Lösung
Kreislaufpumpe	120 – 12000 ml/h	nicht in Betrieb
Wasservorrat	bis 1000 I	60
Vorrat H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20 I oder 60 I	20
Vorrat gesättigte	2 x 5 l	51
Schadstofflösung	(je nach Bedarf)	
Probenahme	je nach Bedarf	täglich

 Tabelle 8.3:
 Betriebsparameterbereich der bench-scale-Anlage

Die bench-scale-Anlage erlaubt sowohl den Betrieb als heterogen-katalytische Oxidation als auch die Verfahrenskombination Katalyse und aerob-biologischer Abbau. Da Vollmetallkatalysatoren in Verbindung mit Wasserstoffperoxid Biofilme und die darin lebenden Mikroorganismen zerstören, ist deren Einsatz in Kombination mit einer aeroben Biologie nicht möglich. Im Gegensatz dazu fungieren die meisten Träger- und Mischoxidkatalysatoren auch als Träger von Biofilmen.

Im Folgenden werden anhand des Mischoxidkatalysators SG 2157 (Süd-Chemie AG) und dem Schadstoff Chlorbenzol die Ergebnisse der heterogen-katalytischen Oxidation und der Verfahrenskombination von Katalyse und aerober Biologie beschrieben.

## Ergebnisse zum Abbau von Chlorbenzol durch heterogen-katalytische Oxidation und Kombination von Katalyse und aerober Biologie

Bei dieser Versuchsphase wurde eine solche Wasserstoffperoxiddosierung gewählt, bei der die heterogen-katalytische Oxidation zwar nicht zu einem vollständigen Abbau des Schadstoffes führt, aber die Mikroorganismen noch uneingeschränkt lebensfähig sind. Der Versuch wurde mit der heterogen-katalytischen Oxidation begonnen. Der Umsatz betrug über mehrere Tage konstant 40 % (Phase 1 in Abbildung 8.6). Veränderungen in der Oxidationsmitteldosierung führen direkt zu der erwarteten Umsatzänderung. Z.B. schlägt sich eine Halbierung der Wasserstoffperoxidmenge direkt in einer Halbierung des Umsatzes nieder. Wird die Katalysatorschicht gezielt mit Material aus der Pilotanlage am Modellstandort in Bitterfeld angeimpft, steigt der Umsatz an Chlorbenzol deutlich an. Durch die im Modellwasser ausreichend vorhandene Kohlenstoffquelle Chlorbenzol kommt es unter den Reaktionsbedingungen der bench-scale-Anlage zu einer Vermehrung der Mikroorganismen, die diesen Stoff verstoffwechseln können. Bereits nach ca. zwei Wochen bildeten sich stabile Verhältnisse im Reaktor aus und der Umsatz erreichte 100 % (vgl. Abbildung 8.6). Auf dem porösen Katalysatormaterial konnte sich eine stabile Mikrobiologie ansiedeln. Die bench-scale-Anlage arbeitet seit mehreren Monaten stabil. Der Umsatz bleibt unverändert vollständig, verringert sich jedoch erwartungsgemäß deutlich, wenn die Dosierung des Oxidationsmittels eingestellt wird.

Neben dem im Wasser gelösten Luftsauerstoff wird zusätzlich durch die in geringem Umfang ablaufende katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids an der Oberfläche des Katalysators SG 2157 Sauerstoff für den aerob-biologischen Abbau geliefert.

Die Aktivität des Katalysators wird durch die Biofilme nicht signifikant beeinflusst. Nach mehrmonatigem Betrieb entnommene Katalysatorproben zeigen die gleiche Aktivität wie der Katalysator vor dem Einsatz in der bench-scale-Anlage. Auch bei einer Verringerung der Temperatur auf 20 °C wurde ein vollständiger Abbau des Chlorbenzols beobachtet.



Abbildung 8.6: Zeitabhängigkeit des Chlorbenzolumsatzes in der bench-scale-Anlage bei heterogenkatalytischer Oxidation (Phase 1) und der Kombination von chemischem und biologischem Abbau (Phase 2), Bedingungen vgl. Tabelle 9.3

In einem Kontrollexperiment wurde ein nicht katalytisch aktives Trägermaterial mit der entsprechenden Mikrobiologie beimpft und die Anlage unter identischen Bedingungen betrieben. Dabei wurden Umsatzraten von nur 35 bzw. 45 % erzielt. Allein durch die Mikrobiologie ist es also unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht möglich, einen vollständigen Abbau des Chlorbenzols zu erzielen.

Die Kombination von chemischem und biologischem Abbau führt sowohl bei 20 als auch bei 30 °C zu einem vollständigen Abbau von Chlorbenzol. Die chemische Anoxidation des Chlorbenzols fördert den biologischen Abbau der Metaboliten, wobei sich die gebildeten Enzyme offensichtlich auch günstig auf den Abbau des noch vorhandenen Chlorbenzols auswirken.

Durch die Kombination von katalytisch-chemischem und aerob-biologischem Abbau kann mit dem Katalysator SG 2157 (Süd-Chemie AG) und Fe-03 (Institut für Energetik gGmbH) der am Modellstandort in Bitterfeld dominierende Schadstoff Chlorbenzol vollständig und kostengünstig sowie mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten abgebaut werden.



## 8.5 <u>Pilotanlage am Modellstandort in</u> <u>Bitterfeld</u>

## Katalysereaktoren in der Pilotanlage

Die Reaktoren für die katalytische Oxidation von Chlorbenzol im Grundwasser sind im Brunnen 3 der vom Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle am Modellstandort in Bitterfeld betriebenen Pilotanlage installiert. Das kontaminierte Grundwasser wird in ca. 20 m Tiefe über Horizontalbrunnen aus dem Grundwasserleiter und über ein Pumpensystem direkt in die Reaktoren gefördert. Für die katalytische Oxidation wurden zwei identische Katalysereaktoren von 300 mm Durchmesser und 500 mm Höhe auf dem untersten Boden installiert, die wahlweise separat oder in Reihe betrieben werden können. Bevor das Grundwasser in die Reaktoren einströmt, wurde das Oxidationsmittel, mit Hilfe von Pumpen aus Vorratstanks gefördert, zudosiert.

Beim Durchströmen der Katalysatorschicht werden die Schadstoffe des kontaminierten Grundwassers oxidativ-katalytisch oder durch die Kombination von Katalyse und aerober Biologie abgebaut. Anschließend gelangt das Grundwasser in einen mit Aquifermaterial gefüllten Reaktor. Dort können die Prozesse, die im nachgeschalteten Grundwasserleiter ablaufen, untersucht werden.

Abbildung 8.7: Katalysereaktoren der Pilotanlage

## Ergebnisse in der Pilotanlage

In Tabelle 8.4 sind die wichtigsten Betriebsparameter und Ergebnisse der in der Pilotanlage in Bitterfeld durchgeführten sieben Versuchsphasen zusammengefasst.

Katalysator	Reaktor	Verweil- zeit	Perhydrol- dosierung	aerobe Biologie	Umsatz Chlor- benzol in %	
					nach Katalysereaktor	nach Aquiferreaktor
ohne	1	9 h	1 ml/l	nein	0	n. b.
MOLoxW 2101	1 und 2	9 h	2 x 1 ml/l	nein	30 - 40	> 95
MOLoxW 2101	1 und 2	16 h	2 x 1 ml/l	nein	80 – 90	> 95
SG 2157	1	40 min	2 ml/l	nein	30 - 40	> 95
SG 2157	1	40 min	1 ml/l	ja	> 99	> 99
SG 2157	1	20 min	0,5 ml/l	ja	> 99	> 99
SG 2157	1*	20 min	0,5 ml/l	ja	> 99	> 99

Tabelle 8.4: Betriebsparameter und Abbauergebnisse in der Pilotanlage

n. b. nicht bestimmt

\* Katalysereaktor 2 als Kiesfilter, nicht mit Katalysator gefüllt.

Die Untersuchungen mit dem Vollmetallkatalysator MOLoxW 2101 und einer hohen Wasserstoffperoxiddosierung haben gezeigt, dass unter diesen Bedingungen im Katalysereaktor biologische Abbauprozesse keine signifikante Rolle spielen, weil

- die hohe Konzentration an Wasserstoffperoxid im Grundwasser die Mikroorganismen zerstört und
- kein Trägermaterial vorhanden ist, auf dem sich ein Biofilm ausbilden kann.

Im nachgeschalteten Aquifer laufen jedoch aerob-biologische Prozesse ab, bei denen das Chlorbenzol vollständig umgesetzt wird.

In den Versuchsphasen mit SG 2157 laufen im Katalysereaktor der katalytischchemische und aerob-biologische Abbauprozess nebeneinander ab. Die im Grundwasser am Modellstandort in Bitterfeld nachweisbaren Schadstoffe werden dabei vollständig und mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten abgebaut.

Am Beispiel der Behandlung des mit Chlorbenzol kontaminierten Grundwassers konnte gezeigt werden, dass die Kombination von heterogen-katalytischer Oxidation mit dem aerob-biologischen Abbau ohne technische Probleme über mehrere Jahre sicher betrieben werden kann. Unter den Bedingungen des in-situ Reaktors wurde über die gesamte Betriebszeit von über zwei Jahren, bei der Zudosierung von 0,5 ml/l Wasserstoffperoxid (30%ig), 20 Minuten Verweilzeit und Grundwassertemperaturen von ca. 15 °C, ein annähernd 100 %-iger Abbau erzielt. Störungen durch Katalysatorgifte traten nicht auf. Der Wartungsaufwand ergibt sich bei der Verfahrenskombination durch die notwendige Dosierung des Oxidationsmittels

Wasserstoffperoxid, die Prozessüberwachung und die Entfernung der entstehenden Biomasse.

Die heterogen-katalytische Oxidation kann sowohl zur Abwasser- und Kreislaufwasserbehandlung als auch zur Grundwassersanierung eingesetzt werden.

## Danksagung

Die Autoren danken dem BMBF (Förderkennzeichen 02WT9942/4) und der Max Buchner Forschungsstiftung (Kennzeichen 2462) für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

## <u>Literatur</u>

- Egenolf, B., Träxler, R., Trageser, M., 1994. Grundwassersanierung mit UV-aktivierter Oxidation (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). WLB Wasser, Luft und Boden, 3 <u>49</u>: 39-43
- Gregarek, U., Lausch, H., Koppe, J., Tauchnitz, H., Vanselow, H., Ondruschka, B., Hofmann, J., Patentschrift DE 197 00 164, 07.01.1997, Inh.: Krupp VDM GmbH
- Himmel, F.H., Zwiener, C., Kleiser, G., 2000. Oxidationsverfahren in der Wasseraufbereitung. - Nachrichten aus der Chemie, <u>48</u>: 32-35
- Hofmann, J., Häntzschel, D., Tauchnitz, H., 2000. Ultraschall-unterstützte katalytische Oxidation – Erfahrungen in einer bench-scale-Anlage. – Chem. Ing. Techn. <u>72</u>: 876-879
- Kayser, R., 1993. Umweltverträglichkeits- und Kostenberechnung der Sickerwasserbehandlung. - Korrespondenz Abwasser, <u>40</u>: 350-355
- Kearney, P.C., Muldoon, M.T., Somich, C.J., 1987. UV-Ozonation of eleven major pesticides as a waste disposal pre-treatment. – Chemosphere, <u>16</u>: 2321-2330
- Kolb, M., Müller, B., Funke, B., 1987. Entfärbung von textilem Abwasser mit Ozon. Vom Wasser, <u>69</u>: 217-223
- Lindner, M., Bahnemann, D., Hirthe, B., Griebler, W.-D., 1994. Neue Katalysatoren zur photokatalytischen Abwasserreinigung. WLB Wasser, Luft und Boden, 11/12 <u>49</u>: 38-44
- Logemann, F.P., 1995. Die oxidative Behandlung von Deponiesickerwasser mit Ozon/UV-Licht und dem "Ozon-Festbettkatalysator-Verfahren". – UTA, <u>3</u>: 201-204
- Minero, C., Pelizzetti, E., Pichat, P., Sega, M., Vincenti, M., 1995. Formation of Condensation Products in Advanced Oxidation Technologies: The Photocatalytic Degradation of Dichlorophenols on TiO<sub>2</sub>. – Environ. Sci. Technol., <u>29</u>: 2226-2234
- Pröter, J., Höfer, M., Pflugbeil, K., Salzer, C., Heitzwebel, D., Kryk, H., Stirnal, V., 1997. Grund- und Abwasserreinigung unter Verwendung von UV-Licht und festem Katalysator *in* "Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer: Resümee und Beiträge des 12. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz". 835-839
- Sewekow, U., 1993. Behandlung von reaktivfarbigen Abwässern mit Wasserstoffperoxid/Eisen(II)sulfat. – Melliand Textilberichte, <u>74</u>: 153-157

Weichgrebe, D., Vogelpohl, A., 1994. Oxidative Abwasserbehandlung. - WAP, 3: 46-51

# 9 Abbauprodukte der in situ-Sanierungsverfahren

## MICHAEL RÜCKERT, HOLGER WEIß

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Grundwassersanierung, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, e-mail: holger.weiss@ufz.de

## 9.1 Zielstellung und Einleitung

Bei der Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur *in situ*-Grundwassersanierung ist das Rückstandsverhalten der Kontaminanten zu berücksichtigen. Im Rahmen der im SAFIRA-Vorhaben erprobten Verfahren galt es daher die Leitkontaminanten Chlorbenzen und Trichlorethen unter diesem Aspekt zu untersuchen. Weiter hin sollten neue Leitsubstanzen und störende Cokontaminanten identifiziert werden. Infolge der Hochwasserereignisse vom August 2002 wurden zusätzlich Untersuchungen zur Erfassung möglicher hochwasserinduzierter Einflüsse im Grundwassereinzugsgebiet der SAFIRA-Pilotanlage notwendig.

## Belastungsinventar am Standort der Pilotanlage

Primäre Quellen der Grundwasserkontaminationen im Raum Bitterfeld sind das breite Spektrum der End- und Zwischenprodukte des ehemaligen Chemiekombinates Bitterfeld (CKB), eine erhebliche Zahl von Havarien an Produktionsanlagen und den Rohrleitungssystemen sowie nicht oder unzureichend gesicherte Altablagerungen.

Im Produktspektrum hatten Chlorbenzene zentrale Bedeutung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln und anderen Produktlinien. Daher liegt eine regionale Basiskontamination durch Chlorbenzen und Dichlorbenzene, die Nebenprodukte der Chlorbenzenherstellung, vor. Diese Situation spiegelt das Belastungsprofil des Grundwassers am Standort der SAFIRA-Pilotanlage, im SO-Abstrom des ehemaligen CKB-Betriebsgeländes wider. Ihre Hauptkomponenten sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Substanz	Konzentrationsbereich [µg/l]		Substanz	Konzentrationsbereich [µg		ich [µg/l]		
Chlorbenzen	18000	-	33000	cis-Dichlorethen	10	-	280	
1,4-Dichlorbenzen	200	-	400	trans-Dichlorethen	10	-	60	
1,2-Dichlorbenzen	30	-	80	Chlormethylphenole		44		
Benzen	20	-	120	Trichlorphenole		9		
Trichlorethen	< 30	-	460	2,4-Dichlorphenol		3		

<b>Γabelle 9.1</b> : Belastungen des quartá	aren Aquifers an der SAFIRA	-Pilotanlage (Weiß et al. 2000)
---	-----------------------------	---------------------------------

Während das Auftreten aliphatischer CKW und Phenole auf den unmittelbaren Grenzbereich zum anstehenden Rest des Bitterfelder Braunkohleflözes und auf den tertiären Grundwasserleiter begrenzt ist, wird die Hauptbelastung des quartären Aquifers am Standort der SAFIRA-Pilotanlage durch Chlorbenzen, 1,4-Dichlorbenzen und 1,2-Dichlorbenzen bestimmt. Ihre Vergesellschaftung ist auf die Chlorbenzenproduktion im Chemischen Kombinat Bitterfeld (CKB) zurückzuführen, da Dichlorbenzene sowohl bei der katalytischen Chlorierung von Benzen in der Flüssigphase als auch bei der Oxychlorierung nach dem Raschig-Hooker Verfahren als Nebenprodukte anfallen und 13 bis 40% des Umsatzes betragen können. Dabei ist stets 1,4-Dichlorbenzen das dominierende Nebenprodukt (BUA, 1990, BUA 1990a). Da im CKB bis 1989 ca. 1.500 t/a 1,2- und 1,4-Dichlorbenzen bei der Herstellung von Hygieneartikeln und Holzschutzmitteln Verwendung fanden, ist davon auszugehen, dass die Minimierung des Nebenproduktanteils bei der Chlorbenzenproduktion nicht optimiert war (BUA 1994). Die räumliche Verteilung der Chlorbenzenbelastungen des Grundwassers im Umfeld der SAFIRA-Pilotanlage ist Abbildung 9.1 dargestellt.



Abbildung 9.1: Chlorbenzengehalte des quartären Aquifers an der SAFIRA-Pilotanlage (2000)

Innerhalb dieses Aquiferbereichs sind räumliche und zeitliche Variabilitäten der Belastungshöhen feststellbar, wie Abbildung 9.2 für den Anstrom in die Horizontalbrunnen der SAFIRA-Pilotanlage zeigt. So war im Oktober 2000 an den auf einer Strecke von ca. 100 m von Süd nach Nord ausgerichteten Schächten 1 bis 5 zunächst ein Belastungsgradient von ca. 20 mg/l zu verzeichnen, der zum Ende des Jahres 2001 ein Minimum erreichte und sich in der Folge wieder stärker ausprägte. Ende 2002 lagen ein gesunkenes Belastungsniveau und noch ein Gradient von ca. 12 mg/l vor. Wobei ein Anstieg von 1,4-Dichlorbenzen von ca. 4 %



auf etwa 8 % und von 1,2-Dichlorbenzen von 1 % auf 2 % des Chlorbenzengehaltes festzustellen war.

Abbildung 9.2: Zeitlicher Verlauf der Chlorbenzenbelastungen an den Schächten 1-5 der Pilotanlage

Diese Befunde belegen die grundsätzlich in einem weiten Bereich stabile Belastungssituation im unmittelbaren Einzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage. Gleichzeitig weisen sie aus, dass keine fortschreitende Verarmung an Dichlorbenzenen durch Dehalogenierungsprozesse erfolgt ist, wie sie z. B. durch Adrian et al. (2000) für den anaeroben Abbau mehrfach chlorierter Benzene im Sediment von Oberflächengewässern beschrieben wird. Auch für eine stoffliche Veränderung des Belastungsspektrums liegen im Beobachtungszeitraum keine Hinweise vor.

# 9.2 Untersuchungen des Schadstoffabbaus durch in situ-Verfahren

In der SAFIRA-Pilotanlage wurden unterschiedliche Technologien zur *in situ*-Sanierung von Grundwasserbelastungen durch Chlorbenzen und Trichlorethen mittels mikrobiologischer, chemisch-reaktiver und adsorptiver Ansätze erprobt.

## Anaerober und mikroaerophiler Bioabbau von Trichlorethen

Ein externer Partner, das TNO Institute for Environmental Science untersuchte ein Verfahren zum sequentiellen Trichlorethenabbau. Da auch Teilprojekte des SAFIRA-Verbundes den Trichlorethenabbau zu Gegenstand hatten, wurde das TNO-Verfahren zum direkten Vergleich mit Untersuchungen Dritter am Standort Bitterfeld herangezogen.

Zu zwei parallelen zweistufigen Prozesse wurde hier Trichlorethen in gesättigter wässeriger Lösung zu dostiert. Zur Herstellung optimaler Milieubedingungen für den mikrobiellen Trichlorethenabbau wurden zusätzlich verschiedene Nährmedien eingespeist. Mittels Dosierung einer wässerigen Lösung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in die zweite Prozess-



Abbildung 9.3: Anaerober Abbau von Trichlorethen (GDCH, 1997), DCE–Dichlorethen, durchgezogener Pfeil – biolog. Abbau, gestrichelter Pfeil – abiotische Prozesse Der anaerobe mikrobielle Abbau von Trichlorethen beinhaltet eine sukzessive Dechlorierung, deren Endprodukt Ethen ist, charakterisiert. Das Abbauschema in Abbildung 9.3 zeigt, dass konkurrierende biotische und abiotische Prozesse zu unterschiedlichen Dichlorethenisomeren führen können. Durch den Nachweis der Konzentrationsverminderung von Trichlorethen und der Metabolitenbildung konnte ein grundsätzlicher Sanierungserfolg belegt werden. Auch bei hohen Trichlorethenbelastungen wurde die Abbauprodukte nachgewiesen. Damit

erscheinen Sanierungserfolge auch bei hohen Belastungen erzielbar. Die erreichten Abbauerfolge sind zeitlich jedoch instabil und bedürfen im Hinblick auf die Langzeitstabilität des Verfahrens noch weiterer Optimierung. So

sind selbst bei niedrigen Zulaufgehalten von Trichlorethen Schwankungen des Abbauerfolges erkennbar. Die in Abbildung 9.4 wiedergegebenen Metabolitenspektren zeigen daneben weitere Besonderheiten.



Abbildung 9.4: Trichlorethen und Intermediate beim anaerob/mikroaeroben Abbau.

stufe wurden dort die zur Eliminierung der Trichlorethenabbauprodukte vorgesehenen mikroaerophilen Bedingungen eingestellt. So ist für die niedrige Trichlorethenkonzentration bereits unmittelbar nach der Zudosierung ein hoher Anteil des unerwarteten Metaboliten trans-Dichlorethen feststellbar, der in der Folge erheblich reduziert, jedoch nicht vollständig eliminiert wird. Trotzdem sind im Ablauf beider Reaktionsstufen erhebliche Rückstände von Trichlorethen nachweisbar. Weiterhin ist die hier bevorzugte Bildung von trans-Dichlorethen untypisch für mikrobielle Prozesse und steht nicht im Einklang mit den Ergebnissen der SAFIRA-Teilprojekte. Auch bei rund 10-fach höherer Trichlorethenkonzentration wird trans-Dichlorethen gebildet. Hier tritt jedoch auch das cis-Isomere in etwa gleicher Größenordnung wie trans-Dichlorethen auf. Trotz der erheblich höheren Anfangskonzentration wird hier Trichlorethen vollständig eliminiert. Weiterhin ist hier mit Ethen das Produkt der vollständigen Trichlorethendechlorierung nachweisbar. Die nach der anaeroben Prozessstufe mit rund 1 mg/l festzustellende Konzentration des kritischen Metaboliten Vinylchlorid wird zwar im mikroaerophilen Verfahrensschritt nochmals halbiert, weist aber auf weiteren Optimierungsbedarf des Verfahrens hin.

## Adsorption und mikrobieller Abbau an Aktivkohle und Bims-Granulat

In je zwei in Reihe geschalteten, mit Bims-Granulat bzw. Aktivkohle gefüllten Reaktoren, wurde durch das Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden der mikrobielle Abbau von Chlorbenzen und Trichlorethen untersucht. Der Versuchsansatz mit Aktivkohle wurde unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Dagegen wurden nach dem ersten mit Bims-Granulat gefüllten Reaktor durch ein Begasungsmodul aerobe Bedingungen eingestellt.

Beim aktivkohlebasierten Verfahren wurden die Chlorbenzene durch Sorption festgelegt. Über den gesamten Untersuchungszeitraum waren keine Chlorbenzene in Abläufen der einzelnen Reaktoren nachweisbar. Ein anderes Bild zeigt die Untersuchung des Trichlorethenabbaus. Ab Mitte Juni 2002 wurde im Zulauf eine Trichlorethenkonzentration von 10 mg/l eingestellt. Im ersten Reaktor waren ab Oktober 2002 nach rund einem Drittel der Fliessstrecke von 2,5 m sowohl Trichlorethen als auch die Abbauprodukte cis-Dichlorethen und Vinylchlorid nachweisbar. Ihr in Abbildung 9.5 dargestellter Zeitverlauf zeigt den Anstieg des Trichlorethengehalts, der ab Februar 2003 das Niveau der Zulaufkonzentration erreicht und im weiteren Zeitverlauf konstant bleibt. Innerhalb dieses Initialzeitraumes ist eine Sättigung der durchströmten Aktivkohle mit Trichlorethen erfolgt.

Das Auftreten von Vinylchlorid vor Trichlorethen und cis-Dichlorethen, dem ersten Zwischenprodukt der Abbausequenz, ist seiner niedrigen Adsorbierbarkeit und der konkurrierenden Adsorption anderer Stoffe geschuldet. Ingesamt sind für die Konzentrationen der Produkte des Trichlorethenabbaus niedrig. Der Konzentrations/ Zeitverlauf für cis-Dichlorethen weist jedoch steigende Tendenz aus. Im Gegensatz zum anaerob/mikroaeroben Verfahren tritt trans-Dichlorethen nur vereinzelt und in



erheblich geringeren Gehalten als cis-Dichlorethen auf. Seit April 2003 ist Ethen, das Produkt des Vinylchloridabbaus, in Konzentrationen < 10 μg/l nachzuweisen.

Abbildung 9.5: Konzentrations-/Zeitverlauf des aktivkohlegestützten mikrobiellen Trichlorethenabbaus, TCE – Trichlorethen, c-DCE – cis-Dichlorethen, t-DCE – trans-Dichlorethen, VC – Vinylchlorid, AK – Aktivkohlereaktor

Die für den Trichlorethenabbau erzielten Resultate zeigen einen Vorteil des durch Aktivkohle unterstützten Verfahrens. Hier führt die Adsorption von Trichlorethen und seiner Abbauprodukte zu einer Verlangsamung des Schadstofftransportes und damit zu einer Verlängerung der für die Schadstoffeliminierung verfügbaren Zeitspanne.

Der sequentielle anaerob/aerobe Ansatz zur Chlorbenzeneliminierung auf Bims-Granulat zeigt Merkmale, die aus den Konzentrations-/Zeitverläufen in Abbildung 9.6 ersichtlich werden. Während im anaerob betriebenen Reaktor Bims 1 im gesamten Versuchszeitraum keine Reduzierung der Chlorbenzengehalte erfolgte, konnte dies nach Sauerstoffzufuhr im Begasungsmodul erreicht werden. Das Ausmaß war vom Betriebszustand dieses Moduls mit variierend eingestellten Sauerstoffgehalten, die bis zum 6-fachen molaren Überschuß zu Chlorbenzen reichten, abhängig. Die im Zeitraum November 2000 bis Juli 2001 ermittelten Chlorbenzengehalte im Begasungsmodul zeigen, dass ein hoher Anteil des Chlorbenzens unmittelbar in diesem Verfahrensschritt eliminiert wurde. Der Konzentrations-/Zeitverlauf im nachgeschalteten Reaktor BIMS 2 entsprach weitgehend dem im Begasungsmodul. Im Verlauf dieser Verfahrenskombination wurden keine phenolischen Komponenten angereichert. Ihre Konzentrationen beliefen sich auf wenige µg/l und waren auch in den Abläufen der Reaktoren auf dem Niveau der Anstrombelastung bzw. geringfügig darüber.



Abbildung 9.6: Konzentrations-/Zeitverlauf von Chlorbenzen (MCB) im anaerob/aeroben Reaktorsystem (BIMS1, BIMS2) mit zwischengeschaltetem Begasungsmodul (BGM)

Seit Juli 2002 wird im Anstrom des mit Bims-Schlacke gefüllten Reaktorpaares durch Dosierung eine Konzentration von 15 mg/l Trichlorethen eingestellt. Wie Abbildung 9.7 anhand der Gehalte von Trichlorethen und cis-Dichlorethen im Abstrom der beiden Reaktoren zeigt, wird in beiden Stufen Trichlorethen abgebaut.



**Abbildung 9.7:** Trichlorethenabbau auf Bimsschlacke, TCE - Trichlorethen, t-DCE – trans-Dichlorethen, c-DCE – cis-Dichlorethen, 1,1-DCE – 1,1-Dichlorethen, VC - Vinylchlorid

Nach den bisherigen Befunden verläuft der Prozess selektiv über cis-Dichlorethen. Seine Gehalte liegen im Mittel bei 3,6 bzw. 2,8 mg/l während für die anderen Dichlorethenisomeren Maximalgehalte <0,04 bzw. <0,02 mg/l ermittelt wurden.

Die weiteren Folgeprodukte des Trichlorethenabbaus Vinylchlorid und Ethen sind mit Gehalten <0,2 bzw. <0,05 mg/l nachweisbar. Die Retardation von Trichlorethen und der Abbauprodukte ist mit ca. 1 Woche deutlich niedriger als in dem analogen Ansatz mit Aktivkohle. Aufgrund der hohen Trichlorethen- und cis-Dichlorethengehalte im Ablauf des Reaktors BIMS 2 sollte bei der Fortführung der Untersuchungen ein Schwerpunkt darauf gelegt werden, diese Restgehalte zu eliminieren.

## Katalytische Sanierungsverfahren

Mit der oxidativen Vollmetallkatalyse (Institut für Nichtklassische Chemie e.V. Leipzig) und der Palladium-katalysierten reduktiven Hydrodehalogenierung wurden hier zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Bei der reduktiven Hydrodehalogenierung von Chlorbenzen zu Benzen wurden zwei unterschiedliche Methoden zum Schutz des Katalysators vor Vergiftung erprobt. Zum einen wurde der Katalysator in eine schlauchförmige hydrophobe Polymermembran eingebettet (Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung), zum anderen wurden Pd-imprägnierte Zeolithe verwendet, deren Gitterstruktur und Oberflächeneigenschaften die eine Diskriminierung zwischen Zielsubstanzen und Katalysatorgiften ermöglichen sollten (Universität Tübingen, Lehrstuhl für angewandte Geologie).

Selbst bei zusätzlich vorgeschalteten Fe-gefüllten Modulen zur Eliminierung im Anstrom gelöster Sulfide, erfüllten beide Systeme ihre Schutzfunktion nur kurzzeitig. Die Vergiftung des Katalysators ist auf die H<sub>2</sub>S-Bildung bei der mikrobiellen Sulfatreduktion zurückzuführen. Dieser Prozess wird durch die im Grenzbereich zum Katalysator erhöhten Wasserstoffgehalte stimuliert. Die so unmittelbar am Katalysator erhöhten H<sub>2</sub>S-Gehalte, können die Dekativierung des Katalysators beschleunigen. In den Betriebsphasen mit ausreichender Aktivität des Katalysators zeigten die erprobten Systeme jedoch ihr hohes Potential zur Hydrodehalogenierung von Chlorbenzen. Dies verdeutlicht Abbildung 9.8 am Beispiel der zeolithgestützten Katalyse.

Beim Durchlaufen des Katalysereaktors (Pd-Kat 1 und Pd-Kat 2) sinken die Konzentrationen an Chlorbenzen und 1,4-Dichlorbenzen rasch; gleichzeitig wird das erwartete Reaktionsprodukt Benzen gebildet. Cyclohexan, das unerwünschte Nebenprodukt, entsteht nicht. So wurden die Zulaufgehalte von 5,57 mg/l Chlorbenzen (= 49,5  $\mu$ mol/l) und 0,25 mg/l 1,4-Dichlorbenzen (= 1,70  $\mu$ mol/l) auf 1,72 mg/l Chlorbenzen (= 15,3  $\mu$ mol/l) und 0,014 mg/l 1,4-Dichlorbenzen (= 0,01 $\mu$ mol/l) vermindert. Gleichzeitig war das Dechlorierungsprodukt Benzen im Ablauf des Reaktors in einer Konzentration von 0,97 mg/l (= 13,5  $\mu$ mol/l) nachweisbar. Aufgrund der Konzentrationsabnahme der Chloraromaten wäre ein Benzengehalt von rund 35,9  $\mu$ mol/l zu erwarten gewesen.



Abbildung 9.8: Hydrodehalogenierung von Chlorbenzen durch zeolithgestützte Palladiumkatalyse

Ein grundsätzlich möglicher mikrobieller Benzenabbau war allerdings nicht nachzuweisen, da in ergänzenden Analysen für der primäre Benzenmetabolit Brenzkatechin nur Konzentrationen < 0,6 µg/l (< 0,005 µmol/l) auftrat. Auch andere phenolische Substanzen traten im Abstrom des Pd-Katalysereaktors nur in geringen Gehalten auf und lagen im Bereich der Anstrombelastung. Bei der oxidativen Vollmetallkatalyse wurde der Abbau von Chlorbenzenen in Gegenwart unterschiedlicher metallischer Mischkatalysatoren und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> untersucht. Der Katalysator diente hier der beschleunigten Bildung von Hydroxylradikalen aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Der katalytische Prozess verlief in zwei gekoppelten Reaktoren OxyA und OxyB, während der dritte, mit Aquifermaterial gefüllte, Reaktor der Beobachtung des Abstromverhaltens diente. Weitgehend unabhängig vom verwendeten Katalysator wurden die Anstromkonzentrationen der Chlorbenzene im Katalysemodul erheblich reduziert und, wie Abbildung 9.9 zeigt, im Verlauf des nachgeschalteten Aquiferreaktors weiter verringert. Als eine mögliche Ursache für die Abbauprozesse im Aquiferreaktor ist der Eintrag aus dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall stammenden Sauerstoffs und die dadurch ausgelöste Anregung des mikrobiellen Chlorbenzenabbaus anzusehen.

Auch nach dem Wechsel auf ein Ni-freies Katalysatorsystem im Juni 2001 wurde eine hohe Abbauleistung erzielt. Dies wurde durch zusätzliche AOX-Analysen bestätigt, die eine Abnahme des AOX-Gehaltes von 2,7 mg/l im Anstrom auf 0,46 mg/l im Ablauf des Reaktors OxyAB und 0,08 mg/l im Ablauf des Aquiferreaktors und damit eine Reduzierung auf 3 % des Anfangswertes, zeigten.



Abbildung 9.9: Eliminierung von Chlorbenzenen durch Vollmetallkatalyse/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die in Tabelle 9.2 angeführten Resultate der Untersuchungen auf phenolische Substanzen weisen eine Reduzierung der im Anstrom vorhandenen Belastungen aus.

	Juni 2001			Juni 2002		
Gehalte in µg/l	Anstrom	OxyAB	Aquifer	Anstrom	OxyAB	Aquifer
Phenol	0,09	1,09	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Monochlorphenole	17,14	30,3	0,28	20,95	<0,07	<0,07
Dichlorphenole	<0,07	0,07	<0,07	0,74	<0,07	<0,07
Trichlorphenole	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Methylchlorphenole	<0,2	<0,2	<0,2	1,04	<0,2	<0,2
Methylphenole	<0,7	<0,7	<0,7	1,02	0,74	0,53
Brenzkatechin	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Hydrochinon	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Resorcin	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6

Tabelle 9.2: Gehalte phenolischer Komponenten beim metallkatalysierten Chlorbenzenabbau

## Gekoppelte in situ-Reaktoren

Das Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, der Universität Kiel untersuchte die Behandlung einer Mischkontamination von Chlorbenzen und Trichlorethen durch zweistufige Reaktorsysteme aus Fe(0)/Aktivkohle und Fe(0)/ORC. Im ersten Schritt kam hierbei die Kombination eines mit Fe(0)-Granulat gefüllten Reaktormoduls und eines Aktivkohlemoduls zum Einsatz. Im zweiten Schritt wurde das Aktivkohlemodul durch eine mit ORC/Sandgemisch gefüllte Einheit ersetzt. Für die Untersuchung des Trichlorethenabbaus wurde eine Anstromkonzentration von 20 mg/l eingestellt.

## Trichlorethenabbau durch Fe(0)

Durch Fe(0) konnte ein weitreichender Trichlorethenabbau erzielt werden. Nach dem Fe(0)-Reaktor war in der Regel kein Trichlorethen mehr nachweisbar. Aus dem Spektrum der Abbauprodukte traten allein cis-Dichlorethen und Ethen mit rund 0,1 bzw. 0,8 mg/l auf. Nur bei technisch bedingt erhöhter Trichlorethendosierung waren teilweise Trichlorethen und erhöhte Abstromgehalte von cis-Dichlorethen feststellbar. Die Metabolitenverteilungen in Tabelle 9.3 zeigen, dass auch hier, die Bildung von cis-Dichlorethen gegenüber trans- und 1,1-Dichlorethen bevorzugt ist.

Angaben in mg/l	März 2002	April 2002
Trichlorethen	12,81	13,74
cis-Dichlorethen	0,35	0,28
trans-Dichlorethen	0,06	0,05
1,1-Dichlorethen	0,06	0,06
Vinylchlorid	0,00	0,00

 Tabelle 9.3: Gehalte von Trichlorethen und Abbauprodukten im Ablauf des Fe(0)-Moduls

Im Vergleich zum sequentiellen anaeroben und mikroaerophilen mikrobiellen Prozess besitzt der Fe-katalysierte Trichlorethenabbau eine hohe Leistungsfähigkeit und Verfahrensstabilität. Im Normalbetrieb verläuft der Abbau so effektiv, dass auch die Intermediate des Trichlorethenabbaus, insbesondere das kanzerogene Vinylchlorid, nicht oder in nur geringen Konzentrationen auftreten.

## Eliminierung von Monochlorbenzen durch Redox-Kombinationsprozesse

Bei Kombination des Fe(0)-Moduls mit einer nachgeschalteten Aktivkohleeinheit führte die zweite Verfahrensstufe zur effektiven Reduzierung der Chlorbenzenbelastung, wie Abbildung 9.10 für eine Mischkontamination aus Trichlorethen und Chlorbenzenen zeigt. Während in der ersten Verfahrensstufe den Trichlorethen und seine Metaboliten abgebaut werden, sorbieren im zweiten Verfahrensschritt Chlorbenzen und Dichlorbenzene an Aktivkohle. Der ca. 14-monatige Betrieb belegt die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität des kombinierten Fe(0)/Aktivkohle-Verfahrens.


Abbildung 9.10: Eliminierung von Trichlorethen und Chlorbenzenen durch das Kombinationssystem Eisen (Fe(0) / Aktivkohle (AK))

### Trichchlorethen- und Chlorbenzenabbau durch Fe(0)/ORC-Kombination

Nach Ersatz des Aktivkohlmoduls durch ein 1,7 %-iges ORC/Sandgemisch mit rund 0,25 % Aktivkohleanteil und Einstellung technisch stabiler Verfahrensbedingungen wurde der Versuchsbetrieb analog zum ersten Untersuchungsabschnitt fortgesetzt.

Diese Umstellung veränderte das Rückstandsverhalten von Trichlorethen und Chlorbenzenen. Wie bereits in der ersten Versuchsphase sind im Ablauf des Fe(0)-Reaktormoduls temporär erhöhte Ablaufgehalte von Trichlorethen feststellbar. Sie treten zeitverzögert auch in den Abläufen der ORC-Reaktormoduls und des nachgeschalteten Aquiferreaktors auf.

Ein analoges Bild ergibt sich auch für die Produkte des Trichlorethenabbaus. Wie Abbildung 9.11 zeigt, treten jetzt alle drei Dichlorethenisomere auf, wobei aber cis-Dichlorethen mit Gehalten bis zu 350  $\mu$ g/l bestimmend bleibt, während die Konzentrationen von trans-Dichlorethen und 1,1-Dichlorethen 35  $\mu$ g/l nicht überschreiten.

Hieraus wird aber auch deutlich, dass sowohl das ORC-System als auch der nachgeschaltete Aquiferreaktor zu keiner weiteren Reduzierung nicht im Fe(0)-Modul eliminierter Chloraliphaten führen.

Für den Chlorbenzenabbau ergab sich aus der Verfahrensumstellung ein anderes Bild. Hier bewirkte das ORC-Modul eine starke Reduzierung der Chlorbenzenbelastungen, Sie setzte unmittelbar nach der Inbetriebnahme des ORC-Moduls ein und blieb bis Dezember 2001 bestehen. Der Konzentrations-/Zeitverlauf ist in Abbildung 2.12 wiedergegeben.



Abbildung 9.11: Konzentrations-/Zeitverlauf von TCE-Metaboliten im Redox-System Fe(0)/ORC



Abbildung 9.12: Konzentrations-/Zeitverlauf von Chlorbenzen (MCB) im Redox-System Fe/ORC

Während die Chlorbenzenkonzentration im Ablauf des Fe(0)-Reaktors parallel zur Anstrombelastung verlief, war die Konzentration im Ablauf des ORC-Moduls weitgehend und nach dem Aquiferreaktor sogar auf weniger als 0,1 mg/l vermindert. Ab Dezember 2001 stieg die Konzentration im Abstrom des ORC-Moduls wieder an und verlief parallel zu Anstrombelastung. Diesem Trend folgte mit zeitlicher Verzögerung auch das Konzentrations/Zeit-Profil im Abstrom des Aquiferreaktors. Als Ursache dafür sind die erschöpfte Kapazität des ORC-Materials und der zeitversetzt zum Erliegen kommende mikrobielle Chlorbenzenabbau im Aquiferreaktor anzusehen.

Neben Chlorbenzen liegen im Anstrom 1,4- und 1,2-Dichlorbenzen im Bereich von 0,30 - 0,15 mg/l bzw. 0,02 - 0,1 mg/l vor. Für sie war ein ähnlicher Konzentrations-/Zeitverlauf wie für Chlorbenzen zu verzeichnen, der z. T. durch Desorptionsprozesse aus dem braunkohlehaltigen Füllmaterial des Aquiferreaktors überlagert wurde.

Die Verminderung der Chloraromatengehalte ging nicht mit einer Anreicherung phenolischer Komponenten einher. Selbst in der Phase hoher Abbauleistung lagen nur geringe Belastungen mit Phenol und Chlorphenolen vor. Wie Tabelle 9.4 zeigt, waren sie im Ablauf des ORC-Moduls mit rund 16  $\mu$ g/l und 10  $\mu$ g/l im Ablauf des Aquiferreaktors gegenüber dem Anstrom von 11 mg/l nur wenig oder nicht erhöht.

		nach	nach
Angaben in [µg/l]	Anstrom	ORC-Modul	Aquiferreator
Phenol	4,22	3,81	3,16
2-Chlorphenol	2,75	10,71	3,89
3-Chlorphenol	0,00	0,51	2,08
2,4-Dichlorphenol	3,63	0,13	0,08
2,4,6-Trichlorphenol	0,00	0,02	0,02
Chlormethylphenole	0,32	0,80	0,55
Summe Chlorphenole	10,92	15,98	9,78

Tabelle 9.4: Phenol und Chlorphenole beim ORC-gestützten Redoxkombinationsprozess

### Chlorbenzenabbau durch autochthone Mikroorganismen

In zwei parallel betriebenen Reaktoren wurde die mögliche Stimulation der mikrobiellen Chlorbenzeneliminierung durch  $NO_3^-$  und  $H_2O_2$  untersucht. Den Verlauf der Chlorbenzeneliminierung gibt Abbildung 9.13 in Form des Quotienten aus Ablaufund Anstromkonzentrationen in den Reaktoren wieder.

Wie die Ergebnisse zeigen, führt die alleinige Zugabe von Nitrat zu keiner Stimulation des Chlorbenzenabbaus. Wird jedoch gleichzeitig eine wässerige  $H_2O_2$ -Lösung zudosiert, erfolgt mit geringer zeitlicher Verzögerung eine deutliche Verminderung der Chlorbenzengehalte im Abstrom. Nach Ende der  $H_2O_2$ -Gabe zum Reaktor A steigt der Quotient wieder auf das ursprüngliche Niveau. Eine einmalige Stimulation

des mikrobiellen Milieus ist demnach nicht ausreichend für einen dauerhaften Chlorbenzenabbau. Im Reaktor B wurde durch die fortgesetzte  $H_2O_2$ -Gabe eine Reduzierung der Chlorbenzenbelastung auf 25 % der Anstromkonzentration erzielt.



Abbildung 9.13: Mikrobielle Chlorbenzeneliminierung bei Zusatz NO3- und H2O2-haltiger Medien

Die Analysenwerte in Tabelle 9.5 unterstreichen, dass phenolische Komponenten nur in Konzentrationen von wenigen  $\mu$ g/l entstanden. Ihre Gehalte im Abstrom liegen nicht oder nur gering über denen im Anstrom.

Substanz	Zulauf	Ab	lauf
Gehalt in µg/l		Reaktor A	Reaktor B
Monochlorphenole	18,2	4,0	1,9
2,4-Dichlorphenol	0,2	0,2	< 0,1
2,6-Dichorphenol	0,2	< 0,1	< 0,1
Trichlorphenole	< 0,6	< 0,6	< 0,6
Tetrachlorphenol	< 0,6	1,1	< 0,6
Pentachlorphenol	< 1,3	< 1,3	< 1,3
3-Chlor-4-Methylphenol	0,2	0,2	0,3
Phenol	0,3	0,2	0,1
Brenzkatechin	1,0	< 0,6	1,1
Hydrochinon	< 0,6	< 0,6	< 0,6
Resorzin	< 0,6	< 0,6	< 0,6
2-Methylphenol	0,1	0,2	0,1
3-/4-Methylphenol	0,1	0,3	0,1
2,4-Dimethylphenol	0,2	< 0,1	< 0,1

 Tabelle 9.5: Phenolische Komponenten beim Chlorbenzenabbau durch autochthone

 Mikroorganismen

Dieses Ausbleiben persistenter chlorierter Intermediate wird durch parallele Bestimmungen von AOX- und Chlorbenzengehalten im Abstrom des mit hoher Abbauleistung betriebenen Reaktors B bestätigt (Tabelle 9.6).

Angaben	in mmol/l	AOX -Analyse	Chlor- benzen	Dichlor- benzene	rechner. AOX	% analyt. AOX
Sept. 2000	Anstrom	0,204	0,229	0,003	0,235	115
	Abstrom A	0,165	0,159	0,005	0,169	102
	Abstrom B	0,172	0,188	0,009	0,206	119
Jun. 2001	Anstrom	0,131	0,160	0,003	0,166	126
	Abstrom B	0,061	0,049	0,005	0,059	98

Tabelle 9.6: AOX-Analysen und berechnete AOX-Gehalte bei mikrobiellem Chlorbenzenabbau

Die Chlorbenzenkonzentration im Reaktorlängsprofil nahm entgegen der Erwartungen im Verlauf der Fließstrecke nicht kontinuierlich ab. Wie Abbildung 9.14 zeigt, war vielmehr nach einer raschen Abnahme der Chlorbenzen- und Dichlorbenzengehalte im Eingangsbereich des Reaktors ein unterschiedlich starker Belastungsanstieg feststellbar, der beim weiteren Durchlauf des Reaktors zunächst wieder zurückging und am Reaktorausgang erneut anstieg.



Abbildung 9.14: Konzentrationsverläufe im Reaktor B bei mikrobiellem Chlorbenzenabbau

Diese Befunde der Einzelstoffuntersuchung ließen sich durch Bestimmungen der Summenparameter AOX und TOC bestätigen. Die die Gehalte an gelöstem CO<sub>2</sub> widerspiegelnden TIC-Werte folgten einem gegenläufigen Trend, was auf eine lokal erhöhte mikrobielle Aktivität und damit ausgeprägtere Abbauprozesse hinweist.

## 9.3 Radiotracerexperimente zum Chlorbenzenabbau

Um die Übereinstimmung niedriger Chlorbenzenkonzentrationen mit hohen TIC-Werten und daraus abgeleitetem mikrobiellen Abbau zu prüfen, wurden, in Anlehnung an die OECD-Guideline 304 A (OECD 1981), Radiotracerexperimente mit <sup>14</sup>C-UL-markiertem Monochlorbenzen durchgeführt. Das Versuchsprinzip ist die Absorption und radioanalytische Erfassung des durch Mineralisation des Radiotracers in die Gasphase freigesetzten <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> in einer 0,1 n wässerigen KOH-Lösung.

Um im Radiotracerexperiment die in der Pilotanlage herrschenden Randbedingungen des erprobten Verfahrens zu simulieren, wurde periodisch eine wässerige Lösung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaNO<sub>3</sub> zudosiert und das Experiment bei 14°C und unter Lichtausschluss sowie unter einer N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Um den Anteil des in der KOH-Lösung cosorbierten Chlorbenzens zu ermitteln, wurde das gebundene CO<sub>2</sub> aus einem Aliquot durch Ansäuern freigesetzt und die in der Lösung verbliebene Radioaktivität bestimmt. Dieser Anteil wurde auf cosorbiertes Chlorbenzen zurückgeführt und bei der Berechnung mineralisierter Anteile berücksichtigt. Die Radiotracerbilanzen dieser Versuche sind in Tabelle 9.7 zusammengefasst.

Mit dem Nachweis der Mineralisation sind weitreichende Abbauprozesse unter Verlust des aromatischen Ringsystems zu konstatieren, da die Bildung von <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> aus dem <sup>14</sup>C-UL-markierten Monochlorbenzen das Aufbrechen und einen partiellen Abbau des Kohlenstoffskeletts voraussetzt. Dies erklärt, warum im Feldexperiment keine Akkumulation phenolischer Intermediate festzustellen war.

Versuchsansatz	Α	В
Startaktivität [Bq]	80229	80229
KOH-Absorptionslösung [Bq]	36120	52234
KOH-Absorptionslösung [%]	45,0	65,1
Um Cosorption korrigiert [%]	22,5	40,6
Restaktivität (wässr. Phase) [Bq]	23279	20187
Wiederfindung [%]	74,0	90,3

Tabelle 9.7: Radiotracerbilanz der Mineralisation von <sup>14</sup>C-Chlorbenzen, 16 d Versuchsdauer

Wie die Radiotracerbilanzen in Tabelle 9.8 zeigen, können nach Ende des Mineralisationsexperiments die in der wässerigen Phase verbliebenen radioaktiven Bestandteile auch nach Ansäuern auf pH 1 nur zu weniger als 10 % durch unpolare Festphasenextraktion ( $C_{18}$ -RP-Material) abgetrennt werden. Dies bestätigte erneut die aus den Mineralisationsexperimenten abzuleitende Bildung stark polarer Ringspaltungsprodukte.

Da das Mineralisationsprodukt <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, das eindeutig dem eingesetzten <sup>14</sup>C UL-Chlorbenzen zuzuordnen ist, belegen die Radiotracerexperimente den Chlorbenzenabbau unter Verlust des Kohlenstoffgerüsts und erklären damit das Ausbleiben phenolischer Endprodukte.

	Autochthone Mikroorganismen		
SPE-Anreicherung	A	В	
Startaktivität [Bq]	23279	20187	
Extrakt aus SPE-Anreicherung [Bq]	1246	1808	
Extraktionsausbeute [%]	5,4	9,0	
Perkolat [Bq]	14036	11934	
Perkolat [%]	60,3	59,1	
Wiederfindung [%]	65,3	68,1	

 Tabelle 9.8: Radiotracerbilanz der Extraktion <sup>14</sup>C-haltiger Spezies aus wässerigen Rückständen der Abbauexperimente

## 9.4 AOX-Parameter zur Charakterisierung komplexer CKW-Inventare

Die prozessbegleitenden Untersuchungen lieferten Hinweise auf eine potenzielle Eignung des Parameters AOX zur summarischen Erfassung von Chlorbenzen und chlorierter Intermediate. So zeigten Untersuchungen an der SAFIRA-Pilotanlage hohe Übereinstimmungen der Befunde aus AOX-Analysen und Einzelstoffanalysen. Zur Prüfung der Verallgemeinerbarkeit dieser Übereinstimmungen wurden Proben aus dem Betrieb des on site-Moduls zur Membranextraktion mit Pd-katalysiertem CKW-Abbau und aus anderen Bereichen des Standortes Bitterfeld/Wolfen geprüft. Zusätzlich wurde durch verschiedene Labors eine vergleichende Einzelstoff- und Summenparameteranalyse einer CKW-belasteten Grundwasserprobe durchgeführt.

Für Proben aus dem Einzugsbereich der Pilotanlage wurde mit durchschinttlich 103% eine hohe Übereinstimmung der experimentell ermittelten mit den aus Einzelstoffanalysen berechneten AOX-Werten festgestellt. Dabei waren die größten Unterschiede bei niedrigen Belastungen festzustellen. Sie schlugen sich jedoch nicht einheitlich in Mehr- oder Minderbefunden nieder. Auch beim Betrieb des on site-Moduls zur kombinierten Membranextraktion am Standort Greppin lag eine hohe Überstimmung zwischen Einzelstoff- und AOX-Analysen vor, wie Tabelle 9.9 zeigt. Sowohl im hoch belasteten Anstrom als auch im mit ca. 30 mg/l AOX erheblich niedriger kontaminierten Abstrom stimmten mit 117% bzw. 103% Summenparameter und Einzelstoffbefunde praktisch überein. Dieser Befund belegt auch die weitgehend vollständige Erfassung des Kontaminantenspektrums durch die Einzelstoffanalysen.

Die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung unterschiedlicher Laboratorien für eine komplex belastete Grundwasserprobe aus der Region Bitterfeld/Wolfen vom April 2002 verdeutlichen jedoch, dass derartige Übereinstimmungen nicht verallgemeinert werden können. Die Resultate dieser Untersuchung, an der neben dem UFZ vier zertifizierte Laboratorien beteiligt waren, sind in Tabelle 9.10 zusammengefasst. In allen Fällen sind die Ergebnisse der AOX-Analysen erheblich niedriger als die aus der Einzelstoffanalyse berechneten AOX-Werten. Als Ursache dafür kommen Belastungen durch LCKW in Betracht, die sich der AOX-Bestimmung durch Verflüchtigung entziehen können.

			Anstrom -	Abstrom -
mg/l	Anstrom	Abstrom	AOX	AOX
			berechnet	berechnet
Vinylchlorid	8,67	1,71	4,924	0,969
1,1-Dichlorethen	< 0,03	0,05	0,022	0,034
trans-1,2-Dichlorethen	5,19	1,12	3,804	0,819
cis-1,2-Dichlorethen	33,85	7,32	24,800	5,363
Trichlorethen	39,55	10,36	32,157	8,421
Tetrachlorethen	13,05	2,89	11,159	2,473
Chlorbenzen	0,85	0,18	0,268	0,058
1,1,2,2-Tetrachlorethan	78,71	15,26	66,567	12,908
2-Chlortoluen	< 0,01	< 0,01	0,003	0,003
1,4-Dichlorbenzen	< 0,02	< 0,02	0,010	0,010
1,2-Dichlorbenzen	< 0,01	< 0,01	0,010	0,005
Gesamt-AOX berechnet			143,724	31,063
AOX-Analyse (UFZ)			168	32
AOX-Analyse (extern)			167	30
% von ber. AOX (UFZ)			117 %	103 %

Tabelle 9.9: Vergleich der AOX- und Einzelstoffgehalte am on-site-Standort Greppin

Zur weiteren Untersuchung dieses Aspektes wurde bei der Ermittlung der Grundwasserbelastungssituation in den Jahren 2001 und 2002 zusätzlich der Parameter POX (ausblasbare Halogenkohlenwasserstoffe) bestimmt. Die POX-Untersuchungen belegten, dass die Grundwasserbelastungen überwiegend durch ausblasbare Chlorkohlenwasserstoffe bedingt sind. Jedoch liegen auch unter Berücksichtigung des POX die aus Einzelstoffanalysen berechneten Werte bis auf wenige Ausnahmen über denen der Summenparameteranalyse.

Parameter / Labor		А	В	С	D	UFZ
LHKW						
Trichlormethan	µg/l	1200	2200	1600	1000*)	1580
1,2-Dichlorethan	µg/l	80	72	73	25	58
1,1,2-Trichlorethan	µg/l	830	1.000	n.b.	n.b.	694
1,1,2,2-Tetrachlorethan	µg/l	153000	170000	150000	110000*)	135489
cis-Dichlorethen	µg/l	38000	49000	36000	41000	42156
trans-Dichlorethen	µg/l	4300	6100	n.b.	7300	5508
Trichlorethen	µg/l	56000	52000	42000	57000*)	67937
Tetrachlorethen	µg/l	13000	14000	19000	21000*)	17338
Vinylchlorid	µg/l	11000	12000	9800	6900	9928
Summe LHKW	µg/l	277410	306372	258473	244225	280688
Summe SHKW	µg/l	748	820	1100	1600	1001
Summe Chlorphenole	µg/l	10,1	15,0	18,4	<2	15,5
AOX (berechnet)	mg/l	226	249	212	198	228
AOX (Analyse)	mg/l	180	120	160	140	169
% von ber. AOX	%	79,6	48,1	75,5	70,7	74,1

<sup>\*</sup>) Werte außerhalb des Kalibrierbereiches

Bei den vereinzelten Mehrbefunden durch AOX-Analyse konnten durch ergänzende Einzelstoffuntersuchungen Belastungen mit weiteren LCKW festgestellt werden, die bisher nicht zum Analytspektrum der Einzelstoffunteranalyse gezählt hatten. Der Ersatz von Einzelstoffanalysen durch die Summenparamter AOX und ggf. POX ist daher beschränkt möglich. Nur bei klar umrissenem Kontaminantenspektrum und begrenzten Belastungsschwankungen kann der Summenparameter AOX die Einzelstoffanalyse fallweise ersetzen und damit den Überwachungsaufwand reduzieren. Bei variierenden und heterogenen Belastungen bleibt die Einzelstoffanalyse unersetzbar. Der Parameter AOX ist jedoch für die Prüfung ggf. Anpassung des Leitsubstanzspektrums von Einzelstoffanalysen von hoher Bedeutung.

## 9.5 Untersuchungen zur Sicherung des Pilotanlagenbetriebs

Zur Sicherung des Anlagenbetriebes und zur vertieften Kontaminationserkundung waren in den Jahren 2001 und 2002 Messkampagnen zur Erfassung der Grundwasserbelastung erforderlich. Die Struktur des Untersuchungsgebietes und die Lage der im Jahr 2001 einbezogenen Grundwassermessstellen ist in Abbildung 9.15 wiedergegeben, letztere sind weitgehend mit den im folgenden Jahr einbezogenen Messstellen identisch.



Abbildung 9.15: Lageplan der Grundwassermessstellen im Untersuchungsgebiet

Die Auswahl der Grundwassermessstellen im Umfeld der SAFIRA-Pilotanlage orientierte sich an bisherigen Ergebnissen zur Chlorbenzenbelastung des quartären Aquifers. Die anderen GWM erfassten Areale, auf denen periphere Arbeiten des SAFIRA-Vorhabens durchgeführt wurden bzw. geplant waren. Vor dem Hintergrund der Hochwasserereignisse vom August 2002 war es weiterhin angezeigt, mögliche hochwasserinduzierte Änderungen von Fliessregime und Belastungssituation zu erfassen, um so zur Sicherung und einer ggf. notwendigen Anpassung des Anlagenbetriebes an veränderte Randbedingungen beizutragen.

Im August 2001 wurden 35 Grundwassermessstellen und im November 2002 rund 60 Messstellen, auf ein breites Spektrum von Einzelstoffen und Summenparametern untersucht (LCKW, BTEX-Aromaten, Chlorbenzene, Alkyl- und Chlorphenole, Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, AOX, POX, TOC, Kationen- und Anioneninventar). Im November 2002 wurde das Leitsubstanzspektrum um Aniline und Nitrobenzene sowie deren chlorierte Analoga erweitert.

Im unmittelbaren Einzugsbereich der Pilotanlage dominierten Chlorbenzen mit Konzentrationen zwischen 4,7 und 47,2 mg/l und Dichlorbenzen mit Gehalten zwischen 0,03 und 3,2 mg/l. Ein abweichendes Belastungsmuster war an der im tertiären Aquifer (34,5-37,5 m) verfilterten GWM SafBit 16/97 zu verzeichnen. Hier bestimmten Chloraliphaten wie Trichlorethen (5,4 mg/l), cis-Dichlorethen (8,3 mg/l), trans-Dichlorethen (5,4 mg/l) und Vinylchlorid (0,35 mg/l) die Belastung, während der Chlorbenzengehalt nur rund 1 mg/l betrug. Belastungen mit Chlorphenolen, insbesondere 3- und 4-Dichlorphenol betrugen an der westlich an die Pilotanlage angrenzenden GWM SafBit 29/98 maximal 0,25 mg/l. Höher chlorierte Benzene, HCH-Isomere und Dimethoat sowie, höher chlorierte Phenole, Methylphenole, Nitrophenole und Aniline waren im unmittelbaren Umfeld der Pilotanlage nicht nachweisbar. Auch Screening-Analysen ergaben keine Hinweise auf eine Veränderung des bisher bekannten Belastungsspektrums am Standort der Pilotanlage.

