

01.16

Lizenziert für Mike Mueller.
Die Inhalte sind urheberrechtlich geschützt.

25. Jahrgang
Februar 2016
ISSN 0942-3818
20565

altlasten spektrum

Herausgegeben vom
Ingenieurtechnischen Verband für Altlastenmanagement
und Flächenrecycling e.V. (ITVA)

www.ALTLASTENdigital.de

Mit dieser Ausgabe erhalten Sie das Jahresinhaltsverzeichnis 2015

Inhalt

J. Frauenstein
Öffentlichkeitsoffensive mit sichtbaren Erfolgen und Langzeitwirkung?

K. Bücherl, F. Kuchler, Ch. Fechner, M. Schmid, M. Koch
Durchführung eines Ringversuches für die Probenahme von Bodenluft

F. H. Schmidt
Altlastensanierung Sattler in Schonungen – 8 Jahre erfolgreiche Bürgerbeteiligung

B. Bohnert, G. Dernaï, Th. Osberghaus
Praxiserfahrungen mit biologisch-chemischer In-situ-Reduktion von LHKW durch Injektion von EHC®

Tagungsbericht vom Altlastentag Hannover 2015

J. Nusser
Rechtsprechungsreport



Organ des ITVA

Praxiserfahrungen mit biologisch-chemischer In-situ-Reduktion von LHKW durch Injektion von EHC[®]

Bernadette Bohnert, Günter Dernai, Thomas Osberghaus

1. Einleitung

In den letzten zehn Jahren sind verstärkt innovative Sanierungsverfahren entwickelt worden, die bei LHKW-Schäden einen schnelleren Erfolg und insgesamt geringere Kosten als konventionelle Sanierungsmaßnahmen erwarten lassen. Daher wurde von Seiten des Gutachters vorgeschlagen, am Standort als erste Anwendung in Deutschland eine biologisch-chemische In-situ-Reduktion mittels EHC[®] zu testen. Die Ergebnisse langjähriger Untersuchungen ließen erwarten, dass so eine Optimierung der Sanierung möglich war.

2. Schadensbild, Historie

Der Schadstoffherd befindet sich unterhalb eines Werksgeländes und umfasst etwa 250 m², vgl. *Abbildung 1*. Bis etwa 3 m Tiefe steht eine anthropogene Auffüllung an. Bis 10 m Tiefe folgen Talablagerungen (Auesedimente, nachfolgend schluffig-kiesige Lockersedimente und bis etwa 11 m Tiefe ebenfalls quartärer Hangschutt. Das Quartär führt ab ca. 4 m Tiefe Grundwasser (1. Aquifer). Ab etwa 11 m Tiefe beginnt der Festgesteinsuntergrund in Form verkarsteter Kalk- und Mergelsteine des Weißen Juras (2. Aquifer). Die LHKW-Schadstoffquelle befindet sich im Quartär und dort hauptsächlich innerhalb des Grundwassers, d. h. im Tiefenbereich zwischen 4 und max. 11 m, vgl. *Abbildung 3*.

1998 wurde die Sanierung des Schadenszentrums im Quartär begonnen. Ziel war in erster Linie die hydraulische Sicherung des Schadens, um einen Abstrom kontaminierten Grundwassers zu verhindern. Außerdem wurde mittelfristig in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone auch eine Dekontaminierung angestrebt. In der ungesättigten Bodenzone wurden Bodenluftpegel betrieben, die nach wenigen Jahren wieder abgeschaltet wurden, da die jährlichen Ausstragsmengen weniger als 1 kg LHKW betragen. Sanierungsschwerpunkt war jedoch die wassergesättigte Bodenzone, wo aufgrund geringer Aquiferdurchlässigkeiten intermittierend abgepumpt wurde. Mit relativ hohen LHKW-Konzentrationen von >6.000 µg/l aber geringen mittleren Förderleistungen von ca. 0,05 l/s ergab sich zuletzt ein jährlicher Schadstoffaustrag von etwa 2 kg LHKW. Hierbei dominierte Tetrachloethen (PCE) mit 65 bis 85 %.