Am etwa 750 m NNW der Pilotananlage befindlichen Altstandort der Pflanzenschutzmittelproduktion weisen die Analysen nur für die am nächsten zur Pilotanlage gelegenen GWM BVV 3040 und 3041 mit 34,1 bzw. 2,2 mg/l Chlorbenzen Belastungen auf, die dem Einzugsbereich der Pilotanlage entsprechen, während für die anderen GWM keine oder nur geringe Chlorbenzenbelastungen nachgewiesen wurden. Im Gegensatz zum unmittelbaren Einzugsbereich der Pilotanlage tritt hier jedoch Benzen mit 17,6 bzw. 1,4 mg/l auf. Weiterhin waren erhebliche LCKW-Belastungen, in der Hauptsache Tetrachlorethen, Trichlorethen sowie 1,2-Dichlorethene, festzustellen. Aus der Gruppe der Pflanzenschutzmittel waren nur 0,6 mg/l  $\zeta$ -HCH an der GWM SafBit 39/01 und an den GWM SafBit 39/01, 39z/01 und BVV 4650 Dimethoatkonzentrationen von 5,6, 5,7 bzw. 3,6 µg/l feststellbar.

Dagegen bestimmten im gesamten Geländeabschnitt des Altstandortes nordnordwestlich der Pilotanlage hohe Gehalte methylierter (Di-)Thiophosphorsäureester die



Grundwasserkontamination. Sie wurden, wie Abbildung 9.16 zeigt, in einer ca. 1000 m langen, südostwärts gerichteten Abstromfahne nachgewiesen.

**Abbildung 9.16:** Grundwasserbelastungen durch Phosphororganika, Angaben in μg/l, O,O,S-Trimethyldithiophosphorsäureester, O,O,O- Trimethylthiophosphorsäureester, O,S,S-Trimethyldithiophosphorsäureester, in Klammern: Filtertiefe des Pegels, Angabe Belastungsdaten : (*Aug. 2001*) / (*Nov. 2002*)

Stets war O,O,S-Trimethyldithiophosphorsäureester die beherrschende der drei Komponenten. Sie war sowohl im quartären als auch im tertiären Aquifer in Gehalten von ca. 37 mg/l im Zentrum bis 14 µg/l in der ca. 250 m nördlich der Pilotanlage abströmenden Kontaminationsfahne nachweisbar waren. Die in Abbildung 9.16 ebenfalls angeführten Filtertiefen der Grundwassermessstellen zeigen, dass die Belastungen auf gesamten quartären Aquifer erstreckt; aber auch an der im Tertiär verfilterten Messstelle SafBit 37/98 am Ende der Abstromfahne nachweisbar waren.

Bei der Untersuchung vom November 2002 war ein im Grundsatz gleichartiges, durch den O,O,S-Trimethyldithiophosphorsäureester bestimmtes, im Vergleich zu 2001 erhöhtes Belastungsniveau feststellbar. Sowohl an den Messstellen SafBit 39/01 und 39z/01im Kontaminationszentrum als auch an den Messstellen SafBit 37/98 und BVV 3050 wurden Belastungsanstiege festgestellt. Die Abstrombelastung findet sich auch an der neu aufgenommenen Messstelle SafBit 33/98 sowie der ca. 600 m NNO vom Belastungszentrum entfernten Messstelle LMBV 875 bestätigt. Mögliche Ursachen dafür können Mobilisierungen durch den Grundwasseranstieg und die Ausbildung neuer Fließrichtungen sein. Aus dem Isohypsenplan für November 2002 (Abbildung 9.20) lassen sich für diesen zwei Abstromrichtungen, in Richtung auf das Stadtgebiet Bitterfeld und die SAFIRA-Pilotanlage, ableiten. Angesichts der bioziden Wirkung dieser Stoffe und der Nähe ihrer Abstromfahne zm Einzugsbereich der SAIFRA-Pilotanlage verdient diese Stoffgruppe besondere Aufmerksamkeit. Diese Thiophosphorsäureester wirken wie Dimethoat als Cholinesterasehemmer, jedoch ohne vorherige metabolische Aktivierung.

Als Quelle dieser Grundwasserkontamination die ehemalige Produktionsanlage für Dimethoat anzusehen. Zum einen sind die festgestellten Substanzen als Verunreinigungen von Dimethoat und analogen Wirkstoffen wie Malathion, Phosmethylan und Parathionmethyl bekannt (Gattermann et al., 1996). Zum anderen sind diverse Thiphosphorsäureester als Nebenprodukte der Dimethoatsynthese und Thermolyseprodukte von Dimethoat bekannt. Im Elektrochemischen Kombinat Bitterfeld wurde Dimethoat von 1959 bis zur Mitte der 90er Jahre hergestellt und unter der Bezeichnung Bi 58 EC mit einem Wirkstoffgehalt von 400 g/l in den Handel gebracht. Zwischen 1980 und 1991 betrug die Jahresproduktion ca. 16.000 t/a Bi 58 EC (Chemie AG Bitterfeld/Wolfen, 1993). Dazu kam nach Methanolyse von Phosphorpentasulfid eine, der Rogorsynthese verwandte und im DDR-Wirtschaftspatent 49605 beschriebene Kondensation von Salzen der O,O-Dimethylthiophosphorsäure mit N-Methylchloracetamid zur Anwendung. Der bei pH 1-4 in einem Zweiphasensystem aus wässeriger Phase und organischen Lösemitteln wie Trichlormethan, Benzen, Chlorbenzen, geführte Prozess lieferte mit maximal 76,3 % Ausbeute Dimethoat. Sowohl bei der Methanolyse von Phosphorpentasulfid als auch bei der Kondensationsreaktion treten methylierte Thiophosphorsäureester als Nebenprodukte auf. Daneben sind sie auch Produkte der bereits unter milden Bedingungen möglichen thermischen Zersetzung von Dimethoat (Andreozzi et al., 1999). Wegen des gleichzeitigen Nachweises dieser Nebenprodukte und prozesstypischer Lösemittel im Belastungszentrum muss die Dimethoatproduktion als Kontaminationsquelle gesehen werden.

Das Verbreitungspotential und die Persistenz der Trimethyl(di)thiophosphorsäureester werden durch Untersuchungen der Arbeitsgemeinschaft Elbe (ARGE Elbe, 2002) belegt, sie weisen für die Mulde, den regionalen Vorfluter, am Pegel bei Dessau im Jahr 1996 mittlere O,O,O-Trimethylthiophosphat- und O,O,S-Trimethyldithiophosphatehalte von 430 bzw. 34 ng/l aus und führen sie auf ehemalige die Pflanzenschutzmittelproduktion im Raum Bitterfeld/Wolfen zurück. Weiterhin werden diese Substanzen im weiteren Lauf der Elbe bis zu ihrer Mündung in die Nordsee nachgewiesen (Götz et al., 1998; Gattermann et al., 1996).

Die in der Ortslage Greppin zwischen Bitterfeld und Wolfen befindlichen Messstellen erfassen wegen ihrer räumlichen Anordnung und Filterbereiche eine vertikale (GWM SafWolf 1/00, SafWolf 1a/00, SafWolf 1b/00) und eine horizontale Kontaminationsverteilung (Greppin Brunnen 1, BVV 308/99 und BVV 4650/00). Wie Abbildung 9.17 zeigt, ist die Belastung an den Grundwassermesstellen SafWolf durch Chlorbenzene und Benzen bestimmt. Hier waren maximale Gehalte von 41,2 mg/l Monochlorbenzen, 11,7 mg 1,4- und 11 mg 1,2-Dichlorbenzen sowie 1,0 mg/l 1,3-Dichlorbenzen und 12,7 mg/l Benzen zu verzeichnen. Im Spektrum der höher chlorierten Benzene wurden für 1,2,4-Trichlorbenzen mit maximal 1,1 mg/l und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzen mit 0,7 mg/l die höchsten Belastungen ermittelt. HCH-Belastungen kam mit maximal 11  $\mu$ g/l je Isomer nur untergeordnete Bedeutung zu. Aus dem Spektrum der erfassten aliphatischen LCKW waren hier keine Belastungen > 0,1 mg/l nachweisbar; jedoch wurden Hinweise Trichlormethanbelastungen gewonnen.



Abbildung 9.17: Vertikale Kontaminationsverteilungen an der Messstellengruppe SafWolf

Die Belastungen mit phenolischen Substanzen waren hier auf Phenol (0,8 mg/l) und Alkylphenole (je 1,1 mg/l 2-Methylphenol und 2,4-Dimethylphenol) sowie 1,1 mg/l Pentachlorphenol zurückzuführen. Durch Screening-Analysen wurden auch chlorierte und alkylierte Aniline nachgewiesen. Wie Abbildung 2.17 zeigt, sind die Belastungen inhomogen über den erfassten Tiefenbereich verteilt.

Für die in hohen Konzentrationen vorliegenden Stoffe Chlorbenzen, Benzen, 1,2und 1,4-Dichlorbenzen ist ein Maximum im mittleren Horizont erkennbar. Die relativen Anteile dieser Hauptkomponenten sind in den unteren Entnahmetiefen weitgehend identisch, während oberflächennah der Anteil der Dichlorbenzene erhöht ist. Ein gegenläufiger Trend ist für die phenolischen Komponenten zu konstatieren. Außer für 3-/4-Chlorphenol, nimmt die Belastung mit zunehmender Tiefe zu. Die Messstellen Greppin Brunnen 1, BVV 308/99 und BVV 4650/00 sind im Bereich des Standortes für die Erprobung des on site-Kombinationsverfahrens zur CKW-Eliminierung am Pegel Greppin Brunnen 1 auf ca. 400 m senkrecht zur Grundwasserfließrichtung angeordnet. Abbildung 9.18 zeigt die hier anzutreffende starke horizontale Variabilität der Belastungen.



Abbildung 9.18: Horizontale Variabilität der Belastung am GWM-Transept Bitterfeld/Greppin

Während an der Messstelle Greppin Brunnen 1 LCKW-Belastungen bestimmend sind, herrschen am Pegel BVV 4650/00 Phenole vor. Für beide Substanzklassen sind gegenläufige, einander überlagernde Konzentrationsgradienten zu beobachten.

## 9.6 Auswirkungen des Hochwassers vom August 2002

Nach der Flutung des Restloches Goitzsche war auch im Einzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage ein von den Witterungseinflüssen mitbestimmter Grundwasseranstieg feststellbar, wie Abbildung 9.19 am Beispiel einer Grundwassermessstelle im Bereich der SAFIRA-Pilotanlage zeigt. In den letzten Jahren erfolgte ein stetiger Anstieg des Grundwasserspiegels, der bei Niederschlagsereignissen besonders ausgeprägt erfolgte, ohne jedoch wieder das ursprüngliche Niveau zu erreichen. Diese Tendenz wurde durch die aus der Goitzscheflutung resultierende Behinderung des Grundwasserabstroms in östliche Richtung verstärkt. Der Grundwasseranstieg im August 2002 ist auf die Starkregenereignisse und den Einfluss der Goitzscheflutung zurückzuführen. Das anschließende Sinken des Grundwasserstandes wird durch die Grundwasserneubildung während der Niederschlagsperiode im November 2002 überlagert und führt zu Grundwasserständen die sogar über denen vom August 2002 liegen. Erst im Verlauf des niederschlagsarmen Jahres 2003 sank der Grundwasserspiegel im Bereich der SAFIRA-Pilotanlage wieder auf das Niveau vor dem August 2002. Diese Entwicklung wurde zusätzlich durch lokale Grundwasserabsenkungen östlich der Pilotanlage begünstigt.



Abbildung 9.19: Grundwasseranstieg an der SAFIRA-Pilotanlage, 2002 und Aug./2002

Insgesamt ist ein regionaler Grundwasseranstieg erfolgt, der in unmittelbarer Nähe zum Restlochkomplexes Goitzsche bis 4 m beträgt. Er Mit zunehmender Entfernung und abhängig von der komplexen Morphologie des Grundwasserleiters reduziert sich der Anstieg auf 0 bis 1 m. Darüber hinaus zeichnen sich, wie Abbildung 9.20 zeigt, anstelle des ursprünglich auf das Restloch Goitzsche gerichteten Grundwasser- und damit Schadstoffstromes zwei neue Fließpfade in NO- und SO-Richtung ab.



Abbildung 9.20: Isohypsenplan für den Raum SAFIRA-Bitterfeld (November 2002)

Nach dem Hochwasser vom August 2002 zeichnet sich in der Region Bitterfeld eine nordostwärts gerichtete Grundwasserströmung ab. Die Hauptursache ist der Wegfall des hydraulischen Gradienten zum Restloch Goitzsche. Als Folge der Flutung stieg hier der Wasserstand um 7,5 - 8 m auf ca. 78,4 m NN und wurde später durch

Absenkungsmaßnahmen auf ca. 75 m NN reduziert. Aufgrund dieser dauerhaften Wasserstandserhöhung ist die Wirkung des Restlochs Goitsche als ein Absenktrichter für das Grundwasser erheblich vermindert. Dieser regionale Trend wird zum Teil durch lokale Grundwasserabsenkungen überdeckt. Dies betrifft auch das Umfeld der SAFIRA-Pilotanlage. Die Isophysenpläne vom April 2003 und November 2003 in Abbildung 9.21 zeigen eine Rückbildung der ostwärtigen Grundwasserfließrichtung.

Trotz des Grundwasseranstiegs nach dem Hochwasser vom August 2002 traten im unmittelbaren Grundwassereinzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage bisher keine signifikanten Veränderungen der Belastungssituation ein. So waren z. B. für die unmittelbar westlich der Pilotanlage gelegene, in 20 - 22 m Tiefe verfilterte GWM SafBit 29/98 keine Belastungsänderungen erkennbar.



Abbildung 9.21: Isophysenpläne im Bereich SAFIRA-Pilotanlage April und November 2003

Jedoch wurden kurz nach dem Hochwasser erhöhte Belastungen oberflächennahen Grundwassers festgestellt. Dies belegt, dass hier keine Überschichtung durch anströmendes Flutungswasser, sondern ein Anstieg kontaminierten Grundwassers bzw. eine Schadstoffmobilisierung aus der bisher ungesättigten Bodenzone eintrat.

So erfolgte z. B. an der in 5-14 m Tiefe verfilterten Grundwassermessstelle SafBit 39/01 nicht nur ein maximaler Grundwasseranstieg von ca. 55 cm, sondern wie Abbildung 9.22 zeigt, im September 2002 ein deutlicher Belastungsanstieg.

Die mit erweitertem Leitsubstanzspektrum durchgeführten Untersuchungen im November 2002 weisen zusätzlich hohe Trichlormethan- und Tetrachlormethan aus, während die Tri- und Tetrachlorethengehalte geringfügig niedriger, jedoch weiterhin höher als vor dem Hochwasser waren. Für die Chlorbenzene liegt im September 2002 ein Belastungsmaximum vor, das im November auf Konzentrationen unterhalb der Belastungen vor dem Hochwasser zurückgeht. Darüber hinaus liegen hier Belastungen durch Thiophosphorsäureester vor. Mit einer Ausbildung neuer Fließrichtungen ist hier eine Kontaminationsverlagerung in Richtung auf den Einzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage zu erwarten.



Abbildung 9.22: Kontaminationsänderungen an der GWM SafBit 39/01 seit August 2001

Diese Veränderungen des Grundwasserfließregimes und daraus resultierende neue Abstromfahnen lassen sich, wegen der komplexen hydrogeologischen Struktur und der lokalen Grundwasserabsenkungsmaßnahmen, nur schwer prognostizieren. Zusätzlich werden die bevorstehenden Maßnahmen des Ökologischen Großprojekts (ÖGP) zur hydraulischen Abstromsicherung voraussichtlich auch in den mittelbar betroffenen Arealen, z.B. dem Einzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage, die Belastungssituation erneut beeinflussen.

### **Danksagung**

Die Arbeiten dieses Teilvorhabens wurden durch finanzielle Förderung des BMFB (FKZ 02 WT 9975) ermöglicht. Für die gute Zusammenarbeit sei an dieser Stelle allen Teilprojekten des SAFIRA-Verbundvorhabens und dem UFZ-Department Analytik für die Unterstützung bei chemisch-analytischen Arbeiten gedankt. Ein weiterer Dank gilt dem Ökologischen Großprojekt Bitterfeld/Wolfen und dem

Ingenieurbüro GICON für die Bereitstellung ergänzender Informationen und die Nutzung externer Grundwassermessstellen.

### Literatur

- Adrian, L.; Szewzyk, U; Wenke, U. and Görisch H. (2000), Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes, Nature, 408, 580-583
- Andreozzi, R.; Ialongo, G.; Marotta, R. and Sachirico R., (1999), The thermal decomposition of dimethoat, Journal of Hazardous Materials, 64, 283-294
- ARGE Elbe (2000), Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999
- BUA (1990) Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (Hrsg.) BUA-Stoffbericht 53 o-Dichlorbenzol, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 3-52728331-5
- BUA (1990a) Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (Hrsg.) BUA-Stoffbericht 54 Chlorbenzol, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, ISBN 3-527-28368-4
- BUA (1994) Beratergremium f
  ür umweltrelevante Altstoffe (Hrsg.) BUA-Stoffbericht 185 p-Dichlorbenzol, S. Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, ISBN 3-7776-0734-7
- Chemie AG Bitterfeld-Wolfen (1993), Bitterfelder Chronik, 100 Jahre Chemiestandort Bitterfeld-Wolfen, Eigenverlag
- DDR Patenschrift (1966), Deutsche Demokratische Republik Amt für Erfindungs- und Patentwesen, Patentschrift Wirtschaftspatent 49605, 20 VIII. 1966, Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethyldithiophosphorylessigsäure-N-di-methylamid
- Götz, R.; Bauer, H.O.; Friesel, P. und Roch, K. (1998), Organic Trace Compounds in the water of the river Elbe near Hamburg, Chemosphere, **64**, 2103-2118
- GdCH, Fachgruppe Wasserchemie (Hrsg.) (1997), Chemie und Biologie der Altlasten, ISBN 3-527-28802-3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- OECD (1981), OECD Guideline for Testing of Chemicals Inherent Biodegradability in Soil 304 A
- Weiß, H.; Rijnaarts, H.; Staps, S. und Merkel, P. (Hrsg.) (2000) SAFIRA, Abstracts of the Workshop of November 17-18, 1999 at Bitterfeld / Germany, UFZ-Bericht Nr. 23/2000, ISSN 0948-9452

# **10** Reaktiver Transport in Technischen Reaktoren

S. BIRK, S. BOLD, R. LIEDL

Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Institut für Angewandte Geologie, Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen, e-mail: rudolf.liedl@uni-tuebingen.de

# 10.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen von Sanierungskonzepten für die Grundwasserkontamination im Raum Bitterfeld sollen der Einsatz von In-Situ-Sanierungsreaktoren und die damit verbundenen passiven Sanierungsmaßnahmen kostengünstigere Alternativen zu herkömmlichen Techniken (z. B. "pump and treat") aufzeigen. Ihre Effizienz hängt jedoch wesentlich von der hydrogeologischen Situation sowie von der Art und Kombination der anzutreffenden Schadstoffe ab. Es ist somit von entscheidender Bedeutung, die Betriebsweise von Sanierungsreaktoren und ihren Komponenten in Abhängigkeit von diesen Einflussgrößen zu planen. Hierfür bietet sich der Einsatz von mathematischen Modellen für den Schadstofftransport in Reaktoren als Entscheidungshilfe an.

Ziel dieses Teilprojekts war es, Aussagen zur Effizienz der neu zu erprobenden Reaktortechnologien zu erhalten. Gleichzeitig sollten die Standzeiten verschiedener Reaktorkomponenten unter standortspezifischen Bedingungen prognostiziert und somit auch die Effizienz unterschiedlicher Reaktorbetriebsweisen vergleichend bewertet werden. Als Prognoseinstrument wurde dabei das am Tübinger Lehrstuhl für Angewandte Geologie entwickelte und bereits im SAFIRA-Vorprojekt "Standortbezogene Prinzipmodellierung verschiedener Sanierungsvarianten" (Teutsch & Liedl, 1998) verwendete Mehrkomponenten-Transportmodell SMART (Stromröhren-Modell für Advektiven und Reaktiven Transport; Finkel, 1998) eingesetzt und weiterentwickelt.

# 10.2 Stand von Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn

Die Modellierung des reaktiven Stofftransports in Grundwasserleitern wurde auf internationaler Ebene bereits im Vorfeld des hier beschriebenen Vorhabens sehr intensiv vorangetrieben. Einen allgemeinen Überblick geben z. B. Sardin et al. (1991), während Read (1998) auf den Standort Bitterfeld bezogene Modellansätze beleuchtet.

Ein zentraler Forschungsgegenstand waren hierbei kinetische Sorptionsprozesse (z. B. Friedly und Rubin, 1992; Haggerty und Gorelick, 1995), wie sie beispielsweise in Aktivkohlereaktoren auftreten. In diesen Arbeiten wurde vor allem der Einfluss der Korngröße auf die charakteristische Zeitskala der Sorptions- bzw. Desorptionsprozesse hervorgehoben. Pedit und Miller (1995) zeigten, dass mit einem Diffusionsansatz für kugelförmige Körper eine sehr genaue Beschreibung kinetischer

Sorptionseffekte möglich ist. Die Tauglichkeit von Diffusionsmodellen zur Beschreibung kinetischer Sorptionsvorgänge bestätigten Pignatello und Xing (1996) sowie Grathwohl (1998). Numerische Lösungsverfahren wurden z. B. von Wu und Gschwend (1986, 1988) und Rügner et al. (1997) vorgestellt. All diese Ansätze basieren letztlich auf den von Carslaw und Jaeger (1959), Crank (1975) und Häfner et al. (1992) dargestellten mathematischen Grundlagen.

Forschungsbeiträge zur Modellierung des mikrobiellen Abbaus von Stoffen im Grundwasser standen z. B. mit den Arbeiten von Zysset et al. (1994) sowie Schäfer et al. (1998a, b) zur Verfügung.

Die Modellierung des advektiven und dispersiven Stofftransports und ihre Anwendungsmöglichkeiten wurde von Zheng und Bennett (1995) eingehend behandelt. Andere Forschungsansätze gingen allerdings zunehmend dazu über, "Dispersionsmechanismen" nicht mehr mit Hilfe des klassischen Dispersionskonzepts (z. B. Bear und Verruijt, 1987) zu modellieren, sondern mit Hilfe der sog. differentiellen Advektion, die die räumliche Ausbreitung eines definierten Tracerpulses auf die makroskopische hydraulische Heterogenität des Aquifers zurückgeführt. Die Quantifizierung der Stoffausbreitung erfolgt dabei mittels stochastischer Ansätze, in die auch reaktive Prozesse mit einbezogen werden können (Cvetkovic und Dagan, 1994; Cvetkovic, 1997; Dagan und Cvetkovic, 1996; Finkel et al., 1997; Selroos, 1995).

## 10.3 Ergebnisse

## Modellerweiterung

Die mathematische Beschreibung des Stofftransports erfolgt im Modellwerkzeug SMART (Finkel, 1998; Finkel et al., 1997, 1999), das im Teilprojekt B4.1 verwendet wurde, nicht anhand der üblicherweise verwendeten Raumkoordinaten entlang von Stromröhren, sondern in Abhängigkeit von der Verweilzeit eines konservativen Stoffes zwischen zwei Kontrollquerschnitten (d. i. Reaktoreinlass bzw. Reaktorauslass). Diesen Verweilzeiten kann eine Verteilung (sog. Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, "probability density function", "pdf") zugeordnet werden, die u. a. sämtliche Einflüsse des ggf. ungleichförmigen Strömungsfeldes auf die Stoffausbreitung beinhaltet. SMART verknüpft die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion mit den Resultaten des reaktiven Transportmoduls (sog. "Reaktionsfunktion") zu Massendurchbruchskurven am Reaktorauslass.

Die Simulation des Transports von gelösten organischen Stoffen erfordert die angemessene Berücksichtigung der Schadstoffsorption im Transportmodell. Daher wurde das numerische Modell BESSY (Batch Experiment Simulation System; Jaeger & Liedl, 2000) zur Simulation kinetischer Sorptionsprozesse in SMART integriert (Bold, 2003, Bold et al., 2003). In BESSY wird die Schadstoffaufnahme oder -freisetzung in bzw. aus den Körnern als Diffusionsprozess in den Intrapartikelporen simuliert (vgl. Grathwohl, 1998).

## Konservativer Transport

Wie bereits erläutert wird zur Beschreibung des konservativen Transports die pdf der Lauf- bzw. Verweilzeiten eines konservativen Tracers zwischen Reaktoreinlass und Reaktorauslass verwendet. Demzufolge setzt die reaktive Transportmodellierung die Kenntnis der pdf voraus.

Nach Finkel (1998) können vier Methoden zur Bestimmung der pdf verwendet werden:

- Direkte Messung im Rahmen eines Markierungsversuchs. Dabei ist zu beachten, dass es sich um einen konservativen Tracer handelt, der über einen Dirac-Impuls gleichmäßig über den ganzen Einlassquerschnitt eingespeist wird;
- Verwendung einer analytischen Lösung (für homogene hydraulische Parameter und bestimmte Randbedingungen);
- Anwendung von Standard-Programmen zur Grundwasserströmungsmodellierung, wie z. B. MODFLOW (McDonald & Harbaugh, 1988) und anschliessende Berechnung von Verweilzeiten mit der "Particle-tracking"-Methode (z. B. MODPATH; Pollock, 1988, 1994) bzw. eines instationären Transportmodells (z. B. MT3D; Zheng, 1990);
- Anwendung einer "geschlossenen" stochastischen Lösung (z. B. Dagan, 1988, 1989) für gleichförmige mittlere Fließgeschwindigkeit.

Im Folgenden wird beschrieben, wie die pdf für einzelne Reaktoren der Pilotanlage in Abhängigkeit von der Datensituation ermittelt wurde.

Eine analytische Berechnung der pdf kann Verwendung finden, falls bestimmte Voraussetzungen, wie Homogenität des Reaktorfüllmaterials und gleichförmiges Strömungsfeld erfüllt sind. Näherungsweise ist zunächst für alle SAFIRA - Reaktoren von einer homogenen Verteilung der hydraulischen Parameter (hydraulische Durchlässigkeit, Porosität, Dispersivität) auszugehen. Demgegenüber gilt die Annahme eines gleichförmigen Strömungsfeldes nur für den Reaktortyp "Segment-reaktor klein" (z. B. Reaktor 2.1b-E).

Für diesen Reaktortyp kann der Transport eines konservativen Tracers, der über einen Dirac-Impuls eingespeist wird, nach Crank (1975) folgendermaßen analytisch berechnet werden:

$$c_{w}(x,t) \mid \frac{M/(A * n_{e})}{\sqrt{4\phi D_{L} t}} * e^{4\frac{(x4v_{a}t)^{2}}{4D_{L} t}}$$
 (1)

 $c_w(x,t)$  ist die Konzentration des Tracers in wässriger Phase am Ort x zum Zeitpunkt t, M die Masse des Tracers, A die Querschnittsfläche des Reaktors, n<sub>e</sub> die effektive

Porosität,  $D_L$  der longitudinale Dispersionskoeffizient und  $v_a$  die Abstandsgeschwindigkeit.

Die Parametrisierung des Reaktors 2.1b-E (Geometrie, Porositäten, Durchflüsse) wurde in Abstimmung mit den Betreibern sowie unter Verwendung der Ergebnisse der SAFIRA-Vorstudie (Weiß et al., 1997) getroffen. Darüber hinaus wurde die Berechnung der pdf im Sinne einer Parameterstudie für verschiedene Dispersivitäten (0 - 10 mm) durchgeführt.

Abb. 10.1 zeigt die so berechneten pdfs für den mit Aktivkohle gefüllten Reaktor 2.1b-E in Brunnenschacht 4. Die mittlere Verweilzeit eines konservativen Tracers beträgt für diesen Reaktor etwa 5700 s. Mit zunehmender Dispersivität kommt es zu einer Verbreiterung der pdf.



Abbildung 10.1: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (pdf) der Verweilzeiten für Reaktor 2.1b-E.

Für Reaktoren vom Typ "Segmentreaktor groß" (z. B. Reaktor 1.3e-E) kann aufgrund einer komplexeren Geometrie keine analytische Lösung zur Berechnung der pdf gefunden werden. Deshalb mussten numerische Strömungsmodelle (Finite-Elemente-Modellierung) zur Bestimmung der pdfs aufgestellt werden. Ein solches Finite-Elemente-Netz ist in Abb. 10.2 dargestellt.

Der Reaktorzufluss wird dabei über eine Neumann-Randbedingung, der Reaktorauslass über eine Dirichlet-Randbedingung modelliert. Da der Zufluss



Abbildung 10.2: Finite-Elemente-Netz zur Strömungsmodellierung.

keine Zeitabhängigkeit aufweist, konnte stationär gerechnet werden. Aufbauend auf ein solches Strömungsmodell kann die pdf für den Fall ohne Dispersion mittels eines Particle-Tracking-Modells berechnet werden. Wird Dispersion berücksichtigt, muss sich an die stationäre Strömungsmodellierung eine instationäre Transportmodellierung anschließen.



Abbildung 10.3: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (pdf) der Verweilzeiten für Reaktor 1.3e-E für verschiedene Dispersivitäten.

Wie in Abb. 10.4 am Beispiel des Reaktors 1.3e-E in Brunnenschacht 1 deutlich wird, kommt es bereits im dispersionsfreien Fall ( $\zeta_L = 0$  mm) allein auf Grund der Reaktorgeometrie zu einer asymmetrischen pdf. Bei höherer Dispersivität ergibt sich erwartungsgemäß eine weitere Verbreiterung. Zur Verdeutlichung der ungleichförmigen Strömung ist in Abb. 10.5 der zeitliche Verlauf einer Tracerfront ( $\zeta_L = 10$  mm) dargestellt. Wie im Schlussbericht (Birk et al., 2003a) gezeigt wurde, wirkt sich diese Ungleichförmigkeit auf die Durchbruchskurven des reaktiven Stofftransports aus.

Im Folgenden wird die experimentelle Bestimmung der pdf anhand von Markierungsversuchen für zwei Reaktoren (Teilprojekt B1.1, Brunnenschacht 4, Reaktor 2.1b-E und Teilprojekt B2.1, Brunnenschacht 5, Reaktor 3.1a-E) beschrieben. Die Auswertung der Markierungsversuche wurde bei gleichförmigem Strömungsfeld mittels einfacher analytischer Verfahren durchgeführt. Die Annahme eines gleichförmigen Strömungsfeldes gilt jedoch nur für den Reaktortyp

"Segmentreaktor klein" (z. B. Reaktor 2.1b-E; SAFIRA Teilprojekt B1.1). Für die Auswertung des Markierungsversuchs im Reaktor 3.1a-E (Reaktortyp "Segmentreaktor groß") wurde deshalb ein numerisches Modell verwendet.



Abbildung 10.4: Modellierter zeitlicher Verlauf einer Tracerfront durch Reaktor 1.3e-E.

Im Reaktor 2.1b-E wurde NaBr als Markierungsstoff verwendet und über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit im Abstrom aus dem Reaktor nachgewiesen. Etwa zwei Stunden nach Eingabe des Markierungsstoffes zeigte ein signifikanter Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit die Ankunft des Markierungsstoffs am Reaktorauslass an. Da die Eingabe des Markierungsstoffes als instantan angesehen werden kann (S. Kraft, Teilprojekt B1.1, pers. Mitteilung), konnte durch geeignete Normierung der gemessenen Durchbruchskurve direkt die pdf der Verweilzeiten für einen Dirac-Impuls bei dem während des Versuches herrschenden Durchfluss von 400 l/h bestimmt werden. Dabei wurde die mittlere elektrische Leitfähigkeit vor Ankunft des Markierungsstoffes am Reaktorauslass als Hintergrundwert für die Normierung verwendet. Durch die Messwertschwankungen um diesen Hintergrundwert treten in der experimentell bestimmten pdf zeitweise negative Häufigkeiten auf (Abb. 10.5). Um negative Häufigkeiten in der pdf zu vermeiden und eine Berechnung der pdf bei anderem Durchfluss zu ermöglichen, wurde die von Jury und Roth (1990) angegebene Ficksche pdf

$$f(l,t) \mid \frac{l}{2\sqrt{\phi Dt^{3}}} e^{4\frac{(l4vt)^{2}}{4Dt}}$$
 (2)

(I = Länge des Reaktors, t = Zeit, D = Dispersionskoeffizient, v = Abstandsgeschwindigkeit) an die aus den Messdaten ermittelte pdf angepasst (Abb. 10.5).

Aus der so ermittelten Abstandsgeschwindigkeit *v* ergibt sich eine effektive Porosität von 0,55 und unter zusätzlicher Berücksichtigung des Dispersionskoeffizienten eine außerordentlich geringe Dispersivität von 0,00004 m. Mit diesen Werten kann die pdf für beliebige andere Durchflüsse unter Verwendung von Gleichung (2) berechnet werden.



Abbildung 10.5: Aus einem Markierungsversuch ermittelte und durch Anpassung von Gl. (1) erhaltene Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Verweilzeiten für den Reaktor 2.1b-E.

Zur Bestimmung der Verweilzeit konservativer Stoffe im Reaktor 3.1a-E wurden 100 I destilliertes Wasser über einen Zeitraum von rund 21 Stunden in den Reaktor gepumpt und über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit im Abstrom detektiert (Alfreider & Vogt, 2002). Nach rund 5 Tagen begann die elektrische Leitfähigkeit im Abstrom signifikant abzunehmen; das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit wurde jedoch erst nach etwa 10 Tagen gemessen. Da das Strömungsfeld in diesem Reaktortyp ungleichförmig ist, wurde anstelle eines analytischen Modells ein

numerisches Transportmodell (Finite-Elemente-Modell) erstellt und an die gemessene Durchbruchskurve angepasst (Abb. 10.6), wobei insbesondere die nicht instantane Eingabe des destillierten Wassers im Modell berücksichtigt wurde. Die Modellanpassung ergab eine effektive Porosität von etwa 0,38, eine longitudinale Dispersivität von 0,6 m und eine transversale Dispersivität von 0,06 m. Unter Verwendung dieser Werte konnte die pdf mit dem numerischen Modell bei Eingabe eines Dirac-Impulses berechnet werden (Abb. 10.6). Es zeigt sich, dass bei Eingabe eines Dirac-Impulses das Konzentrationsmaximum am Reaktorauslass geringfügig früher auftritt als im Markierungsversuch.



Abbildung 10.6: Aus einem Markierungsversuch ermittelte und durch Anpassung eines numerischen Modells erhaltene Durchbruchskurve bei Stoffzugabe über 21 Stunden sowie daraus resultierende Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Verweilzeiten bei Zugabe eines Dirac-Impulses für den Reaktor 3.1b-E.

Einer Anregung des Projektbeirats (Prof. Dr. Luckner) folgend wurde darüber hinaus untersucht, inwieweit Diffusionsprozesse in den Intrapartikelporen der Reaktorfüllmaterialien die Ergebnisse von Markierungsversuchen mit konservativen Wasserinhaltstoffen und die daraus abgeleiteten hydraulischen Kenngrößen (durchflusswirksame Porosität, Dispersivität) beeinflussen könnten.

Im Zwischenbericht 2001 (Birk et al., 2002) sind Ergebnisse von Prinzipmodellierungen für den Aktivkohlereaktor 2.1b-E dargestellt, die gemäß den oben beschriebenen Ergebnissen des Markierungsversuchs (Abb. 10.6) von einem rein advektiven Transport in den Interpartikelporen und einem diffusiven Transport in den Intrapartikelporen ausgehen. Dabei zeigte sich, dass die Diffusion in die Intrapartikelporen auch dann eine erhebliche Retardierung beim Transport eines Markierungsstoffes und damit eine Überschätzung der effektiven Porosität bewirkt, wenn die Kinetik des Diffusionsprozesses berücksichtigt wird.



Abbildung 10.7: Mit einem Gleichgewichtsmodell und einem kinetischen Modell (SMART) bestimmte Verhältnisse der in einem simulierten Markierungsversuch ermittelten scheinbaren effektiven Porosität zur tatsächlichen effektiven Porosität als Funktion der Intrapartikelporosität.

der abschließenden Projektphase wurden zusätzliche Modellrechnungen In durchgeführt, in denen anstelle eines rein advektiven Transports pdfs für unterschiedliche Dispersivitäten zur Beschreibung des advektiv-dispersiven Transports im Interpartikelporenraum verwendet wurden. Dabei wurden sowohl die Intrapartikelporosität als auch die effektive Porosität systematisch variiert. Für jede Modellrechnung wurde durch Anpassung eines analytischen Modells an die mit SMART berechnete Durchbruchskurve eine scheinbare effektive Porosität und ebenso eine scheinbare Dispersivität ermittelt. Als Ergebnis dieser Modellrechnungen kann festgehalten werden, dass das resultierende Verhältnis von scheinbarer zu tatsächlicher effektiver Porosität offenbar unabhängig von der im Modell verwendeten Dispersivität ist. Abb. 10.7 vergleicht das unter Berücksichtigung der Diffusionskinetik erhaltene Ergebnis mit einem Gleichgewichtsmodell. Es bestätigt sich, dass die effektive Porosität signifikant überschätzt wird, wenn das Reaktormaterial eine große Intrapartikelporosität aufweist (z. B. Aktivkohle). Allerdings ist der Fehler geringer als vom Gleichgewichtsmodell vorhergesagt.

Während das Gleichgewichtsmodell keine Aussagen über den Einfluss der Intrapartikeldiffusion auf die in Markierungsversuchen ermittelte Dispersivität zulässt, konnten mit den durchgeführten SMART-Simulationsrechnungen die Verhältnisse



der ermittelten "scheinbaren Dispersivität" \* und der tatsächlich vorgegebenen Dispersivität berechnet werden.

Abbildung 10.8: Mit SMART ermittelte Verhältnisse der in Markierungsversuchen bestimmten scheinbaren Dispersivität \* und der tatsächlichen Dispersivität (hier: 1 mm).

Abb. 10.8 zeigt beispielhaft das Ergebnis für Rechnungen, in denen eine etwa dem Korndurchmesser im Aktivkohlereaktor 2.1b-E entsprechende Dispersivität von 1 mm vorgegeben wurde. Es zeigt sich, dass der Diffusionsprozess ins Korninnere mit zunehmender Intrapartikelporosität eine größere Dispersivität vortäuscht, da sich die Durchbruchskurven zunehmend verbreitern. Wie bei der Ermittlung der effektiven Porosität, ist dieser Effekt aber nur in Materialien von Bedeutung, deren Intrapartikelporosität größenordnungsmäßig der effektiven Porosität vergleichbar ist. Der relative Fehler wird dabei umso größer, je kleiner die tatsächliche Dispersivität ist. Bei einer effektiven Porosität von 0,55 wird die Dispersivität beispielsweise nahezu um das achtfache überschätzt, wenn die tatsächliche Dispersivität 0,1 mm beträgt, aber nur um rund 10%, wenn die Dispersivität 10 mm beträgt (Daten nicht dargestellt).

### **Reaktiver Transport in Aktivekohle**

Die Modellierung mit SMART erfordert die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (pdf) der Verweilzeiten eines konservativen Stoffes bei einem gegebenen, zeitlich *konstanten* Durchfluss. Eine solche pdf war durch die bereits beschriebene Auswertung des Markierungsversuchs im mit Aktivkohle befüllten Reaktor 2.1b-E für einen Durchsatz von rund 400 l/h gegeben. Die vom Teilprojekt B1.1 zur Verfügung gestellten Durchflussdaten (Kraft, 2003) zeigen, dass die Annahme eines konstanten Durchflusses näherungsweise für den Reaktorbetrieb seit Dezember 1999 zutrifft. Die Pumprate schwankte seither, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht mehr als  $\pm 5\%$  um 400 l/h. Allerdings war der Durchsatz von der Inbetriebnahme am 11.6.1999 bis Mitte Dezember 1999 wesentlich geringerer.

Schwankungen des Durchflusses beeinflussen die Sorptionsprozesse im Aktivkohlereaktor auf zweierlei Art. Einerseits bestimmt die Verweil*zeit* des Wassers im Reaktor die für Sorptionsprozess zur Verfügung stehende Zeit (Sorptions*kinetik*). Andererseits bestimmt die durchgesetzte Wasser*menge* die durchgesetzte Schadstofffracht und damit die zum Rückhalt der Schadstoffe erforderliche Sorptions*kapazität* bzw. den Zeitpunkt, an welchem die gegebene Sorptionskapazität erschöpft sein wird. Letzteres ist entscheidend bei Planung und Durchführung des Reaktorbetriebs. Daher wurde bei der Modellierung auf Übereinstimmung mit den tatsächlich umgesetzten Wasservolumina geachtet.

Für alle Messzeitpunkte wurden die bis zum jeweiligen Messzeitpunkt durchgesetzten Porenvolumina berechnet. Diese Porenvolumina wurden unter Annahme des im Modell verwendeten konstanten Durchflusses von 408,5 l/h (s. o.) in eine "Modellzeit" umgerechnet. Da der Durchsatz in den ersten Betriebsmonaten erheblich niedriger war, sind die Modellzeiten kürzer als die tatsächliche Standzeit des Reaktors. Dies führt bei kinetischen Prozessen grundsätzlich zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Reaktionsraten. Das bis Mitte Dezember 1999 durchgesetzte Wasservolumen betrug jedoch weniger als 20 Porenvolumina und ist somit praktisch vernachlässigbar. Ebenso sind die späteren Durchflussschwankungen geringfügig. Während die Prognose der kinetischen Prozesse demnach geringfügig durch die Durchflussschwankungen beeinflusst sein dürfte, gewährleistet die gewählte Vorgehensweise die korrekte Berücksichtigung der durchgesetzten Wasser- und Schadstoffmengen im Modell.

Der Zustrom zu Reaktor 2.1b-E ist hauptsächlich mit Monochlorbenzol (MCB) kontaminiert (Kraft et al., 2001). Daher wurde für diesen Stoff der reaktive Transport durch den Reaktor modelliert. Messungen der zeitlich variierenden Konzentration im Zustrom zum Reaktor wurden vom Teilprojekt B1.1 zur Verfügung gestellt (Kraft, 2003) und flossen als Randbedingung ins Modell ein. Dabei wurde der zuletzt gemessene Wert für alle künftigen Zeiten verwendet, d. h. es wurde angenommen, dass die MCB-Belastung des Zuflusses in Zukunft zeitlich konstant ist. Die Gleichgewichtssorption von MCB wurde im Modell durch die in Laborversuchen ermittelte Freundlich-Isotherme  $c_s = 3,33 \text{ (mg/kg)} (I/kg)^{0.24} c_w^{0.24}$  berücksichtigt (Kraft et al., 2001). Die Sorptionskinetik wird im Modell auf Intrapartikel-Porendiffusion zurückgeführt. Für die Wassertemperatur im Reaktor (14 °C) wurde nach Worch (1993) ein Diffusionskoeffizient für MCB in Wasser von 7·10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s ermittelt. Die Intrapartikelporosität beträgt etwa 54,5% (Weiß, 1998). Die Lagerungsdichte beträgt 0,487 kg/l (Masse der verwendeten Aktivkohle dividiert durch Reaktorvolumen). Die

Tortuosität wurde gleich Eins gesetzt; dieser Wert wird von Sontheimer et al. (1985: S. 299) zur ersten Abschätzung der Porendiffusion in Aktivkohle empfohlen.

Mit den im vorigen Abschnitt genannten Eingabeparametern konnte eine reine Vorwärtsmodellierung (Prognose) des reaktiven Transports im Aktivkohlereaktor durchgeführt werden. Im Sinne des Modellkonzepts von SMART wurde keine Anpassung von Modellparametern (Modellkalibrierung) durchgeführt, sondern es wurden lediglich experimentell bestimmte oder der Literatur entnommene Werte verwendet. Abb. 9 zeigt die gemessenen und die modellierten MCB-Konzentrationen im Reaktorwasser an den Messpunkten 1 bis 6 innerhalb des Reaktors. Außerdem sind die gemessenen und im Modell als Randbedingung verwendeten Konzentrationen am Reaktoreinlass dargestellt. Im Zwischenbericht 2001 (Birk et al., 2002) wurden darüber hinaus die prognostizierten Konzentrationen an den Messpunkten 7 bis 9 und am Reaktorauslass dargestellt. Da die Messungen in Reaktor 2.1b-E mit Abschluss des Teilprojekts B1.1 nicht fortgeführt wurden und somit keine experimentellen Daten für diese Reaktorbereiche vorliegen, wird hier auf eine erneute Darstellung der Prognose für die oberen Messpunkte und den Auslass verzichtet.



Abbildung 10.9: Gemessene und berechnete MCB-Konzentrationen im Wasser des Aktivkohlereaktors 2.1b-E. Durchgezogene Linien Nr. 1-6: Prognose für Messpunkte im Reaktor.

Die Ergebnisse der Modellierung stimmen an den Messpunkten 1 bis 3 mit den gemessenen Konzentrationswerten sehr gut überein. An Messpunkt 4 bricht der Schadstoff jedoch überraschend schnell durch. Ebenso erfolgt der Durchbruch an

den Messpunkten 5 und 6 früher als vom Modell prognostiziert. Der Vergleich der Modellergebnisse mit den vorliegenden Messwerten legt die Annahme nahe, dass zumindest zwischen den Messpunkten 3 und 4 ein schnellerer Transport (z. B. durch präferenzielle Fließwege) erfolgt. Eine andere Erklärung für den beobachteten schnelleren reaktiven Transport im Bereich der Messpunkte 3 bis 6 besteht in der Annahme einer geringeren Sorptionskapazität in diesem Reaktorabschnitt. Dies könnte z. B. durch eine zeitliche Abnahme der Sorptionskapazität infolge biologischer Aktivität verursacht sein (Alterung der Aktivkohle). Experimentelle Befunde, die eine dieser Thesen stützen könnten, sind den Autoren nicht bekannt.

Die Daten der Messpunkte 4, 5 und 6 zeigen, dass der Anstieg der gemessenen Konzentrationen bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration langsamer erfolgt als vom Modell vorhergesagt. Dies kann auf zweierlei Art interpretiert werden. Einerseits könnte die Dispersion entgegen den Ergebnissen des Markierungsversuchs einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf den Schadstofftransport haben. Andererseits könnte der reale Diffusionsprozess langsamer ablaufen als im Modell, z. B. wenn die Tortuosität größer als eins wäre.

Die Modellsimulationen für den Aktivkohlereaktor veranschaulichen die grundsätzliche Bedeutung der Modellierung sowohl bei der Planung wie bei der Durchführung und Auswertung des Reaktorbetriebs. Im Rahmen der Planung ermöglicht die Vorwärtsmodellierung des reaktiven Transports eine Prognose der unter alternativen Betriebsweisen zu erwartenden Standzeiten (Durchbruchszeiten) des Reaktors. Hierfür sind zuverlässige Angaben für die benötigten Parameter erforderlich, die nur z. T. aus Literatur- oder Herstellerangaben entnommen werden können und ansonsten in Laborversuchen ermittelt oder abgeschätzt werden müssen. Wie bereits im Zwischenbericht 2001 (Birk et al., 2002) aufgezeigt, wird im Beispiel des Aktivkohlereaktors 2.1b-E eine Standzeit von rund 20000 Porenvolumina prognostiziert.

Die gute Übereinstimmung der modellierten mit den an den Messpunkten 1 bis 3 gemessenen Schadstoffkonzentrationen belegen die grundsätzliche Anwendbarkeit des Modellansatzes zur Prognose der Durchbruchszeiten im Rahmen der Planung. Gleichwohl zeigen sich bei längerem Reaktorbetrieb Abweichungen der Modellprognose von den gemessenen Konzentrationen (Messpunkte 3 bis 6). Einige Ansätze zur Erklärung dieser Abweichungen, die durch weitere experimentelle Untersuchungen bzw. durch Änderungen im Reaktorbetrieb überprüft werden könnten, wurden bereits angedeutet (z. B. möglich Alterung der Aktivkohle, Materialheterogenität). Dies veranschaulicht, dass ein Vergleich der Messergebnisse mit den Ergebnissen der Vorwärtsmodellierung die Validierung des konzeptionellen Prozessmodells und der verwendeten Transportparameter ermöglicht. Die Modellergebnisse können daher ggf. erforderliche Modifikationen beim weiteren Reaktorbetrieb sowie weiteren Forschungsbedarf aufzeigen.

#### **Reaktiver Transport in Aquifersedimenten**

Abb. 10.10 zeigt den Verlauf der MCB-Konzentrationen c im Auslass des mit Aquifersedimenten befüllten Reaktors 3.1b-E (Brunnenschacht 5, Teilprojekt B 1.3) normiert auf die Konzentration c0 im Reaktorzustrom.



Abbildung 10.10: Gemessene CB-Konzentrationen im Abstrom des Reaktors 1b (verändert nach Vogt et al., 2002).

Anhand dieses Konzentrationsverlaufs können drei Phasen unterschieden werden, die mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung etwa den von Vogt et al. (2002) beschriebenen Reaktorbetriebsphasen entsprechen. Nach dem Anfahren des Reaktors bleiben die MCB-Konzentrationen im Abstrom zunächst auf einem etwa gleichbleibenden Wert, der erheblich unter den Zustromkonzentrationen liegt (Phase 1). Erst nach mehr als 130 Tagen steigen die Konzentrationen im Abstrom an und erreichen nach rund 230 Tagen nahezu die Zustromkonzentration. Dieser unerwartet späte Schadstoffdurchbruch wird von Vogt et al. (2002) durch die Sorption von Monochlorbenzol an der in den Aquifersedimenten enthaltenen Braunkohle erklärt. Nach dem Schadstoffdurchbruch stellt sich offenbar ein Sorptionsgleichgewicht ein, so dass die Konzentrationen in Phase 2 auf einem etwa gleichbleibend hohen Niveau liegen. Auch nach Zugabe von Nitrat ab Versuchstag 286 ist keine nennenswerte Änderung der Konzentrationen zu beobachten. In dieser Phase findet demnach kein oder nur geringfügiger mikrobieller Abbau statt. Erst nach gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoffperoxid und Nitrat beginnend mit Versuchstag 363 wird eine zeitverzögerte Abnahme der Abstromkonzentration beobachtet (Phase 3). Obwohl im Bereich des Reaktoreinlasses ein vollständiger Abbau des Schadstoffs MCB nachgewiesen ist (Vogt et al., 2002), bleibt der Reaktorabstrom noch lange Zeit signifikant mit MCB belastet. Mit Hilfe einer reaktiven Transportmodellierung soll im Folgenden untersucht werden, ob dies die Folge einer desorptiven Schadstofffreisetzung aus den Aquifersedimenten ist.

Die baugleichen Reaktoren 3.1a-E und 3.1b-E des Brunnenschachts 5 sind mit natürlichem Sedimentmaterial befüllt, welches die Grundwasserleiter im Raum Bitterfeld aufbaut. Da die Reaktoren mit näherungsweise konstantem Durchsatz betrieben werden, kann die pdf der Verweilzeiten zur Beschreibung des advektivdispersiven Transports in SMART verwendet werden.

Die Modellierung der Sorptions- und Desorptionsprozesse mit SMART erfordert darüber hinaus eine detaillierte Charakterisierung der lithologischen Komponenten des Füllmaterials hinsichtlich deren Korngrößenverteilung und Sorptionseigenschaften. Bezüglich ihrer Korngrößenzusammensetzung können die verwendeten Sedimente als mittelkiesige, mittelsandige, schwach feinsandige, sehr schwach schluffige Grobsande bis Feinkiese charakterisiert werden (Falke & Böhme, 1999).

Die Sedimente bestehen aus Bitterfelder Braunkohle, Quarzmineralen, an denen teilweise organisches Material aus der Braunkohle adsorbiert ist, kristallinen und metamorphen sowie sedimentären Komponenten (Kleineidam et al., 1998). Die Koeffizienten  $K_{Fr}$  [(µg/kg)(l/kg)<sup>1/n</sup>] und Exponenten 1/n [-] der komponentenspezifischen Freundlich-Isothermen für die Sorption von MCB sind in Tab. 1 zusammengefasst. Da die aus Versuchen mit der Bitterfelder Braunkohle abgeleitete Sorptionsisotherme auf einer verhältnismäßig geringen Datengrundlage beruht, wurden zusätzlich zu einem Modellszenario 1, bei dem die für die Bitterfelder Braunkohle ermittelte Sorptionsisotherme (Tab. 10.1) verwendet wird, in einem Modellszenario 2 die für ein sehr ähnliche Material resultierenden  $(mg/kg)(l/kg)^{1/n}$ , Sorptionsparameter  $(K_{Fr} = 246)$ 1/n = 0.71) herangezogen (Kleineidam et al., 2002).

 Tabelle 10.1: Parameter der Freundlich-Isothermen f

 Generation wir die Sorption von MCB an den lithologischen Kompenenten der Aquifersedimente.

Lithologische Komponente	KFr	1/n
	in (mg/kg)(l/kg)1/n	
Bitterfelder Braunkohle	678	0,78
Quarzminerale	3,59·10-3	0,89
Quarzminerale mit adsorbierter organischer Substanz	0,41	0,53
Kristalline und metamorphe Komponenten	0,55	0,61
Sedimentäre Komponenten	28,64	0,51

Unter den mineralischen Komponenten weisen die sedimentären Komponenten die höchste Sorptionskapazität auf. Sie sind aber mit 2% bis 5% nur untergeordnet im mineralischen Anteil des Aquifersediments repräsentiert, während die nur schwach sorbierenden Quarzminerale mit 65% bis 70% den höchsten Massenanteil stellen (Kleineidam et al., 1998). Sehr viel stärker als die mineralischen Sedimentkomponenten sorbiert die Bitterfelder Braunkohle. Bei der Befüllung der Reaktoren wurden Massenanteile der Braunkohle in den Reaktoren 3.1a-E und 3.1b-E von 1,1% bis 4,4% bzw. 8% bis 12,4% ermittelt (Falke & Böhme, 1999). Spätere Untersuchungen in fünf verschiedenen Bereichen des Reaktors 3.1b-E ergaben allerdings Braunkohleanteile, die ebenfalls zwischen 1% und 4% schwankten (Alfreider & Vogt, 2002). Diese große Schwankungsbreite lässt auf eine äußerst heterogene Verteilung der Braunkohle in der Reaktorfüllung schließen.

Einfache Abschätzungen unter Verwendung der in Tab. 10.1 angeführten Sorptionsparameter zeigen, dass bei den o.g. Massenanteilen der verschiedenen lithologischen Komponenten die Schadstofffestlegung durch die stark sorbierenden Braunkohleanteile dominiert wird. Im Hinblick auf die numerische Modellierung wurden die mineralischen Sedimentanteile daher zu einer einzigen schwach sorbierenden Komponente zusammengefasst, d. h. es wurden vereinfachend lediglich zwei lithologische Komponenten unterschieden, eine mineralische und eine organische (Braunkohle). Für die mineralische Komponente wurde unter Berücksichtigung der jeweiligen Massenanteile aus den in Tab. 1 angeführten Sorptionsparametern der einzelnen mineralischen Komponenten eine äquivalente Freundlich-Isotherme ermittelt, so dass die Sorptionskapazität derjenigen des Komponentengemischs entspricht (Molinero García, 2002). Dabei ergab sich ein Freundlich-Exponent 1/n = 0,54 und ein Freundlich-Koeffizient  $K_{Fr} = 1,1$ (mg/kg)(l/kg)<sup>0,54</sup> für die Sorption von MCB.

Um den Vorgang einer langsamen desorptiven Schadstofffreisetzung aus den Sedimenten zu beschreiben, muss zusätzlich zum Sorptionsgleichgewicht die Kinetik des Sorptionsprozesses berücksichtigt werden. Im verwendeten prozessbasierten Modell muss hierfür der Diffusionskoeffizient in Wasser für den Schadstoff sowie für jede lithologische Komponente die Intrapartikelporosität, die Feststoffdichte und die Tortuosität der Intrapartikelporen vorgegeben werden. Bei einer Reaktorbetriebstemperatur von etwa 15 °C ergibt sich nach Worch (1993) ein Diffusionskoeffizent von 7.3·10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s für MCB. Die Untersuchungen von Kleineidam et al. (1998) ergaben für die Bitterfelder Braunkohle eine Intrapartikelporosität von 1,12% und eine Tortuosität zwischen 0,2 und 2,3. Im Modell wurde ein Tortuositätswert von eins verwendet, der ungefähr dem Mittel der experimentell ermittelten Werte entspricht. Die Feststoffdichte der Braunkohle beträgt 1,3 g/cm<sup>3</sup> (van Krevellen, 1993).

Für die mineralische Sedimentkomponente lagen dagegen keine experimentellen Daten bezüglich der Intrapartikelporosität und der Tortuosität der Intrapartikelporen vor. Da die Schadstoffsorption wie oben erläutert durch die Braunkohle dominiert wird, haben diese Parameter jedoch nur einen geringen Einfluss auf das Modellergebnis. Basierend auf Erkenntnissen, die aus zahlreichen experimentellen Untersuchungen von Gesteinen unterschiedlichster mineralischer Zusammensetzung gewonnen wurden (z. B. Rügner et al. 1999), wurde für die mineralische Komponente eine Intrapartikelporosität von 0,05% angenommen und die Tortuosität mit Hilfe des Gesetzes von Archie  $\vartheta | n_{ip}^{-14m}$  ( $n_{ip}$  = Intrapartikelporosität, m = 2) abgeschätzt. Die Feststoffdichte der mineralischen Komponente beträgt 2,65 g/cm<sup>3</sup>. Beide lithologischen Komponenten wurden auf Grundlage der von Falke & Böhme (1999) ermittelten Korngrößenverteilungen in jeweils drei Korngrößenklassen unterteilt (Tab. 10.2).

 Tabelle 10.2: Massanteile von Korngrößenklassen in der mineralischen Sedimentkomponente und der Braunkohle.

Korngrößenklasse	Kies	Sand	Schluff / Ton
Kornradius im Modell (mm)	4,0	0,18	0,06
Mineralische Komponente (%)	75	22	3
Braunkohle (%)	0	74	26

Als Randbedingung für die reaktive Transportmodellierung wurden die durch Messungen belegten zeitlich veränderlichen Konzentration von MCB im Zustrom zum Reaktorwasser vorgegeben. Die Simulation instationärer Prozesse erfordert darüber hinaus die Festlegung von Anfangsbedingungen. Deshalb mussten Anfangskonzentrationen im Reaktorwasser sowie die bei Simulationsbeginn an der Reaktorfüllung sorbierte Schadstoffmasse vorgegeben werden. Da hierüber keine Daten vorlagen, wurde die Anfangskonzentration im Reaktorwasser gleich der anfänglich im Abstrom des Reaktors gemessenen Konzentration gesetzt und die sorbierte Schadstoffmasse unter Annahme eines Sorptionsgleichgewichts aus den Sorptionsisothermen ermittelt.

Der Massenanteil der Braunkohle wurde im Rahmen einer Modellkalibrierung unter Berücksichtigung der durch Messungen belegten Schwankungsbreite angepasst. Zur Modellkalibrierung wurde der Transport von Chlorbenzol von Inbetriebnahme des Reaktors bis zum Schadstoffdurchbruch am Reaktorauslass simuliert (Abb. 10., Phase 1). Nach erfolgtem Schadstoffdurchbruch wurden im Zu- und Abstrom nahezu gleiche MCB-Konzentrationen gemessen. Daraus kann geschlossen werden, dass in dieser ersten Betriebsphase kein signifikanter mikrobieller Abbau innerhalb des Reaktors erfolgte, so dass lediglich Sorption als reaktiver Prozess berücksichtigt werden muss. Unter Verwendung des Braunkohleanteils als alleinigem Kalibrierparameter wurde der simulierte Konzentrationsverlauf an die im Reaktorabstrom gemessenen Werte angepasst.

Abb. 10.11 zeigt die nach der Kalibrierung für beide Szenarien erhaltenen Modellanpassungen (Birk et al., 2003b). Während für das erste Modellszenario ein Braunkohleanteil von 1,1% ermittelt wurde, betrug der Massenanteil im zweiten Szenario 4%. Als Ergebnis der Modellkalibrierung kann festgehalten werden, dass beide Szenarien bei einer Anpassung des Braunkohleanteils innerhalb des durch Messwerte vorgegebenen Schwankungsbereichs die gemessene Durchbruchskurve sehr gut abbilden.



Abbildung 10.11: Anpassung der kalibrierten Modellszenarien (gestrichelte Linie: Szenario 1; durchgezogene Linie: Szenario 2) an die Messwerte (Kreuze).

Aufgrund der Unsicherheit bei der Ermittlung der Isotherme für die Sorption von MCB an der Bitterfelder Braunkohle bei gleichzeitig hoher Schwankungsbreite des Braunkohleanteils in den untersuchten Sedimentproben ist die Kalibrierung zwangsläufig nicht eindeutig. Angesichts eines (statistisch allerdings wenig gesicherten) mittleren Braunkohleanteils von 3% erscheint die im zweiten Szenario verwendete Sorptionsisotherme tendenziell besser zur Beschreibung der Sorptionsprozesse geeignet als die im ersten Szenario verwendete Isotherme und findet daher für die im Folgenden dargestellte Prognoserechnung Verwendung.