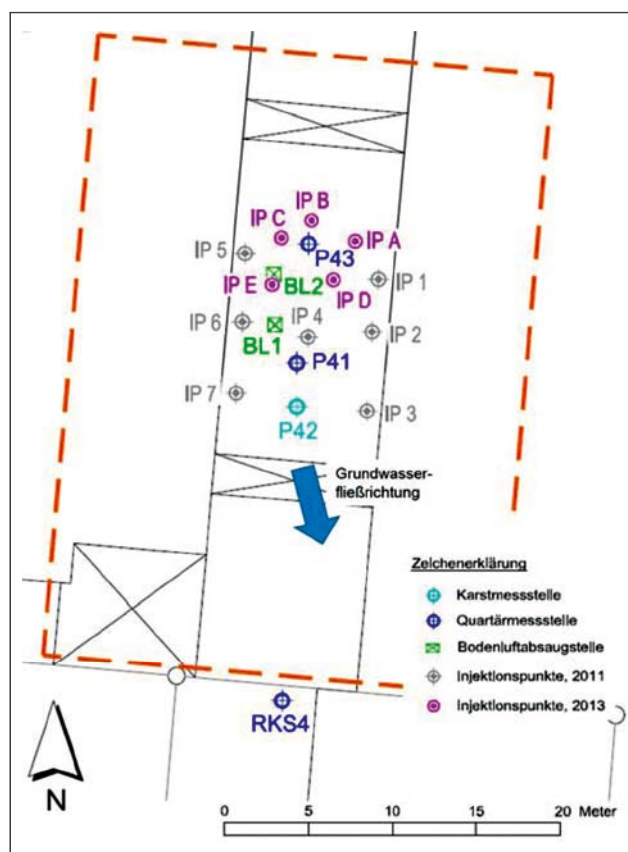


Abbildung 1: Lageplan des Versuchsfelds

Die Grundwasserentnahme ist prinzipiell ein bewährtes Verfahren, das sich neben günstigen Investitionskosten, insbesondere auch durch geringe laufende Betriebskosten auszeichnet. Jedoch besaß die Anlage einen relativ hohen Stromverbrauch, der zuletzt bei etwa 6.000 kWh/kg LHKW lag. Die Effizienz der Maßnahme wurde diesbezüglich zunehmend schlechter (Tailingeffekt) und angesichts der noch hohen Konzentrationen, vgl. *Abbildung 2*, war ein Ende nicht absehbar. Eine Optimierung bzw. Beschleunigung der Gesamtmaßnahme war daher vor allem aus Sicht des Sanierungspflichtigen wünschenswert. Die zuständige Behörde stand dem Versuch positiv gegenüber und akzeptierte die vorläufige Einstellung der hydraulischen Sicherung während des Versuchs.

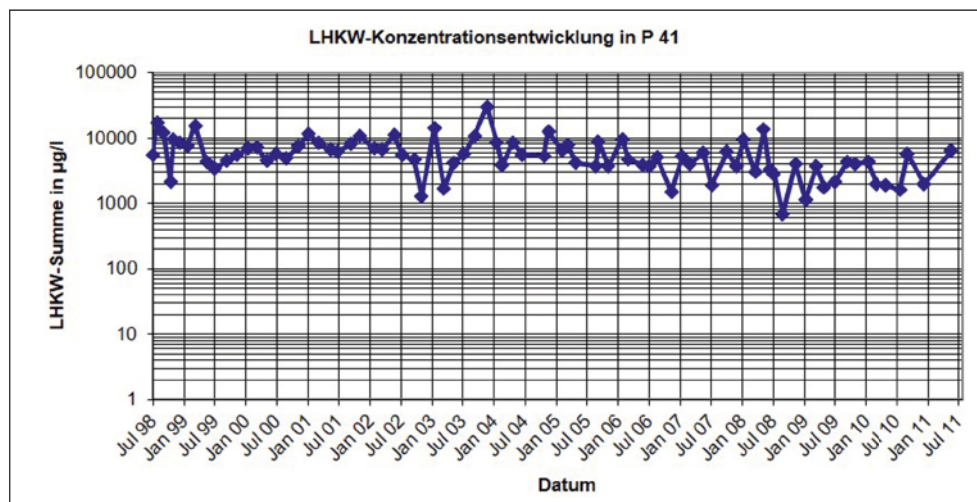


Abbildung 2: Entwicklung Grundwasserkonzentration vor dem Versuch

3. Versuchskonzeption

Die bisherige Konzentrationsentwicklung im Grundwasser ließ erwarten, dass eine konventionelle Pumpmaßnahme noch >> 10 Jahre betrieben werden müsste. Als Alternative wurde daher eine biologisch-chemische In-situ-Dekontamination der LHKW mit EHC[®] der Fa. PeroxyChem als geeignet bewertet.