In verschiedenen Reaktorhöhen nach 719 Versuchstagen durchgeführte Probenahmen (Vogt et al., 2002) belegen, dass die MCB-Konzentration, offenbar als Folge der mit Versuchstag 363 beginnenden Zudosierung von Nitrat und Wasserstoffperoxid, in 0,35 m Entfernung vom Reaktoreinlass auf Null abgesunken war. Im anschließenden Reaktorbereich bis 0,80 m Entfernung vom Einlass nahmen die Konzentrationen vermutlich durch desorptive Freisetzung aus den Sedimenten signifikant zu. Um diese These zu überprüfen, wurde mit dem kalibrierten Modell die zeitliche Abnahme der MCB-Konzentration im Reaktorabstrom prognostiziert, wie sie bei einem vollständigem Bioabbau im Reaktorbereich bis 0,35 m Entfernung zu erwarten ist (Abb. 10.10, Phase 3).

Dementsprechend wurde die Fließstrecke (Reaktorlänge) um den Reaktoreinlassbereich von 0,35 m reduziert, d. h. die Länge des Modellgebietes betrug lediglich 11,65 m. Zur Beschreibung des advektiv-dispersiven Transports in diesem gegen-
über dem Gesamtreaktor geringfügig verkürzten Reaktorbereich wurde die Verteilung der Verweilzeiten unter Beibehaltung aller o. a. Transportparameter mit Hilfe der analytischen Lösung nach Gleichung (2) der 1D-Transportgleichung berechnet. Die Verwendung dieser analytischen Lösung erscheint hier gerechtfertigt, da das Fließfeld bereits in geringer Entfernung vom Reaktoreinlass als näherungsweise gleichförmig angesehen werden kann. Aufgrund der nur geringfügig verkürzten Fließstrecke ist die resultierende Verteilung der Verweilzeiten nahezu identisch mit der für den Gesamtreaktor verwendeten (Abb. 10.6).

Als Simulationsbeginn für die reaktive Transportmodellierung wurde der Beginn der Zudosierung von Nitrat und Wasserstoffperoxid gewählt. Laborexperimente zeigen, dass die Halbwertzeit beim mikrobiologischen Abbau von MCB unter den vorliegenden Bedingungen nur etwa einen Tag beträgt (Vogt et al., 2002). Daher wurde die Konzentration im Zustrom näherungsweise als zeitlich konstante Randbedingung für die gesamte Simulationsdauer gleich Null gesetzt. Ferner wurde angenommen, dass ab 0,35 m Entfernung vom Reaktoreinlass kein weiterer mikrobieller Abbau erfolgt, so dass lediglich die Schadstoffdesorption aus dem Aquifersediment als reaktiver Prozess zu berücksichtigen ist.

Als Anfangsbedingungen für die reaktive Transportsimulationen wurde die vor der Konzentrationsabnahme im Reaktorabstrom gemessene MCB-Konzentration sowie die daraus unter Gleichgewichtsannahme abgeleitete sorbierte Schadstoffmasse verwendet. Aufgrund der Konzentrationsschwankungen können die Anfangsbedingungen allerdings nicht exakt festgelegt werden. Die in der Modellkalibrierung ermittelten Braunkohleanteile wurden unverändert beibehalten.

Das in Abb. 10.12 dargestellte Ergebnis der Vorwärtsmodellierung zeigt, dass die zeitliche Verzögerung der Konzentrationsabnahme vom Modell sehr gut prognostiziert wird. Ebenso wird der zeitliche Verlauf der anfänglichen Konzentrationsabnahme gut beschrieben. Nach etwa 550 bis 600 Tagen tendiert die Modellprognose im Vergleich zu den Messwerten allerdings systematisch zu geringeren Konzentrationen.

Die überwiegend gute Übereinstimmung zwischen Modellprognose und Messwerten stützt die Vermutung, dass die zeitverzögerte und nur langsame Abnahme der Abstromkonzentrationen bei gleichzeitig vollständigem Bioabbau im Reaktoreinlassbereich eine Folge der desorptiven Schadstofffreisetzung aus den Aquifersedimenten, vor allem der Braunkohle, ist. Da die als Randbedingung vorgegebene Zustromkonzentration Null einen vollständigen und unverzüglich einsetzenden Bioabbau im Reaktoreinlassbereich impliziert, könnte die mit der Zeit zunehmende Tendenz zur Unterschätzung der Abstromkonzentration grundsätzlich mit einem nicht vollständigen mikrobiellen Abbau erklärt werden.



Abbildung 10.12: Modellprognose (Kurve) im Vergleich zu den gemessenen MCB-Konzentrationen (Kreuze).

Die bereits erwähnten Ergebnisse einer Beprobung des Reaktors belegen jedoch, dass der Bioabbau im Reaktoreinlassbereich gerade in der späten Betriebsphase vollständig war. Ein am Anfang der Simulationszeit nicht vollständiger oder mit zeitlicher Verzögerung einsetzender Bioabbau würde dagegen zu einer Abweichung der Modellprognose von den frühen Messwerten führen, ohne in gleichem Maße die Prognose der späten Konzentrationswerte zu verbessern.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt die Ursache für die o.g. Abweichung daher in der Parameter-Identifikation für die Prozessmodellierung der Sorptions- und Desorptionsprozesse. Insbesondere ist die heterogene Verteilung der stark sorbierenden Braunkohle im Reaktor nicht ausreichend bekannt. Der daraus resultierenden Unsicherheit bezüglich des mittleren Braunkohleanteils in den Sedimenten wurde zwar durch die Modellkalibrierung Rechnung getragen. Ebenso sollte jedoch die in Tab. 3 angegebene Korngrößenfraktionierung der Braunkohle einer weiteren Prüfung unterzogen werden. Angesichts der Modellprognose ist insbesondere an die Präsenz einer grobkörnigen Braunkohlekomponente zu denken, aus deren Korninnerem Schadstoffe langsamer freigesetzt werden könnten als aus den im Modell berücksichtigten Feinkornanteilen.

Die beobachteten, gegenüber der Modellprognose höheren Freisetzungsraten nach langer Betriebsdauer könnten auch durch eine Differenzierung der Sorptionsparameter der Lithokomponenten besser beschrieben werden, da die Gesamtisotherme der Sedimentmatrix über Mittelwerte charakterisiert ist, einzelne Lithokomponenten aber durchaus geringere Diffusionsratenkonstanten aufweisen können (Kleineidam et al., 1999). Für eine solche differenzierte Charakterisierung aller Lithokomponenten lagen jedoch keine ausreichenden experimentellen Befunde vor.

Eine weitere Unsicherheit besteht bezüglich der Anfangsbedingungen für die Modellrechnungen. Durch die fortlaufende Messung der Zu- und Abstromkonzen-

trationen sind die MCB-Konzentrationen im Reaktorwasser zwar ungefähr bekannt. Das für den Simulationsbeginn angenommene Sorptionsgleichgewicht zwischen wässriger Phase und Sedimenten ist jedoch nicht durch Messungen belegt. Ein Sorptionsungleichgewicht erscheint vor allem am Beginn des Reaktorbetriebs und damit in der für die Modellkalibrierung herangezogenen Betriebsphase nicht ausgeschlossen, da das als Füllmaterial verwendete Aquifersediment nicht direkt am Ort des Brunnenschachtes entnommen wurde und somit Art und Umfang der darin festgelegten Schadstoffe potenziell durch Grundwasser anderer Zusammensetzung geprägt wurden.

### 10.4 Reaktiver Transport in Eisen

Der Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen durch elementares Eisen wurde in Zusammenarbeit mit den Teilprojekten B1.3 und E2.1 in Modellstudien untersucht. Im Hinblick auf die Problematik einer gleichzeitigen Verunreinigung des Grundwassers mit chlorierten Kohlenwasserstoffen und Monochlorbenzol, welches in Eisenreaktoren nicht abgebaut wird, wurde dabei insbesondere die Dimensionierung kombinierter Eisen-Aktivkohle-Reaktoren optimiert.

Die Effizienz unterschiedlich dimensionierter Eisen-Aktivkohle-Reaktoren wurde dabei in Abhängigkeit von den verwendeten Eisentypen, Schadstoffkonzentrationen, Abbauratenkonstanten und Metaboliten-Produktionsraten bewertet. Als für die Reaktordimensionierung kritische Prozesse wurden die Metabolitenproduktion im Eisen und die konkurrierende Sorption in der Aktivekohle identifiziert.

Durch die Produktion von Metaboliten beim Abbau höher chlorierter Kohlenwasserstoffe können am Auslass des Eisenreaktors erhöhte Konzentrationen niedriger chlorierter Kohlenwasserstoffe, insbesondere Vinylchlorid, auftreten. In einem abstromig an den Eisenreaktor gekoppelten Aktivkohlereaktor wird Vinylchlorid zunächst sorptiv zurückgehalten, schließlich aber durch andere Sorbenten, z. B. Monochlorbenzol, verdrängt. Dies kann Grenzwertüberschreitungen im Abstrom des Aktivkohlereaktors zur Folge haben. Als potenziell kostengünstigere Alternative zu großdimensionierten nachgeschalteten Aktivkohlereaktoren bietet es sich an, die Eisenreaktoren unter Verwendung von Modellprognosen derart überzudimensionieren, dass im Abstrom aus dem nachgeschalteten Aktivkohlereaktor die Grenzwerte trotz plötzlicher Schadstofffreisetzung infolge konkurrierender Sorption eingehalten werden können.

Weitere Details zur eingesetzten Methodik und zu den erzielten Ergebnissen enthalten die Arbeiten von Kouznetsova (2002) und Kouznetsova et al. (2003).

### 10.5 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Die Ergebnisse der beschriebenen Modellanwendungen belegen die praktische Einsetzbarkeit des vorgestellten prozessbasierten Modellwerkzeugs SMART zur Simulation des reaktiven Transports in technischen Reaktoren.

Das Beispiel des Aktivkohlereaktors 2.1b-E veranschaulicht die Anwendung als reines Vorwärtsmodell, in dem alle Parameter in Laborversuchen bestimmt oder der Literatur entnommen werden. Ohne jede Modellkalibrierung konnte eine Prognose-rechnung durchgeführt werden, die während der ersten Hälfte des Simulationszeitraums gut mit den gemessenen Konzentrationswerten übereinstimmt. Danach treten allerdings signifikante Abweichungen zwischen gemessenen und prognostizierten Schadstoffkonzentrationen auf. Die beobachteten Abweichungen der Prognose von den Messwerten erlauben jedoch wertvolle Hinweise auf die reaktiven Prozesse und mögliche Heterogenitäten im Reaktorfüllmaterial. Dies kann von großem Nutzen für die Optimierung des Reaktorbetriebs sein.

Am Beispiel des mit Aquifersedimenten befüllten Reaktors 3.1b-E wurde die Anwendung des Modellwerkzeugs bei limitierter Datenverfügbarkeit illustriert. Aufgrund der großen Unsicherheitsbereiche einiger Modelleingabeparameter war eine Modellkalibrierung bzgl. des Braunkohleanteils erforderlich. Ebenso waren die Anfangsbedingungen für die instationäre Transportmodellierung nicht genau bekannt. Die Modellkalibrierung war erfolgreich und ergab eine gute Anpassung an gemessene Daten mit einem Wert des Braunkohleanteils innerhalb des vorgegebenen Unsicherheitsbereichs. Das kalibrierte Modell wurde zur Prognose von Desorptionsprozessen eingesetzt. Die Prognoserechnung ergab eine insgesamt gute Übereinstimmung mit gemessenen Konzentrationswerten, weicht jedoch für lange Simulationszeiten signifikant von den Daten ab. Auch hier konnten aufgrund der beobachteten Abweichungen Rückschlüsse gezogen werden, die nach experimenteller Überprüfung zu einem verbesserten Prozessverständnis und schließlich einem verbesserten Prozessmodell führen können.

### Literatur

- Alfreider, A., Vogt, C. (2002): Mikrobiologische in situ-Sanierung chloroganisch belasteter Aquifere. Projektverbund SAFIRA – Teilprojekt B2.1: Zwischenbericht für den Zeitraum 1.1.-31.12.2001.
- Falke P., Böhme, O. (1999): Begleitende Analytik im Rahmen der Reaktorbefüllung. GFE GmbH Halle, Juni 1999.
- Bear J., Verruijt A. (1987): Modeling groundwater flow and pollution, D. Reidel Publishing Company.
- Birk, S., Bold, S., Liedl, R. (2002): Reaktiver Transport in Technischen Reaktoren, SAFIRA-Teilprojekt B4.1, Zwischenbericht 2001, im Auftrag des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, Projektträger des BMBF für Wassertechnologie und Entsorgung, Förderkennzeichen 02WT9945/2.

- Birk, S., Bold, S., Liedl, R. (2003a): Reaktiver Transport in Technischen Reaktoren, SAFIRA-Teilprojekt B4.1, Schlussbericht, im Auftrag des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, Projektträger des BMBF für Wassertechnologie und Entsorgung, Förderkennzeichen 02WT9945/2.
- Birk, S., Molinero García, A., Kleineidam, S., Bold, S., Vogt, C., Liedl, R. (2003b): Prozessbasierte Modellierung des reaktiven Schadstofftransports in braunkohlehaltigen Sedimenten. Grundwasser, eingereicht.
- Bold, S. (2003): Process-based prediction of the long-term risk of groundwater pollution by organic non-volatile contaminants. Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen, in Begutachtung.
- Bold, S., Kraft, S., Liedl, R., Grathwohl, P. (2003): Sorption / desorption kinetics of contaminants on mobile particles: Modelling and experimental evidence, Water Resour. Res., zur Veröffentlichung angenommen.

Carslaw H. S., Jaeger J. C. (1959): Conduction of heat in solids, Clarendon Press.

- Crank J. (1975): The mathematics of diffusion, 2nd ed., Oxford University Press.
- Cvetkovic V. (1997): Transport of reactive solutes, in: Dagan G., Neuman S. P. (eds.), Subsurface flow and transport: A stochastic approach, Cambridge University Press, 133-145.
- Cvetkovic V., Dagan G. (1994): Transport of kinetically sorbing solute by steady random velocity in heterogeneous porous formations, J. Fluid Mech. 265, 189-215.
- Dagan, G. (1988): Time-dependent macrodispersion for solute transport in anisotropic heterogeneous aquifers, Water Resour. Res., 24(9), 1491-1500.
- Dagan, G. (1989): Flow and transport in porous formations. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, p 465.
- Dagan G., Cvetkovic V. (1996): Reactive transport and immiscible flow in geological media. 1. Theory, Proc. R. Soc. Lond. A, 452, 285-301.
- Falke P., Böhme, O. (1999): Begleitende Analytik im Rahmen der Reaktorbefüllung. GFE GmbH Halle, Juni 1999.
- Finkel, M. (1998): Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, 47, 98 S.
- Finkel M., Liedl R., Teutsch G. (1997): Modelling coupled reactive transport of PAH and surfactants, in: McDonald A. D., McAleer M. (eds.), MODSIM97 - Int. Congr. on Modelling and Simulation 2, 566-571.
- Finkel, M., Liedl, R., Teutsch, G. (1999): Modelling surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. – Environmental Modelling & Software 14: 203-211.
- Friedly J. C., Rubin J. (1992): Solute transport with multiple equilibrium-controlled or kinetically controlled chemical reactions, Water Resour. Res. 28, 1935-1953.
- Grathwohl P. (1998): Diffusion in natural porous media Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics, Kluwer Academic Publishers. 224 S.

- Häfner F., Sames D., Voigt H.-D. (1992): Wärme- und Stofftransport Mathematische Methoden, Springer.
- Haggerty R., Gorelick S. M: (1995): Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity, Water Resour. Res. 31(10), 2383-2400.
- Jaeger, R., Liedl, R. (2000): Prognose der Sorptionskinetik organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial. Grundwasser 5(2): 57-66.
- Kleineidam, S., Heinz, J., Aigner, T. (1998): Sedimentologische und hydrogeologische Aquifer-Charakterisierung. LAG 98-01/0460.
- Kleineidam, S., Rügner, H., Grathwohl, P (1999): Impact of grain scale heterogeneity on slow sorption kinetics. Environ. Tox. Chem. 18 (8): 1673–1678.
- Kleineidam, S., Schüth, C. Grathwohl, P. (2002): Pore-filling and partitioning as dominating mechanism of sorption of organic compounds to carbonaceous geosorbents. Environ. Sci. Technol. 36: 4686-4697.
- Kouznetsova, I. (2002): Optimal design of reactive barriers involving a combined remediation technology. Applied Environmental Geoscience Master's Thesis. Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen (unveröffentlicht).
- Kouznetsova, I., Bayer, P., Birk, S., Liedl, R., Finkel, M. (2003): Numerical modelling of the sequenced use of zero valent iron and activated carbon for in-situ groundwater remediation. Conference Proceedings, ConSoil, Gent, Belgium, May 12 – 16, 2003: 932-941.
- Kraft, S. (2003): Untersuchungen zum Langzeiteinsatz der in-situ Aktivkohlefiltrationzur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Grundwasser. Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen, in Begutachtung.
- Kraft, S., Lamprou, A., Henzler, R., Grathwohl, P. (2001): Beeinflussung von in-situ Reaktoren durch grundwasserspezifische Parameter am Beispiel der in-situ Aktivkohlefiltration. SAFIRA-Teilprojekt B1.1, Zwischenbericht April 2001.
- van Krevellen, D.W. (1993): Coal: Topology, Physics, Chemistry, Constitution. 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam.
- McDonald, M.G., Harbaugh, A.W. (1988): MODFLOW, A modular three-dimensional finite difference ground-water flow model, U.S.Geological Survey, Open-File Report 83-875.
- Molinero García, A. (2002): Numerical simulation of coupled sorption / desorption and biodegradation processes in a groundwater treatment reactor. Master Thesis, Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen (unveröffentlicht).
- Pedit J. A., Miller C. T. (1995): Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. 2. Diffusion modeling approaches, Environ. Sci. Technol. 29(7), 1766-1772.
- Pignatello J. J., Xing B. (1996): Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles, Environ,. Sci. Technol. 30(1), 1-11.
- Pollock, D.W. (1988): Semianalytical computation of path lines for finite difference models. Ground Water 26(6), 743-750.

- Pollock, D.W. (1994): User's guide for MODPATH/MODPATH-PLOT, version 3: A particle post-ptocessing package for MODFLOW the US. Geological Survey finite-difference ground-water flow model. Reston, V.A., U.S. Geological Survey.
- Read D. (1998): SAFIRA project: Report on transport modelling, Enterpris Ltd.
- Roth, K., Jury, W. A. (1990): Transfer functions and solute movement through soil. Birkhauser, Basel. 226 S.
- Rügner H., Kleineidam S., Grathwohl P. (1997): Sorption organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial, Grundwasser 2(3), 133-138.
- Rügner, H., Kleineidam, S., Grathwohl, P. (1999): Long term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials.- Environ. Sci. Technol., 33: 1645-1651.
- Sardin, M., Schweich, D., Leij, F. J., van Genuchten, M. T. (1991): Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. Water Resources Research 27(9):2287-2307.
- Schäfer D., Schäfer W., Kinzelbach W. (1998a): Simulation of reactive processes related to bio-degradation in aquifers. 1. Structure of the 3D reactive transport model, J. Cont. Hydrol. 31, 167-186.
- Schäfer D., Schäfer W., Kinzelbach W. (1998b): Simulation of reactive processes related to bio-degradation in aquifers. 2. Model application to a column study on organic carbon degradation, J. Cont. Hydrol. 31, 187-209.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (1993): Environmental Organic Chemistry. John Wiley. New York.
- Selroos J. O. (1995): Temporal moments for nonergodic solute transport in heterogeneous aquifers, Water Resour. Res. 31(7), 1705-1722.
- Sontheimer, H., Frick, R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C. & Zimmer, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVWG-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Teutsch, G., Liedl, R. (1998): Standortbezogene Prinzipmodellierung verschiedener Sanierungsvarianten. Abschlussbericht des SAFIRA-Vorprojekts. Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
- Vogt, C., Alfreider, A., Lorbeer, H., Wünsche, L., Babel, W. (2002): Optimierter mikrobiologischer Abbau von Chlorbenzen in In situ-Grundwasserreaktoren (SAFIRA). – Grundwasser 7(3): 156-164. DOI 10.1007/s 007670200024.
- Weiß, H., Teutsch, G., Daus, B. (1997): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA). UFZ Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Leipzig.
- Weiß, T. (1998): Einfluss des partikelgetragenen Schadstofftransports auf die Wirkung von In-situ-Reaktivwänden. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen (unveröffentlicht).
- Worch, E. (1993): Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe. Vom Wasser, 81: 289-297.
- Wu S.-C., Gschwend P. M. (1986): Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils, Ennviron. Sci. Technol. 20(7), 717-725.

- Wu S.-C., Gschwend P. M. (1988): Numerical modeling of sorption kinetics of organic compounds to soil and sediment particles, Water Resour. Res. 24(8), 1373-1383.
- Zheng, C.(1990): MT3D, A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems, Report to the Kerr Environmental Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, Ada, OK.
- Zheng C., Bennett G. D. (1995): Applied contaminant transport modeling Theory and practice, Van Nostrand Reinhold.
- Zysset A., Stauffer F., Dracos T. (1994): Modeling of reactive groundwater transport governed by biodegradation, Water Resour. Res. 30, 2423-2434.

# 11 Hydraulische und physiko-chemische Prozesse bei der Direktgasinjektion

HELMUT GEISTLINGER, DETLEF LAZIK, ANNIKA BECKMANN, GUNNAR KRAUSS

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Hydrogeologie, Peroserstraße 15, 04318 Lepzig, e-mail: helmut.geistlinger@ufz.de

# 11.1 Einleitung

Das Einbringen von reaktiven Gasen in den Untergrund mittels Direktgasinjektion stellt eine vielversprechende und kostengünstige in-situ Technologie zur Sanierung kontaminierter Grundwasserleiter dar. Da Sauerstoff der am häufigsten limitierende Faktor für eine Vielzahl von Schadensfällen ist und eine Vielzahl von organischen Schadstoffen im Grundwasser aerob abbaubar ist, kann dieser Verfahrensansatz als eine "breitbandige", d.h. relativ unselektive Sanierungsmassnahme für komplexe Schadstoffgemische aus Aliphaten und Aromaten, wie sie bei vielen Grundwasser-Schadensfällen ehemaliger Chemiestandorte des Landes Sachsen-Anhalt anzutreffen sind, angewendet werden.

Im Unterschied zum konventionellen Air-Sparging, welches die VOC's (= volatile organic compounds) aus der wässrigen Phase in die Gasphase "treibt" und diese dann bodennah absaugt, nutzt das vorliegende Verfahren den Aquifer als Gasspeicher (i. allg. bis zu 10 % des Porenraums). Die immobilen Residual-Gasphasen lösen sich langsam auf und reichern, ähnlich den ORC's (oxygen releasing compounds), das vorbeifliessende Grundwasser mit Sauerstoff und anderen Gasen an. Damit stellen sich zeitweilig aerobe Bedingungen im Grundwasserleiter ein. Die immobile Gasphase wirkt hydraulisch und biologisch wie eine "reaktive Gaswand". Ein Vorteil des Verfahrens ist es, dass die Injektionslanzen sowohl vertikal als auch lateral sehr flexibel den jeweiligen hydraulischen und geologischen Bedingungen und auch dem jeweiligen Erkenntnisfortschritt während der Projektdurchführung angepasst werden können. Die über den Aquifer verteilten Gaseintragspunkte können entsprechend den hydrogeologischen Bedingungen vernetzt und die Injektionsintervalle und injizierten Gase den hydrochemischen Bedingungen angepasst werden; d.h. die reaktive Gaswand kann modular aufgebaut, erweitert und betrieben werden.

Technologisch werden "Reaktive Sauerstoffwände" durch verschiedene Injektionsmethoden realisiert. WAN ET AL. (2001) diskutieren Vor- und Nachteile verschiedener Sauerstoff-Injektionsmethoden. Für großflächige Kontaminationen wird man sicher auf die kostengünstigste Variante der direkten Gasinjektion zurückgreifen. Im Allgemeinen werden unterschiedliche Geometrien von vertikalen Injektionsbrunnen (siehe z.B. Abbildung 12.1) mit überlappendem Wirkungsradius (,Radius-of-Influence' (ROI)) im Feldexperiment verwendet (JOHNSON ET AL. 1999, BAKKER ET AL. 2000). Wir bemerken, dass auch Horizontal-Brunnen-Injektionen technologisch realisierbar sind.



Abbildung 11.1: Feedback-gesteuerte Sauerstoffwand mittels Vertikal-Injektion.

Durch seinen Verfahrensansatz unterscheidet sich die Direktgasinjektion von anderen aeroben Flüssigphasen-, bzw. Festphasen-Verfahren, wie z.B. Gelöst-Sauerstoff und Wasserstoffperoxid-Injektionen, durch geringe Installations- und Betriebskosten. Nach einem Kostenvergleich (FIELDS ET AL. 2002, Tabelle 11.1) unterscheidet sich eine einfache Luftinjektion von ORC's (solid peroxide) um einen Kostenfaktor von 10<sup>4</sup>. Damit sind *modulare reaktive Gaswände* die einzige realisierbare aerob in-situ Technologie für großflächige Kontaminationen, wie sie z.B. in LEUNA und auch Bitterfeld vorliegen.

Tabelle 11.1:Erreichbare Gelöst-Sauerstoffkonzentrationen für verschiedene Sauerstoff-Injektions-<br/>Verfahren und geschätzte Kosten je mg-Sauerstoff/Liter-Wasserphase (aus FIELDS ET AL.<br/>2002).

Oxygen Source	Achievable Oxygen Concentration Range, mg/L	Estimated Cost of Oxygen, \$/Pound
Air	8 to 10	0.01
Pure Liquid Oxygen (LOX)	40 to 50	0.1
Pure Oxygen (generated)	40 to 50	1
Liquid H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25 to 50	10
Solid Peroxide	25 to 50	100

Ziel des Forschungsprojektes war es, wichtige Prozesse, die die Effizienz von Direktgasinjektionen bestimmen, im Bench-Scale zu verstehen, Prozessmodelle zu validieren und Prognosemodelle für reale Standorte zu entwickeln.

Das häufig vorgebrachte Argument, dass reaktive Gaswände nicht in der Lage sind, den für eine vollständige Mineralisation stöchiometrisch notwendigen Sauerstoff zu liefern, ist nicht richtig. Das Argument basiert auf der geringen Löslichkeit von Sauerstoff im Grundwasser (ca. 10 mg/l bei Luftinjektion und ca. 50 mg/l bei reiner Sauerstoffgas-Injektion). Geht man von einem Massenstöchiometrie-Faktor von 3 aus, dann werden zur vollständigen Umsetzung von 30 mg/l MTBE 90 mg/l O<sub>2</sub> benötigt, d.h. ein Wert der die maximale Löslichkeit weit übersteigt. Dabei wird aber nicht berücksichtigt, dass während der Passage des Grundwasserstroms durch die Sauerstoffwand ständig Sauerstoff aus der Gasphase nachgeliefert wird und durch eine richtige Dimensionierung der Gaswand (Injektionsvolumen x Gassättigung) die Gleichheit der jeweiligen Massenströme erreicht werden kann.

FIELDS ET AL. (2002) haben in ihrem Buch "Air Sparging – A Project Manager's Guide" den aktuellen technischen Wissensstand zur Installation von Air-Sparging-Anlagen dargestellt. Der prinzipielle Aufbau einer Feldpilotanlage ist in Abbildung 11.2 dargestellt.



Abbildung 11.2: Einfluss der Heterogenität auf die dynamische Gasverteilung (aus FIELDS ET AL. 2002).

Wie aus der Abbildung ersichtlich, hängt die Gasverteilung im Aquifer stark von der jeweiligen Geologie des Sanierungsstandortes ab. Folglich setzt die Steuerung der Prozesse in einer reaktiven Gaswand im Grundwasserbereich gesicherte Kenntnisse zu den Gastransportprozessen sowohl im vertikal-aufsteigenden als auch im horizontalen Gasfluss, zur Gasimmobilisierung und zum Gasphasentransfer im heterogenen Aquifer voraus.

Die Effizienz von Gasinjektionen im Feldmaßstab wird mit der vertikalen und horizontalen Unabhängigkeit der Injektionspunkte (ROI) korrelieren. Wichtige Fragen von technologischer Relevanz sind:

- Formt ein einmal gasdurchströmtes Kapillarnetzwerk (im weiteren kurz ,Kapillarnetzwerk' genannt) den für den Gasphasentransport thermodynamisch günstigsten Transportpfad, der durch spätere Injektionen (gegebenenfalls auch in anderer Position) wieder aktiviert und genutzt wird?

- Hat die Injektionsmethode (z.B. diskontinuierliche Druckvariation) Einfluss auf die räumliche Ausbildung des Kapillarnetzwerks und korreliert diese, ggf. methodenabhängig, mit dem speicherbaren Gasvolumen? Experimente weisen darauf hin, dass eine Erhöhung des Volumenstroms sowohl zur Erweiterung des Kapillarnetzwerks führt, als auch den Gasstrom in den einzelnen Kapillaren erhöht.
- Wie weit müssen Injektionspunkte voneinander entfernt sein, damit sie unabhängige Kapillarnetzwerke erschließen?

Neben den Untersuchungen zum Gastransport sind Kenntnisse zum Massentransfer (MT) zwischen den benachbarten Mischphasen, Gasphase-Wasserphase-Festphase' (siehe LUCKNER 2001) für das Prozessverständnis wesentlich. Gute Schätzwerte für die Ratenkonstanten und Transferkoeffizienten bilden die experimentelle Basis, um Prognosemodelle zur Computer-Simulation von Feldexperimenten zu entwickeln. Um konzeptionelle Modelle zum MT zu validieren, werden in der Literatur vor allem Ein-Komponenten (z.B. O<sub>2</sub>)- und Zwei-Komponenten (z.B. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)-Gase untersucht (DONALDSON ET AL. 1997, FRY ET AL. 1997). Ein Prozessverständnis einer *Reaktiven Gaswand* zur Stimulation des aeroben Abbaus von Chlorbenzol erfordert jedoch die Beschreibung einer Mischgasphase, zusammengesetzt aus den wesentlichen Gelöst-Gaskomponenten, den volatilen Schadstoffen im Aquifer und den injizierten Gaskomponenten (siehe LAZIK ET AL. 2002).

# 11.2 Übersicht der wichtigsten Ergebnisse

Die oben beschriebenen Prozesse zum Gastransport und zum MT wurden in den letzten 3 Jahren zusammen mit dem Grundwasserforschungs-Institut (GFI) Dresden intensiv im Bench-Scale und in Grosssäulen sowie in Tankexperimenten untersucht (GEISTLINGER ET AL. 2003a, b; LAZIK ET AL. 2002). Die wichtigsten Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Hypothesen sind im Folgenden thesenartig zusammengefasst:

1. Massentransfer (MT): Reaktive Sauerstoff-Gaswände mit einer durchflossenen Länge von 3 m und einer Residualgassättigung von 5 % versorgen den Aquifer über 6 Tage mit hinreichend viel Sauerstoff, um einen vollständigen Abbau von 10 mg/l Benzen in einem Grundwasserstrom (v = 1 m/Tag) zu erreichen.

2. Hydraulische Blockierung: Bei den zu erwartenden Gassättigungen (5 – 10 %) und dem grobmaschigen Residualgas-Netzwerk kommt es praktisch zu keiner relevanten Blockierung.

3. Dispersive Durchmischung mit dem Schadstoffstrom: Lokale transversale Dispersivitäten sind nach jüngsten Erkenntnissen in der Grössenordnung der molekularen Diffusion, d.h. viel zu gering um Elektronendonator (Schadstoff) und Elektronenakzeptor (Sauerstoff) zu vermischen. Jedoch bewirken heterogene  $k_{r}$ -Felder eine Art "Makrodispersion", die zu einer wesentlichen Vermischung beitragen. Transiente Effekte (jahreszeitliche Schwankungen der Grundwasserfliessrichtung) führen zu einer hoch-effizienten transversalen Vermischung.

4. Mischgasphasen: Injektion von Luft führt zum sogenannten "Stickstoff-Problem", d.h. der Aquifer wird mit der Zeit durch residuale Stickstoffgasphasen blockiert. Ferner werden sich Gelöst-Gase in der Residual-Gasphase akkumulieren und ebenfalls zur hydraulischen Blockierung beitragen. In Säulenexperimenten zur Auflösung von Mischgasphasen konnte gezeigt werden, dass Kapillardruck-Effekte zur Auflösung der Stickstoff-Gasphase führen,

*5. Strömungsmuster*: Die Strömungsmuster in Einkorn-Glaskugelsedimente lassen sich mit Hilfe der Kapillarzahl, welche das Verhältnis von Reibungskräften zu Kapillarkräften beschreibt, charakterisieren.

6. Gasimmobilisierung im Sediment bei Direktgasinjektion: Die immobilisierbaren Gassättigungen in homogenen Fein- und Grobsanden betragen zwischen 2 ... 4 %. Dieser These liegen 9 UFZ- und 3 BWB-Kleinsäulen- sowie 2 derzeit ausgewertete Großsäulen-Experimente zu Grunde, die unter verschiedenen Randbedingungen (Porenwasserdruck  $P_{abs}$  = 100...300 kPa, Startwassersättigung, gleichgerichtete und orthogonale Fluidströmung, flächenhafter und punktförmiger Gaseintrag, ohne und mit einaxialer Sedimenteinspannung, Kleinsäule und Großsäule) durchgeführt wurden (LUCKNER ET AL., 2001).

7. Gerüstumbau in der Lockergesteinsmatrix: Die grossskaligen Tankexperimente zeigen im Bereich geringer Volumenströme und geringer Gassättigungen, dass eine Erhöhung des Gasvolumenstromes über eine Erweiterung des gasdurchströmten Kapillarnetzwerkes realisiert wird. Eine Berechnung der Porenverteilung aus der Siebkurve auf der Grundlage eines heterodispersiven Packungs-Modell belegt, dass infolge der Gasinjektion selbst bei kleinen Gasvolumenströmen lokale Umlagerungen im Kornbestand stattfinden müssen, infolgedessen sich relativ stabile, weite Kapillaren formen (UFZ-Hypothese, LAZIK ET AL., 2002).

8. Gasimmobilisierung im Sediment bei tensidunterstützter Gasinjektion: Der direkte Gaseintrag mit Tensid-Vorinjektion erlaubt die Erzeugung sehr hoher und fein dispergierter, immobilisierter Gasvolumina. Beim Experiment KS13-T unter druckhaltigen Bedingungen wurde Gas punktförmig nach dem Eintrag von 200 ml Tensid injiziert. Die erzielte Gassättigung zu Versuchsende betrug  $\div$ S<sub>g</sub> = 70 % (LUCKNER ET AL., 2001).

### 11.3 Heterogene Reaktionen von Mischgasphasen

### Physikalisches Bild "Schicksal einer injizierten Gasphase"

Während der Injektion des Sauerstoffgases (oder einer Mischgasphase) in einer Tiefe h unterhalb der Grundwasseroberfläche muss ein gewisser Injektionsdruck überwunden werden. Dieser setzt sich aus dem Druck der Wasserphase (= hydrostatischer Druck + Atmosphärendruck) und dem Kapillardruck zusammen. Die Druckverteilung in einer gasdurchflossenen Kapillare ist in Abbildung 12.3 dargestellt.



Abbildung 11.3: Druckverteilung innerhalb einer gasdurchflossenen Kapillare

Dabei werden die dynamisch durchflossenen, kohärenten Gasverteilungsmuster durch Reibungskräfte, Kapillarkräfte und Auftriebskräfte bestimmt, d.h. durch die Porengrössenverteilung und Packungsdichte (Lagerung) des jeweiligen Sedimentes.

Nach Abbruch der Injektion zerfällt die kohärente Phasengrenzfläche in inkohärente Gasvolumina unterschiedlicher Grösse und Form, z.B. Gasblasen. Grössere unregelmässige Gasvolumina (Aggregate) sind wegen der inhomogenen Druckverteilung in der Wasserphase nicht in der Lage, ein stabiles mechanisches Gleichgewicht über die gesamte Phasengrenzfläche aufrechtzuerhalten. Der geringere hydrostatische Druck an der oberen Phasengrenzfläche muss durch eine stärkere Krümmung kompensiert werden. Dies führt zum Unterschreiten der Porenhalsradien und damit zur Aufspaltung der Aggregate.

Wesentlich ist, dass der Gasdruck und damit die Partialdrücke der Mischgasphase mit zunehmender Tiefe zunehmen. Dies bedeutet aber, dass sich in z-Richtung ein *inhomogener* (linear zunehmender) *Gasdruck* in den Gasblasen ausbildet und sich somit Gasblasen im tieferen Aquifer schneller auflösen als im oberen Aquifer, wenn man homogene Randbedingungen voraussetzt. Erreicht die getrappte Gasblase einen kritischen Radius <  $d_{k,min}/2$ , so wird sie den Porenraum verlassen und vom Auftrieb schnell nach oben transportiert. Dabei nimmt aber ihr Volumen zu, so dass ihr Radius wieder  $d_{k,min}/2$  überschreitet und sie erneut eingefangen wird, d.h. während des Lösungsprozesses findet eine *stochastische Umlagerung* von Gasblasen von unten nach oben und in Richtung des hydraulischen Gradienten statt. Während sich Gase aus der Gasblase in das vorbeifliessende Grundwasser auflösen, werden sich Gelöst-Gase, wie CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, in der Gasblase anreichern. Nachdem sich sämtliche Injektionsgase aufgelöst haben, stellt sich ein Lösungs-

gleichgewicht zwischen den Gelöstgasen und den Partialdrücken der Mischgasphase ein. Dieser *Rücklösungseffekt* (= MT von der wässrigen Phase in Richtung Gasphase) würde zur dauerhaften hydraulischen Blockierung der "Gaswand" führen.

Jedoch führt der herrschende Kapillardruck, der mit abnehmendem Radius zunimmt, zu einem Nicht-Gleichgewichtszustand, so dass sich Gasblasen im Aquifer mit zunehmender Zeit immer schneller auflösen müssen. Ferner ist zu beachten, dass sich im realen Aquifer aufgrund inhomogener *k*<sub>r</sub>-Verteilungen inhomogene Geschwindigkeitsverteilungen ausbilden, was zu einem *geschwindigkeits-abhängigen MT* führt. Um die beschriebenen Prozesse quantifizieren zu können, wurde das folgende konzeptionelle Prozessmodell entwickelt, welches es, bis auf die stochastische Umordnung von Gasblasen, gestattet, die aufgeführten Prozesse zu beschreiben.

### **Konzeptionelles Prozessmodell**

Das in Abbildung 12.4 dargestellte Prozessmodell beschreibt den MT zwischen residualen Mischgasphasen und mobilen Wasserphasen und basiert auf dem stagnant-film-Modell. Wegen der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase wird die

Ausbreitung der Diffusionsschicht (konstanter Gradient)  $t_i$  von der jeweiligen Komponente abhängen. Für eine ausführliche Diskussion des stagnant-film-Modells siehe Schwarzenbach ET AL. (1993).



Abbildung 11.4: Konzeptionelles Prozessmodell für den MT zwischen immobiler Gasphase und mobiler Wasserphase.

### Definitionen

Die Mischgasphase besteht aus k Komponenten. Die Konzentration  $c_i^g$  [mol/I] der i-

ten Komponente ist

$$c_i^g \mid \frac{N_i^g}{V_g},\tag{1}$$

wobei  $N_i^g$  die Anzahl der Mole und  $V_g$  das Volumen der Mischgasphase bezeichnet. Die entsprechenden Konzentrationen in der wässrigen Phase  $c_i^w$  [mol/l] sind wie folgt definiert:

$$c_i^w \mid \frac{N_i^w}{V_w} , \qquad (2)$$

wobei  $N_i^w$  die Anzahl der Mole und  $V_w$  das Volumen der Wasserphase bezeichnet. Die totalen Konzentrationen der *i*-ten Komponente im partiell gesättigten Porenraum ( $S_g$  – Gassättigung,  $S_w$  – Wassersättigung) sind

$$C_i \mid \frac{N_i}{V_p} \mid S_w \ \hat{c}_i^w \ 2 S_g \ \hat{c}_i^g$$
(3)

An der Phasengrenzfläche gilt das mechanische Gleichgewicht:

$$p_g \mid p_w 2 p_c, \tag{4}$$

wobei  $p_g$  [Pa] den Druck der Gasphase,  $p_w$  [Pa] den Druck in der Wasserphase und  $p_c$  [Pa] den Kapillardruck bezeichnet. Der Gasdruck ist nach dem Daltonschen Gesetz durch die Summe der Partialdrücke  $p_i$  [Pa] gegeben:

$$p_{g} \mid \underbrace{p_{i}}_{i} \mid \underbrace{p_{i}}_{i \amalg H_{2}O} p_{i} \ 2 \ p_{H_{2}O} \mid \widetilde{p}_{g}$$

$$(5)$$

Da der Dampfdruck des Wassers –  $p_{H_2O}$  [Pa] – bei vorgegebener Temperatur konstant ist, kann man einen reduzierten Gasdruck  $\tilde{p}_g$  einführen.

#### Theorie des lokalen Gleichgewichts

Im lokalen Gleichgewicht gilt das Henry-Gesetz

$$c_i^g \mid H_i c_i^w \tag{6}$$

 $(H_i - \text{Henry-Koeffizient})$ 

Folgt man der Arbeit von CIRPKA & KITANIDIS (2001), so lassen sich die totalen Konzentrationen  $C_i$  durch die jeweiligen Konzentrationen der Gas- bzw. Wasserphase ausdrücken:

$$C_{i} \mid \left[ \frac{14 S_{g}}{H_{i}} 2 S_{g} \overset{J}{\clubsuit} \hat{c}_{i}^{g} \mid \frac{12 S_{g}(H_{i} \, 41)}{H_{i}} \hat{c}_{i}^{g} \right]$$
(7a)

$$C_i \mid I_1^{''} 2 (H_i \, 4 \, 1) \, \beta_g \notin c_i^w.$$
 (7b)

Die Summation über alle Komponenten  $i \prod H_2O$  liefert die folgende nichtlineare, algebraische Gleichung für die Gassättigung in Abhängigkeit von den totalen Konzentrationen:

$$\frac{\widetilde{p}_g}{RT} \mid \frac{H_i \hat{C}_i}{12 S_g (H_i \, 41)}.$$
(8)

(R [J/mol·K] - Gas-Konstante, T [K] - absolute Temperatur).

Der Transport der *i*-ten Komponente in der wässrigen Phase wird durch die Mol-Flussdichte  $F_i$  [mol/m<sup>2</sup>·s] beschrieben:

$$F_{i} \mid 4D_{w}^{i} \frac{\in c_{w}^{i}}{\in x} 2 q_{w} \hat{k}_{w}^{i} \mid 4D_{w}^{i} \frac{\in}{\in x} \frac{C_{i}}{12 (H_{i} 41) \hat{S}_{g}} 2 \frac{q_{w} \hat{K}_{i}}{12 (H_{i} 41) \hat{S}_{g}},$$
(9)

wobei in der letzten Gleichung die Konzentration in der wässrigen Phase durch die totale Konzentration ausgedrückt wurde. Die Kontinuitätsgleichungen für die *k* Komponenten lauten:

$$\lambda \stackrel{\epsilon}{\underset{\epsilon \neq i}{\leftarrow}} C_i \quad | \quad 4 \stackrel{\epsilon}{\underset{\epsilon x}{\leftarrow}} F_i, \quad i = 1 \dots k.$$
 (10)

Die *k* partiellen DGL's müssen zusammen mit der Kontinuitätsgleichung für das Wasservolumen gelöst werden:

$$\frac{\epsilon q_w}{\epsilon x} \mid 4 \frac{1}{V} \frac{\epsilon V_w}{\epsilon t} \mid 4\lambda \not = \frac{\epsilon S_w}{\epsilon t} \mid \lambda \not = \frac{\epsilon S_g}{\epsilon t}.$$
(11)

Betrachtet man eine Mischgasphase mit k = 2 Komponenten (siehe unten Säulenexperimente), so muss ein System aus 3 DGL's und einer nichtlinearen, algebraischen Gleichung gelöst werden. Zur Beschreibung des schnellen Massentransfers zwischen residualen Mischgasphasen und mobilen Wasserphasen liefert die lokale Gleichgewichtstheorie eine gute Näherung zum Prozessverständnis, wobei der mathematische Aufwand gering ist im Vergleich zur kinetischen Theorie, die im folgenden kurz beschrieben wird.

#### Kinetische Mehrkomponenten-Theorie

Der Moltransfer oder MT zwischen Wasser- und Gasphase wird solange ablaufen, bis sich die chemischen Potentiale  $\sigma_g^i$  und  $\sigma_w^i$  beider Phasen ausgeglichen haben:

$$\sigma_g^i \mid \sigma_w^i . \tag{12}$$

Der *i*-Moltransfer für eine Gasblase wird durch die Flussdichte  $j_i$  [mol/s/m<sup>2</sup>] durch die Phasengrenzfläche beschrieben:

$$j_i \mid \eta_i \stackrel{\text{Re}^i_g}{\underset{w}{\mapsto} H_i} 4 c_w^i \stackrel{\text{I}}{=},$$
(13)

wobei  $\eta_i$  den Massentransferkoeffizienten beschreibt.

Der Fluss  $J_i$  [mol/s] ergibt sich dann als Produkt aus Phasengrenzfläche  $A_b^*$  [m<sup>2</sup>] und Flussdichte:

$$J_{i} \mid A_{b}^{*} \left( \eta_{i} \left( \bigcup_{w=1}^{\mathbb{R}} c_{w}^{i} \right)^{2} \right).$$

$$(14)$$

Bezeichnet  $A_b^0$  [m<sup>2</sup>] die Oberfläche der Gasblase, dann ist in 1. Näherung die effektive Phasengrenzfläche

$$A_b^* \circ \lambda \left[ A_b^0 \right] \lambda \left[ 4\phi \right] r_b^2. \tag{15}$$

Die Summation über alle Gasblasen bezogen auf das Volumen *V* [m<sup>3</sup>] der porösen Matrix liefert den bekannten Ausdruck für die effektive, spezifische Phasengrenzfläche:

$$\sum_{mV}^{\mathbb{B}A_g} \int_{-\infty}^{1} | \lambda | \frac{3\chi_g(t)}{r_b(t)}$$
 (16)

( $\chi_g$  - volumetrischer Gasgehalt)

mit dem zeitabhängigen Gasblasenradius

$$r_b(t) \mid r_b(0) \mid r$$

wobei angenommen wurde, dass sich die Zahl der Gasblasen nicht ändert, d.h.  $N_b(t) \mid const$ .

Damit lässt sich für die zeitliche Änderung der *i*-ten Komponente der residualen Gasphase die folgende DGL aufschreiben:

wobei die letzten beiden Gleichheitszeichen in Gleichung (18) die Transferraten bezogen auf die Gas- bzw. Wasserphase definieren. Für die numerischen Algorithmen ist die Behandlung von Grössen gleicher Grössenordnung von Vorteil, deshalb wird im Folgenden mit den normierten Gaskonzentrationen  $\tilde{c}_i^g$  gerechnet:

$$\widetilde{c}_i^{g} \mid \frac{c_i^{g}}{H_i}.$$
 (19)

Das gesamte Differentialgleichungssystem für die kinetische Mehrkomponenten-Theorie lautet:

mobile Wasserphase:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon t}c_i^w \mid \frac{1}{\chi_w}\frac{\epsilon}{\epsilon x}\chi_w \text{ } D_i^w\frac{\epsilon}{\epsilon x}c_i^w 4 v_w\frac{\epsilon}{\epsilon x}c_i^w 2 \frac{R_i^w}{\chi_w}, \qquad i \mid 1...k, i \prod H_2O \quad (20a)$$

immobile Gasphase:

$$\frac{\in (\widetilde{c}_i^g)}{\in t} \mid 4 \frac{R_i^w}{\chi_g (H_i)} 4 \frac{\widetilde{c}_i^g}{\chi_g} \stackrel{\not \in \chi_g}{\leftarrow t} \qquad i \mid 1...k 41, i \prod H_2 O \quad (20b)$$

Gassättigung:

$$\frac{\in \chi_g}{\in t} \mid \frac{4 \frac{RT}{\widetilde{p}_g} \prod_{i \Pi H 20} R_i^w 4 \psi_w \left(g \mid \frac{\chi_g}{\widetilde{p}_g} \mid \frac{\in h_w}{\in t}\right)}{14 \frac{p_c}{3\widetilde{p}_g}}$$
(20c)

 $(h_w(x,t) - \text{Druck der Wasserphase [m-WS]}).$ 

Dieses Differentialgleichungssystem (+ der DGL für die Strömung) wird mit Hilfe der Operator-Splitting-Methode gelöst. Das exakte System gewöhnlicher DGL's für den Reaktionsschritt wird mit einem zeitschritt-adaptiven Runge-Kutta-Solver (odeint-Solver aus PRESS ET AL. 1992) gelöst.

Für eine Mischgasphase bestehend aus 2 Komponenten hat man 2 DGL's für die wässrige Phase, 2 DGL's für die Gasphase und 1 DGL für die Strömung, d.h. ein System von 5 DGL's zu lösen. Damit erhöht sich der numerische Aufwand der kinetischen Theorie gegenüber der Gleichgewichtstheorie erheblich.

### Massentransferkoeffizienten

Während die lokale Gleichgewichtstheorie einen im Vergleich zur Wasserbewegung hinreichend schnellen MT voraussetzt und folglich für die Berechnung nur die Henry-Koeffizienten benötigt, berücksichtigt die kinetische Theorie endliche Relaxationszeiten, welche über die Ratenkonstanten bzw. Massentransferkoeffizienten bestimmt sind.

Wie oben betont, muss ein Modell, welches unter heterogenen Strömungsbedingungen eingesetzt werden soll, in der Lage sein, einen geschwindigkeitsabhängigen MT zu beschreiben. In der Literatur wird zwischen den folgenden Fällen unterschieden: a) Gasblasen in einer ruhenden Flüssigkeit (no-flow-Regime oder rein diffusiver MT) und b) Gasblasen, welche durch eine vorbeifliessende Wasserphase aufgelöst wird (flow-Regime oder konvektiver MT). Für den rein diffusiven MT- Koeffizienten geben SCHWARZENBACH ET AL. (2003, p. 871) den folgenden Ausdruck an:

$$\eta_i \mid \frac{D_i^w}{\iota_i} \mid D_i^w \bigoplus_{i=1}^{\mathbb{R}} 2 \frac{1}{\widetilde{\iota_i}}^2.$$
(21)

Eine Verallgemeinerung auf den konvektiven MT erhält man, wenn man die Filmschichtdicke mit Hilfe der Diffusionslänge abschätzt:

$$\widetilde{\iota}_{i}(u) - \sqrt{D_{i}^{w}} \partial \left[ \sqrt{\frac{D_{i}^{w}}{u}} \int \frac{\partial \left[ v_{b} - v_{b} \right]}{u} \right].$$
(22)

Setzt man (22) in (21) ein, dann erhält man für die Geschwindigkeitsabhängigkeit des MT eine erste Näherung, das sogenannte Kontakt-Zeit-Modell (HOLOCHER ET AL. 2002):

$$\eta_i(u) \mid D_i^{w} \bigotimes_{i=1}^{\mathbb{R}_1} 2 \sqrt{\frac{u}{\phi (r_b (D_i^w)}}}$$
(23)

Es hat sich gezeigt, dass das Kontakt-Zeit-Modell nicht in der Lage ist, unsere Säulen-Experimente zu erklären. Deshalb verwenden wir, ähnlich wie in der Literatur zur NAPL-Auflösung (siehe z.B. MILLER ET AL. 1990), die folgende Sherwood-Zahl-Parametrisierung (Auflösung von langsam im Wasser aufsteigenden Gasblasen (TREYBAL 1987):

$$\eta_i \mid \frac{D_i^w}{\iota_i(u)} \mid \frac{Sh_i}{2 k_b} \not{D}_i^w, \qquad Sh_i \mid 22 a \not{R}e^{0.779} \not{S}c^{0.546}, \qquad (24)$$

wobei die Reynolds-Zahl Re bzw. Schmidt-Zahl Sc wie folgt definiert sind:

$$Re \mid \frac{2 \left[ u_w \right] \left[ r_b \right]}{\tau_w}, \quad Sc \mid \frac{\tau_w}{D_i^w}, \tag{25}$$

wobei  $\tau_w$  [m<sup>2</sup>/s] die kinematische Viskosität bedeutet und *a* eine für alle Komponenten gleiche Konstante. Dieser Parametrisierung liegt die Hypothese zugrunde, dass die geschwindigkeitsabhängige Schichtdicke allein durch bekannte physiko-chemische Parameter, wie Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase und Viskosität der wässrigen Phase, bestimmt ist:

$$l_{i}(u) \mid f(r_{b}, u, D_{w}^{i}, \tau_{w}) \mid 2r_{b} (Sh_{i}^{41}(r_{b}, u, D_{w}^{i}, \tau_{w}).$$
(26)

#### Säulen-Experimente

Die durchgeführten Säulenversuche dienten der Validierung des entwickelten kinetischen Mehrkomponenten-Modells. Ziel war die Verifizierung der oben aufgestellten Arbeitshypothese und damit eine Bestimmung der MT-Koeffizienten bzw. der funktionalen Abhängigkeit (26) für relevante Gase. Während der Experimente wurde

reines Sauerstoffgas in ein wassergesättigtes Sediment (Mittelsand) injiziert und die Auflösung residualer Sauerstoff-Gasphasen beobachtet. Dabei war es wichtig, die Anfangsbedingungen, wie Gassättigung und inhomogene Druckverteilung, experimentell zu bestimmen. Als Randbedingung wurde ein konstanter Volumenstrom von sauerstofffreiem Wasser am Säuleneingang realisiert. Da das sauerstofffreie Wasser durch Spülung mit anderen Gasen (Helium, Argon oder Stickstoff) hergestellt wurde, war das einströmende Wasser mit dem jeweiligen Spülgas vollständig gesättigt. Damit entstehen 2-komponentige Mischgasphasen und der Auflösungsprozess der getrappten Gasblasen muss mit einem Mehrkomponenten-Modell beschrieben werden. Um experimentelle Unsicherheiten zu minimieren wurden grundsätzlich alle Versuche wiederholt.

In einer ersten Versuchsserie wurden die unterschiedlichen Einflüsse der Spüllösungen auf die Sauerstoffauflösung ermittelt. Insgesamt wurden sechs Experimente bei einer Abstandsgeschwindigkeit *u* von ungefähr 20 m/d durchgeführt:

- ∉ Experiment 1 und 5 mit Stickstoff als Spülgas,
- ∉ Experiment 2 und 3 mit Helium als Spülgas,
- ∉ Experiment 4 und 6 mit Argon als Spülgas.

Der Einfluss der Abstandsgeschwindigkeit (u = 10 m/d und 5 m/d) auf den Lösungsprozess wurde in einer zweiten Versuchsserie für die Mischgasphase  $O_2/N_2$  untersucht:

- $\notin$  Experiment 7 und 8: u = 10 m/d
- $\notin$  Experiment 9 und 10: u = 5 m/d.

## Experimentelle Methodik

Bei den durchgeführten Säulenexperimenten wurden dynamisch eingespannte Sedimente verwendet, um eine Umordnung der Lockergesteins-Matrix durch die den Gasphasentransport dominierenden Kapillarkräfte zu verhindern. Letztere führen in ungespannten Sedimenten zu ,air channeling' bzw. ,preferential flow', wie Vorversuche mit versuchstechnisch dicht gepacktem Mittelsand (statisch eingespannt) gezeigt haben. Als Sediment wurde bei den Säulenexperimenten Mittelsand entsprechend Tabelle 11.2 verwendet.

Die Versuche wurden an einer vertikal stehenden Säule durchgeführt, die von unten nach oben durchströmt wurde. Das Zulaufsystem war so konzipiert, dass die Säule zum einen ausschließlich von Wasser durchströmt werden konnte, zum anderen eine gleichzeitige Injektion von Gas und Wasser über einen Eintragspunkt am Boden der Säule erfolgen konnte.

Parameter	
Sedimenttyp	Mittelsand
Mittlerer Korndurchmesser d <sub>50</sub> [mm]	0.3
Feststoffdichte $\psi_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2.65
Spez. Oberfläche [m²/g]	0.286
Lagerungsdichte $\psi_{b}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.,69
Porosität λ [%]	36 - 37
Säulenlänge I [cm]	94.2
Säulendurchmesser d [cm]	2.14

Tabelle 11.2: Relevante Parameter der Säulenversuche

Ein neu entwickeltes Zulaufsystem ermöglichte die gleichmäßige, kleinvolumige Mischung und Dosierung von Wasser- und Gasvolumina. Dabei war die Volumenstromregelung weitestgehend unabhängig von den eingetragenen Wasser- und Gasvolumina. Für die direkte Bilanzierung der Wasser- und Gasflüsse am Säulenausgang wurde ein neues Meßsystem entwickelt. Über ein Wägesystem am Säulenausgang konnten sowohl Gas- als auch Wasserfluss getrennt voneinander volumetrisch bilanziert werden. Über die Abtropfhöhe  $h_a$  konnte der hydrostatische Druck als konstante, phasenunabhängige Randbedingung vorgegeben werden.

Im Zu- und Ablauf der Säule wurden Bromid-Elektroden in speziell angefertigten Verschlusskappen angebracht. Diese ermöglichten eine Messung der Bromid-Konzentration im unmittelbaren An- und Abstrom der Säule. Die Druckmessung erfolgte über Differenzdruckmesser am Säulenein- und -ausgang. Die Gelöstsauerstoff-Konzentration wurde zum einen mit einer in der Säulenkappe angebrachten Clark-Elektrode gemessen, zum anderen erfolgte eine zusätzliche Aufzeichnung der Sauerstoff-Konzentration über eine im Ablauf der Säule angebrachten Durchflusszelle mit Hilfe eines fiber-optischen Sauerstoffsensors. Die computergestützte Messwerterfassung erfolgte kontinuierlich. Jedes Experiment begann mit der Injektion von gasförmigem Sauerstoff im Zulauf der Säule. Gleichzeitig wurde sauerstoff-gesättigtes Wasser mit einer langsameren Geschwindigkeit von unten nach oben durch die Säule gepumpt. Nach Erreichen eines statischen Sättigungszustandes (nur noch getrappte Gasblasen befinden sich im Sediment) wurde am Säuleneingang auf sauerstofffreies, aber mit Spülgas vollständig gesättigtes Wasser umgeschaltet. Damit fand ein MT von Spülgas in Richtung Gasphase und von Sauerstoff in Richtung Wasserphase statt. Wegen der vertikalen Richtung stellt sich ein linear abnehmender Gasdruck in den getrappten Gasblasen ein. Um Informationen über den Gasgehalt (d.h. über die sättigungsabhängige, effektive Porosität) und die longitudinale Dispersivität im Verlauf der Auflösung der Gasphase zu erhalten, wurden während des gesamten Experimentes aufeinanderfolgende konservative Bromid-Tracer injiziert. Alle Experimente wurden in einem Kühlraum bei

konstanter Temperatur von 10 °C durchgeführt, welches die Temperaturbedingungen in natürlichen Aquiferen wiederspiegelt.

#### Versuchergebnisse

#### Erste Versuchserie: 3 Mischgasphasen bei u = 20 m/d

In Abbildung 5 ist der zeitliche Verlauf der relativen Permeabilität (=  $k_f(S_g)/k_f(S_g=0)$ ) dargestellt. Aus den unterschiedlichen Anstiegen bis zum Erreichen des Maximalwertes für die verschiedenen Mischgasphasen, ist zu erkennen, dass sich die O<sub>2</sub>/Heund O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgasphasen gleich schnell auflösen. Der Auflösungsprozess der O<sub>2</sub>/Ar-Mischgasphase läuft wesentlich langsamer ab. Die ermittelten Zeiten  $t_{max}$ (Erreichen des Maximalwertes) stimmen mit den maximalen Durchbruchszeiten (( $C_{O2}^w(x | L, t_{max}) - 0$ ), siehe Abbildung 11.6) gut überein.



Abbildung 11.5: Relative Permeabilität über die Zeit für 3 Mischgasphasen (O<sub>2</sub>/He – dicke Linie, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> – dicke Linie, O<sub>2</sub>/Ar – gepunktete Linie) bei einer Geschwindigkeit von ca. 20 m/d. Die dünnen Linien charakterisieren den mittleren Anstieg.

In Abbildung 11.6 sind die Durchbruchskurven für die Experimente 1-6 für eine mittlere Geschwindigkeit von ca. 20 m/d dargestellt.

Deutlich zu erkennen ist der charakteristische Abfall der Durchbruchskurve für jede Mischgasphase, wobei korrespondierend zu dem Verlauf der relativen Permeabilität die O<sub>2</sub>/He-und O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgasphasen ähnliche Durchbruchskurven erzeugen und die O<sub>2</sub>/Ar-Mischgasphase ein qualitativ anderes Auflösungsverhalten aufweist.



**Abbildung 11.6:** Experimentelle Durchbruchskurven für 3 Mischgasphasen (O<sub>2</sub>/He, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Ar) bei einer Geschwindigkeit von ca. 20 m/d.

#### Zweite Versuchserie: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgasphase bei variabler Abstandsgeschwindigkeit

In der zweiten Versuchsserie wurden 4 weitere Experimente für die Mischgasphase  $O_2/N_2$  bei reduzierten Abstandsgeschwindigkeiten (u = 10 m/d und 5 m/d) durchgeführt. In Abbildung 11.7 sind die Durchbruchskurven für die Experimente 7-10 dargestellt. Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in den Experimenten mit  $N_2$  als Spülgas in der ersten Versuchsserie, wobei die Sauerstoffgasphase nach 0.4 und 0.8 Tagen aufgelöst wurde.

Gas	Diffusionskoeffizient in Wasser	Henry-Koeffizient	C <sub>w</sub> für reines Gas
	(10 °C)	(10 °C)	(10 °C, 1.013 bar)
	[cm²/s]	[-]	[mmol/l]
Не	5.68 (10 <sup>-5</sup>	98.6	0.44
Ar	1.89 (10 <sup>-5</sup>	23.0	1.87
O <sub>2</sub>	1.59 (10 <sup>-5</sup>	25.4	1.68
N <sub>2</sub>	1.31 <i>(</i> 10 <sup>-5</sup>	52.3	0.82

 Tabelle 11.3:
 Henry-Koeffizienten und Diffusionskoeffizienten.



**Abbildung 11.7:** Durchbruchskurven für verschiedene Geschwindigkeiten der mobilen Wasserphase ( u = 5 m/d und u = 10 m/d).

#### Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Henry-Koeffizienten in Tabelle 11.3, so erkennt man, dass Ar und  $O_2$  nahezu gleiche Henry-Koeffizienten aufweisen, während der Henry-Koeffizienten für  $N_2$  und He deutlich größer sind. Physikalisch bedeutet dies, dass die Ar-Molzahl, die von der Wasserphase in die Gasphase übergeht, fast durch die  $O_2$ -Molzahl, die die Gasphase verlässt, kompensiert wird. Folglich bleibt das Volumen der Gasphase konstant und der  $O_2$ -Partialdruck nimmt ab. Dies ist die Ursache für den langsameren Lösungsprozess. Im Fall von He kann nur ein Viertel der  $O_2$ -Molzahl kompensiert werden. Folglich läuft der Lösungsprozess bei höherem  $O_2$ -Partialdruck ab, d.h. wesentlich schneller.

Dieses qualitativ unterschiedliche Verhalten der Durchbruchskurven kann man durch ein instruktives Beispiel (gleiche Anfangs- und Randbedingungen: Gassättigung  $S_g = 0.09$ , Darcy-Flussdichte q = 6.3 m/d) mit Hilfe der lokalen Gleichgewichtstheorie verstehen (siehe Abbildung 11.8).

Wie aus Abbildung 11.8a zu erkennen ist, beschreibt das lokale Gleichgewichtsmodell den in den Experimenten beobachteten qualitativen Verlauf der Durchbruchskurven. Interessant ist der in Abbildung 10.8b dargestellte Verlauf der Gassättigung in der Säule. Man erkennt 2 Lösungsfronten bei x = 0.15 m (vollständige Auflösung der 1-komponentigen Mischgasphase bestehend aus dem jeweiligem Spülgas) und x = 0.6 m (vollständige Sauerstoffauflösung). Während die Gassättigung für He und N<sub>2</sub> abnimmt, nimmt im Fall von Ar die Gassättigung zu. Man beachte, dass alle Gassättigungen am Auslauf der Säule größer als die Anfangssättigung (= 0.09) sind (ca. 0.1).



 Abbildung 11.8: Lokales Gleichgewichts-Modell für 3 Mischgasphasen (O<sub>2</sub>/He, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Ar):

 a) Durchbruchskurven b) ortsabhängige Gassättigung in der Säule zum Zeitpunkt t = 0.12 Tage. Die Anfangssättigung von 0.09 ist durch die dünne horizontale Linie dargestellt.

Der Vergleich zwischen Multikomponententheorie, lokaler Gleichgewichtstheorie und den experimentellen Werten ist für je ein Experiment pro Mischgasphase und pro Geschwindigkeit ist in den Abbildungen 10.9/a-c und 10.10 dargestellt.



Abbildung 11.9: Vergleich zwischen Experiment (dicke Punkte) und Theorie f
ür verschiedene Mischgase: a) O<sub>2</sub>/He, b) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, c) O<sub>2</sub>/Ar: d
ünne Linie – lokales Gleichgewichtsmodell; dicke Linie - kinetisches Modell.



Abbildung 11.10: Vergleich zwischen Experiment (dicke Punkte) und Theorie für verschiedene Geschwindigkeiten der mobilen Wasserphase: dünne Linie – lokales Gleichgewichtsmodell; dicke Linie - kinetisches Modell.

Wie aus den Abbildungen 11.9 und 11.10 ersichtlich, beschreibt die kinetische Mehrkomponenten-Theorie die Durchbruchskurven für unterschiedliche Mischgasphasen und Abstandgeschwindigkeiten hinreichend gut. Wir betonen, dass allen Durchbruchskurven die gleiche funktionale Beziehung (26) zugrunde liegt (a = 1.0). Die experimentellen Parameter, die für die Modellierung verwendet wurden, sind in Tabelle 12.4 zusammengestellt. Die theoretischen Gassättigungen des lokalen Gleichgewichtsmodell und des kinetischen Modells sind gleich und liegen innerhalb der Schwankungsbreite der experimentell ermittelten Werte.

Experiment	1	3	4	8	10
Spülgas	N2	Не	Ar	N2	N2
totale Porosität [-]	0.376	0.378	0.376	0.373	0.376
patm [bar]	1.022	1.013	1.016	1.016	1.016
P <sub>w</sub> _top [bar]	0.069	0.072	0.071	0.068	0.07
k <sub>f</sub> [m/d]	16.42	18.4	17.8	15.38	19.01
q [m/d]	6.53	6.34	6.36	3.19	1.58
Dispersivität [m]	0.0027	0.0028	0.0026	0.0018	0.0018
S <sub>g</sub> – Tracer [%] <sup>1</sup>	-	-	7.18	7.77	7.72
S <sub>g</sub> - k <sub>f</sub> [%] <sup>2</sup>	9.77	9.75	7.17	6.28	13.58
S <sub>g</sub> - Wägung [%] <sup>3</sup>	6.99	6.84	7.38	6.79	4.33
S <sub>g</sub> - LocEqu [%] <sup>4</sup>	8.4	9.2	7.18	8.4	10
S <sub>g</sub> - Multicomp [%] <sup>5</sup>	8.4	9.2	7.18	8.4	10

Tabelle 11.4: Experimentell ermittelte Parameter der Säulenexperimente

<sup>1</sup> bei max. residualer Gassättigung S<sub>g</sub> über Br-Tracer bestimmt

<sup>2</sup> bei max. residualer Gassättigung  $S_g$  über  $k_{\Gamma}$  Wert bestimmt

 $^{3}$  bei max. residualer Gassättigung S<sub>g</sub> über Wägung bestimmt

 $^{4}$  Gassättigung S<sub>g</sub> mit lokaler Gleichgewichtstheorie bestimmt

<sup>5</sup> Gassättigung S<sub>g</sub> kinetischer Mehrkomponenten-Theorie bestimmt

# 11.4 2D-Visualisierungsexperimente zur Gasphasen-Verteilung

## Einleitung

Wichtig für eine effiziente Anwendung der direkten Gasinjektion ist die Kenntnis der 2-Phasen-Strömungsmuster in Abhängigkeit vom Sedimenttyp und der Injektionsrate. Das injizierte Gas wird sich entsprechend der Kraftresultierenden aus Kapillarkräften, Reibungskräften und Auftriebskräften im Sediment bewegen. Man beachte, dass die Kapillarkraft durch die Krümmung der Phasengrenzfläche "Wasser-Gas" im Porenhals [mittlerer Porenhalsradius –  $d_{k,min}/2$ ] und die Auftriebskraft durch das verdrängte Wasservolumen im Porenraum [mittleren Gasblasenradius ( – Porenradius =  $d_p/2$ )] bestimmt ist. Die Porenraumgeometrie wird durch Korngrössenverteilung und Packungsdichte (Lagerung) des jeweiligen Sedimentes bestimmt.

Wesentliche Zusammenhänge zur quantitativen, analytischen Charakterisierung und Klassifizierung der Strömungsmuster wurden von MORROW & SONGKRAN (1981), BROOKS ET AL. (1999) und CLAYTON (1998) diskutiert. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen zur Gasphasenströmung in Sedimenten (JI ET AL. (1993), PETERSON ET AL. (1999, 2001; 2003), u.a.) zeigten, dass sich in Abhängigkeit vom Sedimenttyp (Korngröße) unterschiedliche Strömungsbilder ergeben. Dabei wurden zwei wesentliche Gasphasen-Strömungsmuster beschrieben: Beim "*channelized flow*", der bei einem Korndurchmesser d < 1-2 mm zu erwarten ist, bildet sich ein verzweigtes, gasgefülltes Kapillarnetzwerk. Dagegen erfolgt beim sogenannten "*bubbly flow*" (d > 2mm) der Gasphasentransport inkohärent in Form von Makroblasen. Experimentelle Untersuchungen von CLAYTON (1998) zeigten, dass sich im Fein-Mittelsand ein kohärentes gasgefülltes Netzwerk im Bereich der Porenskala (*"pore scale fingering'*) bildet, wogegen sich im Grobsand makroskopische Gas-Kanäle herausbilden (*"macroscopic channeling*') (Abbildung 12.11).



Abbildung 11.11: Kohärenter Gasfluss im porösen Medium: *"Macroscopic channeling*" (Grobsand) und *"Pore scale fingering*" (Feinsand) (nach CLAYTON 1998)

## Physikalisches Bild

In den erwähnten Arbeiten wird das statische Kapillardruckkonzept zur Charakterisierung von dynamischen Strömungsvorgängen verwendet. Eine konsequente Betrachtung der dynamischen 2-Phasenströmungsvorgänge findet man in DULLIEN (1992, 2000). Die nachfolgende Diskussion basiert auf dem allgemein akzeptierten Bild, dass die silikatische Matrix immer von der Wasserphase benetzt wird (Benetzungswinkel <sup>1</sup> 0°).

Das thermodynamische System sucht einen Kompromiss zwischen Minimierung der Oberflächenenergie und Minimierung der Reibungsverluste, Für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten, kleine Reibungsverluste, wird die Wasserphase ihre Oberfläche minimieren, d.h. die Stromkanäle in den Porenhälsen engen sich ein. Es kommt zu den so genannten "snap-of"-Effekten. Diese durch die Kapillarkraft dominierte Instabilität wird in der Literatur als Raileigh-Instabilität bezeichnet. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten wird die Phasengrenzfläche durch Reibungskräfte stabilisiert. Eine genaue quantitative Beschreibung erfordert eine lineare Stabilitätsanalyse von Phasengrenzflächen im laminaren Bereich für die Core-Annulus-2-Phasenströmung (JOSEPH & RENARDY 1993).

Für eine einfache Abschätzung von Oberflächen- und Reibungsenergie wurde ein 2-Fluid-Modell mit glatter Grenzfläche in einer durchflossenen Kapillare (Länge *L*) betrachtet.



**Abbildung 11.12:** Kreissegment aus einer gasdurchströmten Querschnittsfläche: Vergrößerung der Phasengrenzfläche von  $A(R) = 2\phi RL$  auf  $A(R + \iota R) = 2\phi (R + \iota R)L$ .

Vergrößert man die Phasengrenzfläche *A* von A(R) auf A( $R + \iota R$ ) und betrachtet nur das in Abbildung 12 dargestellte Bogensegment *ds* ( $dA = L \not ds$ ), so erhält man für die gegen die Kapillarkraft *F*<sub>cap</sub> geleistete Arbeit:

$$\iota W(d\pi) \mid F \mid R \mid p_{c} \mid L \mid ds \mid R \mid \omega_{gw} \stackrel{\text{R}1}{\longrightarrow} 2 \xrightarrow{1} \downarrow L \mid ds \mid R \mid$$
$$\mid \frac{\omega_{gw}}{R} \mid L \mid R d\pi \mid R \mid \omega_{gw} L \mid d\pi \mid R, \qquad (27)$$

wobei  $\omega_{gw}$  die Oberflächenspannung zwischen Gas- und Wasserphase bezeichnet. Integration über den Bogenwinkel (d.h. Zylinderoberfläche) liefert

$$\iota W \mid \int_{0}^{2\phi} \iota W(d\pi) \mid 2\phi \omega_{gw} L \ \ell R , \qquad (28)$$

Damit erhöht sich die Oberflächenenergie um den Betrag *tW* :

 $\iota E_{OF} \mid 4\omega_{gW} \not \Omega \phi L \not \mu R$ , (29)

Die Änderung der Reibungsenergie ergibt sich für einen konstante Gas-Volumenstrom Q zu

$$\iota E_{R} \mid \frac{16 \, \text{for } (Q \, \text{f} L^{2})}{R^{3}} \, \text{fer} \, , \qquad (30)$$

wobei  $\sigma$  die dynamische Viskosität bedeutet. Für den Fall, dass sich diese Änderungen gerade kompensieren, gilt:

$$CA \mid \frac{8 \ \text{i}\sigma \ \text{i}Q}{\phi \ \text{i}\omega_{gw}} \ \text{i}\frac{L}{R^3} \mid 1.$$
(31)

Gleichung (31) definiert die modifizierte Kapillarzahl CA. Folgt man der in DULLIEN (2000) dargelegten Argumentation, so bestimmen für CA < 1 Kapillarkräfte und für CA > 1 Reibungskräfte die 2-Phasen-Strömungsmuster. Aus Gleichung (31) erkennt man, dass CA empfindlich (3. Potenz) vom Radius R des durchflossenen Strömungskanals abhängt. Wir bemerken, dass R den Radius der Phasengrenzfläche bezeichnet. In einer 1. Näherung schätzen wir R aus der Matrix-Geometrie ab. Für die untersuchten Einkorn-Glaskugelsedimente (d = 0.25 - 2 mm; Abbildung 13), legen wir die mittleren Porenradien

$$R \mid \frac{1}{4} (d_{k,\min} \ 2 \ d_{k,\max})$$
(32)

und die Packungsdichte der verwendeten Sedimente zugrunde.

Die minimalen Porenkanaldurchmesser  $d_{k,min}$  für eine homodispersive Kugelpackung (Ein-Kugel-Modell) wurden für dichteste bzw. lockerste Lagerung nach BUSCH ET AL. (1993) ermittelt:

$$d_{k,min} = (0.155...0.414)d \tag{33}$$

Die maximalen Porenkanaldurchmesser ergeben sich durch analoge Betrachtung der Elementarzellen zu

$$d_{k,max} = (0.458...0.732)d \tag{34}$$

Für *R* folgt:

$$R \mid (0.153...0.286)d \tag{35}$$

Ein Zusammenhang zwischen Packungsdichte bzw. Porosität n kann nach Busch et al. (1993) über folgende Beziehung erstellt werden:

Tabelle 12.5 zeigt relevante Parameter der innerhalb der Visualisierungsexperimente verwendeten Glaskugelsedimente

Korndurchmesser d	0.25 – 0.50 mm	0.75 – 1.00 mm	2 mm
Feststoffdichte <sub>κ</sub> [g/cm³]	2.46	2.45	2.44
Lagerungsdichte [g/cm³]	1.57	1.57	1.55
Porosität <i>n</i>	0.36	0.36	0.36
<i>d<sub>k,min</sub></i> (lockerste Packung) [mm]	0.155	0.362	0.828
<i>d<sub>k,min</sub></i> (dichteste Packung) [mm]	0.058	0.136	0.310
<i>d<sub>k,min</sub>(n</i> = 0,36) [mm]	0.095	0.220	0.504
d <sub>k,max</sub> (lockerste Packung) [mm]	0.275	0.641	1.464
<i>d<sub>k,max</sub></i> (dichteste Packung) [mm]	0.171	0.401	0.916
<i>R</i> (Z = 6) [mm]	0.107	0.250	0.572
<i>R</i> (Z = 12) [mm]	0.057	0.134	0.306
<i>R</i> (Z = 8.6) [mm]	0.0853	0.200	0.457
Spezifische Permeabilität $K^{\#}$ [m²]	8.90 x 10 <sup>-11</sup>	4.84 x 10 <sup>-10</sup>	2.53 x 10 <sup>-09</sup>

 Tabelle 11.5:
 Sedimentparameter
 Visualisierungsexperimente



<sup>#</sup> bestimmt nach Kozeny-Carman

Abbildung 11.13: Glaskugelsedimente der Gasinjektions-Experimente

Nach DULLIEN (1992) kann die Packungsdichte regulärer Einkorn-Glaskugelsedimente zwischen der lockersten, kubischen Packung (Koordinationszahl 6:  $\lambda$  = 0.4764) und der dichtesten, kubisch-flächenzentrierten Packung (Koordinationszahl 12:  $\lambda$  = 0.2595) variieren:

1. very	loose	random	packing:	$\lambda = 0.44;$
---------	-------	--------	----------	-------------------

- 2. loose random packing:  $\lambda = 0.40 0.41;$
- 3. poured random packing:  $\lambda = 0.375 0.391;$
- 4. close random packing:  $\lambda = 0.359 0.375$ ;

Eine empirische Beziehung zwischen Porosität  $\lambda$  und Koordinationszahl Z für zufällig gepackte (gelagerte) Kugeln ist in SAHIMI (1995) angegeben:

$$\lambda \mid 0.0043 \langle Z \rangle^2 4 \ 0.1193 \langle Z \rangle 2 \ 1.072$$
 (37)

Entsprechend den in Tabelle 10.5 angegebenen Porositäten entsprechen die von uns eingebauten Sedimentkörper nach DULLIEN (1992) der höchsten zufälligen Packungsdichte und besitzen eine Koordinationszahl von Z = 8.6.

Geht man davon aus, dass der gesamte Gas-Volumenstrom Q = 10ml/min durch eine Kapillare der Länge L = 32 cm fließt, so berechnet sich die modifizierte Kapillarzahl *CA* nach Gleichung (31) zu:

$$CA \mid \frac{0.034mm^3}{(R)_{mm}^3}$$
 (38)

 $(\sigma_L (20^{\circ}C) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}; g_w = 72 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}).$ 

Tabelle 12.6 zeigt die berechneten Kapillarzahlen für die untersuchten Glaskugelsedimente (siehe auch Tabelle 12.5).

Korngrösse d	0,25 – 0,5 mm	0,75 – 1 mm	2 mm
<i>CA</i> (Z = 6)	28	2	0.2
CA(Z = 12)	184	14	1.2
CA (Z = 8,6)	55	4	0.4

Tabelle 11.6: Kapillarzahlen CA für Glaskugelsedimente

Man erkennt, dass nur für das grobkörnige Sediment mit d = 2 mm Kapillarzahlen CA < 1 erreicht werden. Basierend auf der von DULLIEN (2000) vorgeschlagenen Theorie der modifizierten Kapillarzahl und der von LENORMAND ET AL. (1988) und AKER ET AL., (1998) durchgeführten Klassifizierung von 2-Phasen-Strömungsmustern sollten die untersuchten Einkorn-Glaskugelsedimente den interessanten Phasenübergang vom *"viscous fingering"* (grosse Kapillarzahlen) zum *"capillary fingering"* (kleine Kapillarzahlen) zeigen (Kapillarzahl-Hypothese). Wir betonen, dass die hier dargestellte einfache Abschätzung über die dominierenden Kräfte mittels der modifizierten Kapillarzahl nichts über die Stabilität von Phasengrenzflächen, d.h. von stabilen 2-Phasenströmungsmustern aussagt.

Die nachfolgenden Untersuchungen dienen zum einem der Überprüfung der Kapillarzahl-Hypothese und zum anderen der systematischen Charakterisierung der Gasphasenströmungsmuster in Abhängigkeit von sedimentären Parametern und

Strukturen (Kornkoordination; Korngrösse; Permeabilitätsverteilung) sowie als Funktion der Injektionsbedingungen (Injektionsrate; Injektionstiefe).

## Experimentelle Methodik

Mit Hilfe eines am UFZ entwickelten gravimetrisch-optischen Messplatzes, bestehend aus zwei Digitalkameras (*Mehr-Phasen-Simulator*), wurde die Gas/Wasser-Phasenverteilung in 2D-Tank-Experimenten visualisiert und quantifiziert. Abbildung 14 zeigt den Aufbau des Mehrphasensimulators.



Abbildung 11.14: Mehrphasensimulator (rechts) mit Kamerasystem (links).

Das optische Beobachtungssystem (PC-gekoppelte Übersichts- und Detailkamera) ermöglicht die räumlich und zeitlich skalierte Erfassung von Strömungsprozessen und dynamischer Phasenwechselwirkung in unterschiedlichen Maßstabsebenen (Laborskala/Porenskala). Über direkte/indirekte Wägung der ein- und ausfließenden Phasen wird ein Bezug zwischen optischer und volumetrischer Phasenverteilung (bzw. –bilanzierung) hergestellt. Während die Übersichtskamera der Beobachtung der Phasenverteilung im gesamten Strömungsmodell diente, ermöglicht die Detailkamera die Beobachtung der dynamischen Gasphasenverteilung innerhalb von Porenklastern.

Die Experimente (Aufbau siehe Abbildung 11.15) wurden in Plexiglastanks (40 x 50 x 1 cm) mit offener Wasseroberfläche durchgeführt. Als Injektionsgas wurde Luft eingesetzt, um lösungsbedingte Volumen- bzw. Massenänderungen zu minimieren (eingestelltes Gleichgewicht zwischen Umgebungsluft und Porenwasser). Der Volumenstrom des Gases wird mit Hilfe eines Massflowcontrollers vorgegeben und kontrolliert. Das Gas wird in einer, dem Modell vorgeschalteten, Säule mit Wasser gesättigt und in das voll wassergesättigte poröse Medium über einen Injektionspunkt im unteren Bereich des Modells injiziert. Am Injektionspunkt wird der Lufteintrittsdruck gemessen. Der hydrostatische Druck wird über ein Überlaufsystem am Modellausgang während jeder Versuchsserie konstant gehalten. Vor jedem

Experiment wird die hydrostatische Druckhöhe mit Hilfe eines Glasröhrchens (Pieziometer) bestimmt.



Abbildung 11.15: Experimenteller Aufbau der Visualisierungsexperimente

Der Lufteintrittsdruck und das verdrängte Poren-Wasservolumen (Äquivalent zum Gasvolumen) wurden kontinuierlich computergestützt aufgezeichnet. Die Ausbreitung der Gasphase wurde raum- und zeitlich skaliert mit dem optischen Beobachtungssystem des Mehrphasensimulators erfasst, bis ein stationärer Strömungszustand (Vergleich mit Messkurven) erreicht wurde. Um ein Aufschwimmen im oberen Bereich des Sedimentkörpers zu verhindern, wurde eine ca. 10 cm mächtige Stützschicht von Bleikugeln der Korngrösse 2 mm eingebracht. Aufgrund der ca. 6-fach höheren Feststoffdichte im Vergleich zu silikatischem Glaskugelsediment führte diese lithostatische Auflast zu einer, auch für höhere Gasvolumenströme, ausreichenden Stabilisierung des Sedimentkörpers. Der hydrostatische Druck, vorgegeben durch den Wasserstand im Modell, betrug während der Versuche 37 mbar und wurde konstant gehalten.

### Stationäre Gasphasenverteilung als Funktion der Korngrösse

Abbildung 11.16 zeigt die Gasphasenverteilung in den 3 Glaskugel-Sedimenten im stationären Zustand für einen konstanten Volumenstrom  $Q_G = 10$  ml/min. Dargestellt sind die jeweiligen Differenzbilder zum wassergesättigten Anfangszustand ( $Q_G = 0$ ;  $S_G = 0$ ). Die Aufnahme und Darstellung der Gasphasen-Verteilungsmuster erfolgt auf Graustufenbasis.



**Abbildung 11.16:** Gasphasenverteilungsmuster in Abhängigkeit zum Korndurchmesser: a) d = 2 mm; b) d = 0.75 - 1 mm; c) d = 0.25 - 0.5 mm [ $Q_q = 10$  ml/min; Luft: weiss; Wasser: schwarz]

Auffällig ist der Unterschied zwischen der Verteilung der Gasphase im grobkörnigen Sediment d = 2 mm und den mittel-feinkörnigen Sedimenten d = 0.75 - 1 mm uns d = 0.25 - 0.5 mm. Diese Bilder widersprechen der allgemeinen Vorstellung (siehe Abbildung 11), dass sich im grobkörnigen Sediment eine inhomogene Verteilung, gekennzeichnet durch wenige makroskopische Porenkanäle, einstellt, während sich in feinkörnigen Sedimenten dichte gasdurchströmte Kapillarnetzwerke ausbilden. Betrachtet man die Differenzbilder zwischen zwei Zeitpunkten mit  $\div t = 1$ s (siehe Abbildung 10.17) so erkennt man für das grobkörnige Sediment d = 2 mm die Inkohärenz der Gasströmung.



**Abbildung 11.17:** Makroblasen-Aufstieg in 2 mm-Glaskugelsediment im stationären Zustand: Differenzbilder zwischen 0 und 1, 1 und 2, 2 und 3 sec [ $Q_G$  = 10 ml/min]

Die Differenzbilder (hier nicht dargestellt) für die feinkörnigeren Glaskugel-Sedimente sind identisch, d.h. es liegt hier ein kohärentes Strömungsverhalten vor. Die in Abbildung 11.16a dargestellte hohe Gassättigung besteht i.W. aus getrappten Gasblasen. In den grossen Porenkanälen sind die Reibungskräfte nicht in der Lage eine stabile Phasengrenzfläche aufrechtzuerhalten. Die Kapillarkräfte dominieren und führen zur so genannten Raileigh-Instabilität (snap-of-Effekt). Wegen der hohen Symmetrie im Glaskugelsediment sucht sich der Gastrom ständig neue (gleichwahrscheinliche) Wege. Der stationäre Zustand ist erreicht, wenn jeder neue Weg auf eine getrappte Gasblase führt, so dass die Gassättigung nicht mehr zunehmen kann. Phänomenologisch kann der Gasvolumenstrom in den 3 Glaskugel-Sedimenten wie folgt beschrieben werden:

Grobkörniges Sediment d = 2 mm: Der inkohärente Gasphasentransport bewirkt zunächst eine permanente Erweiterung des gasgefüllten Porenraumes, bis im stationären Zustand (Abbildung 16a) ein stabiles, trichterförmiges Netzwerk des entstanden ist. Es gasgefüllten Porenraumes sind makroskopisch keine gasdurchflossenen Kanäle erkennbar. Innerhalb des Injektionstrichters erfolgt der Gasphasentransport im stationären Zustand über Makroblasen- Cluster, die überwiegend entlang der zentralen Achse des Trichters auftriebsgetrieben zur Oberfläche aufsteigen. Abbildung 10.17 zeigt beispielhaft die Gasphasenausbreitung im stationären Zustand. Dargestellt sind Differenzbilder in einer zeitlichen Abfolge von 1 s zwischen einem festgelegten Zeitpunkt  $t_0$  und dem darauf folgenden Bild. Zu erkennen sind elliptisch geformte Blasen-Cluster mit einem Durchmesser von einigen Zentimetern. Der Gasphasenfluss erfolgt nicht gleichmässig, sondern pulsierend. Dieses Pulsieren bzw. das kurzeitige Abreissen des Gasphasenflusses spiegelt sich in der Schwankung des Lufteintrittsdruckes (3 - 4 mbar) wieder.

<u>Mittelkörniges Sediment d = 0.75 - 1 mm</u>: Im Sediment mit einem Korndurchmesser d = 0.75 - 1 mm tritt die Gasphase in fein-vernetzten Kanälen in das Sediment ein (Abbildung 18/a). Im stationären Zustand wird das makroskopische Kanalnetzwerk kohärent durchflossen. Offenbar führen die dominierenden Reibungskräfte in den gasdurchströmten Kapillaren (Kapillare i.S. von Abbildung 11.3) zu stabilen Phasengrenzflächen, wobei laterale "Kapillaräste" von der Hauptkapillare abzeigen. Die Strömungsmuster sind denen von LENORMAND ET AL. (1988) im Bereich des *"viscous fingering*" ähnlich.



Abbildung 11.18: Initialer Gaseintritt in Glaskugelsediment: a) d = 0,75 - 1 mm; b) d = 0,25 - 0,5 mm[Q<sub>G</sub>=10 ml/min]
<u>Feinkörniges Sediment d = 0.25 - 0.5 mm</u>: Der Gastransport im Sediment der Korngrösse d = 0.25 - 0.5 mm ist dem des mittelkörnigen Sedimentes ähnlich. Im stationären Zustand liegt eine kohärente Gasströmung vor. Das laterale "fingering" ist jetzt ausgeprägter (Abbildung 11.18/b). Druckschwankungen, wie sie bei einer Korngrösse d = 2 mm zu finden waren, lassen sich für das fein- und mittelkörnige Sediment nicht beobachten. Dies unterstützt die optisch-makroskopische Beobachtung kohärenter Gasströmungen.

# 11.5 Zusammenfassung

Ziel des Forschungsprojektes war es, wichtige Prozesse, die die Effizienz von Direktgasinjektionen in poröse Medien (Grundwasserleiter) bestimmen, im Bench-Scale zu verstehen, Prozessmodelle zu validieren und Prognosemodelle für reale Standorte zu entwickeln.

Die eingangs beschriebenen Prozesse zum Massentransfer zwischen wässriger Phase und Gas-Phase, zum Gasphasen-Transport und zur Gas-Phasenverteilung wurden in den letzten 3 Jahren zusammen mit dem Grundwasserforschungs-Institut Dresden mit Hilfe von Kleinsäulen-, Grosssäulen-, Tankexperimenten und 2D-Visualisierungsexperimenten intensiv untersucht (GEISTLINGER ET AL. 2003a, b; LAZIK ET AL. 2002).

Zur Beschreibung des Massentransfers zwischen residualen Mischgasphasen und mobilen Wasserphasen wurde basierend auf einer Sherwood-Zahl-Parametrisierung für die Massentransferkoeffizienten ein kinetisches Mehrkomponenten-Modell entwickelt. Kleinsäulenexperimente dienten der Validierung des Modells. Während der Experimente wurde reines Sauerstoffgas in ein wassergesättigtes Sediment (Mittelsand) injiziert und die Auflösung residualer Sauerstoff-Gasphasen unter dem Einfluss unterschiedlicher Gelöstgase im anströmenden Wasser (He, Ar, N<sub>2</sub>) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die kinetische Mehrkomponenten-Theorie die Durchbruchskurven für unterschiedliche Mischgasphasen und Abstandgeschwindigkeiten hinreichend gut beschreibt.

Mit Hilfe eines optisch-gravimetrischen Messplatzes wurden Untersuchungen zu Gasphasen-Verteilung und -Transport in Einkorn-Glaskugelsedimenten durchgeführt. In 2D-Tankexperimenten wurden Gasphasenströmungsmuster in Abhängigkeit von der Korngrösse und dem Gasvolumenstrom visualisiert und phänomenologisch mit Hilfe der modifizierten Kapillarzahl klassifiziert. Die Untersuchungen zeigen, dass bei einem Gasvolumenstrom (Q = 10 ml/min) für die fein- und mittelkörnigen Einkorn-Glaskugelsedimente mit Korngrössen d < 2 mm kohärente Strömungsmuster vorliegen (grosse Kapillarzahlen), während das grobkörnige Einkorn-Glaskugelsediment d > 2 mm ein inkohärenter Gasphasentransport (kleine Kapillarzahlen) zeigt. Wir vermuten, dass die Strömungsmuster durch den interessanten Phasenübergang vom "*viscous fingering*" (grosse Kapillarzahlen) zum "*capillary fingering*" (kleine Kapillarzahlen) erklärt werden können. Zum experimentellen Nachweis müssen die

bisherigen vertikalen Gasinjektionsversuche horizontal durchgeführt werden, um gravitative Instabilitäten auszuschliessen.

# <u>Danksagung</u>

Unser Dank gilt Herrn Dr. K.-P. Knobel (BMBF-Projektträger Wassertechnologie und Entsorgung) und Herrn Dr. H. Weiß (Leiter UFZ-Projektbereich Industrie- und Bergbaufolgelandschaften) für die Förderung unseres Projektes (SAFIRA-Teilprojekt C1.1; Förderkennzeichen: 02WT9947/8) sowie die logistische Unterstützung.

Herrn Prof. L. Luckner (GFI Dresden) und seiner Arbeitsgruppe gebührt unser Dank für die intensive fachliche Diskussion sowohl der experimentellen als auch der theoretischen Ansätze und Arbeiten.

Dem BMBF und dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle gilt unser Dank für die Projektfinanzierung und die infrastrukturelle Unterstützung.

# <u>Literatur</u>

- AKER, E., K. MALOY, A. HANSEN, AND G. BATROUNI (1998): A Two-Dimensional Network Simulator for Two-Phase Flow in Porous Media.- Transport in Porous Media 32: 163 – 186.
- BAKKER, L. M., H. TONNAER, H. S. MICHELBERGER, C. G. PIJLS, AND P. FILIPPONI (2000): Full Scale Operation of Aerobic biobarriers.- In: Proc. CONSOIL-Conference, Leipzig, Sept. 2000, 932 – 938.
- BROOKS, M. C., W. R. WISE & ANNABLE, M.D. (1999): Fundamental changes in situ air sparging flow patterns.- Ground Water Monitoring and Remediation **19**(2): 105-113.
- BUSCH, K.-F., LUCKNER, L. & TIEMER, K. (1993): Geohydraulik.- in: Lehrbuch der Hydrogeologie, Hrsg. G. Matthes, Bd. 3, 3., neubearbeitete Auflage, Gebrüder Borntraeger Verlag, Berlin-Stuttgart, 497 S.
- CIRPKA, O.A. & KITANIDIS, P.K. (2001): Transport of volatile compounds in porous media in the presence of a trapped gas phase.- Journal of Contaminant Hydrology, **49**, 263-285
- CLAYTON, W. S. (1998): Field and laboratory investigation of air fingering during air sparging.-Ground Water Monitoring & Remediation **18**(3): 134-145.
- DONALDSON, J. H., J. D. ISTOK, ET AL. (1997): Development and testing of a kinetic model for oxygen transport in porous media in the presence of trapped gas.- Ground Water **35**(2): 270-279.
- DULLIEN, F.A.L. (1992): Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure.- Academic Press, San Diego
- DULLIEN, F.A.L. (2000): Capillary and Viscous Effects in Porous Media.- in: Handbook of Porous Media (ed. by K. Vafai), M. Dekker, Inc., New York, Basel
- FIELDS, K., GIBBS, J., CONDIT, W. & WICKRAMANAYAKE (2002): Air Sparging-A Project Manager's Guide.- Batelle Press, Columbus, Ohio

- FRY, V. A., SELKER, J. S. & GORELICK, S. M. (1997): Experimental investigations for trapping oxygen gas in saturated porous media for in situ bioremediation.- Wat. Resour. Res. 33: 2687 - 2696.
- GEISTLINGER, H., D. LAZIK, A. BECKMANN, D. EISERMANN, G. KRAUSS & U. MAYER (2003a): Experimental and theoretical investigations of oxygen phase transfer: Reactive transport modelling of an in situ oxygen bubble wall, Proc. GeoProc2002, March 4 – 7, Bremen, Germany, VCH-Wiley publication, 19 - 36.
- GEISTLINGER, H, D. EISERMANN, M. SCHIRMER, U. MAYER & CLEMENT (2003b): Development of new Modeling Tools for Designing and Optimizing Reactive Gas Walls, Proc. World Water & Environmental Resources Congress 2003, June 23 – 26, Philadelphia, USA.
- HOLOCHER., J., PEETERS., F., AESCHBACH-HERTIG., W., KINZELBACH., W. & KIPFER., R. (2003): Kinetic Model of Gas Bubble Dissolution in Groundwater and Its Implication for the Dissolved Gas Composition.- Environ. Sci. Technol. 37(7):1337-1343.
- JI, W., A. DAHMANI, A. AHLFELD, D.P. LIN, J.D. & HILL, E.(1993): Laboratory Study of Air Sparging: Air Flow Visualization.- Ground Water Monitoring & Remediation 13(4): 115-126.
- JOHNSON, P. C., A. DAS & BRUCE, C. (1999): Effect of flow rate changes and pulsing on the treatment of source zones by in situ air sparging.- Environmental Science & Technology 33(10): 1726-1731.
- JOSEPH, D.D. & RENARDY, Y.Y. (1993): Fundamentals of Two-Fluid Dynamics. Part II: Lubricated Transport, Drops and Miscible Liquids.- Springer Verlag New York, Interdisciplinary Applied Mathematics Series vol. 4
- LAZIK, D., H. GEISTLINGER, G. KRAUSS, A. BECKMANN & M. SCHIRMER (2002): Untersuchungen zum Strömungsverhalten und zur Lösungskinetik von Gasen im Mehrphasensystem "Aquifer".- GRUNDWASSER, 3/2002, 146-155
- LEONORMAND, R., TOUBOUL, E. & ZARCONE, C. (1988) : Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media.- Journal of Fluid Mechanics 189 : 165-187
- LUCKNER, L. (2001): Wirkung von Gasen auf den reaktiven Stofftransport im Mehrphasensystem Untergrund.- Grundwasser 6 (4): 155 162.
- LUCKNER, L., Weber, R. & Giese, R. (2001): Untersuchung des vertikalen und horizontalen Gastransports im Grundwasserleiter im Bench-Scale. UFZ-Report 08/99, April 2001.
- MILLER, C.T., M.M. POIRIER-MCNEILL & A.S. MAYER (1990): Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics, Water Resour. Res., 26, 2783 – 2796.
- MORROW, N.R. & SONGKRAN, B. (1981): Effect of viscous and buoyancy forces on nonwetting phase trapping in porous media.- in: Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery, edited by D.O. Shah, Plenum, New York, 387-411
- PETERSON, J. W., P. A. LEPCZYK & LAKE, K.L. (1999): Effect of sediment size on area of influence during groundwater remediation by air sparging: A laboratory approach.-Environmental Geology 38(1): 1-6.
- PETERSON, J. W., MURRAY, K.S., TULU, Y.I., PEULER, B.D. & WILKENS, D.A. (2001): Airflow geometry in air sparging of fine-grained sands.- Hydrogeology Journal 9(2): 168-176.

- PETERSON, J.W. & MURRAY, K.S. (2003): Grain-size heterogeneity and subsurface stratification in air sparging of dissolved-phase contamination: laboratory experiments-field implications.- Environmental & Engineering Geoscience, Vol. IX, No. 1: 71-82.
- PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T. & FLANNERY, B.P. (1992): Numerical Recipes in C.- 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge University Press,
- SAHIMI, M. (1995): Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock.- VCH, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 482 S.
- SCHWARZENBACH, R.P., P.M. GSCHWEND & D.M. IMBODEN (2003): Environmental Organic Chemistry.- 2<sup>nd</sup> Edition, New York: Wiley & Sons, 2003.
- TREYBAL, R.E. (1987): Mass-Transfer Operations.- McGraw-Hill, New York
- WAN, J., S. VEERAPANENI, F. GADELLE & T.K. TOKUNAGA (2001): Generation of stable microbubbles and their transport through porous media.- Water Resources Research 37(5): 1173-1182.

# 12 Erkundung der Schadstofffracht in kontaminierten Aquiferen zur Dimensionierung von in-situ-Sanierungsreaktoren

THOMAS PTAK, MARTI BAYER-RAICH, SEBASTIAN BAUER, EUGENIU MARTAC

Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen, Sigwartstrasse 10, D-72076 Tübingen; e-mail: thomas.ptak@uni-tuebingen.de

# 12.1 Problemstellung und Zielsetzung

Die richtige Dimensionierung und Positionierung von In-Situ-Sanierungsreaktoren (bzw. von sog. "Reaktiven Wänden") setzt die Quantifizierung der Schadstofffracht und des räumlichen Ausmaßes der Schadstoffbelastung im Aquifer voraus. Die hierzu erforderliche Erkundung ist problematisch, weil im allgemeinen eine inhomogene Schadstoffverteilung innerhalb des Schadensherdes vorliegt und damit eine räumlich variable Schadstoffverteilung im Grundwasserabstrom zu erwarten ist. Hinzu kommt, dass in heterogenen Aquiferen die räumliche Verteilung der Hydraulikund Transportparameter eine unregelmäßige Verteilung und Freisetzung der Schadstoffmasse bewirkt. Um die dann in der Regel erforderlichen hohen Erkundungs-(dichtes Messstellennetz) zu vermeiden, sollte im Rahmen kosten des Forschungsvorhabens eine in ersten Ansätzen zur Verfügung stehende neue Erkundungsmethode weiterentwickelt und eingesetzt werden, die mittels Pumpversuchen und zeitlich aufgelösten Konzentrationsmessungen den gesamten Zustrombereich eines In-Situ-Sanierungsreaktors erfasst und so eine Quantifizierung der gesamten vom Reaktor zu eliminierenden Schadstofffracht sowie eine Bestimmung der räumlichen Verteilung der Schadstoffkonzentration entlang eines Kontrollquerschnitts im Zustrombereich erlaubt. Mit dem neuen, erweiterten Erkundungsverfahren soll ein Standard-Werkzeug zur Verfügung gestellt werden, das einerseits die optimale Dimensionierung eines In-Situ-Sanierungsreaktors, als auch, eingesetzt im Abstrom, die Erfolgskontrolle der Sanierungsmaßnahme ermöglicht.

# Integrales Erkundungsverfahren

Bisherige Ansätze zur Erkundung der Schadstoffbelastung im Untergrund basieren auf diskreten, in Grundwassermessstellen gewonnenen Messwerten (Punktwerten), die mit Interpolationsalgorithmen auf den Raum übertragen werden. Eine solche Erkundung liefert in der Regel keine hinreichend sichere Ergebnisse, weil einerseits eine inhomogene Schadstoffverteilung innerhalb der Altlast zu einer räumlich variablen Schadstoffverteilung innerhalb der Abstromfahne beitragen kann. Andererseits führt auch die hydraulische Aquiferheterogenität (bevorzugte Fließwege, geringdurchlässige Aquiferbereiche), die entsprechend den eigenen Voruntersuchungen in Bitterfeld stark ausgeprägt ist (Ptak et al., 1997), zu einer unregelmäßigen räumlichen Verteilung der Schadstoffmasse im Aquifer. Zur Charakterisierung einer solchen Abstromfahne wäre dementsprechend ein sehr dichtes und damit kostenintensives Messnetz erforderlich. Die Erkundungsproblematik ist schematisch in Abbildung 12.1 verdeutlicht.



Abbildung 12.1: Schadstoffverteilung im Grundwasserabstrom eines Schadensherdes (die herkömmliche Erkundung mittels Probenahme in einzelnen Messstellen hat eine hohe Unsicherheit)

Alternativ sollte daher im Rahmen des Vorhabens eine in ersten Ansätzen zur Verfügung stehende integrale Erkundungsmethode weiterentwickelt und zur Anwendung gebracht werden, die über Pumpversuche und zeitlich aufgelöste Konzentrationsmessungen den gesamten Zustrom eines In-Situ-Sanierungsreaktors sicher erfasst und so eine zuverlässige Quantifizierung der gesamten, vom Reaktor zu eliminierenden Schadstofffracht sowie der mittleren Immissionskonzentration als wichtige Bemessungsparameter im Vorfeld der Abstrom-Sanierungsmaßnahme erlaubt. Zusätzlich bietet die neue Erkundungsmethode die Möglichkeit einer räumlichen Zuordnung von Schadstofffrachten bzw. Konzentrationswerten entlang eines definierten Kontrollquerschnitts im Zustrom eines In-Situ-Reaktors. Damit sollte im Rahmen des SAFIRA-Projektes ein Verfahren entwickelt, erprobt und zur Verfügung gestellt werden, das es später erlaubt, z.B. im Raum Bitterfeld oder auch woanders vor dem Einbau einer "Reaktiven Wand" routinemäßig alle benötigten Informationen über die Schadstoffbelastung im Abstrom eines Schadensherds zuverlässig zu bestimmen und so eine richtige Dimensionierung der Sanierungsmaßnahmen sowie, eingesetzt im Abstrom, die Erfolgskontrolle der Sanierungsmaßnahme zu ermöglichen.

#### Kurzbeschreibung zum Prinzip des integralen Erkundungsverfahrens

Bei dem neuen Erkundungsverfahren werden an einem definierten Kontrollquerschnitt innerhalb einer Schadstoffahne Pumpmaßnahmen durchgeführt (s. Abb. 12.2), bei denen die Positionen eines oder mehrerer Pumpbrunnen, die Pumpraten und die Pumpzeiten so gewählt werden, dass die Schadstoffahne komplett über ihre gesamte Breite erfasst wird (Immissionspumpversuche). In den Pumpbrunnen werden während der Pumpmaßnahmen für einen oder mehrere Schadstoffe die Konzentrationsganglinien gemessen.

Unter Einsatz eines instationären Inversionsalgorithmus und eines numerischen Strömungs- und Transportmodells für den untersuchten Standort lässt sich dann aus den Konzentrationsganglinien die für die Reaktor-Dimensionierung benötigte Gesamt-Schadstofffracht bestimmen. Das Verfahren erlaubt auch die Berechnung der mittleren Immissionskonzentration. Die prinzipielle Vorgehensweise bei dem integralen Erkundungsansatz ist in Abbildung 11.2 dargestellt. Detaillierte Angaben zur Vorgehensweise bei dem neuen integralen Erkundungsansatz und zu der instationären Inversion der Schadstoff-Konzentrationsganglinien sind z.B. in Schwarz et al. (1997a, b), Teutsch et al. (2000), Ptak et al. (2000b) sowie Schwarz (2002) und Bayer-Raich et al. (2001a; 2002; 2003) enthalten.

Falls darüber hinaus die räumliche Zuordnung von Schadstofffrachten bzw. Konzentrationswerten entlang eines definierten Kontrollquerschnitts innerhalb der Abstromfahne erforderlich das Erkundungsverfahren ist. kann zu einem differentiellen Verfahren erweitert werden (Ptak et al., 2000b). Dabei betreibt man hintereinander mehrere Pumpbrunnen so, dass sich ihre Einzugsgebiete zeitlich variabel überlappen. Die bei einer Überlagerung der Einzugsgebiete in den Pumpbrunnen gemessenen Konzentrationsganglinien enthalten dann Mehrfachinformation, welche über den instationären Inversionsalgorithmus schließlich die räumliche Zuordnung der Frachten bzw. Konzentrationen am Kontrollquerschnitt erlaubt. Eine infolge der Aquiferheterogenität verbleibende Erkundungsunsicherheit kann dabei über geostatistische / stochastische Ansätze guantifiziert werden.



Abbildung 12.2: Vorgehensweise beim integralen Messansatz zur Bestimmung der Gesamt-Schadstofffracht und der mittleren Immissionskonzentration als Bemessungsparameter zur Dimensionierung von In-Situ-Sanierungsreaktoren im Abstrom eines Schadensherds

# 12.2 Arbeiten im Projektzeitraum

Die Arbeiten im Projektzeitraum umfassten insbesondere Vorbereitungs- und Erkundungsarbeiten zur Festlegung der Kontrollquerschnitte, die Weiterentwicklung und das Testen der instationären Inversionsalgorithmen und der Auswerteprogramme, die Entwicklung, den Bau und das Testen der zugehörigen Pumpbrunnen-Multilevel-Messtechnik, die Weiterentwicklung und das Anpassen eines numerischen Strömungs- und Transportmodells für den Untersuchungsbereich, die Dimensionierung und Durchführung von Multilevel-Immissionspumpversuchen und schließlich die Auswertung und Interpretation der gewonnenen Messdaten.

# Einleitende Bemerkungen und Auswahl des Untersuchungsgebiets

Im Bitterfelder Revier begann der industrielle Braunkohleabbau 1839 mit der Grube Auguste (vgl. Böhme and Falke, 1999). Ende des 19. Jahrhunderts war die kostengünstige Verfügbarkeit von Kohle als Energieträger ein wichtiger Standortfaktor als Grundlage für die Ansiedlung der chemischen Industrie. So entstand im Jahr 1901 im Südteil des heutigen Bitterfelder Chemieparks eine Anlage zur Herstellung von Chlorbenzol, die nach Aussagen von Böhme und Falke (1999) als wesentliche Schadstoffquelle für die Chlorbenzolbelastungen im Bereich des Chemieparks, unterstrom des Chemieparks sowie am SAFIRA-Mikro-Standort zu betrachten ist. An den Grundwassermessstellen SafBit 20/97, 19/97 und 15/97 bis zum Mikro-Standort wurden Konzentrationen bis z.T. > 10 mg/l nachgewiesen.

Für das großräumige Untersuchungsgebiet Bitterfeld liegen regionale hydrogeologische Untersuchungen sowie ein darauf basierendes numerisches Grundwasserströmungsmodell vor (Borkert, 1999a, b). Basierend auf dem regionalen Grundwasserströmungsmodell wurde für den Bereich des Mikro-Standorts zusätzlich ein numerisches Detailmodell erstellt (Knab und Wenske, 1999).

Im Rahmen der Arbeiten zur Festlegung der Kontrollquerschnitte und zur Positionierung neuer Messstellen wurden weitere bereits vorliegende sowie neue Unterlagen zum SAFIRA-Standort, insbesondere die numerischen Modellierung betreffend, gesammelt, durchgesehen und vorläufig bewertet. Die vorhandenen numerischen Standortmodelle wurden näher untersucht. Die gewonnene Information (Daten zum Untergrundaufbau und Kontamination, Modellergebnisse) bestätigte die Notwendigkeit der Erweiterung des integralen Erkundungsverfahrens auf drei Dimensionen.

Im Hinblick auf die Auswahl der Kontrollquerschnitte und auf die Logistik der geplanten Feldexperimente erfolgte ein intensiver Austausch mit der SAFIRA-Projektleitung. Aus nicht vorhersehbaren SAFIRA-projektorganisatorischen, wasseraufbereitungstechnischen und genehmigungstechnischen Gründen war es notwendig, von dem ursprünglich während der Erstellung des Projektantrags für die Feldexperimente vorgesehenen ersten Standort abzusehen und zweimal einen neuen zu suchen. Die Arbeiten zu den ersten beiden aufgegebenen Standorten werden hier nicht dargestellt.

## Hydrogeologische Verhältnisse

Der zentrale Untersuchungsraum umfasst den südlichen Bereich des Bitterfelder Chemieparks sowie den südöstlich gelegenen Bereich des SAFIRA Mikro-Standorts. Eine ausführliche Beschreibung der hydrogeologischen Gegebenheiten ist in Böhme und Falke (1999) gegeben.

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im Bereich der Muldeniederung ca. 400 m vom ehemaligen südwestlichen Uferrand als Verbreitungsgrenze der Niederterrasse entfernt. Die ursprünglich sedimentierten früh- und mittelpleistozänen Ablagerungen sind in diesem Bereich vollständig erodiert und durch weichselkaltzeitliche Niederterrassenschotter der Mulde sowie jüngere Terrassenschotter einer Lokalfazies und holozäne Flusssedimente ersetzt und bilden einen eigenständigen, hochdurchlässigen Grundwasserleiter (GWL 110). An den Verbreitungsrändern tangiert der Schotterkörper jeweils ältere, pleistozäne Sedimentfolgen (Schmelzwasserkiessande mit Geschiebemergeleinlagerungen), im Westen eine tertiäre Glimmersandrückenstruktur sowie Abraummassen ehemaliger Braunkohlentagebaue. Zum Liegenden wird der quartäre Grundwasserleiter 110 am Mikro-Standort durch das Bitterfelder Flöz mit Restmächtigkeiten zwischen 6 bis 8 m sowie im nordwestlichen Anstrom und im Bereich des Chemieparks direkt von den Bitterfelder Glimmersanden (GWL 500) unterlagert. Die Basis der Bitterfelder Glimmersande bildet der flächenhaft verbreitete grundwasserstauende Komplex Glaukonitschluff und Rupelton.

Generell ist von einem regionalen hydraulischen Zusammenhang und einer geochemischen Verwandtschaft der erkundeten Grundwasserleiter 110 und 500 auszugehen. Das hydraulische Potential liegt im GWL 110 (weichselkaltzeitliche Niederterrassenschotter) ca. 0.2 m über dem Potential des GWL 500 (Bitterfelder Glimmersande).

Das Grundwassergefälle im GWL 110 betrug im Untersuchungszeitraum von 1996 bis 1999 im großräumigen Bereich des Mikro-Standorts zwischen 0.2 und 0.8 ‰ und war dabei von Westen nach Osten ausgerichtet. Bei durchschnittlichen Durchlässig-keitsbeiwerten von 5.0E-4 – 1.0E-3 m/s ergeben sich Abstandsgeschwindigkeiten zwischen 0.04 und 0.28 m/d, wobei jedoch Differenzierungen sowohl vertikal als auch horizontal aufgrund von unterschiedlichen Durchlässigkeiten vorhanden sind.

Die Grundwasserströmungsrichtung im GWL 500 war ebenfalls nach Osten ausgerichtet und betrug im Bereich des Untersuchungsgebietes bis zu 3 ‰. Aufgrund der geringen Durchlässigkeiten der Bitterfelder Glimmersande sind die Abstandsgeschwindigkeiten 1 bis 2 Größenordnungen geringer als im GWL 110. Somit ist im GWL 500 trotz einer wesentlich größeren wassererfüllten Mächtigkeit mit geringeren Volumenströmen als im GWL 110 zu rechnen.

Die Aufzeichnungen der Grundwasserstände im o.g. Zeitraum weisen für beide Grundwasserleiter Grundwasserspiegelschwankungen von max. 0.7 – 0.8 m auf. Mit den Flutungsmaßnahmen des Tagebaurestlochkomplexes Goitsche ist ein regionaler Grundwasseranstieg zu erwarten, der auch die Grundwasserstände am Standort SAFIRA beeinflussen wird.

Im Rahmen der Vorerkundung für die Projektarbeiten in Bitterfeld wurde ein erstes Flowmeterprofil an der Messstelle SafBit 38/98 (S Randbereich Chemiepark) gemessen. Für die Abstände der einzelnen Flowmeterprofil-Messpunkte wurden 50 cm gewählt. Dies entspricht bei der dann resultierenden verfilterten und wassererfüllten Mächtigkeit des Grundwasserleiters von 40.1 m an der Messstelle SafBit 38/98 einer Auflösung von 1.25%. Anhand der Flowmetermessung konnte eine deutliche vertikale Differenzierung der hydraulischen Durchlässigkeit nachgeweisen und die Notwendigkeit der Erweiterung des integralen Erkundungsverfahrens auf drei Dimensionen bestätigt werden.

Die Grundwassermessstelle SafBit 38/98 wurde anschließend mit einem Multilevel-Probenahmesystem (s. Ptak et al. 2000a) ausgestattet. Durch die Einrichtung dieser Multilevel-Messstelle konnten die in diesem Bereich direkt übereinanderliegenden GWL 110 und 500 über 12 Horizonte bis zur Basis des GWL 500 beprobt werden. Nach einer Erstbeprobung konnten insbesondere Monochlorbenzol und Benzol über beide Grundwasserleiter nachgewiesen werden, wobei die höchsten Werte an der Quartärbasis (GWL 110) und im höher durchlässigen oberen Bereich der Bitterfelder Glimmersande (GWL 500) ermittelt wurden. Die Kontamination war über das gesamte Vertikalprofil nachweisbar, wobei Werte zwischen ca. 1 und mehr als 10 mg/l gemessen wurden.

# Numerisches Grundwasserströmungsmodell

Wie eingangs bereits erläutert wurde im Rahmen des SAFIRA-Projekts ein regionales Grundwasserströmungsmodell erstellt (Borkert, 1998, 1999a und 1999b), welches eine Fläche von 39 km<sup>2</sup> (6 km x 6.5 km) umfasst. Basierend auf diesem Grundwasserströmungsmodell wurde für Untersuchungen am Mikro-Standort ein Ausschnittsmodell abgeleitet, das eine Fläche von ca. 0.56 km<sup>2</sup> (0.75 x 0.75 km) abbildet (Knab und Wenske, 1999). Im folgenden werden die wesentlichen Charakteristika des Regionalmodells kurz erläutert:

- Das dreidimensionale Modell wurde für den numerischen Finite-Differenzen-Programmcode MODFLOW (McDonald und Harbaugh, 1988) erstellt.
- Das Modellgebiet erstreckt sich zwischen den Koordinaten 4519000 und 4525000 in West-Ost Richtung sowie 5724000 bis 5717500 in Nord-Süd Richtung und umfasst somit eine Fläche von 39 km<sup>2</sup>.
- Das Finite-Differenzen-Gitter weist in der Ebene großräumig eine Rasterweite zwischen 25 m und 200 m auf.
- Die vertikale Diskretisierung umfasst 8 Schichten. Dabei bilden die Schichten

1-4 den quartären Grundwasserleiter 110 ab. Die Schichten 5-8 stellen, falls vorhanden, die stauenden Kohleschichten, ansonsten den tertiären Grundwasserleiter 500 dar.

- Die durchschnittliche Grundwasserneubildung beträgt rund 3.1 l/s/km<sup>2</sup>.
- Die stationäre Eichung erfolgte anhand einer Stichtagsmessung für den Mai 1999 für den quartären Grundwasserleiter 110 (Modellschicht 4) für ungespannte Grundwasserströmungsverhältnisse. Für den Untersuchungsraum wurden mittlere Gradienten von 0.001 ermittelt.

Für die Dimensionierung der Immissionspumpversuche waren weitere Modelländerungen notwendig, die u.a. eine geeignete Anpassung der horizontalen Diskretisierung im Bereich der Immissionspumpversuche beinhalteten. So wurde im direkten Bereich der Pumpbrunnen eine Netzverfeinerung bis auf eine Elementgröße von 1 x 1 m vorgenommen. Abbildung 12.3 zeigt als Beispiel die Verteilung der hydraulischen Durchlässigkeit in der Modellschicht 4.



Abbildung 12.3: Verteilung der horizontalen Durchlässigkeitsbeiwerte in der Modellschicht 4 im Bereich des Untersuchungsgebiets

# 12.3 <u>Auswahl des dritten Untersuchungsstandorts, Dimensionierung der</u> <u>Immissionspumpversuche und Bau von neuen Grundwasser-</u> <u>messstellen</u>

# Kriterien zur Dimensionierung

Zur Definition des neuen, dritten Untersuchungsgebiets und zur Dimensionierung der Immissionspumpversuche wurden folgende Kriterien festgelegt:

- ∉ Im bepumpten Abstromquerschnitt sollte sichergestellt sein, dass Schadstoffbelastungen vorliegen, die deutlich oberhalb der Nachweisgrenzen liegen.
- ∉ Der Abstromquerschnitt sollte unterstrom des Chemie-Parks liegen und nach Möglichkeit senkrecht zur Abstromrichtung positioniert werden, um durch die Pumpversuche eine optimale Querschnittlänge zu erfassen.
- ∉ Im Abstromquerschnitt sollte möglichst ein vollständiges Querprofil im quartären Grundwasserleiter (GWL 110) erfasst werden. Das bedeutet für die Dimensionierung der Immissionspumpversuche, dass sich die jeweiligen Isochronen nach der maximalen Pumpdauer (Pumpversuchsende) jedes separat durchzuführenden Pumpversuches tangieren bzw. überlappen sollten.
- ∉ Die Wahl eines geeigneten Abstromquerschnitts war durch die lokalen Gegebenheiten auf den unmittelbaren Bereich "Sternstrasse" (s. Abb. 12.4) in der Umgebung der Messstelle SafBit 38/98 beschränkt.
- ∉ Als weitere Vorgabe durften die maximalem Grundwasserabsenkungen im sich östlich anschließenden Gleisbereich 0.1 m nicht überschreiten, um die Gefährdung durch eventuelle Setzungsschäden an den Gleisanlagen so gering wie möglich zu halten.