EHC[®] setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- ca. 65 % organischer Kohlenstoff in Lebensmittelqualität (Zellulose, Getreidespreu)
- ca. 35 % reduzierte Metalle (nullwertiges Eisen)

EHC[®] wird als Pulver mit Wasser vermischt und durch Direct-push-Verfahren, d.h. mehrere nahe beieinanderliegende Kleinbohrungen, in den Aquifer injiziert. Innerhalb des Grundwassers führt EHC[®] durch das Zusammenwirken von physikalischen, chemischen und mikrobiologischen Prozessen zu stark reduzierenden Bedingungen und somit zu einer schnellen, vollständigen Dechlorierungsreaktion (Abbau der LHKW). Der pH-Wert des Grundwassers wird dabei nicht beeinflusst.

Ziel der Maßnahme ist eine Dekontamination des Schadstoffherds, d.h. der Abbau gelöster LHKW wie auch tröpfchenförmig-feinverteilter, als Flüssigphase auftretender LHKW [1].

EHC[®] wirkt mit folgenden vier Mechanismen:

1. Direkter abiotischer Abbau im Kontakt mit nullwertigem Eisen (reduktive Dechlorierung)

Der Prozess hält bei feinpulverigem Eisen nach Erfahrungen des Herstellers max. zwei bis drei Jahre an und wirkt innerhalb der physikalischen Reichweite der EHC[®]-Injektion. Die beiden Reaktionspfade sind Hydrogenolyse und die reduktive beta-Elimination. Der mit >90 % dominierende Pfad ist i.d.R. die beta-Elimination (direkter chemischer Abbau). Bei der untergeordnet ablaufenden Hydrogenolyse entstehen

[1] Zusammenhängende Pools, wie sie in anderen Fällen unmittelbar auf dichtenden Schichten als zusammenhängende Flüssigphase auftreten, waren angesichts der Geologie und den gemessenen Schadstoffgehalten nicht zu erwarten.

die bereits am Standort vorhandenen Zwischenprodukte Cis-1,2-Dichlorethen (CDCE) und Vinylchlorid (VC), welche aber in der Folge aufgrund des Zusammenwirkens mit anderen Mechanismen rasch weitergehend abgebaut werden.

2. Abiotischer LHKW-Abbau durch Herabsetzung des Redoxpotenzials im Grundwasser infolge der Kohlenstoff-Eisen-Kombination ohne direkten Kontakt

Die Zone sehr stark negativen Redoxpotenzials liegt etwa 3 bis 5 m abstromig der Injektion, kann aber auch gut 10 m betragen. Dies ist im Wesentlichen von der Reichweite der Injektion abhängig, die mit höherem Wasseranteil der Suspension zunimmt, aber i.d.R. < 1 m liegt. Solange das Redoxpotenzial niedrig bleibt, liegt Eisen als gelöstes zweiwertiges Eisen vor, danach fällt es als dreiwertiges Eisen aus. Der Prozess wirkt etwa für die Dauer von zwei bis fünf Jahren. Grund für den Schadstoffabbau via verändertem Redoxpotenzial ist, dass LHKW ab einem Redoxpotenzial von unter etwa -450 mV chemisch nicht mehr stabil sind, d.h. sie zerfallen vollständig zu ungiftigen Produkten.

3. Indirekter abiotischer Abbau

Nach der Injektion von nullwertigem Eisen und dessen Oxidation liegen frei gelöstes Eisen(II) und eine Vielzahl von Fe(II)-Eisenmineralen vor, die eine große reaktive Oberfläche aufweisen und so eine Vermittlerrolle bei der reduktiven Dechlorierung der LHKW einnehmen. Die Reaktivität von Fe(II) als abiotischer Reduktant nimmt deutlich zu, wenn es an die Oberfläche von Mineralen gebunden ist. Diese Eisenminerale sind zum Beispiel Eisensulfid, Magnetit, grüner Rost oder Siderit.