## Dimensionierung der Immissionspumpversuche und Bau neuer Grundwassermessstellen am dritten Untersuchungsstandort

Am dritten Untersuchungsstandort im Bereich "Sternstrasse" (Abb. 12.4) war es war erforderlich, neue Grundwassermessstellen für die Durchführung der Immissionspumpversuche zu erstellen, da in der "Sternstrasse" nur die Messstelle SafBit 38/98 zur Verfügung stand.

Da die durch die Pumpversuche bedingte Grundwasserabsenkung im sich östlich anschließenden Gleisbereich nicht mehr als 0.1 m im quartären Grundwasserleiter betragen sollte, war zu Beginn der Dimensionierung eine maximale Pumprate zu ermitteln, bei welcher nach rund 5 bis 10 Tagen Pumpdauer dieses Kriterium eingehalten wurde.

Für die Dimensionierung und Simulation der Immissionspumpversuche stand das oben beschriebene numerische Standortmodell zur Verfügung, das aufgrund des weiteren Standortwechsels nochmals modifiziert werden musste.



Abbildung 12.4: Dritter Untersuchungsstandort "Sternstrasse" und Lage der neuen Grundwassermessstellen

Bei Entnahmeraten von 10 l/s lagen die ermittelten Grundwasserabsenkungen bei mehr als 0.1 m und waren somit nicht tolerierbar. Erst eine Verminderung der Pumpraten auf 7.5 l/s stellte geringere Absenkungen als 0.1 m im Bereich der Bahntrasse sicher. Auf Grund dessen war die maximale Pumprate somit als limitierender Faktor vorgegeben. Werden deutlich geringere Entnahmeraten gewählt (z.B. 5.0 l/s), so verringert sich auch die Breite der bepumpten Einzugsgebiete deutlich, so dass entsprechend mehr Bohrungen bzw. Pumpbrunnen notwendig sind, um eine vorgegebene Abstrombreite zu erfassen.

Die Berechnungen und Optimierungen wurden für eine bis zu 7-tägige Pumpdauer und eine konstante Entnahmerate von 7.5 l/s durchgeführt. Die resultierenden erforderlichen Messstellen- bzw. Pumpbrunnenabstände sind in Abbildung 3.4.1 dargestellt. Der Ausbau der neuen Messstellen und die geologischen Profile sind im Projekt-Zwischenbericht für das Jahr 2001, Bauer et al. (2002), enthalten.

Die endgültigen Pumpzeiten wurden aufgrund der tatsächlichen (nach dem Bau der neuen Messstellen ermittelten) Abstände der Messstellen untereinander sowie der an der Messstelle SafBit 38/98 ermittelten Werte für die hydraulische Durchlässigkeit und die Porosität festgelegt. Dabei galt es, an den Brunnen die jeweils minimale Pumpzeit bei vorgegebener Überlappung der Einzugsbreiten zu erhalten. Die Abstände der Messstellen wurden auf die Strömungsrichtung projiziert, die ungefähr einen Winkel von 35° mit der Sternstrasse bildet, so dass die zu überdeckenden Abstände geringer sind. Die Ergebnisse der Dimensionierung sind in Tabelle 11.1 dargestellt. Die insgesamt erfasste Breite beträgt 134 m.

abelle 12.1: Ergebnis der Dimensionierung
---

Brunnen	Abstand [m]	proj. Abstand [m]	erfasster Radius [m]	Pumprate [l/s]	Pumpdauer [h]
38/98	58	47.5	24	7.5	184
40/01	52	42.6	24	7.5	184
41/01			19	7.5	116

# 12.4 Laborarbeiten

# Entwässerbare Porosität

Zur Bestimmung der frei entwässerbaren Porosität wurden im Labor Permeameter-Messungen an 100 cm langen Bohrkernmaterialproben durchgeführt. Die Proben wurden bei den Bohrarbeiten in Plastiklinern gewonnen. Die frei entwässerbare Porosität wurde aus dem Volumen der Probe und dem unter Schwerkraft frei ausgeflossenem Wasser mit 0.245 bestimmt. Dieser Wert kann als ein Maß für die effektive Porosität angesehen werden.

# Tracerstabilität

Es war vorgesehen, während der Immissionspumpversuche Tracerexperimente zur Bestimmung der effektiven Porosität im Feldmaßstab durchzuführen. Eine Analyse des Bitterfelder Grundwassers aus dem vorgesehenen Bereich für die Tracerversuche ergab einen Gehalt an Chlorbenzol von 6.0 mg/l. Um zu testen, ob die Uranin-Konzentration durch die im Grundwasser gelösten Kontaminanten über die Zeit möglicherweise beeinflusst wird, wurde ein Laborexperiment durchgeführt. In diesem Experiment wurde eine Uranin-Lösung einer versuchstypischen Konzentration mit dem Bitterfelder Grundwasser hergestellt und die Konzentrationen als Funktion der Zeit gemessen. Der Test zeigte keine signifikante Veränderung der Uranin-Konzentration mit der Zeit. Das Experiment dauerte über zwei Wochen und damit länger als die geplanten Immissionspumpversuche. Die Temperatur wurde bei dem Versuch konstant bei 15°C gehalten, um möglichst genau den natürlichen Verhältnissen zu entsprechen.

## Entwicklung der Pumpbrunnen-Multilevel-Messtechnik

Für die Gewinnung von tiefendifferenzierenden Multilevel-Konzentrationsganglinien für das erweiterte, dreidimensionale Erkundungsverfahren wurden Techniken entwickelt, die eine Multilevel-Konzentrationsbestimmung in Pumpbrunnen während des Pumpbetriebs ermöglichen. Hierzu wird in einer Grundwassermessstelle vor der Pumpe ein spezieller Separationseinsatz eingebaut, der das Brunnenvolumen definiert in einzelne Segmente unterteilt. Diese Segmente sind jeweils mit einer Probenahmeeinrichtung und ggf. zusätzlich mit Sonden zur Tracerkonzentrationsmessung ausgestattet. Abbildung 12.5 zeigt Details der Implementierung der Pumpbrunnen-Multilevel-Probenahmeeinrichtung am Standort "Sternstrasse" in Bitterfeld.

Während der parallel zu den Immissionspumpversuchen durchgeführten Tracerversuche wurden in den einzelnen Probenahmesegmenten Multilevel-Tracerdurchbruchskurven on-line mit faseroptischen Sonden, die an ein Mehrkanal-Fluoreszenzspektrometer angeschlossen sind, gemessen. Die Tracermesstechnik und die weiteren Messeinrichtungen und Datenlogger (zur Messung von Pumprate, T, LF, pH, O<sub>2</sub>, Redoxpotential) wurden an die Erfordernisse der Immissionspumpversuche angepasst und in einen Messanhänger eingebaut.



Abbildung 12.5: Pumpbrunnen-Multilevel-Probenahmeeinrichtung beim Einbau in Bitterfeld

#### Weiterentwicklung des integralen Erkundungsverfahrens

Während bisher bei den Immissionspumpversuchen in einem Pumpbrunnen nur tiefenintegrierte Schadstoffkonzentrationsganglinien gemessen wurden, sollten nun zur Erfassung der Tiefendifferenzierung der Schadstoffverteilung in den Pumpbrunnen Multilevel-Schadstoffkonzentrationsganglinien gemessen werden. Für die Gewinnung dieser tiefendifferenzierenden Multilevel-Konzentrationsganglinien sollte die oben beschriebene Pumpbrunnen-Multilevel-Probenahmeeinrichtung eingesetzt werden. Zur Auswertung der gemessenen Multilevel-Konzentrationsganglinien war es dann entsprechend erforderlich, die instationären Inversionsalgorithmen und Auswerteprogramme für die Anwendung in drei Dimensionen zu modifizieren. In Abbildung 12.6 ist die Vorgehensweise bei der Anwendung des neuen Erkundungsverfahrens in drei Dimensionen skizziert.

Als Ergebnis aus der Anwendung des weiterentwickelten Erkundungsverfahrens erhält man tiefendifferenzierte Schadstofffrachten über den Kontrollquerschnitt und tiefendifferenzierte mittlere Konzentrationen über den Kontrollquerschnitt (Mittelung senkrecht zur Fließrichtung am Kontrollquerschnitt). Bei einer differentiellen Vorgehensweise mit nacheinander überlappenden Einzugsgebieten der Pumpbrunnen kann auch eine mögliche Verteilung der tiefendifferenzierten Frachten bzw. Konzentrationen entlang des Kontrollquerschnitts erhalten werden. Es können dann auch Maximalkonzentrationen und ihre mögliche räumliche Lage angegeben werden.





Abbildung 12.6: Anwendung des integralen Abstrom-Erkundungsverfahrens in drei Dimensionen

Somit kann die Schadstoffbelastung im Abstrom eines Schadensherds genau quantifiziert, die Fahne lokalisiert und nur die belasteten Aquiferbereiche gezielt der Sanierung zugeführt werden.

#### Dreidimensionales analytisches Auswerteverfahren

Zur ersten Auswertung von Multilevel-Konzentrationsganglinien wurde ein dreidimensionales analytisches Auswertesystem entwickelt, das auf der Anwendung einer analytischen Lösung des Inversionsproblems auf einzelne Modellschichten, für die Multilevel-Konzentrationsganglinien vorliegen, basiert. Die analytische Lösung lautet (Schwarz, 2002):

$$M \mid 2 \xrightarrow{\stackrel{n}{\underset{i|1}{\longrightarrow}}} Q_i \text{ mit } \hat{c}_i \mid \frac{c_i \frac{\phi}{2} 4 \xrightarrow{\stackrel{i41}{\underset{k|1}{\longrightarrow}}} \hat{c}_k \bigoplus_{i=1}^{\mathbb{R}} \cos \frac{r_{k41}}{r_i} 4 \arccos \frac{r_k}{r_i}}{\arccos \frac{r_{k41}}{r_i}} \qquad (3.1)$$

wobei M die Schadstofffracht in einer bestimmten Schicht senkrecht zum Kontrollquerschnitt und  $c_i$  die zum Zeitpunkt  $t_i$  im Förderstrom des Pumpbrunnens tiefenorientiert gemessene Konzentration, d.h.  $c/t_i 0$ , darstellen.  $\hat{c}_i$  ist das schichtspezifische Mittel der Konzentrationen der zwei Stromröhren des natürlichen Grundwasserströmungsfeldes, positioniert links und rechts des Pumpbrunnens, im Abstand r (mit  $r_{i41}$  { r {  $r_i$  ).  $Q_i \mid k \mid \subseteq h \mid b \mid r_{i41}$  4  $r_i$  0 ist der natürliche Grundwasserfluss senkrecht zur Kontrollebene in jeder der links und rechts vom Pumpbrunnen gelegenen Stromröhren in einer Schicht, und  $r_i \mid \sqrt{Qt_i/\phi b\lambda}$  ist der Radius der Isochrone zum Zeitpunkt  $t_i$ , wobei Q die schichtspezifische Pumprate am Pumpbrunnen darstellt. b ist die Schichtmächtigkeit,  $\lambda$  die Porosität und *n* die Gesamtzahl der Konzentrationsmesswerte in der schichtspezifischen Konzentrationsganglinie. Für den ersten Zeitschritt gilt  $\hat{c}_1 \mid c_1$ . Weitere Details sind z.B. in Bockelmann et al. (2001) enthalten. Die analytische dreidimensionale Lösung eignet sich insbesondere für eine erste Auswertung von Multilevelkonzentrationsganglinien, wenn die vertikalen Strömungskomponenten im Aquifer gering sind und wenn die Isochronen aufgrund der hydraulischen Situation annähernd kreisförmig sind.

Das dreidimensionale analytische Auswertesystem, das auf der Anwendung einer analytischen Lösung des Inversionsproblems auf einzelne Modellschichten, für die Multilevel-Konzentrationsganglinien vorliegen, basiert (s. oben), wurde im Rahmen der Projektarbeiten weiterentwickelt. Die erweiterte analytische Lösung erlaubt jetzt die Berücksichtigung der natürlichen Grundwasserströmung und wird als eine Auswerteoption in das numerische Auswertesystem integriert. Damit ist es möglich, die Verformung der Isochronen der einzelnen Immissionspumpbrunnen bei der Inversion einzubeziehen. Die erweiterte analytische Lösung eignet sich insbesondere dann für eine erste Auswertung von Multilevelkonzentrationsganglinien, wenn die vertikalen Strömungskomponenten im Aquifer gering sind und wenn die Isochronen nicht aufgrund der hydraulischen Heterogenität stark verzerrt sind. Die Lösung lautet (Bayer-Raich et al., 2004)

$$M_{CP} \mid 2 q_0 b \frac{}{i \mid 1} \overline{C}_i \int_{3_{CP}} \phi_i / x 0 d3$$
 (3.2a)

mit

$$\overline{C_i} \mid \frac{C_w/t_i 0\frac{Q}{b} 2 \frac{i^{41}}{j_{|1}} \overline{C_j}}{4 \frac{1}{q} \bullet_j/x 0q_w/x, y 0n^7 d3}$$

$$\bullet_i/x 0 \mid \begin{bmatrix} 1 & \text{falls } x \text{ zur Stromröhre } j \text{ gehört} \\ 0 & \text{ansonsten} \end{bmatrix}$$
(3.2b)

wobei  $M_{CP}$  die Schadstofffracht in einer bestimmten Schicht senkrecht zum Kontrollquerschnitt, Q die schichtspezifische Pumprate am Pumpbrunnen, b die Aquifermächtigkeit,  $q_w/x, y0$  das konvergente Strömungsfeld (Gleichung nach Bear and Jacobs, 1965),  $q_0$  das parallele Strömungsfeld,  $3_I/t0$  die Isochronenlänge zu einer Zeit t (Gleichung nach Bear and Jacobs, 1965),  $3_{CP}$  die Länge der Kontrollebene,  $n_{CP}^{7}$  den Einheitsvektor senkrecht zur Kontrollebene, n den Einheitsvektor senkrecht zur Isochrone und  $C_w(t_i)$  die tiefenorientiert gemessene Konzentration im Förderstrom des Pumpbrunnens zum Zeitpunkt  $t_i$  darstellen.

Die analytische Lösung wurde durch den Vergleich von Inversionsergebnissen unter Verwendung der numerischen Lösung (Programm CSTREAM, Bayer-Raich et al., 2002, 2003; siehe auch unten) getestet. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus den beiden Auswerteverfahren.

#### Numerisches Auswerteverfahren

Entsprechend der Aufgabenstellung des Projekts war es zur Auswertung der gemessenen Multilevel-Konzentrationsganglinien erforderlich, die instationären Inversionsalgorithmen und Auswerteprogramme für die Anwendung in drei Dimensionen zu modifizieren. Basierend auf den Programmentwicklungen von Schwarz (2002) wurden die Algorithmen und Programme weiter strukturiert und überarbeitet, um die Aquiferheterogenitäten angemessen zu berücksichtigen und die Interpretation tiefenorientierter Konzentrationsganglinien in vielschichtigen Aquiferen effizient zu ermöglichen. Die neuen überarbeiteten und erweiterten Algorithmen wurden im Programm CSTREAM (Bayer-Raich et al., 2002, 2003) implementiert. Die mathematische Formulierung ist detailliert in Ptak et al. (2003) dargestellt.

Um für heterogene Grundwasserströmungsverhältnisse die am Brunnen gemessenen Konzentrationszeitreihen zu interpretieren, wird das Finite-Differenzen-Modell MODFLOW (McDonald and Harbaugh, 1988) (MODFLOW96) zur Berechnung der Grundwasserströmung verwendet und das Particle-Tracking Programm MODPATH (Pollock, 1994) (MODPATH 3.0) zur Berechnung der Isochronen und der Stromröhren eingesetzt.

Um das dreidimensionale analytische Auswertewerkzeug und die weiterzuentwickelnden dreidimensionalen numerischen Inversionsalgorithmen testen zu können, wurden, basierend auf dem oben beschriebenen Standortmodell, dreidimensionale numerische Schadstofftransportszenarien aufgestellt (s. auch Zwischenberichte für das Jahr 2000, Bayer-Raich et al., 2001b, und für das Jahr 2001, Bauer et al., 2002). In diesen Szenarien wurden Schadstofffahnen simuliert und die Inversion erprobt.

Als Beispiel zeigt Abbildung 12.7 für eine unter heterogenen Aquiferverhältnissen numerisch simulierte Schadstoffahne den Vergleich der vorgegebenen mit den invers bestimmten Frachten für unterschiedliche mögliche Positionen der Schadstofffahne.



Abbildung 12.7: Vergleich von vorgegeben mit den mittels CSTREAM invers bestimmten Frachten für unterschiedliche mögliche Positionen der Schadstofffahne

Die Ergebnisse der numerischen Inversion zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der invers bestimmten Frachten mit den Vorgaben. Aber auch die Ergebnisse der radialsymmetrischen analytischen Lösung liefern gute Ergebnisse angesichts der zugrundeliegenden Vereinfachungen und der in der Praxis zu berücksichtigenden Eingangsparameterunsicherheit.

# 12.5 Durchführung der Immissionspumpversuche

Die Pumprate betrug entsprechend der Dimensionierung in jedem Brunnen 7.5 l/s. Jeder Brunnen wurde durch die Pumpbrunnen-Multilevel-Probenahmeeinrichtung in 4 Sektionen unterteilt, sodass eine tiefendifferenzierte Probenahme (repräsentativ für die einzelnen Sektionen) ermöglich wurde. Zusätzlich wurden noch integrale Proben in der Pumpleitung genommen. Die Filterstrecken der verwendeten Brunnen sowie die abgeteilten Sektionen sind in Abbildung 12.8 dargestellt.



#### Brunnenausbau und Sektionen - SAFIRA Sternstrasse

Abbildung 12.8: Filterstrecken und Probenahmesektionen der Immissionspumpbrunnen am Standort "Sternstrasse"

Zu jedem Pumpversuch wurden im Pumpbrunnen die Parameter Leitfähigkeit, Temperatur, Absenkung, Pumprate, Redoxpotential, pH und Zeit seit Pumpbeginn elektronisch durch Datenlogger erfasst und aufgezeichnet. Des weiteren wurde der Verlauf der Absenkung in weiteren Messstellen mittels Datenloggern elektronisch aufgezeichnet.

#### Schadstoffkonzentrationsganglinien

Währen der Pumpversuche wurden zu den in der Dimensionierung bestimmten Zeiten Wasserproben zur Analyse auf organische Schadstoffe genommen. Dazu wurden jeweils in den vier durch die Pumpbrunnen-Multilevel-Probenahmeeinrichtung definierten Sektionen Proben genommen, die damit eine tiefenaufgeschlüsselte Konzentration liefern, sowie eine Mischprobe aus der Pumpleitung, die Wasser aus der gesamten Filterstrecke enthält. Analysiert wurden in Absprache mit dem UFZ diejenigen organischen Schadstoffe, die schon aus den Voruntersuchungen bekannt waren. Die Analysen wurden im Standortlabor in Bitterfeld durchgeführt. Als Beispiel für die Ergebnisse dieser Analysen werden nachfolgend Konzentrationsganglinien für die Stoffe Chlorbenzol und Benzol betrachtet.

Für die Stoffe Benzol und Chlorbenzol wurden die höchsten Konzentrationen gefunden, deren maximale Werte bei ca. 20 mg/l (Benzol) und 55 mg/l (Chlorbenzol) liegen. Beispiele für Ergebnisse dieser Analysen sind in den Abbildungen 12.9 und 12.10 mittels Konzentrations-Zeitreihen dargestellt. Dabei sind die Zeitreihen für die



unterschiedlichen Tiefen (Sektion 1 bis Sektion 4; Sektion 4 ist die oberste, Sektion 1 die unterste) und die Mischreihe über der Pumpzeit in Tagen aufgetragen.

Abbildung 12.9: Chlorbenzol an der Messstelle SafBit 38/98

Die Konzentrationsverläufe sind zeitlich relativ konstant, was auf eine großflächige Kontamination mit diesen Stoffen hinweist. Entlang des Querschnitts, der durch die drei Pumpbrunnen gebildet wird, ist eine deutlich Konzentrationsabnahme von der SafBit 38/98 zur SafBit 41/01 zu erkennen. Maximalkonzentrationen nehmen im Fall von Chlorbenzol von 56 mg/l auf 10 mg/l ab, im Fall von Benzol von 19 mg/l auf 0.14 mg/l.

Dabei sind die maximalen Konzentrationen jeweils in Sektion 1 gemessen worden, die im unteren Bereich des Grundwasserleiters liegt. Nach oben hin nehmen die Konzentrationen ab. Die Konzentrationen der Sektionen 2 bis 4 liegen nah beieinander, was auf eine gleichmäßigere Kontamination in dem entsprechenden Aquiferbereich hinweist. Die Mischkonzentration, die alle Sektionen des jeweiligen Brunnens repräsentiert, liegt eher im Bereich der niedrigeren Konzentrationen der Sektion 1 gemessen wurden, aus einem geringer durchlässigen Bereich des Aquifers stammen, in dem entsprechend die Wasserflüsse und auch Frachten geringer sind. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Flowmetermessungen an den Messstellen.

Benzol at well SAFBIT38/98



Abbildung 12.10: Benzol an der Messstelle SafBit 38/98

#### Flowmetermessungen

An den Messstellen SafBit 40/01 und SafBit 41/01 wurden zusätzlich Flowmetermessungen durchgeführt, um die vertikale Verteilung der hydraulischen Durchlässigkeiten zu ermitteln. Dazu wurden die Brunnen mit einer Pumprate von 7.5 /s bepumpt, und die Flowmeterprofile mit einer Impellersonde stationär aufgenommen. An der Messstelle SafBit 38/98 wurde bereits eine Flowmeteressung im Rahmen von Voruntersuchungen durchgeführt (s. oben).

Die Ergebnisse der Flowmetermessungen, die tiefenabhängigen Verteilungen der hydraulischen Durchlässigkeit an den Pumpbrunnen, weisen an SafBit 40/01 auf zwei höher durchlässige Bereiche um 68 m NN und um 61-63 m NN hin, während der Bereich von 64-66 m NN relativ gering durchlässig ist. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen der Flowmetermessung an der Messstelle SafBit 41/01 überein, die im Bereich von 66 m NN und 59-61 m NN höher durchlässig ist, während wiederum der Zwischenbereich von 62-64 m NN geringer durchlässig ist. Die Ergebnisse an der SafBit 38/98 zeigen ebenfalls zwei höher durchlässige Bereiche, um 68 m NN und um 61-63 m NN, mit geringerer hydraulischer Durchlässigkeit dazwischen und in Tiefen unterhalb von 60 m NN. Das Gesamtbild ergibt einen Aquifer mit zwei höher durchlässigen Lagen, die leicht von Norden nach Süden absinken.

#### Tracertests

Parallel zu den Immissionspumpversuchen wurden Tracertests durchgeführt, um die transportrelevanten Parameter genauer quantifizieren zu können. Dazu wurde zu den drei Pumpbrunnen jeweils eine Messstelle zur Tracereingabe vorgesehen und errichtet, die jeweils einen Abstand von ca. 8 m zum Pumpbrunnen aufweist (s. Abb. 12.10). Die Dimensionierung der Tracertests lieferte eine Abschätzung der Eingabemenge und der erwarteten Ankunftszeit des Tracers. Da für den Fall der radial konvergenten Strömung keine analytische Lösung der Transportgleichung existiert, musste die Dimensionierung numerisch anhand eines Modells vorgenommen werden. Dazu wurde ein lokales Ausschnittsmodell des großräumigen Standortmodells verwendet, welches für die Transportsimulation auf Zellgrößen von 0.25 m im Bereich der Transportstrecke verfeinert wurde. Als Tracer wurde Uranin gewählt.

Aus den gemessenen Durchbruchskurven erkennt man deutlich unterschiedliche Zeiten für das erste Auftreten des Tracers sowie für die Peak-Konzentration. Ebenso unterscheiden sich die Durchbruchskurven im Tailing.

Der Hauptzweck der Tracerversuche war die Bestimmung der durchflusswirksamen (effektiven) Porosität. Die durchflusswirksame Porosität bestimmt die Entwicklung des Einzugsgebiets der Pumpbrunnen.

Die Auswertung der gemessenen Durchbruchskurven erfolgte zunächst mit einer analytischen Näherungslösung (Sauty, 1980). Die Auswertung ergab Werte für die durchflusswirksame Porosität im Bereich 0.18 und 0.25, im Einzelfall wurde ein Wert von 0.03 bestimmt. Es lässt sich eine große Variabilität der resultierenden (äquivalenten) Porosität feststellen, die auf einen heterogenen Aufbau des Aquifers mit bevorzugten Fliesswegen schließen lässt. Diese Variabilität ist auch durch weitere Erkundungsmaßnahmen mit vertretbarem Aufwand nicht vollständig erkundbar und entsprechend deterministisch nicht beschreibbar. In diesem Fall können stochastische Modellieransätze, die Simulationen in geostatistisch generierten, kleinräumig variablen Parameterfeldern und eine Erfassung der nach der Erkundung verbleibenden Parameterunsicherheit erlauben, eingesetzt werden.

Stochastische Modellierung war in diesem Projekt nicht vorgesehen. Aus diesem Grund wird für die Auswertung der Mittelwert der mittels den Tracerversuchen häufiger ermittelten Porositäten verwendet. Dieser Wert beträgt 0.2 und ist in Übereinstimmung (bzw. in der Größenordnung) mit den im Standortmodell bisher verwendeten Porositäten sowie mit der entwässerbaren Porosität. Eine Verwendung räumlich variabler Porositäten erscheint zum jetzigen Stand der Erkundung nicht fundiert und erst nach weiteren Erkundungsmaßnahmen bzw. unter Verwendung stochastischer Modellieransätze sinnvoll. In diesem Zusammenhang sei nochmals der Vorteil der integralen Messung, das "Ausmitteln" der Effekte kleinräumiger Parametervariabilität, erwähnt.

# 12.6 Auswertung der Immissionspumpversuche

# Weiterentwicklung des numerischen Strömungs- und Transportmodells für den untersuchten Standort

Das numerische Standortmodell wurde unter Verwendung der Auswerteergebnisse aus den durchgeführten Erkundungsmaßnahmen weiterentwickelt und nochmals angepasst. Die gewonnene Information (Daten zum Untergrundaufbau und Kontamination, Modellergebnisse) bestätigte weiterhin die Notwendigkeit der Erweiterung des neuen integralen Erkundungsverfahrens auf drei Dimensionen und die Notwendigkeit integraler Erkundungsansätze.

Abbildung 12.11 zeigt die vertikale Diskretisierung in einem Ausschnitt aus dem regionalen Grundwassermodell (Borkert, 1999b), das die Grundlage für das zur numerischen Auswertung weiterentwickelte Standortmodell darstellt. Das ursprüngliche Modell hatte 8 Modellschichten, die die regionale Geologie des Bitterfelder Gebiets repräsentieren. Für die numerische Inversion der gemessenen Konzentrationsganglinien wurde aus dem regionalen Modell der in Abbildung 12.12 gezeigte Modellausschnitt gewählt.



Abbildung 12.11: Vertikale Diskretisierung im regionalen Modell



Abbildung 12.12: Modellausschnitt für die numerische Inversion der Konzentrationsganglinien

Die Modelldiskretisierung wurde sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung verfeinert. Die hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwerte wurden unter Verwendung der Messergebnisse aus den Pumpversuchen und den Flowmetermessungen im Bereich der Pumpbrunnen modifiziert. Abbildung 12.12 zeigt die verfeinerte vertikale Diskretisierung mit nunmehr 14 Modellschichten, und Abbildung 12.13 die hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwerte für die 14 Modellschichten. Das Modell wurde zusätzlich unter instationären Verhältnissen getestet.



Abbildung 12.13: Modellausschnitt mit verfeinerter vertikaler Diskretisierung (14 Modellschichten) und Position der Pumpbrunnen



Abbildung 12.14: Verteilung der hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwerte in den 14 Schichten des Modellausschnitts

#### Numerische Auswertung der Konzentrationsganglinien

Abbildung 12.15 zeigt die Positionen der einzelnen Multilevel-Probenahmeabschnitte in den drei untersuchten Messstellen.



Abbildung 12.15: Positionen der Multilevel-Probenahmeabschnitte in den untersuchten Messstellen

Die numerische Inversion mittels des Programms CSTREAM wurde entsprechend für die Modellschichten 4 bis 10 durchgeführt.

Abbildung 12.16 zeigt die Verteilung der mittleren Konzentrationen in den einzelnen Multilevel-Abschnitten entlang der Kontrollebene für die analysierten Kontaminanten.







**2-Chlortoluol.** Schwarz entspricht 0.5 mg/l.





**Monochlorobenzol**. Schwarz entspricht 40 mg/l.



1,2-DCB. Schwarz entspricht 2 mg/l.



1,4-DCB. Schwarz entspricht 3.5 mg/l.

Abbildung 12.16: Mittlere Konzentrationen in den einzelnen Multilevel-Abschnitten entlang der Kontrollebene

In Tabelle 12.2 sind abschließend für die untersuchten Kontaminanten die mittleren Konzentrationen zusammen mit den Massenflüssen zusammengefasst.

	Mittlere	Konzentr	ation [mg/l]		Massent	fluss [g/d]	
Benzol	SafBit 38/98	SafBit 40/01	SafBit 41/01	SafBit 38/98	SafBit 40/01	SafBit 41/01	Gesamtma ssenfluss[g /d]
layer 4	0.35			0.98			_
layer 5	0.35	0.05		0.54	0.12		
layer 6	0.35	0.06	0.06	0.73	0.11	0.09	
layer 7	0.72	0.05	0.05	3.34	0.32	0.15	
layer 8	2.49	0.05	0.04	18.84	0.37	0.27	
layer 9	13.62	0.47	0.12	3.54	1.20	0.15	
layer 10	13.33		0.12	28.77		0.27	
				56.74	2.12	0.92	59.77
Chlorbenzol	•						
layer 4	7.34			20.66			
layer 5	7.42	4.88		11.40	12.12		
layer 6	7.46	5.90	5.96	15.46	11.41	9.38	
layer 7	14.50	6.48	6.66	66.98	42.61	18.12	
layer 8	22.97	6.53	6.79	173.49	49.91	44.90	
layer 9	42.38	10.94	10.11	11.03	27.84	12.27	
layer 10	41.61		9.87	89.79		22.58	
				388.81	143.89	107.25	639.95
2-Clortoluol	•			•	•		ł
layer 4	0.09			0.24			
layer 5	0.09	0.05		0.13	0.13		
layer 6	0.09	0.06	0.06	0.18	0.12	0.10	
layer 7	0.16	0.06	0.07	0.72	0.37	0.18	
layer 8	0.29	0.06	0.07	2.16	0.43	0.45	
layer 9	0.52	0.13	0.10	0.13	0.32	0.12	
layer 10	0.51		0.10	1.11		0.22	
				4.68	1.37	1.08	7.14
1,2-DCB							
layer 4	0.55			1.55			
layer 5	0.56	0.13		0.85	0.32		
layer 6	0.56	0.15	0.11	1.16	0.30	0.17	
layer 7	1.08	0.16	0.12	5.01	1.08	0.34	
layer 8	1.48	0.17	0.13	11.20	1.27	0.84	
layer 9	1.86	0.28	0.08	0.49	0.71	0.10	
layer 10	1.83		0.08	3.94		0.18	
				24.20	3.68	1.63	29.51
1,4-DCB							
layer 4	1.17			3.30			
layer 5	1.18	0.72		1.82	1.80		
layer 6	1.19	0.83	0.77	2.46	1.60	1.21	
layer 7	2.17	0.76	0.80	10.00	5.01	2.18	
layer 8	3.34	0.76	0.86	25.26	5.83	5.71	
layer 9	1.88	1.46	1.30	0.49	3.71	1.58	
layer 10	1.84		1.25	3.96		2.86	
	0.35		0.06	47.29	17.94	13.53	78.77

Tabelle 12.2: Mittlere Konzentrationen und Massenflüsse für die untersuchten Kontaminanten

## 12.7 Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Ziel des Projektes war die Quantifizierung von Schadstoffkonzentrationen und Schadstofffrachten im Grundwasser sowie das Aufzeigen ihrer räumlichen Verteilung im Aquifer durch die Weiterentwicklung einer in ersten Ansätzen zur Verfügung stehenden integralen Erkundungsmethode, die mittels einer zeitlich aufgelösten Integralmessung an Kontrollebenen mittels Immissionspumpversuchen den gesamten Zustrom- bzw. Abstrombereich z.B. eines in-situ-Sanierungsreaktors erfassen kann. Bisherige Erkundungsansätze waren entweder nicht zuverlässig genug oder zu aufwendig in der Anwendung. Mit der neuen Methode wird eine Quantifizierung der gesamten vom Reaktor zu eliminierende Schadstofffracht ermöglicht sowie eine optimale Dimensionierung und Positionierung des Reaktors gewährleistet, und bei zusätzlichem Einsatz im Abstrombereich kann die Sanierungseffizienz überprüft werden. Durch den integralen Ansatz wird eine hohe Erkundungssicherheit erreicht und die Erkundbarkeit auch komplexer, großräumiger Grundwasserverunreinigungen wie z.B. am Standort Bitterfeld ermöglicht.

Das integrale Erkundungsverfahren wurde zur Erfassung der Tiefendifferenzierung der Schadstoffbelastung auf drei Dimensionen erweitert und für komplexe Grundwasserströmungssituationen wie am Standort Bitterfeld einsetzbar gemacht. Es wurden insbesondere die theoretischen und technologischen Grundlagen geschaffen und eine erste Erprobung unter Praxisbedingungen vorgenommen. Die Projektarbeiten umfassten die Datenerhebung und Anpassung des vorhandenen numerischen Standortströmungsmodells, die Erweiterung der Auswerteansätze auf die 3-D Anwendung, die Durchführung numerischer Modellszenarien zur Demonstration und Erprobung der dreidimensionalen Erkundung mit den neuen Auswerteansätzen, Variantenberechnungen zur Planung der Multilevel-Immissionspumpversuche, Entwicklung und Bau der Pumpbrunnen-Multilevel-Probenahmeeinrichtung, den Bau neuer Messstellen für die Kontrollebenen sowie die Durchführung und Auswertung der Multilevel-Immissionspumpversuche.

Im Rahmen der Projektarbeiten konnte sehr deutlich die Erkundungsproblematik und die Notwendigkeit neuer Erkundungswerkzeuge im Falle großräumiger, komplexer Grundwasserverunreinigungen gezeigt werden. Einerseits konnten während der Einrichtung eines Versuchsstandorts in Bitterfeld Schadstoffe im Grundwasser in extrem hohen Konzentrationen festgestellt werden, deren Vorkommen im Zustrombereich zum SAFIRA-Mikrostandort bisher nicht bekannt war. Andererseits konnte anhand der Beprobung von Messstellen, die nur einige Meter voneinander entfernt waren, eine extreme räumliche Variabilität der Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser nachgewiesen werden. Es konnte gezeigt werden, dass die weiterentwickelte Erkundungsmethode ein geeignetes Werkzeug darstellt, um eine ausreichend hohe Planungssicherheit bei der Erarbeitung von Sanierungsvarianten wie z.B. Funnel-and-Gate-Systemen zu erreichen. Insbesondere vor dem Hinter-grund stark heterogener Schadstoffverteilungen, für die angepasste Sanierungs-

strategien erarbeitet werden müssen, ist eine genaue Kenntnis der zu erwartenden Schadstoffbelastung und der Schadstoffkomponenten sowie ihrer räumlichen Verteilung zwingend erforderlich. Diese Kenntnis kann mit der weiterentwickelten integralen Erkundungsmethode effizient erhalten werden.

Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen in Bitterfeld zeigen deutlich, dass sich die Grundwasserkontaminationen im Bitterfelder Raum auch auf kleinskaligem Maßstab (Größenordnung einige m bis 100m) sowohl in der Zusammensetzung als auch in den zu erwartenden Konzentrationen räumlich stark unterscheiden können. Dieser Befund trifft natürlich auch auf andere "Mega-Standorte" zu. Zur Bewertung der Schadenssituation und zur Planung und Dimensionierung von Sanierungsstrategien und Sanierungsmaßnahmen ist eine lückenlose Erfassung des gesamten Anstrom- bzw. Abstrombereiches erforderlich, um im Anstrom die Zusammensetzung, Größe und räumliche Verteilung der Schadstofffrachten zur Planung und Dimensionierung der Maßnahme bestimmen und im Abstrom die Sanierungseffizienz quantifizieren zu können. Wie demonstriert werden konnte, ist diese Erfassung mit dem bisherigen Erkundungs- und Bewertungsansatz basierend auf Punktkonzentrationswerten nicht hinreichend genau und gesichert möglich. Hier bietet die erweiterte integrale Erkundungsmethoden neue Chancen für eine optimale Nutzung der an einem kontaminierten Standort eingesetzten Ressourcen.

Das integrale Erkundungsverfahren eignet sich auch zur in-situ Quantifizierung des Natural-Attenuation-Potentials, wenn es an mehreren, in Grundwasserabstromrichtung aufeinander folgend angeordneten Kontrollebenen eingesetzt wird (Bockelmann et al., 2001). Kombiniert mit sog. Backtracking-Verfahren erlaubt es darüber hinaus auch eine räumliche Eingrenzung von Schadstoffquellen (Jarsjö et al., 2003).

Das numerische Modellwerkzeug, die Pumpbrunnen-Multilevel-Probenahmetechnik sowie die in diesem Projekt gewonnen Erkenntnisse und Erfahrungen bezüglich des Erkundung großräumiger, komplexer kontaminierter Standorte sind auch auf anderen Standorten einsetzbar bzw. auf andere Standorte übertragbar. Es ist folglich davon auszugehen, dass die neuen Entwicklungen bei zukünftigen Anwendungen zu einer signifikanten Erhöhung der Erkundungssicherheit und insgesamt zu Kostenersparnissen führen und somit die Chancen der Durchführbarkeit von Sanierungsprojekten erhöhen. Nicht zuletzt aufgrund des zunehmenden Kostendrucks im Bereich der Altlastensanierung ist daher ein erfolgreicher Einsatz der neuen Entwicklungen in der Erkundungs- und Sanierungspraxis zu erwarten.

#### **Danksagung**

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WT9948/0 gefördert. Die Autoren bedanken sich für die Finanzierung durch das BMBF sowie für die freundliche Unterstützung durch das UFZ Leipzig-Halle GmbH und durch die Firma GFE GmbH.

#### Literatur

- Bauer, S., Bayer-Raich, M., Martac, E. und Ptak, T. (2002): "Erkundung der Schadstofffracht in kontaminierten Aquiferen zur Dimensionierung von in-situ-Sanierungsreaktoren", Verbundvorhaben SAFIRA, Teilprojekt C2.1: Forschungsbericht LAG 2002 - 01 / 2900, Projekt: BMBF 02WT9948/0, Berichtszeitraum: 01.01.2001 – 31.12.2001, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Tübingen.
- Bayer-Raich, M., Baumann, R. and Ptak, T. (2002): "Application of pumping tests to estimate contaminant mass fluxes in a multi-layered aquifer: a numerically simulated field-scale experiment at the SAFIRA-Bitterfeld site", in: Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution, Thornton S.F. and Oswald, S.E. (eds.), IAHS Publication No. 275, IAHS Press, Wallingford, Oxfordshire, UK, ISBN 1-901502-86-4, 257-263.
- Bayer-Raich, M., Baumann, R. und Ptak, T. (2001b): "Erkundung der Schadstofffracht in kontaminierten Aquiferen zur Dimensionierung von in-situ-Sanierungsreaktoren", Verbundvorhaben SAFIRA, Teilprojekt C2.1: Forschungsbericht LAG 2001 - 01 / 2900, Projekt: BMBF 02WT9948/0, Berichtszeitraum: 01.01.2000 – 31.12.2000, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Tübingen.
- Bayer-Raich, M., Jarsjö, J. and Ptak, T. (2001a): "The immission approach for quantifying contaminant mass fluxes in heterogeneous formations: numerical simulation and discussion of methodology", in: Las Caras del Agua Subterranea, Medina, A., Carrera, J. and Vives, L. (eds.), Institut Geologico y Minero de España, Madrid, 863-869, ISBN 84-7840-426-0.
- Bayer-Raich, M., Jarsjö, J., Holder, T. and Ptak, T. (2003): "Numerical estimations of contaminant mass flow rate based on concentration measurements in pumping wells", ModelCare 2002: A Few Steps Closer to Reality, IAHS Publication No. 277, 10-16, ISBN 1-901502-07-4.
- Bayer-Raich, M., Jarsjö, J., Liedl, R., Ptak, T. and Teutsch, G. (2004): Average contaminant concentration and mass flow in aquifers from time dependent pumping well data: analytical framework. (accepted, Water Resources Research).
- Bear, J. and Jacobs, M. (1965): "On the movement of water bodies injected into aquifers", Journal of Hydrology, 3, 37-57.
- Bockelmann, A., Ptak, T. and Teutsch, G. (2001): "An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site", J. Contam. Hydrol., 53(3-4), 429-453, ISSN 0169-7722.
- Böhme, O. und P. Falke (1999): SAFIRA Bitterfeld, Bericht zum Kenntnisstand im Rahmen des Geo Standortmanagements. GFE GmbH Halle, 1999.
- Borkert, M. (1988): Stationäre mesoskalige hydraulische Modellierung des Standortes SAFIRA Software Generierung, GFE GmbH Halle, Juni 1988.

- Borkert, M. (1999a): Instationäre mesoskalige hydraulische Modellierung des Standortes SAFIRA. Simulation der Flutung des Tagebaurestlochsystems Goitsche, GFE GmbH Halle, 1999.
- Borkert, M. (1999b): Stationäre mesoskalige hydraulische Modellierung des Standortes SAFIRA Grundwasserströmung im Zeitraum vor 1997, GFE GmbH Halle, 1999.
- Jarsjö, J., Ptak, T., Bayer-Raich, M. and Holder, T. (2003): "Uncertainties in contaminant plume characterizations based on concentration measurements in pumping wells: the Stuttgart-Neckartalaue site", ModelCare 2002: A Few Steps Closer to Reality, IAHS Publication No. 277, 351-358.
- Knab, D. und D. Wenske (1999): Mathematische Modellierung SAFIRA Bitterfeld Endbericht 1999 -, Gesellschaft für Ingenieur-, Hydro- und Umweltgeologie mbH. Nordhausen am Harz.
- McDonald, M. und W. Harbaugh (1988): MODFLOW A Modular 3-dimensional Finite-Difference Groundwater Flow Model. – U. S. Geological Survey, 1988.
- Pollock, D. (1994) User's guide for MODPATH/MODPATH-PLOT, Version 3: A particle tracking post-processing package for MODFLOW, the U.S. Geological Survey finite-difference ground-water flow model. U. S. Geological Survey, 1994.
- Ptak, T., Bauer, S., Bayer-Raich, M., Martac, E. (2003): "Erkundung der Schadstofffracht in kontaminierten Aquiferen zur Dimensionierung von in-situ-Sanierungsreaktoren", Verbundvorhaben SAFIRA, Teilprojekt C2.1: Projektabschlussbericht LAG 2003 - 02 / 2900, Projekt: BMBF 02WT9948/0, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Tübingen.
- Ptak, T., Schirmer, M. and Teutsch, G. (2000a): "Development and performance of a new multilevel groundwater sampling system", Risk, Regulatory and Monitoring Considerations: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Wickramanayake, Godage B., Gavaskar, Arun R., Kelley, Mark E. and Nehring, Karl W. (eds.), Battelle Press, Columbus, Ohio, USA, ISBN 1-57477-095-0, 95-102.
- Ptak, T., Schwarz, R., Holder, T. und Teutsch, G. (2000b): "Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission: II. Numerische Lösung und Anwendung in Eppelheim", Grundwasser 4(5), 176-183.
- Ptak, T., Teutsch, G. und Kürner, W. (1997): Ausbau von Grundwassermeßstellen für Multilevel-Grundwasserprobenahme und Flowmetermessungen, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, UFZ-Bericht Nr. 27/1997, Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA), ISSN 0948-9452, 34-40.
- Sauty, J.P. (1980): "An analysis of hydrodispersive transfer in aquifers", Water Resour. Res., 16(1), 70-81.
- Schwarz, R. (2002): Grundwasser-Gefährdungsabschätzung durch Emissions- und Immissionsmessungen an Deponien und Altlasten. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), C66, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen, 136 pp.
- Schwarz, R., Ptak, T. und Teutsch, G. (1997a): Demonstrationsprojekt zur technischen Erprobung eines neuen Erkundungskonzepts zur Untersuchung der Emission und

Immission an Altlastenstandorten, Projekt-Abschlußbericht, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Tübingen.

- Schwarz, R., Ptak, T. und Teutsch, G. (1997b): Grundwasser-Gefährdungsabschätzung durch Emissions- und Immissionsmessungen an Deponien und Altlasten: Numerische Untersuchungen zur Anwendung und Auswertung. Bericht, PWAB Baden-Württemberg, Projekt-Nr. PD 96 181, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Tübingen.
- Teutsch, G., Ptak, T., Schwarz, R. und Holder, T. (2000): Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission: I. Beschreibung der Grundlagen. Grundwasser 4(5), 170-175.

# 13 Ökotoxikologische Verfahren der Wirkungsanalyse für das Management von Grundwasser- Kontaminationen: Fallbeispiel quartärer Grundwasserleiter in Bitterfeld-Süd

EBERHARD KÜSTER, FALK DORUSCH, ROLF ALTENBURGER

UFZ-Umwelforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Chemische Ökotoxikologie, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, e-mail: rolf.altenburger@ufz.de

Grundwasser stellt nach der EU- Wasserrahmenrichtlinie von 2000 ein sogenanntes schützenswertes Gut dar ("Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe"). Es wird häufig als Trinkwasserressource genutzt. Es ist leicht zu gewinnen und enthält idealerweise nur wenige störende Bestandteile, welche durch die hydrogeologischen Verhältnisse am Standort der Wasser-gewinnung meist gut definiert und damit beherrschbar sind.

Durch die fortschreitende Industrialisierung, das Einsickern von Abwässern in den Boden und infolgedessen in das Grundwasser wurde dessen Qualität in vielen Fällen großmaßstäblich verschlechtert.

Vor der Nutzung eines Grundwassers als Ressource für Trinkwasser, muß geklärt werden, ob und welche Verschmutzungen vorliegen und ob dementsprechend Reinigungs- und Sanierungsmaßnahmen notwendig sind. Verunreinigungen bzw. Kontaminationen müssen charakterisiert werden, um eine effiziente Sanierung garantieren zu können.

Einhundert Jahre chemische Industrie führten im Raum Bitterfeld/ Wolfen während des letzten Jahrhunderts zu einem sehr komplex kontaminierten Grundwasser. Aufgrund seines großen Volumens von über 250 mio m<sup>3</sup> kann es nicht mit der üblicherweise angewandten Methode des "pump and treat" dekontaminiert werden. Das SAFIRA Projekt sollte deshalb sowohl effiziente, als auch kostengünstige Sanierungsmethoden entwickeln. Das ökotoxikologische SAFIRA-Teilprojekt, welches hier vorgestellt wird, sollte Methoden entwickeln und Möglichkeiten aufzeigen, wie ein Sanierungsverfahren mittels biologischer Analysen möglichst zeitnah überwacht werden kann, um den Erfolg eines Sanierungsverfahrens beurteilen zu können. Im Folgenden sollen daher Möglichkeiten dargestellt werden, wie ein Sanierungsvorhaben aus ökotoxikologischer Sicht geplant werden kann, wie ökotoxikologische Testverfahren bei Grundwassersanierungen genutzt werden und Sanierungsentscheidungen beeinflussen können.

# 13.1 <u>Charakterisierung der Kontamination von Grundwasserleitern nach</u> <u>Raum und Zeit</u>

Die Verunreinigungen von Grundwasser werden auf unterschiedliche Weise beurteilt. Es findet -häufig unabhängig voneinander- eine Beurteilung an Hand

- historischer Vorkenntnisse;
- chemischer und hydrogeologischer Analysen;
- biologischer Analysen

statt.

#### Charakterisierung an Hand historischer Vorkenntnisse

Ist an einem kontaminierten Standort die Vorgeschichte der Verunreinigung bekannt, eine Fabrik am Standort produzierte zum Beispiel nur definierte Substanzen oder Substanzgruppen wie Pestizide, dann wird häufig nur nach diesen vermuteten Substanzen im Grundwasser geforscht und nur diese in die Sanierungsplanungen mit einbezogen.

#### Charakterisierung aufgrund chemischer und hydrogeologischer Analysen:

Wurden aufgrund von Verdachtsmomenten chemische und hydrogeologische Analysen des Grundwassers durchgeführt, sind bisher chemische und physikalische Standardanalysen die Methoden der Wahl. Die damit nachgewiesenen Kontaminationen sind dann meist der Ausgangspunkt für Sanierungsplanungen.

Mit Hilfe der hydrogeologischen und chemischen Analysen kann in den meisten Fällen beurteilt werden, ob die Kontaminationen des Grundwassers durch einen veränderten Grundwasserfluß oder einen Grundwasseranstieg mobiler werden. Mit der zunehmenden Mobilisierung ist dann ein Einsickern oder ein Eintrag in Oberflächengewässer wie Flüsse und Seen möglich. Eine übliche chemische Standortcharakterisierung wird mittels gaschromatographischer Methoden durchgeführt (GC-MS Screening). Ein typisches Ergebnis einer solchen Analyse von zwei Grundwasserprobenahmestellen bei Bitterfeld, die nur in einem Abstand von ca. 400 m voneinander entfernt liegen, ist in Abb. 13.1 dargestellt. Die Grundwasserproben wurden mittels Festphasenextraktion konzentriert, ein Teil der Stoffe aus der Festphasen mit dem Lösungsmittel Hexan herausgelöst und diese Stoffe einem GC-MS Screening unterworfen. Über 80 verschiedene Substanzen wurden in einer der beiden Proben nachgewiesen. Diese Gaschromatogramme zeigen, daß selbst zwischen benachbarten Grundwasserproben große Unterschiede bestehen und ihr Kontaminationsprofil sehr komplex und unterschiedlich sein kann.


Abbildung 13.1: Gas-Chromatogramme zweier Grundwasserproben in Bitterfeld, welche nur ca. 400m voneinander entfernt liegen (jeder Peak entspricht mindestens 1 Kontaminante)

Die Analyse von Grundwasserproben im Bitterfelder Raum ergab eine extrem hohe Heterogenität der Proben. Sogar Grundwasserproben, die nur wenige Meter voneinander entfernt gewonnen wurden, zeigten sehr starke Unterschiede in der Zusammensetzung der Kontaminanten.

Die Abb.13.2 soll dies nochmals verdeutlichen.



Abbildung 13.2: Prozentuale Anteile von 31 ausgewählten Substanzen in 4 verschiedenen Pegeln im Raum Bitterfeld/ Wolfen. Die Balkenlänge über die gesamte Breite entspricht 100% einer Substanz in allen 4 Pegeln. Die Graustufen entsprechen dem prozentualem Anteil einer Substanz in dem zugehörigen Pegel

Jeder Querbalken steht für eine einzige Substanz, welche im Bitterfelder Grundwasser nachgewiesen wurde. Die Graphik stellt dar, wie sich 31 verschiedene Substanzen, auf die verschiedenen Brunnenpegel verteilen. Die Graustufen stehen für 4 Grundwasserpegel im Raum Bitterfeld/ Wolfen. Die Balkenlänge entspricht der Gesamtsumme der Substanz in allen vier Grundwasserpegeln. Sie kann, je nach Substanz, eine Konzentration im Grundwasser von wenigen ug bis mehreren mg pro Liter bedeuten und wurde gleich 100 % gesetzt. Der Anteil jeder Graustufe beschreibt den prozentualen Anteil der jeweiligen Substanz in demjenigen der vier Pegel, dem die betreffende Graustufe zugeordnet wurde. Einige Substanzen wurden nur in einem Pegel nachgewiesen (Substanz Nr.1, 2, 3 z.B. nur in BVV1241). Andere Substanzen dagegen wurden in zwei (Substanz Nr.4) oder auch drei (Substanz Nr. 9, 12, 28) Grundwasserproben gefunden. Das Grundwasser eines Pegels kann also viele Substanzen enthalten, die auch in anderen Grundwasserproben anderer Pegel nachgewiesen wurden. Allerdings enthalten diese Pegel diese Substanzen wiederum in völlig anderen Quantitäten und zusätzlich auch solche, die in anderen Pegeln nicht vorkommen.

Am Standort der SAFIRA-Pilotanlage in Bitterfeld wurden zusätzlich zu den schon bekannten Substanzen sehr hohe Konzentrationen (mg Bereich) an leichtflüchtigem Monochlorbenzen nachgewiesen (Weiß et al., 1997 & 1999).

Die chemische Analyse hat also schon mit den üblichen Messverfahren die komplexe Verunreinigung des Bitterfelder Grundwassers mit vielen verschiedenen Substanzen dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit, den Grad von Kontaminationen zu beurteilen, ist die biologische Analyse.

## Charakterisierung an Hand biologischer Analysen:

Das Schadwirkungspotential des Grundwassers für Testorganismen oder in Testmodellen wird mittels biologischer Tests eingeschätzt. Entweder sind bestimmte Organismen in einem gefährdeten Biotop oder Ökosystem zu schützen, oder es ist der Einfluß der Gifte auf solch Organismen zu beurteilen. Entsprechend unterschiedlich sind die Möglichkeiten, eine Gefährdung abzuschätzen und zu bewerten. Zum einen können Vielfalt und deren Vorkommen von Organismen aus unbelasteten Biotopen als Maßstab dafür dienen, wie stark ein untersuchtes Biotops geschädigt ist. Dies geschieht meist mittels klassischer Methoden aus Zoologie, Botanik oder Ökologie. Zum anderen können Tests mit unbelasteten Einzelorganismen durchgeführt werden, um ihre Schädigung durch bestimmte Substanzen voraussagen und einschätzen zu können. Diese Tests sollten idealerweise unter kontrollierten Laborbedingungen durchgeführt werden, um störende Einflüsse auszuschalten. Sind Organismen, die normalerweise Teil des ungestörten Ökosystems sind, nicht verfügbar, so werden Ersatz- oder Stellvertreterorganismen untersucht, die diesen möglichst ähnlich sind. Die Ähnlichkeit kann sich auf Verwandtschaft, Lebensraumnische, Verhaltensweisen, Ernährungsformen, Fortbewegung oder anderes beziehen.

Im Falle des Grundwasserschutzes müssten idealerweise die Wirkungen des verschmutzten Grundwassers auf die originären Grundwasserorganismen geprüft und quantifiziert werden. Da die Zucht von vielzelligen Grundwasserorganismen- wie sie für kontrollierte Labortests nötig wäre- sehr aufwendig und langwierig ist (Notenboom et al. 1994) und auch wenig Kenntnisse über den "guten" ökologischen Zustand eines Grundwasserbiotops existieren, wurden Grundwasserorganismen bisher nicht häufig für standardisierte Biotests eingesetzt. Grundwasserorganismen zeichnen sich zusätzlich durch ein sehr langsames Wachstum und lange Generationszeiten aus (Schäfers et al. 2001). Wenn allerdings Grund zur Annahme besteht, dass evt. giftige Grundwasserkontaminanten in Oberflächengewässer einsickern können, wie das zum Beispiel von dem Bitterfelder Grundwasser und dem Fluß Mulde vermutet wird, dann werden Organismen der verschiedenen Trophiestufen eines Oberflächengewässers wie in Tabelle 13.1 dargestellt ausgesucht. Die untersuchten Organismen dienen als "Stellvertreter" derjenigen Trophiestufen, die geschädigt werden können. Durch Erweiterung dieser klassischen organismischen

Biotests können zusätzlich verschiedene Effektqualitäten abgebildet werden. Die Analyse der Effektqualitäten ermöglicht Rückschlüsse auf spezifisch wirkende und anwesende Kontaminanten wie Insektizide, Pestizide oder Herbizide.

\*PAM Puls-Amplituden-Modulation, Nachweis der Hemmung des Photosystems II mittels Fluoreszenzmessungen

Trophiestufe	Stellvertreter- organismen	Effektqualität	Expositionszeit im Biotest (Zeitraum)
Produzenten	Mikroalgen	Phytotoxizität	variabel
	(Scenedesmus	(PAM*/	akut (min)-chronisch(d)
	subspicatus)	Vermehrung)	
Produzenten	Höhere Pflanzen	Phytotoxizität	
	Wasserlinse	(Wachstum/	chronisch (5d)
	(Lemna minor)	Vermehrung)	
Produzenten	"Höhere Pflanzen"	Zelltoxizität	
	(Nicotiana	(Pollenschlauch-	akut (18h)
	sylvestris- Pollen)	wachstum)	
Konsumenten	Wasserfloh	Immobilität/	
1.Ordnung	(Daphnia magna)	Neurotoxizität	akut (48h)
		(Vermehrung)	chronisch (21d)
Konsumenten 2.	Zebrafischembryo	Entwicklungstoxizität	
Ordnung	(Danio rerio)	(Teratogenität)	akut (48h)
		(Vermehrung)	chronisch (3Monate)
Destruenten	Leuchtbakterien	Energiemetabolismus	akut (30min)
	(Vibrio fischeri)	(Vermehrung)	chronisch (24h)

Da in solch einer ökotoxikologischen Biotestbatterie verschiedene Organismen genutzt werden, sind unter Umständen mit ein und derselben Grundwasserprobe sehr unterschiedliche Ergebnisse zu erhalten. Substanzen und Kontaminaten in (Grundwasser)-Umweltproben können einmal hoch phytotoxisch, ein anderes mal hoch neurotoxisch sein. In anderen Proben werden sowohl phytotoxische, als auch neurotoxische Effekte nachgewiesen oder es wird gar kein toxischer Effekt festgestellt, obwohl die chemische Analyse Substanzen in der Probe nachgewiesen hat, die als toxisch gelten. Ähnlich wie bei der chemischen Analyse (Abb. 13.1 & 13.2) sind also sehr heterogene Ergebnisse möglich, die die abschließende ökotoxikologische Beurteilung erschweren. Daneben ist zu ergänzen, daß es "die Ökotoxizität" einer Umweltprobe nicht gibt. Es können, wie in Tabelle 13.1 dargestellt, nur toxische Effekte quantifiziert werden. Da in solchen Testbatterien aber meist nur ein geringer Teil der Organismen vertreten ist, die geschädigt werden könnten, sind die Aussagen über "Ökotoxizität einer Probe" immer relativ. Ein typisches Ergebnis einer solchen Untersuchung eines Grundwassers mit verschiedenen Wasserorganismen und deren unterschiedliche Reaktion auf ein und dieselbe Grundwasserprobe ist in Abb. 13.3 dargestellt.

Tabelle 13.1: Zusammenstellung von Organismen, die als Stellvertreter für oberflächenwasserbewohnende Organismengruppen in ökotoxikologischen Biotests eingesetzt werden können und werden (Biotestbatterie)



Abbildung 13.3: Toxische Effekte von Grundwasserproben auf sechs verschiedene Biotestorganismen vier verschiedener Pegel -aus zum Teil unterschiedlichen Tiefen- nahe der SAFIRA Pilotanlage.

Eine einzige Probe kann auf die verschiedenen Testorganismen in sehr unterschiedlicher Weise toxisch wirken. Durch die sogenannte Fingerprint-Analyse einer Probe ist aber eine vorläufige ökotoxikologische Charakterisierung des Ortes der Probenahme möglich. Laut Abb. 13.3 wirkt Grundwasser des Pegels SafBit 14/97 sehr giftig auf Daphnien (100 % Immobilisierung) und weniger giftig auf Leuchtbakterien (50 % Lumineszenzinhibition). Toxische Effekte mit Probe 14/97sind in allen anderen Biotests nicht oder wesentlich geringer gemessen worden. Dagegen wirkt Grundwasser des Pegels 1/96 nicht negativ auf Daphnien, wohl aber auf Algen. Die Lumineszenzhemmung auf Leuchtbakterien ist ähnlich stark wie mit SafBit 14/97. Allein der Vergleich der Wirkungen dieser beiden Grundwasserproben auf die unterschiedlichen Organismen lässt auf verschiedene Ursachen bzw. verschiedene Substanzen schließen. Bei den im Grundwasser des Pegels SafBit 1/96 wirksamen Substanzen handelt es sich um phytotoxische, bei Pegel 14/97 aber um eher daphnientoxische (d.h. evt. neurotoxische) Substanzen. Beide Proben waren jedoch toxisch für Leuchtbakterien. Da die Lumineszenz dieser Bakterien unspezifisch durch viele Substanzen gehemmt werden kann- die Lumineszenz ist in vielerlei Hinsicht mit sehr unterschiedlichen metabolischen Prozessen verknüpft - lässt sich daraus nicht auf spezielle Substanzen mit spezifischen Wirkmechanismus schließen.

Eine weitergehende Eingrenzung und Systematisierung der gemessenen Effekte ist durch zusätzliche Biotests möglich. Einige Tests können zur Erfassung von Substanzen genutzt werden, deren Wirkmechanismus bekannt ist. Dazu gehören Tests, in denen gentoxische (umu-DC Assay), östrogen-ähnliche (Vitellogenin Assay) oder dioxin-ähnliche Effekte (EROD- Assay) erfasst werden. Durch diese Tests lassen sich weitere toxische Stoffgruppen auffinden. Ihr Nachteil ist, daß sie häufig entweder mit gentechnisch veränderten Bakterien oder mit Zellkulturen arbeiten. In beiden Fällen kann eine Veränderung der Reaktion auf toxische Substanzen auf den spezifischen *in vitro* Ansatz beschränkt sein. Zellkulturen stellen zum Beispiel nur einen winzigen Ausschnitt eines Organs oder Organismus dar. Die Störungen von Wechselwirkungen mit anderen Zellen in anderen Organen kann mit den heutigen zelltoxikologischen Methoden nicht ohne weiteres überprüft werden. Daher bedarf es besonders bei der Durchführung von Tests mit Zellkulturen und gentechnisch veränderten Bakterien einer genauen Kontrolle und Validierung der Messergebnisse auf ihre Plausibilität bzw. Aussagekraft.

Ist eine weitere Qualifizierung der Toxizität einer Probe erwünscht, kann sie zusätzlich in Laufzeit- Tests untersucht werden. Bei solchen "chronischen" Biotests wird der Testorganismus über einen längeren Zeitraum mit der Probe inkubiert. Der Zeitraum muss mindestens so lange wie der normale Vermehrungszyklus des Testorganismus sein (siehe auch Tab. 13.1). Störungen der Vermehrungsrate ermöglichen dann Rückschlüsse auf die Anwesenheit definierter Substanzen. Das Antibiotikum Penicillin stört zum Beispiel die Synthese von bakteriellen Zellwänden. Sich vermehrende und damit teilende Zellen sterben in Gegenwart von Penicillin deshalb ab. Eine kurzzeitige Beobachtung der Lumineszenz -wie im akutem Leuchtbakterientest (s.o.)- würde diesen Effekt nicht erfassen, da die Lumineszenz nicht mit dem Zellwachstum verknüpft ist.

Eine weitere Möglichkeit der Analyse von toxischer Effekte ist die räumliche und zeitliche Darstellung der Ergebnisse aus den verschiedenen Biotests und deren Vergleich. Dies ermöglicht es, komplexe Zusammenhänge besser zu erfassen. Abb. 13.4 zeigt eine solche Darstellung. Das Grundwasser am Standort der SAFIRA-Pilotanlage in Bitterfeld ist sehr deutlich leuchtbakterien- und hoch daphnientoxisch. Dagegen ist nur eine geringe Phytotoxizität vorhanden, die zudem von Probenahmepunkt zu Probenahmepunkt sehr stark variieren kann.



Abbildung 13.4: SAFIRA Pilotanlage Bitterfeld Toxische Effekte [Wachstums- bz.w Lumineszenzhemmung und Immobilität in %] von Grundwasser aus 7 verschiedenen Pegeln analysiert mit drei unterschiedlichen Biotestorganismen

## 13.2 Kriterien für die Beurteilung von Sanierungsnotwendigkeit

Nach dem Nachweis von Kontaminationen bzw. deren Schadwirkungspotential ist darüber zu entscheiden, ob saniert werden muß. Die Sanierung ist erforderlich, wenn entsprechende gesetzliche Vorgaben bestehen oder beim Fehlen solcher Vorgaben nach Expertenurteil saniert werden muß. Fehlen gesetzliche Vorgaben, kann die Sanierungsplanung an fallspezifische Ziele gekoppelt werden. Wenn beispielsweise biologische Reinigungsstufen von Kläranlagen vor Verunreinigung und Vergiftung/ Kontamination geschützt werden sollen, so muß die Sanierung so erfolgen, dass sie dem kontaminierten Grundwasser die bakterientoxische Potenz entzieht. Zum Schutz von Fischzucht- und Badegewässern hingegen, gibt es klare rechtliche Vorgaben. In solche Gewässer eingeleitete oder einsickernde Kontaminationen müssen fisch- und humantoxikologisch unbedenklich sein. Durch die Sanierung sind also dement-sprechend zumindest die fisch- und humantoxischen Substanzen zu entfernen.

Ein weiteres Sanierungsziel ist die Wiederherstellung der unmittelbaren Nutzbarkeit eines Grundwassers als Trinkwasser. Im Falle des Bitterfelder Grundwassers mit seinen multiplen und komplexen Belastungen ist dieses Ziel augenblicklich nicht vorstellbar. Zusätzlich könnte (aus ökologischer Sichtweise) die Sicherung und Bewahrung der originären Grundwasserorganismenvielfalt als Sanierungsziel definiert werden. Dies ist (vermutlich) in der Regel die höchste Anforderung. Die Kenntnisse über Grundwasserorganismen, ihre Artenvielfalt, Lebensweise und Vermehrungsraten sind jedoch noch sehr lückenhaft. Weiterhin ist bisher wenig bekannt über die absolut unveränderte und ungestörte Grundwasserbiozönose. Dazu kommt, daß der Grundwasserkörper (wie auch Oberflächenwasser) nicht homogen ist. Seine Struktur hängt von den hydrologischen und geologischen Verhältnissen am jeweiligen Standort ab.

Sach- und standortgerechte Sanierungsentscheidungen können nur getroffen werden, wenn sämtliche Kenntnisse aus Vorgeschichte, hydrogeologischer, chemischer und biologischer Analyse, der Kenntnisse der gefährdeten Organismen/gruppen bzw. Biozönosen und der gesetzlichen Vorgaben berücksichtigt werden.

Falls eine Gefährdung für Mensch und Umwelt nicht zu erwarten ist, kann das Gebiet in die Dokumentation entlassen werden. Wenn Sanierungsbedarf besteht, muß die Sanierung laufend kontrolliert und ihr Erfolg schließlich mit dem Sanierungsziel verglichen werden.

Falls eine Sanierung nötig erscheint, aber nicht sicher ist, welche Stoffe und Substanzen vorrangig zu entfernen sind, müssen diese zunächst differenziert analysiert werden. Zu diesem Zweck sind chemische und biologische Techniken zu kombinieren (s. Absatz unten "biotestgeleitete Fraktionierung"). In der Regel wird der allgemeinen chemischen Analytik eine Wirkungs- oder Effektanalyse unter Nutzung der oben genannten Biotests folgen. Allerdings sind mehrere Punkte zu beachten, um relevante von irrelevanten Kontaminationen zu unterscheiden.

# 13.3 <u>Faktorenanalyse für Umweltproben mit multipler</u> <u>Belastungssituation</u>

Drei Arten von Einflüssen können die Identifikation der relevanten d.h. der tatsächlich anthropogen verursachten Kontaminationen und ihrer Wirkungen erschweren.

- a) milieubedingte Einflüsse
- b) biotestbedingte Einflüsse
- c) substanzspezifische Einflüsse

# a) milieubedingte Einflüsse

Vor der Entscheidung zur Sanierung ist festzustellen, ob nicht etwa unspezifische Milieufaktoren für die in den Biotests gemessenen Effekte verantwortlich sind. Im Grundwasser ist wenig Sauerstoff gelöst, die Schwefelwasserstoffkonzentration (H<sub>2</sub>S) und der Salzgehalt können jedoch aufgrund der ortstypischen Verhältnisse sehr hoch sein. Für bestimmte Biotestorganismen können geringe NH<sub>4</sub>+ - Konzentrationen gefährlich werden, da es sich bei pH Werten größer 7 durch Abgabe von Protonen in hochtoxisches NH3 umwandelt. Solche Faktoren müssen ausgeschlossen bzw. der Einfluß von H<sub>2</sub>S/ Sauerstoffmangel und NH<sub>3</sub> o.ä. in den angewandten Biotesten kontrolliert oder quantifiziert werden.

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurden Untersuchungen zur Toxizität von Schwefelwasserstoff durchgeführt. H<sub>2</sub>S kommt am SAFIRA-Standort in hohen Konzentrationen vor. Während Daphnien sehr empfindlich gegenüber H<sub>2</sub>S sind, wirkt H2S auf Algen und Leuchtbakterien weniger toxisch (Abb. 13.5).



Abbildung 13.5: Dosis-Wirkungsbeziehung zwischen der H<sub>2</sub>S Konzentration und der Leuchtbakterienlumineszenz nach 15 min (n=10) und der Daphnienimmobilisierung nach 24 (Dreiecke) und 48 h (Quadrate) (je 20 Daphnien pro Konzentration)

#### b) biotestbedingte Einflüsse

Sowohl die organismischen als auch suborganismischen standardisierten Biotests können als Anzeiger für bestimmte Substanzen bzw. Substanzgruppen genutzt werden. Allerdings können auch fälschlicherweise unspezifische bzw. unspezifisch empfindliche Biotests zum Einsatz kommen. In Gegenwart sehr niedriger Schwefel-wasserstoff-Konzentrationen (Abb. 13.5) würde z.B. durch einen Daphnientest mit Wasser der Bitterfelder SAFIRA Pilotanlage keine Differenzierung zwischen verschiedenen Substanzen gelingen, weil schon niedrige Konzentrationen von H<sub>2</sub>S an der Pilotanlage, wäre die Daphnienimmobliität hauptsächlich durch den Einfluß des H<sub>2</sub>S hervorgerufen. Die Wirkung anderer Substanzen, würde hier überdeckt. Hier ist also eine differenzierte Betrachtung des durch die Hintergrund-

toxizität ausgelösten Fehlers und eine Optimierung der Tests nötig. Diese Probleme sind vergleichbar mit der Anpassung einer chemischen Analysenmethode, welche zunächst auch an die standort- und milieuabhängigen störenden Substanzen angepaßt werden muß, damit sie die Analyse der gesuchten Substanz bzw. Substanzgruppen nicht mehr stören können.

## c) substanzspezifische Einflüsse

Das Bitterfelder Grundwasser an der SAFIRA Pilotanlage zeichnet sich durch seine besonders hohen Anteile an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) aus. Die quantitativ bedeutendste Substanz ist das Monochlorbenzen mit maximalen Konzentrationen von ca. 20 mg·L<sup>-1</sup>. Doch Substanzen mit hohem logK<sub>OW</sub>, d.h. einer starken Lipophilie und geringer Flüchtigkeit wurden ebenfalls nachgewiesen. Diese Stoffe adsorbieren unter anderem leicht an Oberflächen aus Kunststoffen. Monochlorbenzen gehört dagegen zu den hoch flüchtigen Stoffen und ist mit den üblichen Analysetechniken nur schwer zu quantifizieren. Deshalb sind spezielle Verfahren entwickelt worden, die auch solche LHKW quantifizieren (Headspace-Gaschromatographie).

Die für die Analyse von Umweltproben genutzten Biotests werden normalerweise in sogenannten "offenen Systemen" durchgeführt, d.h. die Testgefäße sind nicht gasdicht verschlossen und flüchtige Substanzen können z.B. ungehindert ausgasen. Einige, u.a. auch DIN genormte Tests, nutzen zusätzlich statt Gefäßen aus Glas solche aus Plastik für die Untersuchungen. Zu diesen Tests gehört zum Beispiel die Untersuchung von Schadstoffen mittels Zellkulturen und der Fischembryotest (Anonymous, 2000). Sie sind in der derzeit genormten Form nicht für eine Untersuchung von Proben geeignet, die leichtflüchtige oder leichtadsorbierende Stoffe enthalten. Abb. 13.6 zeigt Ergebnisse zu Versuchen, bei denen der Substanzverlust von acht an der SAFIRA Anlage (SafBit14/97) in Bitterfeld nachgewiesenen Kontaminanten nach Sauerstoffbegasung ("ausgasen" von LHKW) und in verschiedenen Biotests quantifiziert wurde. Erwartungsgemäß war bei allen Tests die Verlustrate sehr hoch. Besonders auffällig waren die Verluste im Fischembryotest und dem Fischzelltoxizitätstest als Neutralrot-Assay mit Zellen von Regenbogenforellen.



Abbildung 13.6: Verlust von 8 leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in 5 verschiedenen Biotestsystemen nach Begasung durch Sauerstoff bzw. bei Versuchsende (Versuchsdauer 30 min - 48h je nach Biotest s.a. Tabelle 13.1); DiCl- Dichlor

Zusammenfassend zeigte jede der acht Substanzen in fast jedem Biotest ein anderes Verhalten und andere Verlustraten. Damit war eine Anpassung zumindest der wichtigsten Biotests an diese besonderen Stoffe erforderlich. Wegen der besonders komplex belasteten Grundwassermatrix im Raum Bitterfeld/ Wolfen und ihren leichtflüchtigen und adsorbierenden Substanzen wurden die in diesem Vorhaben genutzten Biotests diesen Bedingungen angepaßt oder Experimente durchgeführt, um diese substanzspezifischen Eigenschaften (Flüchtigkeit und Lipophilie) kontrollierbar zu machen. Sowohl der Algen-Vermehrungshemmtest mit der Mikroalge *Scenedesmus vacuolatus*, als auch der Daphnien- und Fischembryotest wurden so adaptiert und verändert, daß mit ihnen sowohl leichtflüchtige als auch leicht adsorbierende Substanzen analysiert werden könnten.

Der DIN EN ISO genormte Leuchtbakterientest mit dem marinen Bakterium *Vibrio fischeri* (Anonymous, 1991) wird in vielen Analysen in der Ökotoxikologie als Test auf Bakterientoxizität genutzt. Da der Test auch von der Abwasserverordnung verlangt wird, sind viele Erfahrungswerte und Analysenergebnisse von Umweltproben und

Einzelsubstanzen verfügbar. Auch in Bitterfeld wurde dieser Test neben anderen zur Beurteilung der Bakterientoxizität des Grundwassers angewandt.

Da am Standort der SAFIRA-Anlage die flüchtigen Substanzen im Grundwasser vorherrschen, beschäftigen sich auf andere SAFIRA Teilprojekte besonders intensiv mit solchen Substanzen. Die Toxizität der Hauptkontaminanten für die Leuchtbakterien wurden einzeln untersucht. Für insgesamt sechs LHKW, die per GC-Headspace an der Pilotanlage regelmäßig nachgewiesen wurden, wurden Dosis-Wirkungs Beziehungen ermittelt.

Hierbei wird die Hemmung der Eigenlumineszenz der Leuchtbakterien ("Lumineszenzhemmung") durch Reinsubstanzen getestet, die in abnehmender Konzentration mit den Bakterien inkubiert werden. Konkret werden in einem akuten Leuchtbakterientest die Bakterien während 15 bzw. 30 min mit den potentiellen Giften inkubiert. Die Verlustraten der sechs Stoffe aus den offenen Testgefäßen wurde nach Beendigung der Tests gemessen. Abb. 13.7 zeigt in halblogarithmischer Darstellung die Ergebnisse einer solchen Untersuchung. Angegeben sind jeweils die Dosis-Wirkungskurven, der entsprechende  $EC_{50}$  Wert und die Verlustrate nach 15 min Inkubation. Der  $EC_{50}$  Wert beschreibt die Konzentration einer Substanz, die bei 50% der Bakterien einen Effekt (hier die Lumineszenzhemmung) verursacht.



Abbildung 13.7: Dosis-Wirkungs Beziehungen der sechs leichtflüchtigen Substanzen im Lumineszenzhemmtest, die im Vergleich zu anderen Substanzen an der SAFIRA Anlage in relativ höchster Konzentration vorliegen; m.V.: mittlere Verlustrate in % nach 15 min Inkubation

Der  $EC_{50}$  Wert wird sehr häufig zum Vergleich der Toxizität von Substanzen herangezogen. Dabei bedeutet ein niedriger  $EC_{50}$  eine hohe Toxizität. Laut Abb. 13.7

ist 2-Chlortoluol mit einem EC<sub>50</sub> von 0.0025 mmol/l (0,4 m/l) die giftigste der 6 Substanzen. Die Dosis-Wirkungskurven von Monochlorbenzen (MCB) und Benzen zeigen, dass diese Stoffe um 3 Größenordnungen weniger toxisch sind (EC<sub>50</sub> MCB= 0,52 mmol/l d.h. ca. 58 mg/, Benzen 1,67 mmol/l d.h. ca. 40 mg/l). Dies ist umso bemerkenswerter, als Monochlorbenzen mit Grundwasserkonzentrationen von bis zu 20 mg/l die Hauptkontaminante am SAFIRA Standort in Bitterfeld ist. Die Hauptkontaminante MCB (Konzentration am Standort: 20 mg/l und EC<sub>50</sub>: 58 mg/l) ist also nicht die im Leuchtbakterientest toxischste Substanz und damit auch nicht allein für die Toxizität der Grundwasserproben verantwortlich.

Abb. 13.8 verdeutlicht diese Differenz zwischen den anhand der chemischen Analyse erwarteten Effekten und den tatsächlich beobachteten Effekten von Grundwasserproben aus dem Raum Bitterfeld/ Wolfen.



Abbildung 13.8: Beobachtete (graue Balken) und erwartete (schwarze Balken) Lumineszenzhemmungen (%) von Grundwasser aus 18 Pegeln bei Bitterfeld

Abb. 13.8 zeigt Teilergebnisse aus Untersuchungen mit Grundwasserproben von 18 verschiedenen Pegeln im Raum Bitterfeld mit dem Mikroalgen-, Daphnien- und Bakterientest. In allen Tests zeigte sich ein großer Unterschied zwischen den erwarteten und den tatsächlich gemessenen Effekten im Biotest. Im Leuchtbakterientest widersprach die Toxizität aller Grundwasserproben den Erwartungen (s. Abb. 13.8).

Grundwasser kann durch nur eine einzige Substanz kontaminiert sein; es kann sich bei einer Kontamination aber auch um eine Mischung mehrerer Substanzen im Grundwasser handeln. Es ist illusorisch, durch die Analyse (sowohl chemisch als auch biologisch) nur einer einzigen Substanz in einem verunreinigten Grundwasser die mögliche Schadwirkung vollständig definieren zu können. In vielen Studien wurden deshalb mögliche Synergismen und Antagonismen zwischen Substanzen komplexer Mischungen getestet (Altenburger et al. 2000, Backhaus et al. 2000). Der Grundgedanke ist hier, daß sich die Wirkungen der Substanzen in einem Biotest gegenseitig verstärken (Synergismus) oder abschwächen können (Antagonismus). Diese Kombinationswirkungen können durch aufwendige Biotests aller Einzelsubstanzen eines Gemisches analysiert werden. Dazu müssten für alle Stoffe im Gemisch Dosis-Wirkungsbeziehungen erstellt werden. Ein weniger aufwendiger Weg ist die Biotestanalyse von jeder einzelnen Substanz, die in einem Gemisch nachgewiesen wurde. Die daraus berechneten EC<sub>50</sub> Werte können durch verschiedene mathematische Modelle (Grimme et al. 1998) miteinander verrechnet werden und resultierende Kombinationswirkungen vorhergesagt werden. Die aufwendigere Biotestanalyse aller möglichen Konzentrationen aller bekannten Substanzen eines Gemisches wird durch viele weniger aufwendige Ein-Stoff-Biotestanalysen ersetzt.

Im Bitterfelder Grundwasser an der SAFIRA-Anlage liegt ein Gemisch an Substanzen vor, dessen leichtflüchtiger Anteil sich hauptsächlich aus sechs Stoffen zusammensetzt (Abb. 13.7). Um die Frage zu beantworten, ob die sechs Substanzen allein für die beobachtete Toxizität auf die Bakterien verantwortlich sind, wurde die Kombinationswirkung der sechs Substanzen berechnet und mit den gemessenen Effekten im Leuchtbakterientest verglichen (Abb. 13.9).

Aufgrund der Einzelstoffanalysen in Dosis-Wirkungskurven und deren mathmatischer Kombination wurde ein  $EC_{50}$  von 0,4 mmol berechnet. Er ist 10-mal höher als die gemessenen  $EC_{50}$  (0,015mmol) des Grundwasser im Leuchtbakterientest. Das Grundwasser ist also um den Faktor 10 toxischer als anhand seines Stoffspektrums erwartet werden konnte. Dies läßt auf den Einfluß von anderen bisher nicht analysierten oder auch unerkannten Substanzen im Grundwasser schließen, die ebenfalls toxisch oder erst in Kombination mit den sechs bekannten leichtflüchtigen Substanzen auf die Bakterien wirken.

Die vollständige Identifikation bisher unbekannter Substanzen ist für die Sanierungsentscheidung bzw. den Sanierungserfolg ausschlaggebend. Eine Sanierungsentscheidung sollte sich nicht allein auf die quantitativ bedeutendsten Kontaminaten stützen (Dekontamination). Vielmehr muß der Versuch gemacht werden, die am stärksten toxisch wirkenden Substanzen zu identifizieren und vor allem diese bei der Sanierung zu entfernen. Es würde also zu einer Detoxifizierung statt nur zu einer Dekontamination des Grundwassers von bekannten Substanzen kommen.



Abbildung 13.9: Gemessene Dosis-Wirkungsbeziehungen von unbehandeltem Grundwasser (Punktsymbole) und berechneter/ erwartete (Linie) Hemmung der Lumineszenz von Leuchtbakterien (Vibrio fischeri)

## 13.4 Identifikation und Beurteilung von prioritären toxischen Substanzen

Die Notwendigkeit der Identifikation toxischer Substanzen in einem Gemisch führte schon früh zur Entwicklung von Techniken, um sie getrennt voneinander zu analysieren. Die US EPA (United States Environmental Protection Agency)-die Bundesumweltschutzbehörde der USA- veröffentlichte 1991 Methoden zur Analyse komplexer Mischungen (Toxicity Identification and Evaluation Phase I- III- TIE, Anonymous, 1991). Sie beschreiben die abwechselnde Nutzung und Kombination von physikalischen/ chemischen Reinigungs- bzw. Probenaufbereitungsschritten und biologischen Tests. Es ist wichtig anzumerken, daß die Proben zunächst einer chemischen/physikalischen Behandlung unterzogen werden und erst danach die Resttoxiziät der Proben für Biotestorganismen untersucht wird. Im Gegensatz dazu steht die sogenannte biotestgeleitete Analyse (BgA) bzw. Fraktionierung (BgF). Bei diesem Ansatz werden die Proben zuerst auf ihre toxische Wirkung analysiert. Danach erfolgt eine Trennung der Probe in verschiedene Fraktionen mittels unterschiedlicher HPLC-Techniken, die die organischen Substanzen in der Probe nach ihrem log Kow- also ihrer Lipophilie bzw. Fettlöslichkeit auftrennen. Nach jedem Fraktionierungsschritt wird die Toxizität die einzelnen Fraktionen analysiert. Proben, die in Biotests toxische Effekte zeigen, werden einer weiteren chemischen Subfraktionierung unterworfen. Idealerweise lassen sich aus einer komplexen Umweltprobe mittels mehrmaliger wiederholter Biotestung und Fraktionierung eine oder mehrere Substanzen isolieren. Die für die biologischen Effekte verantwortlichen Substanzen können massenspektrometrisch (GC-MS) identifiziert werden (Brack et al. 1999 & Brack, 2003).

Wegen der besonderen und komplexen Belastungssituation des Bitterfelder Grundwassers kann dieses TIE-Schema nur in veränderter Form zur Substanzgruppenidentifikation angewandt werden. Die meisten in den Anleitungen der US EPA dargestellten Methoden ziehen ein Vorhandensein von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen bisher nicht in Betracht und sehen ihre Identifikation nicht vor. Im Rahmen des SAFIRA Teilprojektes wurde daher ein auf dem TIE Schema basierendes Arbeitsprogramm entwickelt, um den Einfluß der LHKW auf die Toxizität des Grundwassers beschreiben zu können (Abb. 13.11).

Dieses sogenannte Biotest-geleitete Trenn- und Probenbehandlungsverfahren führte zu dem Ergebnis, daß die LHKW nicht für die gesamte Toxizität des Grundwassers in Bitterfeld verantwortlich sein können. Eine Entgasung von Grundwasser in den Horizontalbrunnen an der SAFIRA Anlage führte beispielsweise im Leuchtbakterientest zu einer Verringerung der Toxizität nur um 10-20 % (Abb. 13.10). Allerdings war dieses Ergebnis nicht wiederholbar. Bei anderen Entgasungsversuchen verringerte sich die Toxizität auf ca. 40-50% der ursprünglichen Toxizität.



Abbildung 13.10: Lumineszenzhemmung der Leuchtbakterien durch Grundwasser der 4 verschiedenen Horizontalbrunnen (HB1-4) vor und nach Entgasung.



Abbildung 13.11: Probebehandlungsschema zur Identifikation von leichtflüchtigen oder aktivkohleadsorbierenden Substanzgruppen, Metallen etc. mittels Kombination von chemisch-physikalischen Techniken und Biotests, um toxische Substanzen aus einer Umweltprobe zu isolieren und einzugrenzen angelehnt an TIE -US EPA (1991)

# 13.5 Erfolgskontrolle und Überwachung von Sanierungsmaßnahmen

Wenn es gelungen ist, durch Wirkungsanalyse bzw. biologische und chemische Analysemethoden die toxischen Komponenten in einer komplexen Matrix wie dem Grundwasser in Bitterfeld zu identifizieren und diese Kontaminanten eine Gefahr für die Umwelt darstellen, wird der Sanierungsbedarf definiert. Auf der Grundlage der Identifikation der relevanten d.h. toxischen Komponenten können dann entsprechend spezifische und effiziente Sanierungsverfahren entwickelt oder bereits vorhandene verbessert werden. Da größere Sanierungsvorhaben Zeiträume von Monaten bis zu Jahren benötigen, wäre eine Erfolgskontrolle erst am Ende eines Vorhabens unserer Meinung nach ungünstig, da Misserfolge zu spät erkannt würden. Eine regelmäßige und routinemäßige Untersuchung einzelner Parameter der Sanierung dagegen ist zeit- und damit kostenintensiv. Eine Verschlechterung der Sanierungseffizienz würde nicht erkennbar und nicht rechtzeitig korrigierbar sein. Im SAFIRA Projekt wurden deshalb Systeme weiterentwickelt, die eine automatische Überwachung mittels verschiedener Organismen ermöglichen. Es wurden drei sogenannte "online- Biomonitore" getestet, an die Verhältnisse (hochkontaminiertes Grundwasser) in Bitterfeld angepasst. Diese wurden teilweise auch am SAFIRA Standort in Zeitz erprobt- ein Standort dessen Grundwasser mit anderen Kontaminanten als in Bitterfeld verunreinigt ist (BTEX Kontamination).

## Online-Biomonitore zur Toxizitätsreduktionsbeurteilung

Ein online-Biomonitor kombiniert die automatisierte Probenvorbereitung mit der Analyse der Effekte, die durch die Probe auf die Testorganismen ausgelöst werden. Im SAFIRA Projekt wurden online Biomonitore getestet, die Leuchtbakterien, Daphnien und Mikroalgen als Testorganismen verwenden. Diese Biomonitore waren ursprünglich zur Überwachung der Oberflächenwasserqualität konstruiert worden. Sie sollen zum Beispiel an Rhein, Elbe, Weser und Donau mögliche Schadstoffeinleitungen sofort erkennen und stellen ein effizientes Frühwarnsystem dar. Abb. 13.12 zeigt verschiedene Standorte der im Augenblick in Deutschland und angrenzenden Ländern eingesetzten online-Biomonitore.

In Einzelfällen dienen sie auch der Überwachung des Abwassers aus Fabriken. Immer aber wird hier ein Wasserstrom überwacht, der normalerweise keine toxischen Effekte in den Testorganismen hervorrufen soll. Bei Betriebsstörungen in Fabriken und/oder Schadstoffeinleitungen in Flüsse werden toxische Effekte nur kurzfristig und vereinzelt gemessen. Der Normalfall bei der Überwachung von solchen Wasserströmen ist also die Abwesenheit von Toxizität.



Abbildung 13.12: Online-Biomonitore in Deutschland und Anrainerstaaten (nach Landesanstalt für Umweltschutz und BUG Hamburg)

Um eine Umkehr dieses Prinzips handelt es sich bei der Sanierungsüberwachung. Online-Biomonitore wurden hier bisher nicht eingesetzt. Bei der Sanierungsüberwachung wird nicht die Zunahme, sondern die Abnahme von Toxizität überwacht. Hier wird also im Normalfall ein fortwährender toxischer Effekt auf die Testorganismen gemessen. Dieser wird sich erst mit dem Sanierungerfolg verringern. Wenn es sich bei dem zu sanierenden Grundwasser wie dem in Bitterfeld um ein Wasser mit hohen Konzentrationen an aggressiven Substanzen handelt, erhöhen sich dadurch die Anforderungen an die Biotestorganismen und die zugehörige Messtechnik um ein Vielfaches. Die Messtechnik wird einer dauernden Belastung durch korrosive, adsorptive und oder reaktive Substanzen ausgesetzt. Die hochtoxischen Proben wirken oft letal. Wenn die Biotestorganismen durch das unsanierte Wasser stark geschädigt bzw. vergiftet werden, müssen sie regelmäßig ausgetauscht werden. Damit bieten sich als Sanierungsüberwachungsmonitore besonders solche Systeme an, die schnell austauschbare Testorganismen nutzen. Die Testorganismen werden parallel zur Testeinheit in einer kontinuierlichen Zucht vermehrt (dies geschieht zum Beispiel im Leuchtbakterien- und Algentest) und können so dem Biomonitor regelmäßig zugesetzt werden.

Die online-Biomonitore mussten aufgrund der besonderen Verhältnisse am Standort in Bitterfeld den Bedingungen besonders angepasst werden. Dies betraf umfangreiche Veränderungen an den Geräten und den Auswertemodulen, um zum Beispiel bei geringen Sauerstoffkonzentrationen, hohen Anteilen an leichtflüchtigen und adsorbierenden Organika, bei wechselnden pH-Werten und Leitfähigkeiten, unterschiedlichen H<sub>2</sub>S Konzentrationen etc. messen zu können. Nähere Erläuterungen sind unter anderem zwei Veröffentlichungen zu entnehmen (Küster et al. 2003, Küster et al. 2004). Im Folgenden wird der adaptierte Leuchtbakterienbiomonitor näher beschrieben werden.

## Leuchtbakterienbiomonitor zur Erfolgskontrolle bei Grundwassersanierungen

Der Leuchtbakterienbiomonitor folgt dem Probenvorbereitungs- und Meßprinzip des DIN-genormten Leuchtbakterientests (DIN 38412 Teil 34, 1991). Der Biomonitor automatisiert die Probenaufbereitung und das Messverfahren. Zur Auswertung werden neben den Lumineszenzhemmungen sowohl Kontrolldaten, Probenbezeichnungen, Datum und Uhrzeit wie auch Daten von parallel geschalteten Messsonden zur Analyse von Sauerstoffkonzentration, pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und H<sub>2</sub>S- Konzentration aufgenommen.

Abb. 13.13 stellt in einer Übersicht den Fluß des unbehandelten und behandelten Grundwassers in der SAFIRA-Anlage dar und wie er folgend für das chemische und ökotoxikologische Monitoring genutzt und untersucht wird.

Dabei wird Grundwasser durch verschiedene Sanierungsreaktoren gepumpt. Das unbehandelte und behandelte Grundwasser fließt in einen auf 15°C gekühlten Probenahmeschrank. Von dort können Proben für die chemische Analytik entnommen werden. Ebenfalls ist eine Auswahl der verschiedenen Probenstränge für die Analyse durch den Leuchtbakterienbiomonitor möglich. Bevor die Messung der toxischen Effekte auf Bakterien durchgeführt wird, fließt das Grundwasser durch ein eigens konstruiertes Glasgefäß, in dem sich mehrere Sonden für die chemisch-physikalischen Standardparameter befinden. Nach der Bestimmung der Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der H<sub>2</sub>S-Konzentration durch diese Sonden wird Grundwasser im Rhytmus von 30 min auf seine Bakterientoxizität überprüft, wobei unbehandeltes und behandeltes Grundwasser im Wechsel getestet werden. Damit wird für jedes Grundwasser (unbehandelt bzw. behandelt) ein Toxizitätswert im Stundentakt generiert.





Pro Tag können dadurch 48 Datenpunkte und dazugehörige Informationen aufgenommen und folgend verarbeitet werden. Die Zusammenfassung und Verarbeitung dieser Daten geschieht durch ein im Projekt entwickeltes und auf Excel<sup>©</sup> basierendes Auswerte-Datenblatt, in dem alle Informationen zusammengefaßt werden. Abb. 13.14 zeigt einen typischen Bildschirmausschnitt eines Excel-Datenblattes mit den Daten eines siebentägigen Überwachungszeitraumes. Routinemäßig werden Datum, Uhrzeit, Probebezeichnung, Verdünnung der Probe, toxischer Effekt, Kontrolldaten, pH, °C, elektr. Leitfähigkeit, H<sub>2</sub>S registriert. Diese Daten können durch zusätzliche Bemerkungen ergänzt werden. Implementiert in die Auswertung ist ein einfacher Alarm-Algorhythmus. Beruhend auf einer definierten Anzahl von Datenpunkten wird eine "Kurvenanpassung" durchgeführt. Ändert sich die Steigung dieser generierten Kurve über ein vorher zu definiertes Maß (z.B. bei mehrmals hintereinander vorkommenden Messungen einer höheren Toxizität), wird Alarm ausgelöst. Dasselbe geschieht auch bei einer Verringerung der Toxizität. Damit wird sichergestellt, daß sowohl negative wie auch positive d.h. Toxizitätsverringerungen sehr schnell erkannt werden. Durch diese schnelle Alarmreaktion des Systems ist ein direktes Eingreifen in den Sanierungsprozess schon zu einem sehr frühen Zeitpunkt möglich. Nicht oder gut funktionierende Sanierungsverfahren können daraufhin von den Verantwortlichen schnell den neuen Bedingungen angepaßt und verbessert werden.



Abbildung 13.14: Bildschirmdarstellung eines für die Datenaufnahme- und sammlung genutzten Excel-Datenblattes

Durch die große Menge an Datenpunkten konnten sogar geringe Toxizitätsunterschiede von 10-15 % zwischen dem unbehandelten Grundwasser (Horizontalbrunnen) der fünf Bitterfelder SAFIRA Brunnen dargestellt werden. Dies war umso überraschender, als die 5 Brunnen an der SAFIRA Anlage nur jeweils ca. 20 m voneinander entfernt sind. Es wurde deswegen im Vorfeld davon ausgegangen, daß das anströmende Grundwasser in allen 5 Brunnen gleich zusammengesetzt sein sollte und damit auch gleich starke toxische Effekte auf die Leuchtbakterien und andere Biotestorganismen nachweisbar sein würden. Derartige Unterschiede zwischen der Toxizität für die Leuchtbakterien waren also nicht erwartet worden. In Abb. 13.15 wurde die Toxizität des Grundwassers der einzelnen Brunnen über einen Zeitraum von 48h analysiert.



Abbildung 13.15: Toxizität des Grundwassers der 5 Horizontalbrunnen (HB1-5) für Leuchtbakterien (Lumineszenzhemmung), gemessen während 24- 48 h.

Unbehandeltes Grundwasser des Horizontalbrunnens 1 (HB1) zeigte die höchste Lumineszenzhemmung von 95 %. Dagegen wurde im nur 80 m entfernten Horizontalbrunnen 5 (HB 5) mit ca. 50% die geringste Toxizität gemessen.

Um die höhere Datenquantität und damit die bessere Auswerte- und Beurteilungsmöglichkeiten der kontinuierlich aufgenommenen Daten herauszustellen werden vergleichsweise Toxizitätsdaten dargestellt, die mittels üblicher manueller Analyse im Zeitraum von über einem Jahr im Zweiwochenrhythmus aufgenommen wurden (Abb. 13.16).



Abbildung 13.16: Effekte von Grundwasser der 5 Horizontalbrunnen (HB1-5) auf Leuchtbakterien (Lumineszenzhemmung), gemessen im Zweiwochenrhytmus während 4 Monaten mittels manueller Probenahme, Probevorbereitung und -Messung

Eine Auswertung der Daten auf der Zeitachse ist zwar auch hier möglich und bei genauer Betrachtung sind auch gewisse Toxizitätsunterschiede zwischen den einzelnen Brunnen sichtbar, aber durch die Schwankungen -bedingt zum Beispiel durch unterschiedliche manuelle Probennahme oder Probenvorbereitung- wesentlich problematischer. Eine Beurteilung, ob die gemessenen Schwankungen der Toxizitäten durch die Proben oder durch die Probenahme bzw. Probebehandlung hervorgerufen wurde, ist nicht möglich. Die Effektanalyse des Grundwassers vor, nach und besonders während der Sanierung mittels automatischen online-Biomonitoren bietet dagegen wesentliche Vorteile. Als Beispiel wird die Überwachung des behandelten und unbehandelten Grundwassers durch den Leuchtbakterienbiomonitor über einen längeren Zeitraum dargestellt, um die Tauglichkeit des Biomonitors für eine mögliche längerfristige Sanierungsüberwachung zu testen und zu belegen (Abb. 13.17). Die Überwachung von "saniertem" Grundwasser über einen Zeitraum von über 12 Monaten zeigte dabei überraschende Ergebnisse. Unbehandeltes Grundwasser wurde parallel in zwei verschiedenen Verfahren behandelt und der Effekt auf die Leuchtbakterien dokumentiert. Einmal wurde das Grundwasser durch hintereinander gekoppelte Sanierungsreaktoren gepumpt.



Abbildung 13.17: Leuchtbakterientoxizitäten von behandeltem (2 Verfahren-graue Symbole) und unbehandeltem Grundwasser (schwarze Symbole) über einen Beobachtungszeitraum von 15 Monaten, gemessen mittels automatischem online-Biomonitor

Diese waren jeweils mit aktiviertem Eisen, Aktivkohle und Aquifermaterial des SAFIRA-Standortes befüllt worden. Die zweite Sanierungsmethode bestand allein aus einem einzigen Aktivkohlereaktor. Das unbehandelte Grundwasser wies über den gesamten Überwachungszeitraum eine mittlere Toxizität von 60 % Lumineszenzhemmung auf- mit einer zwischenzeitlichen Ausnahme im Dezember 2001, bei der sich die Toxizität aus unbekannten Gründen auf ca. 80 % erhöhte. Im ersten Verfahren (Kopplung verschiedener Reaktoren) dagegen wurden über den gesamten Beobachtungszeitraum keine Effekte im Leuchtbakterientest gemessen. Damit war eine vollständige Entgiftung des Grundwassers im Bezug auf Leuchtbakterien erreicht. Das zweite Verfahren (einzelner Aktivkohlereaktor), zeigte eine sehr hohe Entgiftungsrate zu Beginn des Beobachtungszeitraumes. Zum Ende des Jahres 2001 erhöhte sich die Toxizität auf die Leuchtbakterien, als zum Teil Lumineszenzhemmungen von über 80 % gemessen wurden. Dies entsprach im Grunde den Effekten, die auch im unbehandelten Grundwasser gemessen wurden! Erst zu Beginn des Folgejahres verringerte sich die Toxizität wieder. Diese erreichte allerdings nicht das Anfangsniveau von ca. 10 % Lumineszenzhemmung.

## 13.6 Zusammenfassung

Es wird vorgeschlagen, die Art und Weise der Entscheidung über eine Sanierungsnotwendigkeit, wie sie noch häufig angewandt wird, zu verändern. Bei einer vermuteten Kontamination von Grundwasser oder anderen Matrices, deren Herkunft bzw. Ursprung nicht genau bekannt ist, sollte zusätzlich zu den üblichen Vorgehensweisen (historische Analyse, chemische und hydrogeologische Analyse) eine Analyse der ökotoxikologischen Potenz des Grundwassers (oder der kontaminierten Matrix) durchgeführt werden. Falls das Grundwasser toxische Effekte hervorruft, sollten die Auslöser der Effekte bzw. die verantwortlichen Substanzen identifiziert werden. Mit einer Kopplung von chemischen und ökotoxikologischen Analyse- und Bewertungsmethoden können die relevanten d.h. toxischen Substanzen und Fraktionen einer Umweltprobe Schritt für Schritt isoliert und identifiziert werden. Damit wird zum einen festgestellt, ob von der Kontamination eine Gefährdung für Mensch und Umwelt ausgeht, zum anderen können entsprechende Sanierungsverfahren entwickelt und verwendet werden, die vorrangig die toxikologisch relevanten Substanzen entfernen.

Ebenfalls wird vorgeschlagen, den Sanierungserfolg nicht durch aufwendige, kostenintensive und manuell durchgeführte Biotestverfahren zu überwachen, sondern diese Aufgabe durch den Einsatz von automatisch arbeitenden online-Biomonitoren zu vereinfachen. Diese online-Biomonitore können aufgrund ihrer zeitnahen Analyse der Toxizitäten zusätzlich für die Verbesserung und Verfeinerung der Sanierungsverfahren im laufendem Sanierungsbetrieb genutzt werden. Dies ermöglicht eine effiziente und kontinuierliche Überwachung über einen langen Sanierungszeitraum.

#### **Danksagung**

Wir danken dem bmbf für die Förderung dieses Projektes (02WT9939/2).

Besonders danken möchten wir auch Herrn Dir. Prof. Dr. H. Dieter (Umweltbundesamt Berlin, Fachbereich für Wasser-, Boden- und Lufthygiene) für die Übernahme der externen Betreuung und Begutachtung dieses SAFIRA-Teilprojektes und dieses Berichtes

#### **Literatur**

- Altenburger R, Backhaus T, Boedeker W, Faust M, Grimme LH. (2000). Predictability of the toxicity of multiple chemical mixtures to Vibrio fischeri: Mixtures composed of similarily acting chemicals. Environmental Toxicology and Chemistry 19: 2341-2347
- Anonymous (2000). EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
- Anonymous (1991) Bestimmung der Hemmwirkung von Abwasser auf die Lichtemission von Photobakterium phosphoreum- Leuchtbakterien- Abwassertest mit konservierten Bakterien (L34) DIN 38412 Teil 34
- Backhaus T, Altenburger R, Boedeker W, Faust M, Scholze M, Grimme LH. (2000). Predictability of the toxicity of a multiple mixture of dissimilarily acting chemicals to Vibrio fischeri- Environmental Toxicology and Chemistry 19: 2348-2356
- Brack W, Altenburger R, Ensenbach U, Moder M, Segner H, Schüürmann G. (1999). Bioassay-directed identification of organic toxicants in river sediment in the industrial region of Bitterfeld (Germany)- A contribution to hazard assessment. Archives Environmental Contamination and Toxicology 37: 164-174
- Brack W. (2003). Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures? Analytical and Bioanalytical Chemistry 377:397-407
- Anonymous (2000) Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen (T6) DIN 38415- T6
- Grimme LH, Altenburger R, Backhaus T, Bödeker W, Faust M, Scholze M. (1998). Vorhersagbarkeit und Beurteilung der aquatischen Toxizität von Stoffgemischen. UFZ Bericht 25/1998
- Küster E, Dorusch F, Meißner B, Weiss H, Schüürmann G, Altenburger R. (2003). Toxizitätsreduktion durch (Grundwasser-) Sanierung? Grundwasser 1(8), 32-40
- Küster E, Dorusch F, Vogt C, Weiss H, Altenburger R. (2004) On line biomonitors used as a tool for toxicity reduction evaluation of in situ groundwater remediation techniques.-Biosensors Bioelectronics 19, 1711 - 1722
- Notenboom J, Plénet S, Turquin M-J. (1994). Groundwater Contamination and its Impact on groundwater animals and ecosystems. in: Gilbert J. (ed) Groundwater ecology. San Diego, Calif. [u.a.] : Acad. Press. S. 477-504.
- Schäfers C., Wenzel A., Lukow T., Sehr I., Egert E. (2001). Ökotoxikologische Prüfung von Pflanzenschutzmitteln hinsichtlich ihres Potenzials zur Grundwassergefährdung. UBA-Text 76/01. Berlin.

- Weiß H, Teutsch G, Daus B .(1997):Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA).-UFZ-Bericht (Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH) 27/1997:1 –205.
- Weiß H ,Teutsch G, Fritz P, Daus B, Grathwohl P, Trabitzsch R , Feist B, Ruske R, Boehme O, Schirmer M, (2001): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA)–1.Information zum Forschungsschwerpunkt am Standort Bitterfeld.-Grundwasser 6 (3):113 –122.
- Weiß H, Daus B, Teutsch G, (1999). SAFIRA 2. Statusbericht, UFZ-Bericht (Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH) 17/1999: 1-176

# 14 Analyse der Raumauswirkung mittels digitaler Raummodelle in der Sanierungsforschung – SAFIRA I Bitterfeld

P. WYCISK\*, H. FABRITIUS\*, A. THIEKEN\*\*, O. NEEF\*, K. SOMMERWERK\*, S. SCHNABEL\*

- \*) Martin-Luther-Universität, FG Umweltgeologie, Von-Seckendorff-Platz 3, 06120 Halle / S., e-mail: wycisk@geologie.uni-halle.de'
- \*\*) Geoforschungszentrum Potsdam, Ingenieurhydrologie Sektion 5.4, Telegraphenberg F 227, 14473 Potsdam

## 14.1 Einführung

Die Erfassung, Bewertung und Behandlung großräumiger Grundwasserkontaminationen in heterogenen Aquiferen, die z.T. durch großflächige Braunkohletagebaue noch zusätzlich überprägt wurden, ist sowohl von der flächendeckenden Informationsverarbeitung, wie auch von der modelltechnischen Handhabung räumlich konsistenter Aussagen eine Herausforderung. Vor dem Hintergrund der regionalen Schadstoffbelastung von Grundwasserleitern und den komplexen hydraulischen Verhältnissen aufgrund es eingestellten Braunkohlebergbaus im Raum Bitterfeld wachsen jedoch die Ansprüche sowohl an die Aussagegenauigkeit als auch an die flächendeckende Verfügbarkeit von digitalen geologischen Daten zu hydraulisch relevanten Schichtkörpern, die Einfluss auf die Beurteilung des Strömungs- und Transportverhaltens der Kontaminanten und somit einen Einfluss auf die Umwelt- und Raumverträglichkeit von nutzungs- und sanierungsrelevanten Fragestellungen haben. Die Fragestellung wird im Rahmen des Teilprojektes E1.1 "Umwelt- und Raumverträglichkeit" innerhalb des SAFIRA-Verbundvorhabens bearbeitet (s.a. WYCISK 1998 und WYCISK & KÖHNE 2003). Eine Übersicht zu den Zielen des Verbundvorhabens und dem Modellstandort wurde in WEISS et al. (1999, 2001, 2002) zusammenfassend dargestellt. Die regionale Situation der durch ehemaligen Braunkohlebergbau und chemische Industrie geprägten Region wurde u.a. durch die Arbeiten von KRAPP et al. (1993), KRAPP & RUSKE (1992), PETER et al. (1995), WALKOW (1996) LINDEMANN (2000), WALKOW et al. (2000), KASCHL et al. (2002) und WYCISK et al. (2003b) entsprechend der vorliegenden Untersuchungsstände dargestellt. Neben der Analyse und Beurteilung der Situation der großräumig belasteten Grundwasserleiter standen in den letzten Jahren auch die Fragestellungen nach der Umsetzbarkeit von Sanierungskonzepten sowie fachlichen und rechtlichen Rahmenbedingungen der Gefährdungsabschätzung von großräumigen Grundwasserkontaminationen im Vordergrund (z.B. GROSSMANN et al. 2000, LÜKE & GROSSMANN 2002, GASSNER & WILLAND 2003).

## 14.2 Untersuchungsansatz

Die Komplexität der Fragestellung zur Ableitung von Bewertungsansätzen zur "Umwelt- und Raumverträglichkeit" von sanierungsrelevanten Entscheidungen erfordert einen integrativen raumbezogenen Modellansatz für die im SAFIRA-Projekt relevanten Fragestellungen im Untersuchungsgebiet Bitterfeld – Wolfen. In dem zu entwickelnden digitalen Raummodell "Bitterfeld-Süd" werden dafür in einem Teilmodellraum exemplarisch die verfügbaren bzw. aufbereiteten Informationen zum geologischen Untergrund, der hydrogeologischen Situation, der Grundwasserkontaminanten, der Schutzgüter sowie der aktuellen oder künftigen Flächennutzung integriert. Die vollständige GIS-Fähigkeit des Systems sowie die ortskonkrete Darstellung in hoher Auflösung basierend auf Orthofotos bieten die notwendigen Grundlagen für lokale und regionale Aussagen zur hydrostratigraphischen Situation und zur Regionalisierung von Kontaminationsdaten. Sie stellen damit eine Grundlage für weitergehend zu entwickelnde Bewertungsverfahren und raumbezogene Aussagen sowie fachtechnische Überlegungen dar. Bei der künftig zunehmend bedeutsamen Beurteilung von Stofftransportprozessen gehen besonders die Anforderungen an ein GIS-basiertes, digitales 3D-Untergrundmodell bezüglich ihrer Aussagegenauigkeit über konventionelle Strukturmodellkonzepte als Bestandteil von hydraulischen Modellen oder Visualisierungstools deutlich hinaus.

Die langjährige Nutzungsgeschichte des Standortes Bitterfeld bezüglich diverser Stoffeintragsquellen erfordert den Aufbau eines digitalen Raummodells zur Bearbeitung der komplexen Datenlage und Fragestellung (Abb. 14.1). Dies betrifft sowohl die heterogene Situation der Grundwasserleiter und -geringleiter bezüglich ihrer Stoffaustragspfade in Abhängigkeit wechselnder Grundwasserstände, als auch das komplexe und lokal differenzierte Schadstoffgemisch des ehemaligen Industrieund Chemie-Standortes, das nur bei ausreichend detaillierter Darstellung auf der Ebene von Einzelstoffen bzw. repräsentativen Stoffgruppen beurteilt werden kann. Dieser Aspekt ist um so bedeutsamer, da der Untersuchungsraum aufgrund der heterogenen hydraulischen Bedingungen, sowie durch ehemals wechselnde großräumige Wasserhaltungen und dem nachfolgenden Grundwasserwiederanstieg, als dynamisch wirkendes System mit seinen Wechselwirkungen verstanden werden muss. In einem ersten Schritt werden daher für ein besseres Stoff- und Prozessverständnis Datensätze aus dem Grundwasser-Monitoring im Hinblick auf das Ranking von Prioritätskontaminanten und die Ableitung von regionalen Beziehungen untersucht. Weiterführende Aussagen zur Regionalisierung der Kontaminanten und ihrer "fate and pathway" Beziehungen in einem weitreichenden Nutzungsumfeld können nur GIS-basiert und in dieser Arbeit mittels anschließender hydrogeologischer Prinzip-Modellierungen beurteilt werden. Damit war auch eine zentrale Fragestellung zu klären, in wie weit die einzelnen thematischen Teilmodule innerhalb des GIS-basierten Raummodells modelltechnisch miteinander nutzbar sind und als Analyse- und Prognosewerkzeuge eingesetzt werden können.



Abbildung 14.1: Daten-Struktur des digitalen Raummodells "Bitterfeld-Süd". Die Darstellung kennzeichnet die Organisationszuständigkeit des Jahres 1999 / 2000 zu Beginn des Projektes.

# 14.3 Digitales Raummodell "Bitterfeld Süd"

# Geologie und Hydrogeologie

Das geologische Raummodell ist ein GIS-gestütztes, flächennutzungsbezogenes, geologisch / hydrogeologisches, echtes 3D-Rauminformationssystem, das standortabhängige Informationen zur Situationsbewertung und zur Planung enthält und sowohl unter wissenschaftlichen, wie auch fachtechnischen Fragestellungen genutzt werden kann. Im Gegensatz zu häufig eingesetzten 2,5D-Flächenmodellen in Geoinformationssystemen, handelt es sich bei dem echten 3D-Modell um ein Volumenmodell, das mit dem durchgeführten Ansatz auch noch eine vollständige GIS-Kompatibiltät aufweist (vgl. WYCISK & FABRITIUS 2003).

Aufgrund der Komplexität der Problemstellung sowie der Großräumigkeit der Kontamination stellt dieser integrative Ansatz mit digital verfügbaren Informationen zum geologischen Untergrund, der hydrogeologischen Situation, den Kontaminanten und den Schutzgütern einschließlich der aktuellen Flächennutzung sowohl die notwendige Grundlage für zu entwickelnde weitergehende Bewertungsverfahren, als auch für lokale und regionale Aussagen der hydrostratigraphischen Situation und zur Regionalisierung von Kontaminationsdaten dar (WYCISK 1998).

Die digitale 3D-Bearbeitung von geologischen Strukturmodellen in heterogenen Aquiferen, die z.T. durch großflächige Braunkohletagebaue noch zusätzlich überprägt wurden, ist bis heute sowohl von der flächendeckenden Informationsverfügbarkeit, als auch von der modelltechnischen Handhabung nach wie vor schwierig und sehr aufwendig. Vor dem Hintergrund der regionalen Schadstoffbelastung von Grundwasserleitern und den komplexen hydraulischen Verhältnissen aufgrund des eingestellten Braunkohlebergbaus im Raum Bitterfeld wachsen jedoch die Ansprüche sowohl an die Aussagegenauigkeit als auch an die flächendeckende Verfügbarkeit von digitalen geologischen Daten. Nicht zuletzt werden in einem solchen Zusammenhang an das räumliche Verständnis bezüglich der Heterogenität und Lagebeziehung hydraulisch relevanter Schichtkörper besondere Anforderungen gestellt, die Einfluss auf die Beurteilung des Strömungs- und Transportverhaltens der Kontaminanten haben.

Vor diesem Hintergrund gehen die Anforderungen an ein digitales 3D-Geologiemodell über konventionelle Strukturmodelle als Bestandteil von gängigen hydraulischen Modellen oder Visualisierungstools deutlich hinaus, da aufgrund der Heterogenität und z.T. irregulären Geometrien der einzelnen sedimentologischen Körper eine detaillierte und geometrisch korrekte Wiedergabe nur eingeschränkt möglich war.

nachfolgenden Voraussetzungen und Auswertefunktionen sind für Die die Aufgabenstellung im Projekt zur Beurteilung der standort-abhängigen Situation zu erfüllen (WYCISK et al. 2002). Hierzu gehören die optimale Erfassung und möglichst reale Abbildung der sedimentologischen Körper, auch bei sehr unterschiedlicher Bohraufschlussdichte, die realitätsnahe, d.h. echte 3D-Modellierung sowohl von natürlichen als auch anthropogenen lithostratigraphischen Körpern, sowie die Abbildung der Mächtigkeitsverteilung und Berechnung der Kubaturen, einschließlich der Höhenlage NN der Schichtunterseiten. Die Auswertungsmöglichkeiten sollten dabei auch die Positionierung beliebiger vertikaler und horizontaler Profilschnitte sowie deren Verknüpfung im Modell und das Erstellen von virtuellen Bohrungen ermöglichen. Die Einbindung von hydrogeologischen Messwerten und Kontaminanten, sowie die Parametrisierung der Zellen einzelner Schichtkörper nach unterschiedlichen Anforderungen soll dabei künftig realisiert werden. Die Übernahme des digitalen Datensatzes über Schnittstellen in die Strömungs- und Transportmodellierung (MODFLOW und FEFLOW), einschließlich der vollständigen GIS-Fähigkeit mit konventionellen Systemen, wie z.B. ArcView, sollte gegeben sein.

### Modellentwicklung

Die Datengrundlage des geologischen Modells basiert auf 125 nach Repräsentanz selektierten Bohrungen, die in 28 Profilschnitten auf einer Fläche von 16 km<sup>2</sup> vernetzt

wurden. Aufgrund der stratigraphischen Untergliederung und starken Heterogenität der quartären Einheiten wurden 31 lithostratigraphische Horizonte (Körper) auf der Basis von 37 modellierten Höhenrasterflächen bearbeitet (FABRITIUS 2002, WYCISK et al. 2002). Die im Modell verwendete Rasterzellengröße von 10 x 10 m orientiert sich an der Auflösung des zur Verfügung stehenden amtlichen digitalen Höhenmodells (DGM). Das vorliegende 3D-Modell stellt damit eines der hochauflösendsten und detailliertesten 3D-Untergrundmodelle in Deutschland dar.

Im Vorfeld einer digitalen geologischen Raummodellierung mit GeoObject 2 (SOBISCH 2000) wird auf der Basis vernetzter Profilschnitte ein konventionelles Schichtenmodell des Modellgebietes erstellt. Die stratigraphische und lithofazies-orientierte Bearbeitung der Schnitte ermöglicht eine vollständige Plausibilitätskontrolle bei der Schnittvernetzung und eine mögliche differenzierte Parametrisierung im Modell. Das Zusammenfassen von lithologischen Einheiten ist bei einer nachfolgenden Modellkopplung mit Strömungs- und Transportmodellen problemlos möglich. Eine detaillierte Darstellung der 3D-Modellierung wird in FABRITIUS (2002) und WYCISK et al. (2002) wiedergegeben.

## Hydrogeologische Einheiten

Das hydrogeologische Strukturmodell des Raumes Bitterfeld wird geprägt von zahlreichen Grundwasserleitern, grundwasserhemmenden Einlagerungen und einem mehr als zehn Meter mächtigen Grundwassergeringleiter, dem Rupelton des Oligozäns. Geologische Beschreibungen des Standortes erfolgten u.a. durch KRAPP & RUSKE (1992), RUSKE et al. (1997), RUSKE et al. (1999) und WYCISK et al. (2002). Die Abb. 2 zeigt einen E-W Schnitt durch das Modellgebiet Süd auf der Höhe der SAFIRA-Pilotanlage. Die Oberfläche des Rupeltons ist im Bereich Bitterfeld durch eine rinnenartige Eintiefung in östlicher Richtung strukturiert. Zur Übersicht der detaillierten geologischen Abfolge und Kennzeichnung der jeweiligen hydraulischen Parameter wird auf WEISS et al. (2001) und Wycisk et al. (2002) verwiesen.

Über dem Rupelton liegt eine 20 – 30 m mächtige Serie von miozänen, feinkörnigen Sanden, die von unten nach oben in Glaukonitsand, Unterer Glimmersand und Oberer Glimmersand (Cottbuser Schichten) gegliedert wird. Diese Abfolge von Sanden stellt den unteren, bedeutenden und gleichzeitig durchgängigen Grundwasserleiter der Region dar. Der basale Glaukonitsand geht kontinuierlich in den Unteren Glimmersand über. Hinsichtlich ihrer hydraulischen Eigenschaften bilden beide eine Einheit. Unterer und Oberer Glimmersand werden in der Umgebung von Bitterfeld stellenweise durch den "Breitenfelder Horizont" geteilt. Es handelt sich bei ihm um eine Folge geringmächtiger, kohliger Schluffe und Tone, die mit Mittel- bis Grobsanden wechsellagern und einen Grundwasserhemmer darstellt.



Abbildung 14.2: E-W Schnitt Bitterfeld-Süd mit dem gebietstypischen Profilaufbau des geologischen Modells in der Höhe des SAFIRA-Standortes. Besonders zu beachten sind die Heterogenitäten in den verbliebenen quartären Sedimenten (Verändert nach Wycisk et al. 2002).

Der Obere Glimmersand ist ein ungeschichteter, feinsandiger Mittelsand, der scharf begrenzt über dem Breitenfelder Horizont oder dem Unterem Glimmersand lagert. Der Glimmersand wird im Raum Bitterfeld-Wolfen von den Braunkohlen des miozänen Flözhorizontes überlagert. Es sind mehrere Flöze mit 8 – 10 m Mächtigkeit, die in Senken mehr als 15 m erreichen. Die Braunkohle, hydraulisch als grundwasserhemmend bis geringleitend eingestuft, war Gegenstand eines mehr als 150 Jahre dauernden Bergbaus. Über den Kohlen folgt westlich und südlich Bitterfeld der sogenannte Decktonkomplex, eine Serie von Tonen und kohligen Schluffen, die zum Teil mehr als 10 m mächtig werden und in die dünne Sandschichten eingelagert sind.

Über diesen Sedimenten des Tertiärs lagert eine vorwiegend sandig-kiesige, quartäre Schichtenfolge des Pleistozäns und Holozäns. Sie wird dominiert von fluviatilen Ablagerungen der Mulde, die während der Saale- und Weichselzeit sowie im Holozän entstanden sind. Es sind Wechsellagerungen von Kiesen mit grob- und feinkörnigen Sanden. Während die saalezeitlichen Kiessande der Mulde nur westlich von Bitterfeld verbreitet sind, treten die weichselzeitlichen Niederterrassen-Sedimente der Mulde weiträumig im Raum Bitterfeld-Wolfen auf. Es handelt sich bei diesen quartären Ablagerungen um bis zu 14 m mächtige, z.T. gut grundwasserleitende Sande und Kiese, in die schluffig-tonige Horizonte eingelagert sind, die örtlich auch Torfe enthalten können. Hydraulisch bedeutsam ist hierbei eine ca. 1-2,5 m mächtige, interstadiale Schluff-Sand-Ton-Torffolge, die periglazial überprägt als lokaler Grundwasserhemmer auftritt und den Grundwasserleiter in eine untere und obere Folge trennt.

Westlich und nordwestlich Bitterfeld ist unter der Basis der Niederterrasse eine z.T. 15 m mächtige, sandig-kiesige Rinne vorhanden, deren Geröllführung der Niederterrasse der Mulde gleicht (vgl. RUSKE et al. 1999, WYCISK et al. 2002). Diese fluviatile Rinne ist zumeist 200 m breit und wurde vom Südrand Bitterfelds bis nach Greppin nachgewiesen. Die kiesigen und z.T. kohligen Sande der fluviatilen Rinne sind gut wasserdurchlässig. Die Rinne schneidet erosiv in Glimmersande oder in die Braunkohle ein. Ihre gegenüber den umgebenden Sedimenten höhere Wasserwegsamkeit charakterisiert sie als ein bedeutendes, lokales Drainageelement, das sich in nordwestliche Richtung erstreckt. Zu Beginn des Holozäns wurde der Ostteil der Niederterrasse der Mulde im Raum Bitterfeld-Wolfen wieder erosiv abgetragen. Anschließend wurde die jüngste Terrasse der Mulde und Auelehm in diesem Bereich abgelagert.

Durch den umfangreichen Braunkohlenbergbau wurde diese Abfolge von hydrologisch relevanten, natürlichen geologischen Einheiten gestört. Die ausgekohlten Flächen westlich Bitterfelds sind mit schlecht wasserdurchlässigem Materialien des tertiären Decktons aufgefüllt worden. Der Tagebau Goitzsche, östlich von Bitterfeld blieb als Restloch erhalten. In den Kippenbereichen südöstlich von Bitterfeld dominieren überwiegend sandige Ablagerungen mit höheren hydraulischen Durchlässigkeiten.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse beziehen sich grundsätzlich auf den Zeitraum vor dem Hochwasser August 2002, d.h. als Referenzzustand wird der Grundwasserstand 2000 (UFZ/GFE) für die Zustandsanalyse zugrunde gelegt.

## Kontaminanten im Grundwasser

Aufgrund der langjährigen Nutzungsgeschichte durch die ehemalige chemische Industrie und die Deponierung von industriellen Abfallstoffen in ehemaligen Tagebauen mit ca. 15 Altablagerungen entstanden großräumige Grundwasserverunreinigungen mit einer Fläche von ca. 25 km<sup>2</sup> durch eine Vielzahl von organische Schadstoffen (u.a. PETER et al. 1995, WEISS et al. 1999, GROSSMANN et al. 2000, LINDEMANN 2000, WALKOW et al. 2000, KASCHL et al. 2002, WYCISK et al. 2003B).

Für die Bewertung der regional belasteten Grundwasserleiter wurden Daten aus dem großflächigen Monitoring mit einem dreistufigen Untersuchungsansatz exemplarisch ausgewertet (VGL. THIEKEN 2002). Die drei Stufen beinhalten: 1. Datenaufbereitung und -konsolidierung, 2. Ranking von Prioritätskontaminanten und 3. Ableitung der regionalen Beziehung von Kontaminanten (Mustererkennung). Neben der Erstellung von Kontaminationsprofilen und der Ableitung von Prioritätskontaminanten war zu klären, welche Einzelstoffe und Stoffgruppen das Grundwasser großräumig

verunreinigen, welche nur lokal auftreten. Des Weiteren sollte geprüft werden, ob bzw. welche Parameter redundante Informationen liefern. Eines der Hauptziele dieser Untersuchung bestand darin, mittels statistischer Analysen ein besseres Verständnis über die Zusammensetzung der Kontamination zu erhalten, weitergehenden Aufschluss über das Transport- und Umweltverhalten von Stoffen und eventuelle Rückschlüsse über die Transmissionspfade ziehen zu können.

Die statistische Analyse basiert auf Beispieldaten eines mehrjährigen Grundwassermonitorings mit über 900 Proben und 120 Merkmalen (Stoffen) aus 377 Messstellen, die in den Jahren 1991-1998 (Datensatz 9198M) erhoben wurden. In der ersten Stufe der Bearbeitung wurden dabei die verschiedenen Datenbestände konsolidiert, in einer Datenbank zusammengeführt und auf Plausibilität geprüft. Der konsolidierte Gesamtdatensatz wurde in MS Access als relationales Datenbankchema formuliert, was eine laufende Aktualisierung und Erweiterung des Datenestandes sowie eine Anbindung an das Geo-Informationssystem ArcView und an weiterführende Statistikprogramme (SPSS) ermöglicht. Aus diesem Vorgehen resultierten Teildatensätze für die nachfolgenden statistischen Auswertungen.

### Bestimmung der Kontaminationskriterien

Um die regionale Kontaminationsrelevanz der über 60 analysierten organischen Verbindungen aus einem Beispieldatensatz abzuleiten, wurden stoffspezifische generalisierte Kontaminationskriterien (Emissions-Nachweishäufigkeit und mittlere Emissionskonzentration) ermittelt und mit Rankingverfahren (Kontaminationsprofilen, Hasse-Diagramm-Technik, Clusteranalysen) verarbeitet (THIEKEN 2002). Kontaminationsprofile werden nach KERNDORFF et al. (1993) mit den zwei Kontaminationskriterien Emissions-Nachweishäufigkeit (ENH) und mittlere Emissionskonzentration (MEK) bestimmt und auf einer Skala von 1 bis 100 normiert. Durch Multiplikation der Bewertungszahlen für die Kontaminationskriterien ENH und MEK wird die Gesamt-Bewertungszahl (BZ<sub>ges</sub>) ermittelt. Die Abfolge von Stoffen, die absteigend nach ihrer Gesamt-Bewertungszahl sortiert sind, ergeben das Kontaminationsprofil.

Die Emissionsnachweishäufigkeit (ENH) von 25 Stoffen ist für das Untersuchungsgebiet in Abb. 14.3 dargestellt. Dabei wird der Datensatz mit den analytischen Nachweisgrenzen als Relevanzgrenzen (RG = NWG) verwendet. Da nicht alle Substanzen an allen 377 Messstellen erhoben wurden, variieren die Stichprobenumfänge für die einzelnen Stoffe zwischen minimal 83 und maximal 371 Werten. Damit sind alle Verbindungen in diesem Datensatz ausreichend repräsentiert. Aus dieser Rangfolge wird sowohl die Häufigkeit der Stoffe im Grundwasser als auch das Ausmaß des Censorings im Datensatz deutlich, d.h. "Abschneiden" der statistischen Verteilung an der analytischen Nachweisgrenze.

Wie die Abb. 14.3 zeigt, beträgt die höchste ENH 97 % für Tetrachlorethen; es folgt alpha-HCH mit 94 %. Acht weitere Substanzen werden in mehr als 75 % aller
Messstellen nachgewiesen und weisen daher nur geringfügiges Censoring auf. In diesem oberen Bereich in Abb. 14.3 dominieren klar die Stoffgruppen LHKW und HCH, gefolgt von den Chlorbenzenen. Alle untersuchten LHKW, HCH-Isomere, Chlorbenzene, DDT/D/E-Isomere, BTEX-Aromaten und Chloraniline treten in mindestens 10 % aller beprobten Messstellen auf, während die untersuchten Chlorphenole, Nitrophenole und Nitrochlorbenzene sowie Dimethoat in weniger als 10 % oder gar 5 % der Messstellen nachzuweisen sind. Die letzt genannten Stoffgruppen werden nur punktuell im Untersuchungsgebiet nachgewiesen und weisen hochgradiges Censoring auf.

Innerhalb der Stoffgruppe der LHKW fällt eine Abfolge nach dem Chlorierungsgrad der Stoffe auf. Die drei- und vierfach chlorierten LHKW werden häufiger nachge als die zweifach chlorierten und Vinylchlorid. Bei den Chlorbenzenen ist eine solche Reihung nicht vorhanden. Zwar werden Mono- und 1,2-Dichlorbenzen wesentlich häufiger als die anderen Chlorbenzene nachgewiesen, doch die Tri- und vor allem die Tetrachlorbenzene erreichen höhere ENH als z.B. 1,4- und 1,3-Dichlorbenzen.





Abbildung 14.3: Die 25 häufigsten Stoffe "Emissions-Nachweishäufigkeit" im Grundwasser, Datensatz 9198M; Relevanzgrenzen entsprechen den analytischen Nachweisgrenzen (Thieken 2002).

Das Kontaminationskriterium Mittlere Emissionskonzentration (MEK) entspricht dem Median der Konzentrationen über der Relevanzgrenze (s. Abb. 14.4). Im Datensatz erstrecken sich die MEK von 0.011 µg/l für Hexachlorbenzen bis 190 µg/l für 4-Nitrophenol, also über vier Größenordnungen, wenn die analytischen Nachweisrenzen als Relevanzgrenzen genommen werden. Für zwölf Stoffe liegen die Mediane über 10 µg/l: u.a. für die LHKW cis- und trans- 1,2-Dichlorethen, Vinylchlorid und 1,2-Dichlorethan sowie für Monochlorbenzen. 50 % der Nachweise dieser Einzelstoffe überschreiten demnach bereits die Prüfwerte für die jeweils zugehörige Stoffgruppe.

Auch in der Reihung nach der MEK belegen Vertreter der Stoffgruppe LHKW relativ hohe Positionen. Da die MEK nur aus Werten über den Relevanzgrenzen bestimmt werden, werden sie durch die Höhe der Relevanzgrenzen beeinflusst. Bei erhöhten Relevanzgrenzen steigen die MEK tendenziell bei Substanzen, deren analytische Nachweisgrenze kleiner als die Relevanzgrenze ist, da durch den Wegfall der geringen Messwerte (< 0.1  $\mu$ g/l, < 1  $\mu$ g/l bzw. < 10  $\mu$ g/l) der Schwerpunkt der Verteilung nach rechts verschoben wird.



Färbung erfolgte nach Stoffgruppen: •: LHKW, •: BTEX, •: CB, •: sonstige. Bei nicht eingefärbten Stoffen wurde der Median aus weniger als fünf Messwerten bestimmt und ist daher als unsicher einzustufen.

Abbildung 14.4: Stoffreihung nach dem Median der nachgewiesenen Konzentrationen "Mittlere Emissions-Konzentration" für die ersten 25 Stoffe im Datensatz 9198M. Relevanzgrenzen entsprechen den analytischen Grenzen (Thieken 2002).

### Kontaminationsprofile

Um die Stellung einzelner Stoffgruppen innerhalb des gesamten Stoffspektrums betrachten zu können, wurden alle Stoffe im Datensatz als durchschnittliches Kontaminationsprofil für das Untersuchungsgebiet geordnet (Tab. 14.1). Die Gesamtewertungszahlen erreichen das theoretische Maximum von 10000 nicht. Der höchste Wert beträgt 6590 für Monochlorbenzen, gefolgt von Tetrachlorethen, Trichlorethen, 1,2-Dichlorbenzen und Trichlormethan, die jeweils mehr als 5000 Bewertungspunkte erreichen. Es folgen fünf weitere LHKW, drei HCH-Isomere, die zwei anderen Dichlorbenzene sowie Benzen und Toluen mit jeweils mehr als 2500 Punkten. In der Gesamtbewertung nehmen Vertreter der LHKW eine wichtige Position ein. Auch Mono- und Dichlorbenzene, Benzen sowie HCH-Isomere sind im oberen Teil des Kontaminationsprofils zu finden, während z.B. die DDT/D/E-Isomere wesentlich niedrigere Ränge erhalten.

Tabelle 14.1: Kontaminationsprofil der 63 Stoffe im Datensatz 9198M mit den Bewertungszahlen der<br/>ENH (Emissionsnachweishäufigkeit), MEK (Mittlere Emissionskonzentration und der<br/>Gesamtbewertungszahl nach Kerndorff et al (1993) sowie der Klassenzugehörigkeit. (Thieken<br/>2002)

Substanz	Abkürzung	BZ-ENH	BZ-MEK	BZ <sub>ges</sub>	Klasse BZ <sub>ges</sub>	
Monochlorbenzen	MCB	86.05	76.58	6590	1	
Tetrachlorbenzen	PCE	100.00	64.59	6459	1	
Trichlorbenzen	TCE	90.95	58.05	5280	1	
1,2-Dichlorbenzen	12DCB	86.68	60.82	5272	1	
Trichlorbenzen	ТСМ	92.05	54.56	5022	1	
1.1.2.2-Tetrachlormethan	1122PCA	77.78	61.70	4799	2	
Vinvlchlorid	VC	63.15	75.74	4783	2	
alpha-HCH	aHCH	96 22	48 23	4641	2	
delta-HCH	dHCH	89.70	45.25	4059	2	
1.4-Dichlorbenzen	14DCB	66.52	59.65	3968	2	
Benzen	B	61.83	63.84	3947	2	
Dichlormethan	DCM	49.54	65.69	3254	2	
Tetrachlormethan	TeCM	88 21	34 03	3002	2	
cis 1 2-Dichlorethen	cis12DCF	38.08	76.86	2927	2	
gamma-HCH	aHCH	81.44	34.48	2808	2	
1.3-Dichlorbenzen	13DCB	48 57	57.26	2781	2	
Toluen	To	47.62	53 18	2533	2	
beta-HCH	bHCH	73.61	32 51	2393	3	
	200	30.28	76.32	2000	3	
1.2-Dichlorethan	1200	20.20	70.32	2005	3	
1 1 1 2 Tetrachlorethan	1112000	68.03	28.21	10/5	3	
1, 1, 1, 2-1 et achiorethan	1224ToCB	70.00	20.21	1943	3	
T,2,3,4-Tetrachiorbenzen		22.52	54.41	1760	3	
1.2.4 Trichlorbonzon		57.32	30.50	1709	3	
m Yylon	124100	29 12	57.07	1621	3	
	nnDT	20.13	21.97	1612	5	
p,p-DDT Trans 1.2 Dichlorothon	trans12DCE	10.00	Z1.03 75.63	1452	3	
	12V	19.20	75.05	1432	5	
		23.33	10 04	1417	3 2	
0, p-DDT		70.07	10.04	1294	3	
1,2,4,5- und 1,2,3,5- retrachiorbenzen	12431606	10.12	17.47	1233	4	
p-Xylen	14X	21.04	58.64	1234	4	
1,3,5-I richlorbenzen	1351CB	47.29	24.14	1141	4	
	4CA	12.71	84.71	1077	4	
1,2,3-1 richlorbenzen	1231CB	50.35	19.00	957	4	
4-Chior-3-Methylphenol	MeCP	8.27	91.92	760	4	
p,p-DDD	ррици	62.52	10.31	644	4	
o-Nitrochlorbenzen	2CNB	10.81	55.92	604	5	
2-Chlorphenol	2CP	8.27	58.80	486	5	
o,p-DDD	opDDD	47.85	9.80	469	5	
p-Nitrochlorbenzen	4CNB	5.90	69.19	408	5	
p,p-DDE	ppDDE	40.28	8.92	359	5	
2,4,6-1 richlorphenol	2461CP	5.85	60.01	351	5	
1,1,1-I richlorethan	1111CA	22.94	14.93	343	5	
2,4-Dichlorphenol	24DCP	4.63	59.27	275	6	
2,3-Dichlornitrobenzen	23DCNB	4.45	76.74	265	6	
0,p-DDE		23.72	10.98	260	6	
		3.42	70.76	242	6	
4-Nitrophenol		2.23	100.00	223	6	
2,5-Dicniornitrobenzen	25DCNB	2.23	82.71	184	6	
2,3,4-1 richlomitrobenzen		2.23	79.21	1/0	0	
Dimethoat		1.75	79.21	139	0	
2 Nitranhanal		33.31	3.04 54.04	121	0	
		2.23	34.24	121	0	
		33.75	1.90	00	0	
	40P	1.00	1.00	1	7	
2,4-Dichlornitrobenzen		1.00	1.00	1	<u>/</u>	
2,3,5,6-1 etrachlornitrobenzen		1.00	1.00	1	<u>/</u>	
2-Chior-4-Nitrophenol	ZNZCP	1.00	1.00	1	<u>/</u>	
2-Chior-6-Nitrophenol	6N2CP	1.00	1.00	1	<u>/</u>	
	JN4CP	1.00	1.00	1	<i>[</i>	
		1.00	1.00	1	$\frac{1}{7}$	
4,o-UINItro-2-metnylphenol		1.00	1.00	1	<u>/</u>	
Parathionmethyl	РIМ	1.00	1.00	1	7	

Mittels Clusteranalyse wurde untersucht, wie sich die beiden Kontaminationskriterien ENH und MEK auf die Gesamtbewertungszahlen auswirken. Tabelle 14.1 zeigt, dass unter den untersuchten Stoffen keine vollständige Ordnung herstellbar ist, d.h. die Bewertungszahlen für ENH und MEK nehmen nicht in derselben Reihenfolge ab wie die Gesamtbewertungszahlen. Daher wurde mit den ENH und MEK ein Hasse-Diagramm erstellt (Abb. 14.5-A). Die Hasse-Diagramm-Technik basiert auf der Theorie der partiellen Ordnungen und beinhaltet sowohl die Erstellung als auch die Analyse der Hasse-Diagrammen (vgl. Brüggemann et al 1999). Die Hasse-Diagramme stellen die Restordnung der Einzelstoffe (Abb. 14.5-A) bzw. der Cluster (Abb. 14.5-B) dar. Die Stoffe oder Cluster, bei denen beide Bewertungszahlen kontinuierlich abnehmen, werden im Hasse-Diagramm untereinander angeordnet und durch Linien verbunden. Solche Stoffe bilden eine Rangordnung und sind vollständig miteinander vergleichbar, wobei folgendes gilt: je höher der Level eines Stoffes im Hasse-Diagramm ist, desto höher sind die Kontaminationskriterien und desto höher ist auch die Relevanz dieses Stoffes für die Grundwasserkontamination. Beispielsweise ist Tetrachlorethen (PCE) in Abb. 14.5-A auf dem höchsten Level angeordnet, da es sowohl für ENH als auch für MEK hohe Bewertungszahlen erreicht. PCE hat außerdem insgesamt 46 Nachfolger, d.h. beide Kontaminationskriterien sind für PCE höher als für alle nachfolgenden Stoffe. Weist eins der beiden Kontaminationskriterien eine entgegengesetzte Tendenz auf, werden die Stoffe nebeneinander auf einem Level angeordnet und nicht verbunden. Dies gilt z.B. für Monochlorbenzen (MCB) und PCE, da MCB eine höhere MEK, aber eine niedrigere ENH als PCE aufweist. Hasse-Diagramme sind daher ein effizientes Werkzeug, um darzustellen, wie sich verschiedene Bewertungskriterien zueinander verhalten. Bei der Aggregation zur einer Gesamtbewertungszahl (Tab. 14.1) geht diese Information verloren.

Das Hasse-Diagramm der Einzelstoffe (Abb. 14.5-A) besteht aus insgesamt 13 Ebenen. Das einzige minimale Element wird durch die Substanzen gebildet, die bislang gar nicht im Grundwasser nachgewiesen, d.h. oberhalb der Relevanzgrenze liegen. Diese Stoffe sind für die Grundwasserbelastung wenig relevant, sie stehen auch am Ende des Kontaminationsprofils und werden im Cluster 6 zusammengefasst. Demgegenüber existieren sechs maximale Elemente (Abb. 14.5-A): 4-Nitrophenol (4NP), 4-Chlor-3-Methylphenol (MeCP), p-Chloranilin (4CA), cis 1,2-Dichlorethen (cis12DCE), Monochlorbenzen (MCB) und Tetrachlorethen (PCE). Ihre Stellung im Hasse-Diagramm legt eine hohe Relevanz der Stoffe nahe. Im Kontaminationsprofil und in der Clusteranalyse werden die genannten Stoffe jedoch sehr unterschiedlich klassifiziert (Tab. 14.1, Tab. 2). Die Kontaminationskriterien und die Ergebnisse der Cluster-analyse zeigen, dass die ersten drei dieser Stoffe (aus dem Cluster 5) nur punktuell im Untersuchungsgebiet nachgewiesen werden. Sie sind daher regional von untergeordneter Bedeutung. Ihre hohe Position im Hasse-Diagramm zeigt aber, dass sie lokal durchaus in hohen Mengen auftreten können.

Tabelle 14.2:         6-Clusterlösung mit den Bewertungszahlen für die Emissions-Nachweishäufigkeiten und
mittleren Emissionskonzentrationen der 63 Stoffe im Datensatz 9198M, Methode: quadrierte
euklidische Distanz, Ward-Algorithmus. (Thieken 2002).

Cluster	Stoffe	BZ-ENH	BZ-MEK	BZ <sub>ges</sub>
1	Trichlormethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Vinylchlorid, Tri-/ Tetrachlorethen, Benzen, Monochlorbenzen, 1,2- und 1,4- Dichlorbenzen, alpha-HCH, delta-HCH	62 100	45 77	3947 6590
2	Tetrachlormethan, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, 1,2,3-/1,2,4-/ 1,3,5-Trichlorbenzen, 1,2,3,4-/1,2,4,5- und 1,2,3,5- Tetrachlorbenzen, gamma-HCH, p,p-/o,p-DDT, p,p-DDD	47 88	10 34	644 3002
3	Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, cis/trans 1,2-Dichlor- ethen, 1,3-Dichlorbenzen, Ethylbenzen, Toluen, o-/m-/p- Xylen, o-Chloranilin	19 50	53 77	1234 3254
4	1,1,1-Trichlorethan, Penta-/Hexachlorbenzen, o,p-DDD, p,p-/o,p-DDE	23 48	2 15	66 469
5	o-/p-Nitrochlorbenzen, 2,3-/2,5-Dichlornitrobenzen, 2,3,4- Trichlornitrobenzen, 2-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 4-Chlor-3-Methylphenol, Penta- chlorphenol, 2-/4-Nitrophenol, p-Chloranilin, Dimethoat	213	54 100	121 1077
6	2,4-Dichlornitrobenzen, 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzen, 4- Chlorphenol, 2,4-Dinitrophenol, 4,6-Dinitro-2-Methyl- phenol, 2-Chlor-4-Nitrophenol, 2-Chlor-6-Nitrophenol, 4- Chlor-3-Nitrophenol, Parathionmethyl	1	1	1

Da das Hasse-Diagramm bei vielen Einzelstoffen schnell unübersichtlich wird, wurde eine Clusteranalyse vorgeschaltet, um Stoffe mit ähnlichen Bewertungszahlen zu Gruppen zusammen zu fassen (Tab. 14.2). Durch die Anordnung der Clusterzentren in einem Hasse-Diagramm (Abb. 14.5-B) werden ihre wesentlichen Beziehungen gut sichtbar: Während die Cluster 1, 2, 4 und 6 eine Rangordnung bilden, gilt dies für die Cluster 3 und 5 nicht. Wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, zeichnen sich diese beiden Cluster durch vergleichsweise hohe MEK und niedrige ENH aus. Vor allem die Stoffe im Cluster 5 werden nur punktuell im Untersuchungsgebiet nachgewiesen. Deshalb kann ihre MEK nur auf einer sehr unsicheren Datenbasis ermittelt werden. Vorteilhaft an der Clusteranalyse und der Hasse-Diagramm-Technik ist, dass diese Stoffe damit sichtbar von den anderen Stoffen separiert werden. Die Stoffe im Cluster 3 erhalten trotz vergleichsweise geringer ENH insgesamt recht hohe Bewertungszahlen und Ränge im Kontaminationsprofil. Die Unvergleichbarkeit mit den anderen Stoffen muss wahrscheinlich auf ein anderes Umweltverhalten zurückgeführt werden, was zum Beispiel in der unterschiedlichen Abbaubarkeit der Stoffe oder ihren physiko-chemischen Parametern liegen kann.



Färbung erfolgte nach Stoffgruppen: ●: LHKW, ●: BTEX, ●: CB, ●: HCH, ●: DDT/D/E, ●: sonstige. Die Abkürzungen sind Tabelle 4.6 zu entnehmen.

 Abbildung 14.5: Hasse-Diagramme mit den Kontaminationskriterien Emissions-Nachweishäufigkeit und mittlere Emissionskonzentration aus dem Datensatz 9198M. A: Einzelstoffe, B: Clusterzentren aus Tab. 14.2 (Thieken 2002). (Ausführliche Erläuterung siehe Text).

Die Relevanz der Einzelstoffe für die Grundwasserkontamination kann aus der Stellung der Stoffe im Hasse-Diagramm folgendermaßen abgelesen werden. Zum einen ist die Ebene, d.h. die gleiche Höhe innerhalb des Diagramms auf dem sich ein Stoff befindet, von Belang. Zum anderen spielt der Grad seiner Vernetzung, d.h. die Zahl der Nachfolger, eine wichtige Rolle.

25 oder mehr Nachfolger haben alle Stoffe aus dem Cluster 1 in Tab. 14.2 sowie Diund Tetrachlormethan, gamma-HCH und cis 1,2-Dichlorethen, die zu den Clustern 2 und 3 gehören (Tab. 14.2). Außerdem belegen diese Stoffe die ersten 15 Ränge im Kontaminationsprofil (Tab. 14.1). Sie könnten daher als eine Art regionale Leitparameter für die Grundwasserkontamination fungieren, d.h. sie sollten kontinuierlich erhoben und ausgewertet werden. Die regionale Relevanz und Repräsentativität dieser Stoffe muss jedoch durch räumlich differenzierte Kontaminationskriterien belegt werden.

### Landnutzung und Qualitätsziele

### Landnutzungsklassifikation

Im Rahmen einer flächenbezogenen, detaillierten Schutzgut- und Expositionsbetrachtung des Untersuchungsgebietes ist eine digitale Landnutzungsklassifikation notwendig, die eine ausreichende Auflösung der einzelnen Objektklassen und Aktualität aufweisen muss. Zur vergleichenden Bewertung der verfügbaren Geodatenbasis wurden die digitale Datensätze ATKIS, CIR-Luftbildgestützte Biotoptypenund Nutzungstypenkartierung und aus Vergleichsgründen Corine Landcover verwendet. Grundlage der ATKIS-Daten bildet das digitale Basis-Landschaftsmodell, das sich an der topographischen Karte 1:25.000 orientiert. Der während des Projektzeitraums verfügbare Datensatz hatte einen Aktualitätsstand von 1996 und stützte sich in einzelnen Bereichen auf offensichtlich noch wesentlich ältere Datengrundlagen. Die Objektauflösung genügt zum größten Teil den Anforderungen der Zielstellung des Raummodells, die mangelnde Aktualität ist jedoch im Sinne der Zielstellung kaum tolerierbar.

Aus diesem Grunde wurde die CIR-Luftbildgestützte Biotoptypen- und Nutzungstypenkartierung der Arbeitsgemeinschaft Naturschutz der Landesämter zusätzlich verwendet. Die wesentliche Informationsbasis des Biotoptypen- und Nutzungstypenkatasters bilden flächendeckende CIR-Luftbilder im Maßstab 1:10.000. Die Auswertung des Untersuchungsgebietes zeigt eine sehr hohe Genauigkeit in der Auflösung bezüglich der Biotop- und Nutzungstypen. Da die Kartierauswertung sich jedoch auf einen Zustand von 1992 bezieht, ergeben sich in Bezug auf die nachfolgenden Veränderungen im Untersuchungsgebiet eine Reihe von Ungenauigkeiten und Fehlklassifikationen.

Aus methodischen Vergleichsgründen wurden die Datensätze des Corine Landcover (Stand 1997) verwendet. Die Objektattributierung entspricht dem Maßstab 1:100.000 und ist damit für regionale Betrachtungen ausgelegt. Die damit verbundenen relativ groben Objektdefinitionen sind für kleinräumige Betrachtungen der Nutzungsntensität nicht geeignet.

Die Landnutzungsklassifikation wurde für alle drei Datensätze unter einheitlichen Gesichtspunkten der Objektklassifizierung durchgeführt. Diese Objektklassifizierung orientiert sich an Sensitivitätsaspekten der Schutzgut- und Landnutzungsintensität und musste entsprechend der z.T. sehr unterschiedlichen primären Klassifikationsansätze angepasst werden. Mit Ende des Projektzeitraumes standen Anfang 2003 neue digitale ATKIS-Datensätze zur Verfügung, die auf aktuellen Orthofotos (2000/2001) basieren. Die Attributliste und Objektliste ist gegenüber der Klassifikation von 1996 erweitert worden, was besonders im bebauten Bereich eine größere Genauigkeit zulässt. Die Arbeiten in SAFIRA 2 werden künftig im Rahmen ökologischer Empfindlichkeitsanalysen mit den Digitaldatensätzen ATKIS 2002 mit CIR-Daten verbinden und durch Verknüpfen mit den ausgewiesenen Schutzgebieten des Raumordnungskatasters bewertend umgesetzt.

## Schutzgutbezogene Richtwerte und Qualitätsziele

Bei der Betrachtung und Beurteilung von großräumigen Grundwasserbelastungen, wie sie im Raum Bitterfeld / Wolfen auftreten, müssen neben den rechtlichen Vorgaben aber auch Verhältnismäßigkeit und Durchführbarkeit von Sanierungsonzepten beachtet werden (GROSSMANN et al. 2000, LÜKE & GROSSMANN 2002, GASSNER & WILLAND 2003). Da im Land Sachsen-Anhalt bisher keine Sanierungszielwerte für den Bereich Grundwasser festgelegt wurden, wurden nachfolgend die Bewertungsmaßstäbe und Qualitätsziele zu einzelnen Schutzgütern aus den aufgeführten Regelwerken prüfend einbezogen.

Die EU-WRRL (EU 2001) kennzeichnet im Anhang X 33 prioritäre Stoffe einschließlich der Stoffe, die als prioritär gefährliche Stoffe identifiziert wurden. Die Auswahl der Stoffe erfolgte auf der Grundlage der COMMPS-Methode (Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority Setting). Dieses Verfahren zur Reihung (Ranking) gewässerrelevanter Stoffe nutzt gemessene Gewässerkonzentrationen (Monitoring-Daten) und, sofern keine oder nicht ausreichend gemessene Daten vorliegen, mit Hilfe von Modellen berechnete Gewässerdaten (Modelling-Daten).

Bewertungsmaßstäbe und Qualitätsziele für oberirdische Gewässer des Landes Sachsen-Anhalt sind in der "Verordnung über Qualitätsziele und zur Verringerung der Gewässerverschmutzung bei oberirdischen Gewässern" (OGew QZ VO, MRLU SACHSEN-ANHALT 2001) festgelegt. Sie ist die Umsetzung der Richtlinie 76/464 EWG (EU 1976) und legt Qualitätsziele für Stoffe im Sinne des Artikels 7 dieser Richtlinie fest. Sie dient dem Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften und der menschlichen Gesundheit und beinhaltet Qualitätsziele für ca. 130 Einzelstoffe.

Die Zielvorgaben der IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe, IKSE 1998) wurden ebenso in die Betrachtungen mit einbezogen. Diese Zielvorgaben beziehen sich auf die Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften, Trinkwassernutzung, Beregnung landwirtschaftlicher Flächen und Fischerei. Sie dienen der nachhaltigen Verbesserung des Zustandes der Elbe und ihrer Hauptnebenflüsse in physikalischer, chemischer und biologischer Hinsicht in den Komponenten Wasser, Schwebstoffe, Sediment und Organismen, d.h. der aquatischen Lebensgemeinschaften. Dadurch sollen die Nutzungen, vor allem die Gewinnung von Trinkwasser aus Uferfiltrat mit einfachen Aufbereitungsverfahren, die landwirtschaftliche Verwendung des Wassers und der Sedimente und die Nutzung der Elbe als Standort der Berufsfischerei wieder dauerhaft ermöglicht werden. Weiterhin soll die Belastung der Nordsee aus dem Elbeeinzugsgebiet nachhaltig verringert werden.

Die Zielvorgaben der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) beziehen sich auf verschiedene Schutzgüter, und entstammen verschiedenen Regelwerken bzw.

Publikationen (LAWA 1998/2000, LAWA 2001). Die betrachteten Schutzgüter sind aquatische Lebensgemeinschaften, Trinkwasserversorgung und Grundwasser. Als Zielvorgaben für die aquatischen Lebensgemeinschaften wurden die Stoffkonzentrationen verwendet, die bei längerfristiger Exposition ohne beobachtbare Wirkung bleiben. Für die Trinkwasserversorgung als Schutzgut werden die rechtlich verbindlichen Qualitätsziele der EG-Richtlinie "Oberflächengewässer" (75/440/EWG) als Zielvorgaben übernommen. Bei Stoffen, für die diese Richtlinie keine hinreichenden Vorgaben enthält (z.B. Pestizide), werden die in der EG-Trinkwasserrichtlinie (80/778/EWG) festgeschriebenen Grenzwerte als Zielvorgaben für das Schutzgut Grundwasser dienen als Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen.

Die ableitbaren schutzgutbezogenen Richtwerte und Qualitätsziele sind sowohl in ökotoxikologischer wie auch humantoxikologischer Sicht nicht konsistent anwendbar und durch unterschiedliche Richtwerte gekennzeichnet. In Tab. 4 wurden die Prioritätskontaminanten bezüglich ihrer Listung in der EU-WRRL und der Verordnung der Oberflächengewässerqualitätsziele des Landes Sachsen-Anhalt für eine erste Übersicht gekennzeichnet. In einem ersten Ansatz wurde durch THIEKEN (2002) eine der Kontaminationskriterien (vgl. flächenhafte Differenzierung Tab. 1) zur Bestimmung der lokalen und regionalen Relevanz von Stoffen durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte für prioritäre Schadstoffgruppen bezogen auf Landschaftseinheiten (nutzungsorientiert). Eine weiterführende detaillierte Beureilung von Einzelstoffen muss daher basierend auf dem digitalen Raummodell auf einer expositionsorientierten Bewertung von Einzelstoffen bzw. Stoffgruppen beruhen und das jeweilige Transmissions- und Toxizitätsverhalten berücksichtigen.

# 14.4 Raumbezogene Ergebnisse

## 3D-Geologie-Modellierung

Aufgrund der komplizierten geologisch/hydrogeologischen Ausgangssituation im Modellgebiet hat die 3-D Modellierung von Schichtkörpern nicht nur einen plausibilitätsprüfenden Charakter, sondern dient sowohl dem Verständnis komplexer räumlicher Zusammenhänge als auch der Konsistenzbeurteilung in Bereichen geringer Informationsdichte. Die Informationsverschneidung des geologischen Strukturmodells mit weiteren Sachthemen erweitert die verfügbare (abrufbare) Information in einer beliebigen räumlichen Auflösung grundlegend. Ein wesentlicher Aspekt in der Nutzung von digitalen Raummodellen ist die Zusammenführung von georeferenzierten Raum- und Flächeninformationen, die durch Informationsüberlagerung und Verschneidungsoperationen nicht nur eine effizientere, sondern auch eine grundlegende Qualitätssteigerung in der ortskonkreten Informationsnutzung ermöglichen (vgl. WYCISK et al. 2002, WYCISK et al. 2003a) Grenzen des Modells ergeben sich durch die Zellgröße (10 x10 m) und durch die maximale Schichtanzahl. Daher ist bei der Modellerstellung ein höchstmöglicher Detaillierungsgrad anzustreben. Dadurch ist die digitale Umsetzung von Schichten mit einer lateralen Ausdehnung geringer als 10 m, z.B. Bachbetten, nicht realitätsnah möglich. Ebenfalls von Bedeutung für nachfolgende Auswertungen ist die horizontale und vertikale Auflösung und Untergliederung der Schichten nach stratigraphischen, lithologischen und hydrogeologischen Aspekten. Grenzen der Auflösung und der Aussagegenauigkeit ergeben sich sowohl aus der Qualität der zur Verfügung stehenden digitalen Höhenmodelle, als auch den Abdeckungsgrad und Qualität (Alter) der Bohraufschlüsse in Relation zur Heterogenität der Sedimentkörper. Zur weitere Diskussion s. FABRITIUS (2002) und WYCISK et al. (2002). Die kontinuierliche Fortschreibung des Modells durch neue Bohraufschlüsse und daraus ggf. resultierende Korrekturen können nachfolgend durchgeführt werden.

Die virtuellen Profilschnitte des Raummodells in Abb. 14.6 geben einen Überblick über die stratigraphische Abfolge im Modellgebiet. Der westliche Kreuzungspunkt der vertikalen Profilschnitte entspricht hier dem Modellstandort SAFIRA. Die Profilschnitte können innerhalb des Modellgebietes beliebig angeordnet und so als Referenz- oder Prognoseschnitte genutzt werden. Dies schließt die Abfrage nach unterschiedlichen Schichtparametern mit ein. Beispiel eines horizontalen Profilschnitts durch das Modellgebiet zeigt Abb. 14.7. Der Horizontalschnitt liegt bei 60 mNN, d.h. er bildet das geologische Strukturmodell im Niveau der Horizontalfilterposition der Brunnenschächte am SAFIRA-Modellstandort ab. In diesem Niveau ist im NW des Modellgebietes der Bitterfelder Glimmersand (Oberer Teil) vertreten, in den eine NW-SE verlaufende quartäre Rinnenfüllung als potenzielles Dränageelement eingeschnitten ist. Im Bereich des Modellstandortes sitzt die Rinnenfüllung dem Flözkomplex Bitterfeld auf und erodiert ihn zum Teil. Im SE des Gebietes schließen sich im Profilniveau die Kippensedimente des Tagebaukomplexes Goitsche an, dessen Restloch sich im NE andeutet. Die Positionierung der Modellschnitte kann innerhalb des Modellraums beliebig verändert und für fachtechnische Prognosen ortskonkret positioniert werden.

Abb. 14.8 zeigt die Volumen-Modellierung der Rest-Braunkohle für den Bereich Bitterfeld-Süd. Aufgrund der zur Verfügung stehenden Daten wird für den SE Bereich des Gebietes eine Rest-Kohlenmächtigkeit von <2 m als ungleichmäßiger Abbaurest auf der ehemaligen Tagebausohle angenommen.



Abbildung 14.6: Vertikale virtuelle Schnittvernetzung im Modellgebiet "Bitterfeld-Süd". Der SAFIRA-Standort befindet sich im Bereich des westlichen Kreuzungspunktes der Schnitte. Überhöhung 20-fach



Abbildung 14.7: Horizontale virtuelle Schnitte mit Kennzeichnung der SAFIRA-Pilotanlage. Im Schnittbereich 60 mNN befinden sich die Horizontalfilter der Einlaufschächte. Das Digitale Geländemodell (DGM) bildet die oberste Informationsebene.



Abbildung 14.8: 3D-Volumenmodell der Restbraunkohle im Modellgebiet. In den Abbauarealen wurde eine verbleibende Restmächtigkeit von < 2m angenommen. Die Gesamtfläche der Verbreitung umfasst 12,35 Mio. m<sup>2</sup>, das Volumen der Braunkohle beträgt 71,02 Mio. m<sup>3</sup>. Überhöhung 25-fach.



040115Fa-02

Abbildung 14.9: Beispiel einer hydrogeologischen Klassifizierung der Grundwasserleiter und – geringleiter als Schichtkörpermodell. Zur besseren Visualisierung wurden die einzelnen hydrologischen Einheiten mit Zwischenräumen gestapelt dargestellt. Überhöhung 15-fach, verändert nach WYCISK & FABRITIUS (2003).

Die unverritzten Bereiche weisen scheinbare Mächtigkeiten von bis zu 20 m auf. Die Abbaugrenzen wurde aus Karteninformationen plausibilitätsgeprüft umgesetzt. Auf diesem Wege gelingt es erstmals, annäherungsweise das Volumen der verbliebene Restkohle mit 71 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> auf einer Gesamtfläche von 12,35 km<sup>2</sup> im Modellgebiet anzugeben. Ausgehend von diesen ersten konkreten Abschätzungen lassen sich weitergehende Fragestellungen bezüglich der Sorptions- und Desorptionspotenziale der Kohle im Hinblick auf das Schadstoffverhalten der organischen Kontaminanten im Raum konkretisieren. Nimmt man z.B. eine Kontamination der Braunkohle für 1 m von der Oberfläche ausgehend an, so ergeben die errechneten Teilvolumina an belasteter Kohle ca. 12 Mio. m<sup>3</sup> unter der Voraussetzung einer gleichmäßigen flächenhaften Belastung. Die nachfolgende Tab. 14.3 stellt die jeweiligen Volumen-und Flächendaten der einzelnen Schichtkörper des geologischen Modells Bitterfeld-Süd dar. Für weitergehende modelltechnische Anwendungen lassen sich die Einzelkörper in unterschiedlicher Form zusammenfassen und auswerten.

 

 Tabelle 14.3: Volumen- und Flächenbilanz des Raummodells Bitterfeld - Süd. Die Volumina werden summarisch betrachtet, während die Flächen einzeln, jeweils auf die Gesamtfläche bezogen sind.

Datei	Schicht	Kubatur		Fläche		
			%		%	
		In Mio. m <sup>3</sup>		In Mio. m <sup>2</sup>		
	Gesamtmodell	907,21	100	16,22		
abk	Bergbaukippen	216,84	23,9	8,47	52,22	
a	Auffülle	9,69	1,07	5,52	34,03	
slf + lf	qh Auelehm	1,98	0,22	1,58	9,74	
qhg	Holozän-Terrasse Mulde	9,44	1,04	1,94	11,96	
sl	qw Sandlöß / Decksand	1,55	0,17	1,52	9,37	
plu	Schlufflinse in Niederterrasse (o.T.) Strengbach	0,14	0,02	0,23	1,42	
ntos	qw Niederterrasse, oberer Teil, Strengbach	4,08	0,45	0,85	5,24	
ntom	qw Niederterrasse, oberer Teil, Mulde	19,96	2,2	4,34	26,76	
pg 1	qw Periglazialhorizont 1	4,71	0,52	3,64	22,44	
ntum	qw Niederterrasse, unterer Teil, Mulde	29,17	3,22	6,63	40,88	
pg 2	qw Periglazialhorizont 2	0,16	0,02	0,11	0,68	
ntur	qw verfüllte Rinne	6,2	0,68	0,97	5,98	
qsgs	qs glazifluviatile Sande u. Kiese	3,93	0,43	0,78	4,81	
qsgm	qs Grundmoräne	1,53	0,17	0,35	2,16	
qsht	qs Hauptterrasse Mulde	2,07	0,23	0,49	3,02	
dt	tmi Bitterfelder Decktonkomplex	26,38	2,9	2,87	17,69	
dts	tmi Roitzscher Sande	0,27	0,03	0,08	0,49	
fbi	tmi Braunkohle, Flözkomplex Bitterfeld	71,02	7,83	12,35	76,14	
glso	tmi Bitterfelder Glimmersand, oberer Teil	146,98	16,2	15,63	96,36	
bth	tol Breitenfelder Horizont	18,39	2,03	12,49	77	
glsu	tol Bitterfelder Glimmersand, unterer Teil	174,03	19,18	16,22	100	
gks	tol Glaukonitsand	97,53	10,75	16,22	100	
gku	tol Glaukonitschluff	61,14	6,74	16,22	100	
			100 %	schic	htbezogen	

### Kontaminationsprofile der Grundwasserleiter

Die Kontaminationskriterien (vgl. Abschnitt Kontaminanten im Grundwasser) wurden aus dem Datensatz 9198M für die beiden Grundwasserleiter GWL100 (Quartär) und GWL500 (Tertiär) getrennt abgeleitet und zu einem Kontaminationsprofil verknüpft. Die ersten 15 Substanzen der Kontaminationsprofile des Gesamtdatensatzes sowie der Teildatensätze pro Grundwasserleiter sind in Tab. 14.4 dargestellt. Die aufgeführten Stoffe werden in allen Fällen mit mehr als 2500 Punkten bewertet. Da die Normierung der Kontaminationskriterien für jeden Datensatz getrennt erfolgt, sind die absoluten Gesamtbewertungszahlen nicht vergleichbar, sondern nur die Reihenfolge der Stoffe.

Von den 15 ersten Stoffen in den Kontaminationsprofilen stimmen 12 Substanzen in beiden Grundwasserleitern überein: Tetra- und Trichlorethen, Di- und Trichlormethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Vinylchlorid, Monochlorbenzen, 1,2- und 1,4-Dichlorbenzen, Benzen, alpha- und delta-HCH. Im GWL100 gehören zusätzlich Tetrachlormethan, cis 1,2-Dichlorethen und 1,3-Dichlorbenzen zu den ersten 15 Substanzen, während dies im GWL500 für gamma- und beta-HCH sowie o-Chloranilin gilt. Insgesamt erhalten die HCH-Isomere und 1,1,2,2-Tetrachlorethan im GWL500 eine höhere Bedeutung, während Benzen, Mono- und Dichlorbenzene im GWL100 etwas höhere Ränge erreichen. Der hohe Rangkorrelationskoeffizient für die Gesamtbewertungszahl (Spearman = 0,94) zeigt aber, dass die Reihenfolge der Substanzen in beiden Grundwasserleitern insgesamt relativ ähnlich ist.

Die großen Unterschiede in der Stoffreihenfolge nach der MEK (Tab. 14.4) werden vor allem durch die Stoffe verursacht, die nur vereinzelt, d.h. an weniger als 10 % der Messstellen, und nur in einem Grundwasserleiter nachgewiesen werden.

Im GWL500 sind sechs Substanzen nicht nachweisbar, die im GWL100 nur punktuell, aber in recht hohen Konzentrationen vorkommen. Im GWL100 hingegen ist nur eine Substanz, die im GWL500 punktuell gefunden wurde, nicht nachzuweisen. Dies zeigt, dass das Kontaminationskriterium MEK empfindlicher auf Ausreißer und Veränderungen reagiert als die ENH, da die MEK nicht mit dem gesamten statistischen Material ermittelt wird, sondern nur mit den Werten oberhalb der Relevanzgrenzen, womit z.T. eine erhebliche Reduzierung des Stichprobenumfangs einhergeht.

Tabelle 14.4: Kontaminationsprofile der Stoffe mit mehr als 2500 Bewertungspunkten im GWL100<br/>und GWL500 (Datensatz 9198M, Bewertungsgrundsätze nach KERNDORFF et al. 1993) und die<br/>Erwähnung der Stoffe in der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) bzw. in der Liste der Ober-<br/>flächengewässerqualitätsziele des Landes Sachsen-Anhalt (OGewQZVO) (THIEKEN 2002,<br/>ergänzt).

Mittleres Kontaminationsprofil Datensatz: 9198M	WRRL	OGewQZVO LSA	Kontaminationsprofil GWL100 Datensatz: 9198M_GWL100	Kontaminationsprofil GWL500 Datensatz: 9198M_GWL500
Monochlorbenzen	-	х	Monochlorbenzen	Tetrachlorethen
Tetrachlorethen	-	-	Tetrachlorethen	Monochlorbenzen
Trichlorethen	-	-	Trichlorethen	1,1,2,2-Tetrachlorethan
1,2-Dichlorbenzen	-	х	1,2-Dichlorbenzen	Trichlorethen
Trichlormethan	Х	-	Trichlormethan	1,2-Dichlorbenzen
1,1,2,2-Tetrachlorethan	-	х	Vinylchlorid	alpha-HCH
Vinylchlorid	-	х	Benzen	Vinylchlorid
alpha-HCH	-	-	1,1,2,2-Tetrachlorethan	Trichlormethan
delta-HCH	-	-	1,4-Dichlorbenzen	delta-HCH
1,4-Dichlorbenzen	-	х	alpha-HCH	1,4-Dichlorbenzen
Benzen	х	х	delta-HCH	gamma-HCH
Dichlormethan	х	х	Dichlormethan	Benzen
Tetrachlormethan	-	-	Tetrachlormethan	o-Chloranilin
cis 1,2-Dichlorethen	-	х	cis 1,2-Dichlorethen	Dichlormethan
gamma-HCH	х	-	1,3-Dichlorbenzen	beta-HCH
1,3-Dichlorbenzen*	-	Х		
o-Chloranilin*	-	х		
beta-HCH*	-	-		

X Stoff in WRRL bzw. Liste der Oberflächengewässerqualitätsziele des Landes Sachsen-Anhalt verzeichnet.

- Stoff nicht in WRRL bzw. Liste der Oberflächengewässerqualitätsziele des Landes Sachsen-Anhalt verzeichnet

\* Zusätzliche Stoffe aus den Kontaminationsprofilen der GWL 100 und GWL 500, die nicht im Mittleren Kontaminationsprofil vertreten sind.

Durch den Einsatz von Clusteranalysen in Kombination mit der Hasse-Diagramm-Technik ist es möglich, Einzelstoffe anhand der Kontaminationskriterien zu klassifizieren und dadurch grobe Rückschlüsse auf ihr Transfer- und Persistenzpotential sowie ihre Eintragsmuster zu ziehen (THIEKEN & KÖHNE 2001). Damit können angepasste Beprobungsstrategien entwickelt werden. So wurden folgende Stoffe als regionale Leitparameter für die Grundwasserkontamination identifiziert: Tetra-, Triund Dichlormethan, Tetra-, Tri- und cis 1,2-Dichlorethen, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Vinylchlorid, Monochlorbenzen, 1,4- und 1,2-Dichlorbenzen, Benzen, alpha-, gammaund delta-HCH. Eine kontinuierliche und flächendeckende Erhebung und Auswertung dieser Stoffe erscheint auf der Basis der untersuchten Daten vorrangig.



Abbildung 14.10: Darstellung ausgewählter organischer Summenparameter (BTEX, LHKW, CB) im quartären Grundwasserleiter in relativen Anteilen zueinander. (Datenstandes 2001) Der Grundwassergleichenplan bezieht sich auf das Jahr 2000.

## Anwendungsbereiche der modellgestützten Prognosen

Nach Abschluss der Modellierarbeiten zum Raummodell Bitterfeld-Süd wurde die Anwendung des 3D-Modells Geologie für die Bereiche Plausibilitätsprüfung, Analyse und Prognose anhand von konkreten Anwendungsbeispielen umgesetzt (WYCISK et al. 2003). Dies umfasst sowohl die Visualisierung und maßstäbliche kartographische Darstellung von hydrostratigraphischen Zusammenhängen (Verbreitung der Grundwasserleiter / -geringleiter), sowie die Verbreitung von hydraulischen Fenstern in unterschiedlichen stratigraphischen Positionen. Da das Untersuchungsgebiet durch sehr starke vertikale und horizontale Heterogenitäten der Grundwasserleiter und geringleiter geprägt ist, hat sich die detaillierte räumliche Analyse der Verbreitung und Stapelung hydraulischer Fenster von besonderer Bedeutung erwiesen. Die Positionierung der einzelnen hydraulischen Fenster innerhalb des Raummodells kann in ihrer hierarchischen Struktur und regionalen Verbreitung abgebildet werden, was unter Nutzungsaspekten von weitreichender Bedeutung ist.

Eine der Grundvorgaben zur Erstellung des digitalen geologischen Raummodells war die anschließende Nutzung im Zusammenhang mit numerischen hydrogeologischen Modellierungswerkzeugen, wie z.B. MODFLOW oder FEFLOW. Die 31 modellierten Sedimentkörper des Raummodells wurden digital als hydrogeologisches Strukturmodell mit 10 Schichten zur hydraulischen Modellierung mit VISUAL MODFLOW umgesetzt.





- Abbildung 14.11: Bahnliniendarstellung von nicht reaktiven Tracern und die Auswirkung der quartären Rinne auf die Abstromsituation Richtung Goitsche mit dem Grundwasserstand 2000. Die Restkohle ist als Mächtigkeitsdarstellung wiedergegeben
- Abbildung 14.12: Beispieldarstellung von hydraulische Fenstern innerhalb des Grundwasserleiters 110 basierend auf der lückenhaften Verbreitung periglazialer Zwischenschichten. Die Kippenkörper sowie die oberflächennahen Deckschichten wurden für die Darstellung abgedeckt.



Abbildung 14.13: Landnutzungklassifikation basierend auf ATKIS-Daten (2002) in Projektion auf die hydrogeologische Situation von Grundwasser-Geringleitern und -leitern im Untergrund.



Abbildung 14.14: 3D-Modell der Grundwassergeringleiter im Modellgebiet. Die Grundwasserleiter wurden nicht dargestellt. Die Darstellung ermöglicht die Einbindung von Kontaminationswerten und Lokalisierung einzelner Beobachtungspunkte. Überhöhung 15-fach. Die durchgeführten Prinzipstudien im Sinne von Bahnlinienberechnungen und Stoffausbreitung von idealen Tracern diente sowohl dem besseren Verständnis der "fate and pathway" Beziehung der Stoffausbreitung der Kontaminanten und sollten darüber hinaus auch die Funktionalität des Digitalmodells in der direkten Weiternutzung mit VISUAL MODFLOW unter Beweis stellen (NEEF 2002).

Auf der Basis des hydrogeologischen Modells konnten die hydraulischen und stofftransportrelevanten Fenster berechnet (Abb. 14.12) und hierarchisch nach ihrem Wirkungsgrad bzw. ihrer Reichweite in die Tiefe untergliedert werden (WYCISK et al 2003a). Bei Betrachtungen dieser Art sind hydrogeologische Fragestellungen sowie die Ausbreitungspfade von Schadstoffen und die Bildung und Lokalisation von Sekundärquellen von Bedeutung.

Darüber hinaus kann eine georeferenzierte und einheitliche Datenintegration der Ergebnisse der hydraulischen Modellierung, des particle tracking und der Stoffausbreitung in Kombination mit der digitalen 3D-Modellierung des geologischen Raummodells einzelner Grundwasserleiter und Geringleiter umgesetzt werden. Die Ergebnisse machen in eindrucksvoller Weise deutlich, wie stark die unterschiedlichen hydraulischen Leitfähigkeiten und die hydraulisch wirksamen kleinräumigen Strukturelemente im Modellraum zu beachten sind (WYCISK et al. 2003).

Die unabhängige Datenhaltung der hydrogeologischen Rauminformationen ermöglicht eine Nutzung der Strukturen und einer ersten Parameterbelegung in verschiedenen numerischen Modelliersoftware-Systemen. Über spezielle Schnittstellen kann der digitale Datensatz sowohl von dem in der ersten Prinzipstudie eingesetzten Modellierungssystem VISUAL MODFLOW 2.8 bzw. 3.0 (Waterloo Hydrogeologic Inc.) als auch anderen Modellierungssystemen (z.B. FEFLOW 5.0, WASY GmbH, Berlin) übernommen werden. In der mit VISUAL MODFLOW durchgeführten Prinzipstudie berechnete NEEF (2002) Bahnlinien und simulierte die Ausbreitung eines idealen Tracers für die quartären und tertiären Grundwasserleiter. Da die Rechenkernel sowohl in MODFLOW als auch in FEFLOW ausschließlich mit vollständig im gesamten Modellgebiet ausgehaltenen "Schichten" (Layer, Slices) arbeiten, wurden Bereiche mit auskeilenden hydrogeologischen Schichten und Fenstern mit einer Mindestschichtdicke von 10 cm modelliert, wobei die hydraulischen Parameter (Durchlässigkeit, Porosität usw.) der tatsächlich in diesem Niveau vorliegenden Schicht angepasst wurden. Die Randbedingungen wurden anhand des Grundwassergleichenplans aus dem Jahr 2000 festgelegt. Das Strömungsmodell wurde stationär mit dem Rechenkernel MODFLOW96 berechnet, das Transportmodell instationär mit MT3D für einen Simulationszeitraum von 30 Jahren (Abb. 14.11). Die hohe räumliche Auflösung (horizontal 50 x 50 m, vertikal wurden die zehn hydrogeologischen Schichten durch geometrische Unterteilung auf 28 numerische Schichten erweitert) erlaubt eine sehr gute Wiedergabe der Strömungsverhältnisse im Untersuchungsgebiet. Durch die Kalibrierung konnte zwar nur ein mittlerer Fehler gegenüber den gemessenen Wasserständen von 0.15 m erreicht werden, unter den Bedingungen fehlender interner Randbedingungen (Daten liegen z.Z. nicht vor), ist das Modell jedoch als ausreichend genau anzusehen. Die Bahnlinien- und Transportberechnungen machen deutlich, dass die hohe räumliche Auflösung unerlässlich für die numerische Modellierung der hydrogeologisch komplizierten, anthropogen stark überprägten Strukturen ist.

Ein weiteres Interessengebiet stellt die räumliche Verteilung von Schadstoffen dar. Ein Hauptaugenmerk dabei war die Suche nach möglichen Zusammenhängen zwischen den hydrogeologischen Strukturen und punktuell gemessenen Schadstoffkonzentrationen (Abb. 14.13). In diesem Zusammenhang wurden Verbreitung und Mächtigkeit der verbliebenen Braunkohle, die durch ihr hohes Adsorptionspotential einen Sonderfall als Sekundärquelle darstellt, untersucht und quantifiziert. Unter der Annahme einer schadstoffspezifischen Eindringtiefe von 1 Meter wurden die Bereiche einer möglichen Durchdringung lokalisiert sowie das potentiell belastete Gesamtvolumen und -fläche der Braunkohle und Restkohle in den ehemaligen Abbaugebieten berechnet (Abb. 14.12). In einem Informationsebenenverschnitt mit den Bahnlinien ließen sich dadurch Rückschlüsse auf die künftige Verbreitung von Schadstoffen ziehen. Die potentiellen Sekundärquellen lassen sich über spezielle Schnittstellen zu den Grundwassermodellierungssystemen als Transportrandbedingungen übernehmen und ermöglichen damit prognostische Simulationen für verschiedene Strömungsszenarien.

## 14.5 Zusammenfassung

Über die Verschneidung der bisher mit Hilfe des Raummodells erarbeiteten geologischen, strukturellen, hydrogeologischen und schadstoffrelevanten Ergebnisse mit Landnutzungsdaten lassen sich Untersuchungen bezüglich der schadstoffbezogenen Wirkungspfade auf die verschiedenen Schutzgüter durchführen. Damit konnte für zukünftige Anwendungen sowohl die Datengrundlage, als auch ein modelltechnisch abgestimmtes Vorgehen für eine expositionsorientierte und schadstoffspezifische Bewertung geschaffen werden. Das bestehende digitale Raummodell kann als Plattform für verschiedene Auswertungen als Analyse- und Prognoseinstrument für weiterführende Untersuchungen genutzt werden. Dies schließt sowohl die Bereiche der Hydrostratigraphie, der Strömungs- und Transportmodellierung, wie auch der stoffspezifischen und expositionsorientierten Risikoanalyse ein. Dabei stellen die hochauflösenden geologischen 3D-Modelle eine neue Qualität bezüglich der Datenverfügbarkeit speziell in der weiteren Nutzung von Strömungs- und Transportmodellen dar. Die vollständige GIS-fähigkeit des Raummodells erlaubt dabei die Nutzung aller GIS-spezifischen Analyse- und Prognosewerkzeuge zur Bearbeitung raumbezogener Fragestellungen. Das digitale geologische Raummodell steht den zuständigen Landesbehörden LSA für weitergehende Nutzungen zur Verfügung.

### **Datennutzung und Dank**

Im Rahmen des TP E1.1 "Umwelt- und Raumverträglichkeit" erfolgte eine Zusammenarbeit mit einer Vielzahl von Institutionen in unterschiedlicher Intensität, unter anderem durch die Bereitstellung von Daten und Informationen, wodurch sie die Arbeit des Projektes erst ermöglichten. Im Einzelnen umfassten dies Daten des Grundwassermonitorings, Bohrdaten, Geologische Archivdaten, Daten der Flächennutzung und des digitalen Raumkatasters und CIR-Daten der Biotoptypenkartierung. Nachfolgenden Behörden, Institutionen und Firmen gebührt an dieser Stelle herzlicher Dank für Bereitstellung von Daten und der guten Kooperation im Rahmen des Projektes: LAF Sachsen-Anhalt im Rahmen des ÖGP Bitterfeld-Wolfen, GICON Dresden, Landkreis Bitterfeld, SAFIRA-Bitterfeld, UFZ Leipzig – Halle, Regierungspräsidium Dessau, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt Halle, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt Halle.

Das der Publikation zugrunde liegende Vorhaben wurde dankenswerterweise aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WT0023 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

### Literatur

- BRÜGGEMANN R., STEINBERG C. (1999): Ein Ansatz zur Methodik der vergleichenden Bewertung von Bodenbelastungen.- UWSF 11(3), 135-143.
- FABRITIUS H. (2002): Entwicklung eines digitalen geologischen Raummodells im Raum Bitterfeld-Süd.- Dipl.-Arbeit am FB Geowissenschaften, MLU Halle-Wittenberg, FG Umweltgeologie, 131 S. u. Anhang, unveröffentlicht.
- GAßNER H., WILLAND A. (2003): Altlasten-, Flussgebiets- und Grundwassermanagement am Beispiel des Ökologischen Großprojekts Bitterfeld-Wolfen.- Wasser & Boden 55 (1+2), 43-48.
- GROßMANN J., PETER H., MÜLLER H.-G. (2000): Systematische Gefahrenbeurteilung im Rahmen von Altlasten-Großprojekten.- altlasten spektrum 10(3), 160-166.
- KASCHL A., HEIDRICH S. & WEIß H. (2002): EU-Projekt WELCOME: Prävention und Sanierung der Grundwasserkontamination an großflächigen Standorten.- altlasten spektrum 11(3), 111-119.
- KERNDORFF H., SCHLEYER R., DIETER H.H. (1993): Bewertung der Grundwassergefährdung von Altablagerungen - Standardisierte Methoden und Maßstäbe. WaBoLu-Hefte, 1/1993, Berlin, 145 S..
- KRAPP L., RUSKE R. (1992): Geologische Verhältnisse von Bitterfeld und ihre Relevanz zu Kontaminationen des Grundwassers und Bodens.- In: Hille J., Ruske R., Scholz J. & Walkow F. (Hrsg.): Bitterfeld: Modellhafte ökologische Bestandsaufnahme einer kontaminierten Industrieregion - Beiträge der 1. Bitterfelder Umweltkonferenz. ESV, Berlin, S. 85-92.

- LAWA LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (2001): Tagebaurestseen Anforderungen an die Wasserqualität Empfehlungen.- Hrsg.: Landerarbeitsgemeinschaft Wasser, Schwerin, 12 S.
- LAWA LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (1998/2000): Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserschäden und ihre Begründung.- LAWA Ad-hoc-Arbeitskreis Prüfwerte, 21.12.98, in Verbindung mit Beschluss der 114. LAWA-Sitzung zu TOP 4.1 vom 17./18.02.2000.
- LINDEMANN M. (2000): Das ökologische Großprojekt Bitterfeld-Wolfen eine Bilanz aus fachlicher Sicht.- altlasten spektrum 10(4), 205-214.
- LÜKE E., GROSSMANN J. (2002): Grundwasser Management am Standort Bitterfeld Sachstand und Optimierungskonzept.- In: Laßl M., Scholz S. (Hrsg.), Berichte vom 18. Bochumer Altlasten-Seminar 2002 und 13. Leipziger Altlasten-Seminar 2002, Schürmann + Klages, Bochum, 371-384.
- MRLU SACHSEN-ANHALT (2001): Verordnung über Qualitätsziele und zur Verringerung der Gewässerverschmutzung bei oberirdischen Gewässern (OGew QZ VO) vom 12.März 2001.- GVBI.LSA Nr. 11 vom 19.03.2001, S. 105.
- NEEF O. (2002): Aspekte numerischer Modellierung in der Hydrogeologie am Beispiel einer industriell beeinflussten Bergbaufolgelandschaft im Mitteldeutschen Braunkohlerevier.-Dipl.-Arbeit am FB Geowissenschaften, MLU Halle-Wittenberg, FG Umweltgeologie, 87 S., unveröffentlicht.
- PETER H., GROßMANN J., SCHULZ-TERFLOTH G. (1995): Rahmensanierungskonzept des Großprojektes "Bitterfeld/Wolfen". In: Lühr H.-P. (Hrsg.): Kongreß Grundwassersanierung 1995. IWS Schriftenreihe 23, ESV, Berlin, S. 123-138.
- RUSKE R., BÖHME O., FALKE P. (1999): Ergebnisse der erweiterten geologischhydrogeologischen Standorterkundung. In: Weiß H., Daus B. & Teutsch G. (Hrsg.): SAFIRA (2. Statusbericht). UFZ-Bericht 17/1999, Leipzig, S. 15-22.
- RUSKE R., HÜBNER J., BÖHME O., FALKE P. (1997): Ergebnisse der geologischhydrogeologisch-geotechnischen Standorterkundung. In: Weiß H., Teutsch G. & Daus B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA). UFZ-Bericht 27/1997, Leipzig, S. 14-17.
- SOBISCH H.-G. (2000): Ein digitales räumliches Modell des Quartärs der GK 25 Blatt 3508 Nordhorn auf der Basis vernetzter Profilschnitte.- D38 (Diss. Universität Köln), Shaker Verlag, Aachen, 113 S..
- SOMMERWERK K. (2003): Die Recherche der industriehistorischen Entwicklung der Region Bitterfeld-Wolfen als Voraussetzung für ein effektives Umweltmonitoring.- In: H. U. Zabel (Hrsg.): Theoretische Grundlagen und Ansätze einer Umweltwirtschaft.-Tagungsband 2003, Institut für Betriebswirtschaftslehre, MLU Halle-Wittenberg, 111-130.
- THIEKEN A. H. (2002): Schadstoffmuster in der regionalen Grundwasserkontamination der mitteldeutschen Industrie- und Bergbauregion Bitterfeld-Wolfen.- Dissertation, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, ULB Sachsen-Anhalt, 147 S. u. Anlagen.
- THIEKEN A. H., KÖHNE M. (2001): Ranking of organic pollutants in a regional groundwater contamination: contamination profiles, cluster analysis and Hasse diagram technique.-

In: Pudenz S., Brüggemann R. and Lühr H.-P.: Order Theoretical Tools in Environmental Science and Decision Systems. Proceedings of the Third workshop November 6<sup>th</sup>-7<sup>th</sup>, 2000 in Berlin, Germany, Berichte des IGB, 14, Sonderheft IV, 39-51.

Walkow F. Hrsg (1996): Umweltreport - Bitterfeld 96.- Landkreis Bitterfeld, 108 S..

- WALKOW F., ENDERS K., PEKLO P. (2000): The pollution of soil and groundwater in Bitterfeld.
   In Weiß H. Rinjanaarts H., Staps S., Merkel P. (Eds), Safira Abstracts of the workshop of Nov. 17-18, 1999 Bitterfeld, UFZ-Bericht, 23/2000, 7-12.
- WEIß H., SCHIRMER M., TEUTSCH G. & MERKEL P. (2002): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) – 2. Projektüberblick und Pilotanlage.-Grundwasser, Bd.7(3): 135-139.
- WEIß H., DAUS B., TEUTSCH G. (HRSG.), (1999): SAFIRA (2. Statusbericht). UFZ-Bericht 17/1999, Leipzig, 176 S.
- WEIß H., TEUTSCH G., FRITZ P., DAUS B., DAHMKE A., GRATHWOHL P., TRABITZSCH R., RUSKE R., BÖHME O., SCHIRMER M. (2001): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) – 1. Information zum Forschungsschwerpunkt am Standort Bitterfeld.- Grundwasser, Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie in der Deutschen Geologischen Gesellschaft (FH-DGG), 3/6, Springer Verlag, 113-122.
- WILLAND A., GROßMANN J. (2002): Ermessenskriterien für die Entscheidung über die Sanierung von altlastenbedingten Grundwasserschäden.- altlasten spektrum, 11(6): 277-287.
- WYCISK P., FABRITIUS H. (2003): Mehr als nur ein Bild Digitale 3-D-Raummodelle des geologischen Untergrundes.- GeoBIT, 11/2003, 8-10.
- WYCISK P., KÖHNE S. (2003): Nutzen-Kostenbetrachtungen als Elemente der Raumverträglichkeits- und Nachhaltigkeitsprüfung von Sanierungsvorhaben.- In: Köhne S. & Wycisk P (Hrsg.): Geowissenschaften und Umwelt – Handlungsoptionen für eine nachhaltige Raumentwicklung., UZU-Schriftenreihe, Bd. 7, Halle, S. 137-157.
- WYCISK P., SOMMERWERK K., FABRITIUS H., RUSKE R., WEIß H. (2003 a): Groundwater contaminated mega sites - 3-D Modelling of geological structures and its relevance for a risk based management and remediation approach.- CONSOIL Proceedings 2003, p. 557-563.
- WYCISK P., WEISS H., KASCHL A., HEIDRICH S., SOMMERWERK K. (2003 b): Groundwater pollution and remediation options for multi-source contaminated aquifers (Bitterfeld / Wolfen, Germany).- Toxicology Letters, 140/141, 343-351.
- WYCISK P., FABRITIUS H., RUSKE R., WEIß H. (2002): Das digitale geologische Strukturmodell Bitterfeld als neuer Baustein in der Sanierungsforschung.- Grundwasser, Bd.7(3): 165-171.
- WYCISK P. (1998): Methodische Ansätze zur Prüfung der Umwelt- und Raumverträglichkeit von Reinigungswänden.- In: UBA (Hrsg.): Fachgespräch 10/1997 "Sanierung von Altlasten mittels durchströmter Reinigungswände", 52-69, Berlin.

# 15 Technisch-umweltökonomische Bewertung Reaktiver Wände

P. BAYER<sup>1</sup>, M. FINKEL<sup>1</sup>, E. HEUER<sup>2</sup>, U. KARL<sup>2</sup>, G. TEUTSCH<sup>1</sup>

<sup>2</sup> Deutsch Französischen Institut für Umweltforschung, Universität Karsruhe

# 15.1 Zielsetzung des Teilprojekts

Das wachsende Interesse an den "Reaktiven Wänden" beruht ursächlich auf möglichen Kostensenkungen gegenüber konventionellen Grundwasser-Sanierungsmassnahmen. Die mittlerweile über ein viertel Jahrhundert reichende Erfahrung mit aktiven Technologien wie dem sogenannten "Pump-and-treat"-Verfahren zeigt, dass für das gros der Fälle die erforderliche Sanierungsdauer deutlich unterschätzt wurde (US National Research Council, 1999). Dementsprechend wurden die veranschlagten Kosten in vielen Fällen überschritten, oder es wurde, insbesondere im Falle großflächiger Kontaminationen, die Sanierung durch Finanzierungsprobleme in Frage gestellt. "Reaktive Wände", die auch unter dem Begriff der passiven Sanierung bekannt geworden sind, stellen eine mögliche Alternative zu den herkömmlichen Techniken dar. Über die Anwendung dieser Technologien wird nicht der Schadensherd selbst, sondern die im Abstrom entstandene Kontaminationsfahne in-situ abgereinigt. Die Maßnahme ist so von vornherein auf eine lange Betriebszeit mit geringen Betriebskosten ausgelegt. Allerdings sind aufgrund der sehr langen zeitlichen Perspektive der Sanierungsmaßnahme und der Möglichkeit der großflächigen Anwendung neben den rein verfahrensspezifischen technischen Aspekten wie Abreinigungseffizienz, Wartungsaufwand und Langzeitstabilität auch eine Reihe umweltökonomischer Aspekte zu berücksichtigen.

Zielssetzung des hier vorgestellten Teilprojekts war es, ein Instrumentarium zu schaffen, das einen objektiven technisch-umweltökonomischen Vergleich zwischen innovativen Technologien und herkömmlichen Verfahren ermöglicht. Hinzu kam die Notwendigkeit, verschiedene, alternative Konzepte bzw. Technologien "Reaktiver Wände" untereinander zu vergleichen. Innovative Reaktortechnologien, die im Rahmen des SAFIRA-Forschungsverbunds in-situ erprobt wurden und hinsichtlich ihrer individuellen Einsatzfähigkeit im Raum Bitterfeld untersucht wurden, sollten hierzu herangezogen werden.

Neben den ökonomischen und technischen Kriterien, die bei der Entscheidung über die geeignetste Sanierungstechnologie lange Zeit herangezogen wurden (z.B. Bracke, 1995; Teutsch et al., 1997) konzentrieren sich moderne Bewertungsverfahren auch auf die Umweltauswirkungen von den Sanierungsmaßnahmen selbst (Volkwein et al., 1999; Wabbels, 2001; Gropper, 2004). Diese ganzheitliche Betrachtungsweise folgt dem Prinzip der Nachhaltigkeit. Das heißt, es werden die Umweltwirkungen betrachtet, die während des gesamten Lebenszyklus (Bau, Betrieb

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Institut für Angewandte Geologie, Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen, e-mal: peter.bayer@uni-tuebingen.de

und Rückbau) vor Ort oder in vorgeschalteten Prozessen der Sanierungstechnologien verursacht werden. Im Rahmen dieses Projekts wurden diese sogenannten sekundären Umwelteinwirkungen mit dem methodischen Ansatz der Ökobilanzierung quantifiziert. Die Ergebnisse der Ökobilanz und der Kostenanalyse bildeten die Grundlage zu einer multikriteriellen, technisch-umweltökonomischen Gesamtbewertung verschiedener Sanierungsverfahren.

## 15.2 Umsetzung der Projektziele

## Organisation

Die multikriterielle Bewertung sollte im Vergleich mit den nach wie vor in der Praxis am häufigsten eingesetzten "Pump-and-Treat"-Systemen (PTS) durchgeführt werden. Daher war, obgleich die Bewertung der verschiedenen Reaktorvarianten im Mittelpunkt des Projekts stehen sollte, auch eine Betrachtung der Sanierungssysteme insgesamt erforderlich. Hierzu wurde eine Variante der Reaktiven Wände, das Funnel-and-Gate-System (FGS; Starr and Cherry, 1994), herausgegriffen.

Die Arbeiten sollten eine verlässliche Basis für eine technisch-umweltökonomische Gesamtbewertung der Technologien unter verschiedenen Randbedingungen liefern und generelle Aussagen in Bezug auf die Eignung von Reaktiven Wänden (als FGS) als Sanierungsverfahren ermöglichen. Als eines der vorrangigen Projektziele galt es dabei, die zu entwickelnden Bewertungsmodelle auf eine (natur-)wissenschaftlich fundierte Reaktordimensionierung zu stützen, welcher eine mathematische Beschreibung der wesentlichen, in die Wirkung des Sanierungsverfahrens involvierte hydraulisch-hydrochemischen Prozesse zugrunde liegt (Abb. 15.1). Auf empirische Ansätze sollte so weit wie möglich verzichtet werden.



Abbildung 15.1: Allgemeiner Zusammenhänge bei der Dimensionierung von Sanierungsreaktoren.

Schließlich sollte durch eine Verknüpfung der modellhaften Prozessbeschreibung mit einer detaillierten funktionalen Beschreibung anfallender Investitionen und Betriebskosten einerseits sowie mit einer quantitativen Beschreibung der Stoffströme andererseits eine transparente, objektive und allgemein anwendbare Bewertungshilfe entwickelt werden (Abb. 15.2).



Abbildung 15.2: Entscheidungskriterien der technisch-umweltökonomischen Bewertung mit der Dimensionierung des Sanierungssystems als Ausgangspunkt.

Da generelle Aussagen zu Kostenwerten bzw. Ökobilanzen für einen Einzelstandort aufgrund der typischerweise stark ortsabhängigen Einflussfaktoren nur von begrenzter Aussagekraft sind, wurden die Arbeiten im Verlauf des Projekts verstärkt auch auf die Nutzbarmachung der Bewertungsmodelle ausgerichtet, um deren Anwendung auf individuelle Standorte in einfacher Weise zu ermöglichen. Ein geeignetes Bewertungsinstrumentarium wurde mit der Entwicklung der benutzerfreundliche Software CLIC realisiert.

### **Definition eines Bewertungsrahmens**

Die betrachteten Sanierungsverfahren wurden als Abstrom-Systeme betrachtet, die zum Ziel haben, über einen vorgegebenen Sanierungszeitraum eine Schadstofffahne bestimmter Breite im Grundwasser vollständig zu erfassen (hydraulisch zu sichern) und die Schadstoffbelastung in der Reaktoreinheit auf vorgegebene Zielwerte abzubauen oder dauerhaft zurückzuhalten (vgl. Teutsch et al., 1997; Bayer et al., 2002; Bayer, 2003).

Die vergleichende Bewertung soll eine standortbezogene Beurteilung der Eignung der Verfahren ermöglichen und hierzu die erforderlichen Beurteilungsgrundlagen liefern. Die Bewertung basiert dabei ganz wesentlich auf einer adäquaten standortbezogenen Dimensionierung sowohl der Reaktoren als auch der Sanierungssysteme insgesamt. Die erforderlichen Systemdimensionen werden durch eine Reihe von hydraulischen und hydrogeochemischen Parametern bestimmt, die von Standort zu Standort sehr unterschiedlich sein können. Für eine standortbezogene Bewertung ist es daher zwingend erforderlich, diesen Zusammenhang zwischen Standortverhältnissen und Systemdimensionen quantitativ zu fassen. In dem entwickelten Bewertungsinstrumentarium wird dies durch die Verwendung von mathematischen Modellen für (a) die hydraulische Wirkung der Gesamtsysteme und (b) den Schadstofftransport in den Reaktoren sichergestellt (vgl. Abb. 15.1). Die Reaktormodelle wurden in Zusammenarbeit mit den Teilprojekten B1.3, B2.1 und B4.1 erarbeitet.

Der dargelegte Bewertungsansatz erfordert einen entsprechend hohen Wissensstand in Bezug auf die Funktionsweise der Reaktortechnologien. Aus diesem Grund war es nicht möglich, alle im SAFIRA-Forschungsverbund untersuchten Technologien in die Bewertung mit einzubeziehen. Dies kann jedoch, sobald verlässliche Informationen und insbesondere Beschreibungsmodelle für die Wirkungsweise der Technologien vorliegen, zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen. Die ausführlichen Darstellungen im Projektabschlußbericht (ZAG, 2003) zur Vorgehensweise für die im Rahmen des Vorhabens betrachteten Technologie-Varianten Aktivkohlereaktor, Eisenreaktor und Eisen-Aktivkohle-Kombireaktor können dazu als Vorgabe dienen.

Für die hydraulische Dimensionierung der Gesamtsysteme, die notwendigerweise einbezogen werden muss, jedoch nicht im Vordergrund der Projektarbeiten stand, wurden vereinfachende Annahmen getroffen (z. B. homogener Aquifer). Der dargestellte Ansatz ist so als Minimallösung zu sehen, der im konkreten Einzelfall durch die Anwendung von numerischen Grundwassermodellen ersetzt werden sollte.

Die modell-gestützte, standortbezogene Dimensionierung der Sanierungssysteme liefert die Inputs (Materialverbräuche, Leistungen, etc.) für die ökonomische und ökobilanzielle Bewertung. Die ökonomische Bewertung basiert auf sogenannten Kostenfunktionen, welche die Beziehungen zwischen technischen Systemparametern und Kosten in allgemeiner Form beschreiben. Für die Formulierung der Kostenfunktionen wurden zahlreiche Kostenparameter recherchiert. Kosten wurden unter Berücksichtigung von Zinssatz und Preissteigerungsrate als Kostenbarwerte ausgedrückt, um eine unmittelbare Vergleichbarkeit von zu unterschiedlichen Zeiten während einer Maßnahme anfallenden Leistungen zu schaffen (vgl. LAWA, 2000).

Für die ökologische Beurteilung der Verfahren wurde ein Ökobilanzmodell mit der Software UMBERTO<sup>®</sup> (IFU und IFEU, 2001) erarbeitet. Die Bewertung unterscheidet sieben verschiedene Wirkungskategorien: Ressourcenbeanspruchung, Treibhauseffekt, Versauerung, Krebsrisikopotenzial, Photochemische Oxidantienbildung, Aquatische und Terrestrische Eutrophierung. Für die verschiedenen Verfahrensvarianten wurden hierzu Stoffstrommodelle entwickelt. Dabei konnten weitestgehend verlässliche Datengrundlagen geschaffen werden. In vielen Fällen (z. B. bei den Transportwegen) waren jedoch nicht sicher belegte Annahmen zu treffen, da keine allgemeingültige Referenzwerte definiert werden können. Für die Bewertung der

einzelnen Ergebnisse der Wirkungsbilanzierung wurde die vom Umweltbundesamt (UBA, 1995) vorgeschlagene, verbal-argumentative Methode angewendet.

## 15.3 Ergebnisse

### Aktivkohle-Reaktor

Die Bedeutung einer adäquaten Reaktormodellierung zeigen insbesondere die für den Aktivkohle(GAC)-Reaktor angestellten Modellvergleiche. Sensitivitätsanalysen zeigen, dass die Beschreibung der Schadstoffsorption an GAC (ob als Gleichgewichts- oder Ungleichgewichtsprozess) zu deutlichen Unterschieden in den erforderlichen Reaktordimensionen und –standzeiten führen kann (Abb. 15.3). Je näher die Sorptionsbedingungen im Reaktor dem Gleichgewichtszustand sind, desto höher ist der Beladungsgrad. Bei der Verwendung eines einzelnen Reaktorelements (wie bei FGS, pro Gate) kann grundsätzlich nur eine unvollkommene Beladung erreicht werden.



Abbildung 15.3: Prozentuale Ersparnis an erforderlicher Aktivkohlemasse über Gleichgewichtsadsorption gegenüber Ungleichgewicht-Sorption (vorgegebene Standzeit = 1 Jahr). Dargestellt sind die errechneten Werte für Kontaminationen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen wie PCE und TCE, für die ein Prüfwert C<sub>MCL</sub> von 10 mg/m<sup>3</sup> angesetzt wird. Bei niedrigeren Prüfwerten wie bei VC (3 mg/m<sup>3</sup>) verstärkt sich der Unterschied zwischen den Ergebnissen für Gleichgewichts- und Ungleichgewicht-Sorption.

Gleichgewichtsannahmen zur Beschreibung der Sorption der Schadstoffe eignen sich für den on-site-Einsatz von GAC. Mehrere GAC-Filter können hintereinandergeschaltet werden, und es ist möglich, vor dem Konzentrationsdurchbruch am Reaktor-System-Auslass zwischen entgegengesetzten Fahrtrichtungen zu wechseln (Abb. 15.4). Vollständig beladene Einzel-Reaktoren werden individuell ersetzt.

Über diese "Moving-Bed"-Strategie bei PTS sind je nach Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser und den zu erreichenden Prüfwerten Einsparungen gegenüber Einzelreaktor-Systemen möglich. Spezielle Konstruktionen, wie die Unterteilung in separate Reaktorkammern, die individuell ausgetauscht werden bzw. "verschoben" werden können, sind für FGS theoretisch vorstellbar, jedoch nicht in der Praxis üblich (Seelmann und Klein, 2000). Dies ist grundsätzlich ein Nachteil bei dem in-situ-Einsatz von GAC, der gegenüber PTS zu Mehrverbräuchen an Reaktormaterial führt. Darüber hinaus ist die Kontrolle von in-situ-Reaktoren wegen der eingeschränkten Zugänglichkeit aufwendiger als beim on-site-Einsatz. Entsprechend sind bei FGS generell höhere Kosten anzusetzen als bei PTS, die allerdings je nach Einzelfall quantifiziert werden müssen. Zusätzlich gelten vergleichsweise hohe Ansprüche in Bezug auf den Grundwasser-Chemismus (z.B. Karbonate, Sauerstoffzugang), um Fällungen bzw. Biofouling auszuschließen, was zu einer starken Verringerung der Leistungsfähigkeit der Reaktoren führen könnte. Beim on-site-Betrieb gelten zwar dieselben Voraussetzungen, allerdings können hier z.B. Fällungsanlagen dem Sorptionsreaktor vorgeschaltet werden, um einen optimalen Betrieb zu gewährleisten.

Mit den entwickelten Bewertungsmodellen wurden die verschiedenen hydraulischen und hydrochemischen Einflussfaktoren für die optimale Anpassung und Wahl der GAC-Reaktorsysteme hinsichtlich monetärer und ökologischer Kriterien untersucht. In einer Reihe von Parameterstudien wurde der Einfluss zahlreicher Randbedingungen und Systemvarianten (Schadstofftyp, Schadstoffkonzentration, Reaktivierung von GAC, mengengestaffelter GAC-Preis, Austauschkosten, Diskontierungssatz, etc.) auf das Ergebnis von ökobilanzieller und/oder ökonomischer Bewertung untersucht.



Abbildung 15.4: "Moving Bed" bei "Pump-and-Treat": Hintereinanderschaltung von Aktivkohle-Reaktoren zum Erreichen der Beladekapazität vor Durchbruch der Konzentrationsfront der Schadstoffe mit Darstellung der beiden entgegengesetzten Fahrtrichtungen (nach Bayer, 1999).

Die ökonomisch optimalen Standzeiten zeigen sich weitestgehend unabhängig von Grundwasserdurchsatzrate, Schadstofftyp und influenter Konzentration. Demgegenüber beeinflussen Mengenrabatte, Reaktivierung und Zinssatz die Standzeiten erheblich. Abbildung 15.5 zeigt die Ergebnisse für eine Fallstudie mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (LHKWs) im Grundwasser, die über einen GAC-Reaktor in-situ abzureinigen sind. Hier werden nicht die Gesamtkosten betrachtet, sondern ausschließlich die optimierten Austausch-Intervalle bei einer Gesamtzeit der Maßnahme von 30 Jahren. Es werden gestaffelte GAC-Preise (2,60 € bis 3,20 €) angenommen, die über eine exponentielle Regressionsfunktion genähert wurden. Strategien mit und ohne Reaktivierung der GAC werden gegenübergestellt, wobei die Kosten für reaktivierte GAC mit einem Drittel der Kosten für frische GAC angesetzt werden. Der Volumenverlust an GAC durch Reaktivierung, der durch den Zukauf frischer GAC ersetzt werden muss, beträgt in diesem Beispielfall 10%. Austauschkosten (Personalkosten, Kranbetrieb, etc.) bleiben unberücksichtigt.



**Abbildung 15.5:** Ökonomisch optimale Standzeit einer Reaktorfüllung bei Ungleichgewichtssorption für TCE (PCE, cis-DCE) bei der Annahme gestaffelter GAC-Preise mit und ohne Reaktivierung (Preissteigerungsrate  $p_c$ = 2%, Betrachtungszeitraum 30 Jahre).

An diesem Fall lässt sich der erhebliche Einfluss der gewählten Diskontierungsparameter auf die sich aus der Berechnung der Gesamtkosten ergebenden optimalen Austauschstrategien verdeutlichen. Je höher der Zinssatz ist, desto größer ist der ökonomische Vorteil kurzer Austauschintervalle (als Folge eines "Verschiebens" von Investitionen in die Zukunft). Wird Reaktivierung mitbetrachtet, ergibt sich ein zusätzlicher Vorteil kleinerer Reaktoren, aufgrund eines steigenden Anteils der vergleichsweise billigeren reaktivierten GAC.

Für eine Darstellung der integrierten Betrachtung von Kosten und Umweltwirkungen, wird im folgenden beispielhaft der Fall einer TCE-Kontamination mit einer durchschnittlichen Konzentration von 5000 mg/m<sup>3</sup> im Grundwasser betrachtet, die bei einer konstanten Grundwasserdurchsatzrate von 50 m<sup>3</sup>/h auf 10 mg/m<sup>3</sup> abzureinigen ist. Die errechneten Gesamtkosten sind in Abb. 15.6a dargestellt. Die berechneten Kostenbarwerte betragen, je nach angesetztem Zinssatz, zwischen 0.25 Mio. € und 0,75 Mio. €. Abbildung 15.6b stellt die Volumina an frischer und reaktivierter GAC je nach Strategie gegenüber. Mit abnehmender Reaktorstandzeit reduziert sich der Anteil frischer GAC, während das erforderliche Gesamtvolumen an GAC steigt (Abb. 15.6 c,d).



Abbildung 15.6: a) Gesamtkostenbarwert für GAC mit Reaktivierung bei Ungleichgewichtssorption und gestaffeltem GAC-Preis, b) spezifischer Beitrag für Kategorie Treibhauspotenzial bei ökonomisch optimaler Reaktordimensionierung; c) ökonomisch optimale Reaktorstandzeit;
 d) erforderliches GAC-Gesamtvolumen an frischer und reaktivierter GAC (Zeitraum: 30 Jahre, C<sub>w,TCE</sub> = 5000 mg/m<sup>3</sup>, Q = 50 m<sup>3</sup>/h).

Die ökonomisch optimierten Füll-Strategien führen nicht zwangsläufig auch zu einem ökobilanziellem Optimum. Letzteres wird kontrolliert von der relativen Wichtung von frischer und reaktivierter GAC und ist somit unmittelbar von der Reaktorstandzeit abhängig, wie ein Vergleich von Abb. 15.6b und 15.6c zeigt (siehe auch Bayer et al., 2004). Der spezifische Beitrag (Emissionen, die bei der Produktion, dem Transport und/oder Recycling von GAC anfallen) zum Treibhauseffekt (Heijungs, 1992) ist minimal für eine Standzeit von 15 Monaten (24 Füllungen in 30 Jahren).

Die relative Wichtung von frischer und reaktivierter GAC in den einzelnen Wirkungskategorien ist in Abb. 15.7 dargestellt. Aus der Mehrbelastung durch den Einsatz neuer anstatt recycelter GAC ergeben sich Mehrbelastungen von bis zu 900%. Am höchsten ist die Mehrbelastung für die Emissionen innerhalb der Kategorie Treibhauspotenzial.



Abbildung 15.7: Mehrbelastung durch das Verwenden frischer GAC und Ökologische Priorität der einzelnen Wirkungskategorien (COE = Rohöläquivalent, GWP = Treibhauspotenzial, NC. = Ozonbildungspotenziale, AP = Versauerungspotenzial, TEP = Terrestrisches Eutrophierungspotenzial, AEP = Aquatisches Eutrophierungspotenzial, CRP = Krebsrisikopotenzial).

#### **Eisen-Reaktor**

Die Eignung von elementarem Eisen ('zero valent iron', ZVI) zum reduktiven Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen wurde bereits von Sweeny (1981) erkannt. Roberts et al. (1996) und Arnold & Roberts (2000) zeigten die wesentlichen chemischen Reaktionsschritte beim Abbau von PCE nach Ethan (vereinfacht PCE à TCE à cis-DCE à VC à Ethan) auf. Die Definition eines verlässlichen allgemeingültigen Modells war bisher allerdings aufgrund folgender Aspekte nicht möglich:

Wird nur ein "influenter" Schadstoff betrachtet, z. B. TCE, so sind die Ausbildung der einzelnen Reaktionsschritte (unter Gleichgewichtsbedingungen) und die entsprechenden Ratenkonstanten stark abhängig vom ZVI-Typ (Su und Puls, 1999) und den Labor- bzw. Reaktorbedingungen (z.B. Temperatur, Pufferung/pH-Wert, [Grund-]Wasserinhaltsstoffe). Köber (2001) bietet einen aktuellen Überblick über den Einfluss von Grundwasserinhaltsstoffen.

Stoffgemische, insbesondere der Abbaureihe von PCE nach VC, wurden bisher nur wenig betrachtet. Schäfer et al. (2003) weisen auf den Unterschied zwischen dem Abbau von "influenten" Kontaminanten gegenüber den Zwischenprodukten (z.B. cis-DCE) hin. Darüber hinaus beeinflussen sich z. B. TCE und cis-DCE bei hohen "influenten" Konzentrationen hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenseitig.

Verlässliche Ergebnisse zur Langzeitstabilität von ZVI zur Grundwasserreinigung existieren bislang nicht. Bisherige Erkenntnisse weisen darauf hin, dass u. U. Ausfällungen im Reaktor (clogging) in den ersten Zentimetern bis Dezimetern erwartet werden müssen, welche die Abbauleistung des Reaktors im Verlauf der Sanierung reduzieren (z. B. Farrell et al., 2000; Köber, 2001). Erste Modellkonzepte zur zeitabhängigen Beschreibung der Reaktivität von ZVI wurden während der Durchführung dieses Teilprojekts entwickelt (ZAG, 2002).

Die komplexen Wechselwirkungen der Einflussfaktoren und z. T. widersprüchliche Interpretationen bzw. Bewertungen erschweren die Definition eines generellen Beschreibungsmodells. Da eine Simulation individueller Reaktor-Prozesse jedoch nicht Ziel der Verfahrensbewertung im Rahmen des Vorhabens war, sondern die aus technischer, ökonomischer und ökologischer Sicht relevanten Parameter und Zusammenhänge aus der Prozessbeschreibung ermittelt werden sollten, wurde ein vereinfachtes, aber zur Beschreibung der relevanten Phänomene in guter Näherung ausreichendes Modell verwendet. Die modellhafte Beschreibung der Grundwasserreinigung in ZVI-Reaktoren ist daher prozessorientiert, jedoch nichtbeschreibend.

Das zentrale Kriterium zur Dimensionierung eines Reaktors für den Schadstoffabbau zur Reinigung des kontaminierten Grundwassers ist das Erreichen bzw. die Einhaltung vorgegebener Prüfwerte am Reaktorausgang. Der Schadstoffabbau und damit der Konzentrationsverlauf im Reaktorquerschnitt wurde als Funktion pseudoerster Ordnung beschrieben. Die einzelnen Abbaureaktionen sind Teil einer irreversiblen Reaktionsfolge (bzw. Reaktionsnetzwerks), in der die zeitabhängig vorliegenden Konzentrationen der einzelnen Stoffe einerseits von der eigenen Abbaugeschwindigkeit und andererseits von den Konzentrationen der in der Reaktionsfolge vorhergehenden Stoffe abhängig sind. Zwischenprodukte werden dabei nur zu einem geringen Prozentsatz gebildet, was über eine Produktionsrate <sub>ij</sub> berücksichtigt wird. Die Berechnung des Schadstoffabbaus im Reaktionsnetzwerk wurde über ein Finite-Differenzen-Verfahren gelöst (vgl. Kouznetsova et al., 2002). Die erforderliche Mindestmasse an ZVI (keine Passivierung, beliebig lange Standzeit) kann wie die Aktivkohlemasse als Funktion von Durchflussrate und Schadstoffkonzentration dargestellt werden (Ergebnisse für TCE und VC in Abb. 15.8).

Den berechneten Werten liegen die von Johnson et al. (1996) ermittelten Ratenkonstanten zugrunde, die als Mittelwerte aus Messdaten von mehreren Standorten mit Reaktiven Wänden abgeleitet wurden. In den Pilotprojekten in Deutschland wurden vorwiegend zwei Arten von ZVI eingesetzt: Graugussgranulat (Eisenfeilspäne) und Eisenschwamm. Graugussgranulat wird aus Eisenpfeilspänen, einem Reststoff aus der metallverarbeitenden Industrie hergestellt. Bei der Sachbilanzierung der Graugussproduktion wurden die Eisenfeilspäne als unbelastet betrachtet, d. h. es wurden, da es sich um ein Abfallprodukt handelt, keine Emissionen oder Stoffund Energieverbräuche aus der vorgeschalteten Produktionskette berücksichtigt. Es ist anzunehmen, dass weder die Masse noch der monetäre Wert der Eisenspäne im Verhältnis zur Masse bzw. des Wertes des Hauptproduktes groß ist und der sich daraus ergebende Fehler folglich gering ist.

Eisenschwamm ist ein festes Produkt der Direktreduktion, d. h. das Eisenerz wird im festen Zustand ohne Umweg über die flüssige Roheisenstufe reduziert. Dabei werden Erze feinkörnig oder stückig eingesetzt. Reduziert wird mit gasförmigen (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Gasgemische) oder festen Reduktionsmitteln (Kohle) bei relativ niedriger Temperatur von 600 bis 1000°C. Bei der Direktreduktion entsteht



ein schwammartiges Produkt mit großem Porenvolumen, das noch geringe Anteile von Sauerstoff und Schlacke enthält.

**Abbildung 15.8:** Erforderliche ZVI-Massen [kg] zum Abbau von TCE a) und VC b) Annahme: (Oberflächenkonzentration des ZVI  $\psi_{SA} = 3.5 \text{ m}^2/[\text{ml Lösung}]$ ).

Die Ergebnisse der Ökobilanzierung für ZVI zeigt Abb. 15.9. Für Schwammeisen wurden im Überblick ca. dreifach höhere Beitragswerte als für Graugussgranulat ermittelt, was durch den Herstellungsprozess zu erklären ist.



Abbildung 15.9: Mehrbelastung durch das Verwenden von Schwammeisen gegenüber Graugussgranulat mit Ökologischer Priorität der einzelnen Wirkungskategorien (COE = Rohöläquivalent, GWP = Treibhauspotenzial, NC. = Ozonbildungspotenziale, AP = Versauerungspotenzial, TEP = Terrestrisches Eutrophierungspotenzial, AEP = Aquatisches Eutrophierungspotenzial, CRP = Krebsrisikopotenzial).

Im Vergleich zu den Ergebnissen zur Beurteilung der Ökologischen Priorität bei GAC liegt der Schwerpunkt nicht auf einem Indikator, sondern es wurde für mehrere Kategorien (Versauerung, Ressourcenbeanspruchung, Aquatische Eutrophierung und Treibhauseffekt) eine gleichermaßen große Priorität abgeleitet.

Insgesamt zeigt sich, dass vom ökologischen Standpunkt aus sekundäre Produkte wie Graugussgranulat und reaktivierte GAC grundsätzlich zu bevorzugen sind. Der direkte Vergleich zwischen GAC und ZVI ist jedoch nur für Einzelfälle (spezifisches Kontaminationsszenario und spezifische Reaktivität des Reaktormaterials) möglich, da nur dann die erforderlichen Massen bzw. Volumina der Varianten gegenüber gestellt werden können. Hierbei bestimmen - vereinfacht betrachtet - Raten-Abbaukonstante (bei ZVI) sowie Sorptionsisothermen (bei GAC) den Materialverbrauch und die Ökobilanzen. In einer durchgeführten Fallstudie erwies sich ZVI gegenüber GAC als das ökologisch verträglichere Reaktormaterial. Insbesondere für den Einsatz von Eisengraugussgranulat wurden deutlich reduzierte spezifische Beiträge in nahezu allen Wirkungskategorien ermittelt.

Eine wesentliche Einflussgröße für den Vergleich von GAC und ZVI ist die Dauer der Maßnahme, die sich unmittelbar in den erforderlichen Materialaustauschen niederschlägt. Das Ergebnis des Vergleichs, sofern aufgrund des Kontaminationsszenarios überhaupt sinnvoll, ist in erster Linie von der ZVI-Stabilität abhängig. Kann von einer langfristigen Erhaltung der ZVI-Reaktivität ausgegangen werden, ergeben sich mit zunehmender Maßnahmendauer relative Vorteile für ZVI gegenüber GAC als Reaktormaterial.

### Eisen-Aktivkohle-Kombinationsreaktor

Die Modellierung von ZVI-GAC-Kombinationsreaktoren wurde durch Kopplung der jeweiligen Einzelreaktormodelle durchgeführt. Für verschiedene Kontaminationsmuster wurden Kombinationsreaktor-Konfigurationen gegenübergestellt und hinsichtlich des Bedarfs an ZVI und GAC bewertet. Es konnte aufgezeigt werden, dass die Übertragung der technischen Bewertung individueller Reaktormodelle auf das Kombinationssystem nicht grundsätzlich möglich ist. Die Formation von Zwischenprodukten, z. B. beim Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen wie PCE, TCE und cis-DCE im vorgeschalteten ZVI-Reaktor kann zur Anreicherung dieser Kontaminanten im nachfolgenden GAC-Reaktor führen. Durch die Konkurrenz verschiedener Stoffe um die Sorptionsplätze in der GAC werden insbesondere niedrigchlorierte Kohlenwasserstoffe wie cis-DCE und VC verdrängt und führen, verglichen mit den Modellierungsergebnissen für die Einzelreaktoren, zu einem vorzeitigen Durchbruch der Konzentrationsfront am Reaktorauslass. Eine wesentliche Rolle spielen hier die (Hierarchien der) Ratenkostanten im Vergleich zu den relativen Sorptivitäten der Schadstoffe. Insbesondere VC kommt in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung zu (vergleichsweise große Halbwertszeiten beim Abbau im ZVI-Reaktor und zugleich niedrige Sorptivität im GAC-Reaktor).

Ein Beispiel der durchgeführten Studien zeigt Abb. 15.10: Für ein von cis-DCE dominiertes Konzentrationsmuster ist die optimale ZVI-GAC-Reaktorkombination zu finden. Für die einzelnen Kontaminanten wurden Halbwertszeiten im ZVI-Reaktor nach Johnson et al. (1996) und Isothermenparameter zur Beschreibung der Sorption

im GAC-Reaktor nach Tiehm et al. (2000) angenommen. Weiter wird im dargestellten Beispiel davon ausgegangen, dass im ZVI-Reaktor beim Abbau 95% der höherchlorierten LHKWs in Ethan umgesetzt und zu 5% niedrigerchlorierte LHKWs gebildet werden.



Abbildung 15.10: Reaktorkonfigurationen für einen ZVI-GAC-Reaktor. Dargestellt sind die Ergebnisse für einen Beispielfall mit Konzentrationen von je 200 mg/m<sup>3</sup> von Monochlorbenzol (MCB), PCE und TCE. Cis-DCE liegt in einer Konzentration von 500 mg/m<sup>3</sup> vor, VC bei 2 mg/m<sup>3</sup>. Die am Reaktorauslass einzuhaltenden Prüfwerte sind 10 mg/m<sup>3</sup> für die LHKWs und MCB, bei VC ist der Prüfwert 2 mg/m<sup>3</sup>. Die Grundwasserdurchflussrate liegt bei 0,001 m<sup>3</sup>/s; der Betrachtungszeitraum bei 10 Jahren.

Abbildung 15.10 zeigt für die fünf betrachteten Schadstoffe das erforderliche GAC-Volumen in Abhängigkeit von dem Volumen des vorgeschalteten ZVI-Reaktors. Die jeweils höchsten Werte des GAC-Volumens (die obere Einhüllende der dargestellten Kurven) beschreiben mögliche (funktionierende) Reaktorkonfigurationen. Im Beispiel kontrolliert der in der Abbaukette letzte Schadstoff, VC, die Dimensionierung der Reaktoren bis zu einem Volumen von ZVI von 150 m<sup>3</sup>. Ursachen sind eine vergleichsweise lange Halbwertszeit, die den Abbau des Schadstoffs verzögert, und die Bildung von VC als Abbauprodukt der höherchlorierten LHKWs. Charakteristisch ist der dadurch erzeugte Anstieg des erforderlichen GAC-Volumens im Bereich geringer ZVI-Volumina bis ca. 30 m<sup>3</sup>. VC erreicht für diese ZVI-Reaktorgrößen höhere Konzentrationen als im influenten Grundwasser.

Für den Abbau der LHKWs (ohne MCB) durch ZVI sich errechnet ein ZVI-Volumen von 197 m<sup>3</sup>. Die Schadstoffe liegen hier am ZVI-Auslass in Höhe des Prüfwerts oder darunter. Durch die konkurrierende Sorption im GAC-Reaktor werden schlecht sorbierende Stoffe wie cis-DCE und VC von MCB verdrängt. Wird das für einen ZVI-Einzelreaktor ermittelte Volumen von 197 m<sup>3</sup> eingesetzt, kommt es trotz der am Einlass geringen Konzentrationen durch den Verdrängungsprozess zu einem

Durchbruch der Konzentrationsfront von cis-DCE oberhalb des Prüfwerts. Die LHKWs verlieren ihre Bedeutung für die Anpassung des GAC-Reaktors erst ab einem ZVI-Volumen von 230 m<sup>3</sup>.

Zur Bestimmung optimaler Reaktorkonfigurationen wurde weiter ein Isolinienverfahren eingeführt, das zur Wahl der ökonomisch bzw. ökobilanziell besten Kombination von ZVI- und GAC-Volumen dient (Abb. 15.11). Als Input-Parameter dient das Einheitskosten-Verhältnis zwischen den beiden Reaktormaterialien bzw. die relative Wichtung der jeweiligen Wirkungen (Faktor  $\zeta$ ).



**Abbildung 15.11:** Prinzip des Isolinienverfahrens für Beispielfall (Abb. 15.10). Je nach relativer Wichtung  $\zeta \#$ on ZVI- und GAC-Volumen ergeben sich optimale Reaktorkonfigurationen. Je nach dem Wert von  $\zeta$  ergibt sich ein Isolinienplan. Dessen Schnittpunkt mit der Funktion möglicher Reaktorkombinationen, der das minimale Gesamtvolumen abbildet, ist die günstigste Lösung. Für  $\zeta = 0,1$  z. B. ist das Optimum V<sub>ZVI</sub> = 230 m<sup>3</sup>, V<sub>GAC</sub> = 5 m<sup>3</sup>. Das Optimum für  $\zeta = 0,25$  ist ausschließlich ein GAC-Reaktor mit V<sub>GAC</sub> = 55 m<sup>3</sup>.

### Gegenüberstellung von "Funnel-and-Gate"- und "Pump-and-Treat"-Systemen

In verschiedenen Fallstudien wurden "Funnel-and-Gate"-Gesamtsysteme mit unterschiedlichen Reaktorvarianten untersucht und hinsichtlich ökonomischer und ökobilanzieller Kriterien bewertet. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass das komplexe Wechselspiel der verschiedenen Einflussfaktoren zu einer hohen Variabilität der Bewertungsergebnisse führt und eine allgemeingültige Einschätzung der Vorteilhaftigkeit einer Reaktiven Wand (als FGS) gegenüber "Pump-and-treat" nicht möglich ist. Es konnten jedoch verschiedene, für die Bewertung von FGS im Vergleich zu PTS grundlegende Zusammenhänge erarbeitet werden:

Lange Sanierungszeiten und geringe Zinssätze erhöhen den Kostenbarwert der Betriebskosten. Sie bewirken eine günstigere Bewertung des FGS im Vergleich zum
PTS, dessen Gesamtkosten im Allgemeinen durch die Betriebskosten dominiert werden und damit sehr viel stärker vom Faktor Zeit abhängig sind, als es für das FGS der Fall ist (vgl. Bayer et al., 2001). Die unterschiedliche Gewichtung des Sanierungszeitraums wird in Sensitivitätsanalysen für Einzelelemente und Gesamtsysteme verdeutlicht. Allerdings wurden im Rahmen der Kostenanalysen Überwachungskosten als zu standortspezifisch ausgeklammert. Im Einzelfall können sie besonders bei FGS einen erheblichen Anteil an den Gesamtkosten einnehmen. Da durch Monitoring laufende Kosten anfallen, kann der Einfluss von Sanierungszeit und Diskontierung auf die Kosten eines FGS im Einzelfall daher vergleichbar mit dem bei PTS sein.

Die Kosten für den Bau bzw. die Bereitstellung der Reaktoreinheit sind für in-situ-Reaktoren generell höher als für on-site-Reaktoren. Inwieweit dies bewertungsrelevant ist, hängt vom Anteil dieser Kosten an den Gesamtkosten ab. Auch hinsichtlich der Materialverbräuche sind in-situ-Reaktoren aufwendiger und führen daher zu ökologischen Mehrbelastungen.

Der spezifische Grundwasserumsatz und insbesondere die Abwassergebühren bestimmen das Ergebnis des Kostenvergleichs zwischen FGS und PTS maßgeblich. Kann das geförderte Grundwasser nach der Aufbereitung ohne weitere Kosten abgeleitet werden, ist das PTS meist als die ökonomisch günstigere Alternative einzuschätzen. Erst bei sehr hohen Gundwasserfliessgeschwindigkeiten ergibt sich ein ökonomischer Vorteil für FGS. Fallen dagegen Abwasserkosten innerhalb der in Deutschland üblichen Preisspanne (ca. 2 bis  $4 \in \text{pro m}^3$ ) an, so zeigt sich das FGS als die eindeutig billigere Alternative.

Zur Verdeutlichung der Bedeutung des spezifischen Grundwasserumsatzes (Volumenstrom pro m<sup>2</sup> Querschnittsfläche = Darcy-Fluss) werden im Folgenden die Kosten für Funnel-Segmente und Pumpbrunnen gegenübergestellt. Beide technischen Elemente nehmen bei FGS bzw. PTS eine vergleichbare Funktion ein: Sie dienen zur Kontrolle bzw. zur hydraulischen Sicherung des kontaminierten Aquiferbereichs bzw. des Grundwasserabstroms. In Bezug auf ihre Dimensionierung und damit auch in Bezug auf ihre Kosten besteht jedoch ein prinzipieller Unterschied, der für die vergleichende ökonomische Bewertung von großer Bedeutung ist: Die erforderliche Dichtwandfläche hängt allein von den geometrischen Größen Aquifermächtigkeit und Abstrombreite ab, während die Dimensionierung der Pumpanlage und die zu fördernden Grundwasserraten vom spezifischen Grundwasserumsatz in der Erfassungszone abhängt. Die Kosten für die Errichtung der Funnel-Segmente sind auf diese Weise unabhängig von der dem System zuströmenden Grundwasserrate, die Investitionskosten für die Pumpanlage und die Betriebskosten für die Grundwasserförderung jedoch nicht.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass bei beiden Technologien das gleiche Aufbereitungs- bzw. Reinigungsverfahren verwendet wird und die hieraus resultierenden Kosten sich nicht nennenswert unterscheiden, lassen sich die Kostendifferenzen auch als Gesamtkostendifferenz interpretieren. Es wird vorausgesetzt, dass ein Abschnitt eines längeren FGS (mehrere Gates und Funnel-Segmente) betrachtet wird und die erforderliche Dichtwandlänge gleich der Breite des zu erfassenden Grundwasserabstroms ist. Für das PTS wird von einem 50%igen Überpumpen zur Sicherstellung der hydraulischen Sicherung ausgegangen. Abbildung 15.12 stellt die errechneten Einheitskosten pro m² Aquiferquerschnitt für FGS und PTS für einen Beispielfall dar, für den mittlere Kostenwerte und Preise angenommen wurden (z. B. Strompreis 0,12 €/kWh, Dichtwandkosten 75 €/m²). Baustelleneinrichtungskosten, Brunnenbaukosten und Patentgebühren wurden im dargestellten Beispiel nicht berücksichtigt.



Abbildung 15.12: Kosten für FGS und PTS pro m<sup>2</sup> Aquiferquerschnittsfläche in Abhängigkeit vom spez. Grundwasserumsatz. Für PTS sind die Kosten für Pumpen (q<sub>w</sub> = 0 €/m<sup>3</sup>) und Kosten bei Aufschlägen (Abwasserkosten) von q<sub>w</sub> = 1 €/m<sup>3</sup> und q<sub>w</sub> = 3 €/m<sup>3</sup> dargestellt. Der Berechnungszeitraum ist 30 Jahre.

Es zeigt sich, dass bei einem typischen Wert des spezifischen Grundwasserumsatzes von rund  $2,3 \cdot 10^{-6}$  m/s (entspricht einer Grundwasserfließgeschwindigkeit von 1 m/d bei einer effektiven Aquiferporosität von 20%) die reinen Pumpkosten deutlich geringer sind als die Kosten für die Errichtung der Funnel-Segmente. Werden zusätzlich Abwassergebühren berücksichtigt (qw > 0), ergibt sich bereits bei Gebühren unter 1  $\in$ /m<sup>3</sup> die umgekehrte Situation: die Grundwasserförderung (und Ableitung) ist deutlich teurer als die Errichtung der Funnel-Segmente.

Diese Aussage ist auch dann noch gültig, wenn berücksichtigt wird, dass zur Funktionsüberprüfung des in-situ-Reaktors des Funnel-and-Gate-Systems (FGS) höhere Überwachungskosten zu veranschlagen sind als für die on-site-Aufbereitungsanlage des Pump-and-Treat-Systems (PTS). Zur Berechnung der Monitoring-Kosten wurde im vorliegenden Beispiel von einer monatliche Probennahme pro 1000

m<sup>2</sup> Aquiferquerschnitt ausgegangen (entspricht z. B. einem Abstand der Überwachungsbrunnen von 100 m in einem 10 m tiefen Aquifer). Die Überwachungskosten wurden mit 2000 € pro Messung angesetzt. Die errechneten FGS-Kosten pro m<sup>2</sup> Aquifer steigen durch die zusätzliche Berücksichtigung der Monitoring-Kosten zwar deutlich an (auf ca. 550 €/m<sup>2</sup>), liegen bei typischen Grundwasserumsatzraten jedoch unter den Kosten für die PTS-Varianten mit Abwasserkosten.

Beim Verfahrensvergleich hinsichtlich ökologischer Kriterien erwiesen sich einzelne Parameter als besonders wichtig. So führt Stahl in Reaktor-Füllkörpern oder Spundwänden generell zu einer erheblichen Belastung. Wesentliche Kriterien in Bezug auf das Reaktormaterial sind ZVI-Typ (Primärprodukt, Abfallstoff) und GAC-Typ (Rohstoff, Reaktivierung). Bei PTS kann die Einleitung von Abwasser in die lokale Kanalisation von besonderer Bedeutung sein und je nach Kläranlage bzw. deren Bilanzierung zu deutlichen Änderungen der Sachbilanzen führen. Von deutlich geringerer Bedeutung erwiesen sich Materialtransporte und Baumaßnahmen (on-site und in-situ).

## 15.4 Perspektiven: Das Programm CLIC

Das im Rahmen dieses Teilprojekts geschaffene Instrumentarium zur Bewertung von FGS und PTS wurde zu Sensitivitätsanalysen und Fallstudien herangezogen, um zu möglichst allgemeingültigen Aussagen über die Wirkung von Einflussfaktoren und variablen Randbedingungen zu gelangen. Damit wurde die Grundlage zu einer multikriteriellen Bewertung von verschiedenen Sanierungstechnologien und Systembzw. Reaktorvarianten geschaffen. Da generelle Aussagen zu Kostenwerten bzw. Ökobilanzen für einen Einzelstandort aufgrund der typischerweise stark ortsabhängigen Einflussfaktoren nur von begrenzter Aussagekraft sind, wurden die Arbeiten im Verlauf des Projekts verstärkt auch auf die Nutzbarmachung der Bewertungsmodelle ausgerichtet, um deren Anwendung auf individuelle Standorte in einfacher Weise zu ermöglichen. Ein geeignetes Bewertungsinstrumentarium wurde mit der Entwicklung der benutzerfreundliche Software CLIC (comparison of life cycle issues and costs) realisiert. CLIC wurde in der letzten Projektphase entwickelt und liegt zum Abschluss des Vorhabens als Entwicklerversion vor. Ein ausführlicher Test und die Erstellung eines Benutzerhandbuchs steht noch aus und ist bis zum Ende 2004 geplant. Weitere Informationen und Downloads sind über http://www.d-site.de erhältlich.

Das Programm basiert auf der MATLAB–Software und bietet eine graphische Benutzeroberfläche, mit welcher eine vergleichende technisch-umweltökonomische Bewertung von FGS und PTS durchgeführt werden kann. CLIC bietet die Möglichkeit zur Bewertung von Einzelfällen, die über standardisierte Eingabefenster spezifiziert werden können. Die Ergebnisse werden unmittelbar und umfassend graphisch dargestellt. Zusätzlich wurde ein Modul zur vereinfachten automatischen Dimensionierung von Systemelementen (z.B. Reaktormaterial, Pumpbrunnen) integriert. Es ist geplant, das Programm in den nächsten Monaten als Anwenderversion bereitzustellen und ggf. weitere Grundwassersanierungstechnologien und/oder – varianten zu integrieren.

## <u>Literatur</u>

- Arnold, W. A., Roberts, A. L. (2000) Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. Environ. Sci. Technol., 34, 1794-1805.
- Bayer, P. (1999) Kostenanalyse innovativer Pump-and-Treat Konzepte; Diplomarbeit Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Tübingen, 98 S.
- Bayer, P. (2003) Modelling, economic assessment and optimisation of in-situ groundwater remediation systems, Dissertation, Universität Tübingen.
- Bayer, P., Morio, M., Bürger, C., Seif, B., M. Finkel, Teutsch, G. (2001) Funnel-and-Gate vs. Innovative Pump-and-Treat Systems: A Comparative Economical Assessment'. In: S.F. Thornton, S. Oswald (Eds.): Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution.- IAHS Publ. no. 275, pp.235-244.
- Bayer, P., Bürger, C., Finkel, M., Teutsch G. (2002) Funnel-and-Gate vs. Innovative Pumpand-Treat Systems: A Comparative Economical Assessment. - In: F.G. Simon, T. Meggyes & C.Mc. Donald (Eds.): Advanced groundwater remediation – active and passive technologies. Thomas Telford Publishing, London, pp. 267-282.
- Bayer, P., Heuer, E., Karl, U., Finkel, M. (2004): Comparison of economically and ecologically optimized granular activated carbon (GAC) adsorbers. Eingereicht zur Veröffentlichung.
- Bracke, R. (1995) Auswahlkriterien für Sanierungstechniken und Ermittlung massgeblicher Leistungen bei der Sanierung von Altlasten. - Dissertation, Aachen, Techn. Hochsch.
- Farrell J., Kason M., Melitas N., Li, T. (2000) Investigation of the long-term performance of zerovalent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene. Environ. Sci. Technol., 34, 4.
- Gavaskar, A., Gupta, N., Sass, B., Janosy, R., Hicks J. (2000) Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation. Prepared by Battelle, Columbus, Ohio, March 31, 2000 for the Air Force Research Laboratory, Tyndall Air Force Base, Florida.
- Gropper, H. (2004) Ökobilanzierung von Altlastensanierungsverfahren. altlastenforum Baden-Württemberg e.V., Schriftenreihe, Heft 9.
- Heijungs, R.(1992) Environmental Life Cycle Assessment of Products. Guide October 1992. Centrum für Milieukunde, Leiden.
- IFU, IFEU (2001) Umberto 4.0 Software für das betriebliche Stoffstrommanagement; Hamburg.
- Johnson, T. L., Scherer, M. M., Tratnyek, P. G. (1996) Kinetics of halogenated organic compound degradation by Iron metal. Environ. Sci. Technol., 30, 2634-2640.
- Köber, R. (2001) Passivierungsprozesse in Fe0-Reaktionswänden und Kombinationen von Fe0 mit Aktivkohle oder ORC zur Behandlung von Mischkontaminationen. Dissertation an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel. 112 S

- Kouznetsova, I., Bayer, P., Birk, S., Liedl, R., Finkel, M. (2003) Numerical Modelling of the sequenced use of zero valent iron and activated carbon for in-situ groundwater remediation. - Proc. of 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil (CONSOIL), Gent, Belgium, May 12 - 16 2003, 932-941.
- LAWA, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2000) Leitlinien zur Durchführung von Kostenvergleichsrechnungen - LAWA, Bayrisches Staatsministerium des Inneren, München.
- Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., Campbell, T. J. (1996) Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals. Environ. Sci. Technol., 30, 2654-2659.
- Schäfer, D., Köber, R., Dahmke, A. (2003) Competing TCE- and cis-DCE-degradation kinetics by zero-valent iron experimental results and numerical simulation. Journal of Contaminant Hydrology 65(3-4), 183-202.
- Seelmann, F. M. K., Klein, R. (2000) Permeable reactive barriers a cost effective alternative for groundwater remediation.
- Starr, R. C., Cherry, J. A. (1994) In-situ remediation of contaminated ground water: The Funnel-and-Gate System. Ground Water, 32(3), 465-476.
- Su, C., Puls, R. W. (1999) Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. Environ. Sci. Technol., 33, 163<sup>-168</sup>.
- Sweeny, K. H. (1981) The Reductive Treatment Of Industrial Wastewaters. I. Process Description. AIChE Symposium Series. 67-71.
- Teutsch, G., Tolksdorff, J., Schad, H. (1997) The design of in situ reactive wall systems A combined hydraulic-geochemical-economical simulation study. – Land Contamination & Reclamation, 5(2), 125-130.
- Tiehm, A., Schulze, S., Böckle, K., Müller, A., Lorbeer, H., Werner, P. (2000) Elimination of chloroorganics in a reactive wall system by biodegradation on activated carbon. In: ConSoil 2000, FZK/TNO International Conference on Contaminated Soil, 18-22 Sep. 2000, Leipzig, 924-931.
- UBA Umweltbundesamt (Hrsg.) (1995) Methodik der produktbezogenen Ökobilanzen Wirkungsbilanz und Bewertung; UBA-Texte 23/95, Berlin.
- US National Research Council (1999) Ground water and soil cleanup: Improving management of persistent contaminants. National Academic Press. Washington, USA.
- Volkwein, S., Hurtig, H.-W., Klöpffer, W. (1999) Life Cycle Assessment of Contaminated Sites Remediation, Int. Journal LCA 4, 263-274.
- Wabbels, G. D. (2001) Ökobilanzierung innovativer Altlastensanierungsverfahren am Beispiel der Reaktiven Wände. Diplomarbeit, Zentrum für Angewandte Geolowissenschaften, Universität Tübingen, 118 S.
- ZAG, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (2002) Technisch-umweltökonomische Bewertung Reaktiver Wände. Projektzwischenbericht für das Jahr 2001, 0346/2, Tübingen, April 2002.

ZAG, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (2003) Technisch-umweltökonomische Bewertung Reaktiver Wände. Projektabschlußbericht, LAG 03 –01/0346, Tübingen, Dezember 2003.