Dieser Wirkungsmechanismus reicht nach Erfahrungen in anderen Projekten bis ca. 15 m in den Abstrom. Er hängt ebenfalls mit dem Redoxpotenzial zusammen, da diese Minerale sowie das gelöste Eisen so lange vorliegen, wie das Redoxpotenzial niedrig genug ist, danach fallen schwerlösliche Fe(III)-Minerale aus. Die Dauer der Wirkung liegt bei > zwei Jahren im Falle von feinpulverigem Eisen.

4. Biologischer Abbau durch Biostimulation

Dieser Effekt hat mit ca. 20 m abstromig der Injektionspunkte die größte Reichweite und wirkt über einen Zeitraum von ca. zwei bis fünf Jahren. Positive Auswirkungen auf die Schadstoffkonzentrationen und das Redoxmilieu wurden im vorliegenden Fall in den abstromigen Messstellen bestätigt. Der Wirkmechanismus beruht auf der Schaffung eines gut geeigneten Milieus für Mikroorganismen und deren Versorgung mit Elektronendonatoren und Nährstoffen. Die Nährstoffe werden mit dem EHC[®] geliefert. Die organische Komponente von EHC[®] (organisches Fasermaterial) ist nährstoffreich, hydrophil und besitzt eine große Oberfläche, wodurch sie eine ideale Grundlage für das Bakterienwachstum im Grundwasser darstellt. Dieser vierte Wirkmechanismus ist der einzige, bei dem es zum Auftreten relevanter Anteile von Metaboliten wie CDCE und VC kommen kann. Der Anteil der Schadstoffe, der nicht über die abiotischen Mechanismen abgebaut wird, wird vollständig entsprechend der stufenweisen Dechlorierung erst in CDCE, anschließend in VC und dann in Ethen umgewandelt. Die Prozessgeschwindigkeit nimmt dabei ab. Der biologische Abbau bereinigt verbliebene Reste bzw. reicht räumlich über die Wirkungsgrenzen der anderen Prozesse hinaus und betrifft insbesondere den Schadstoffanteil, der gelöst im Grundwasser vorliegt und durch entsprechende Analysen untersucht und quantifiziert werden kann. Durch die höhere Wasserlöslichkeit der Metaboliten kann es temporär auch zu einer Zunahme der gelösten Schadstoffanteile im Grundwasser kommen, bevor diese weiter abgebaut werden.

Allgemeine Bemerkungen:

- Durch Kombination von reduzierten Metallverbindungen und kontrolliert freisetzbarem Kohlenstoff

Tabelle 1: Rahmendaten des Versuchs

Kriterium	Geplanter Umfang
Sanierungs-Testfeld	ca. 8 × 8 m
Oberkante Sanierungsbereich (Grundwasserspiegel)	4 m u. GOK
Unterkante Sanierungsbereich (Sohle Quartäraquifer - 1 m)	max. 10 m u. GOK
Bodenvolumen/-masse im Sanierungsbereich	384 m ³ /806 t
Porenvolumen im Sanierungsbereich (geschätzt)	20 %, 77 m ³
EHC [®] -Menge (relativ zur Bodenmasse/Gesamtmenge)	0,5%/4,2 t
EHC [®] -Suspension bei EHC [®] -Dichte 1,6 g/m ³ /Volumen	71 % Wasser, 29 % EHC [®] / ca. 12 m ³
Injektionspunkte	3 m Raster, 7 Punkte (Zustrom Schadensherd)
Injektionsvolumen pro Punkt/bezogen auf Porenvolumen	1,8 m ³ /16,7 %

kommt es zum starken Absenken des Redoxpotenzials auf -600 mV, was Voraussetzung für einen schnellen Abbau der LHKW ohne Akkumulation wesentlicher Mengen toxischer Metabolite ist. Der Anteil der Metabolite entsprach im vorliegenden Fall größenordnungsmäßig der Schadstoffkonzentration im Grundwasser, die bereits vor dem Versuch bestand. Der abiotische Abbau zielte dagegen eher auf residuale Schadstoffphasen ab, die die Grundwasserkontamination nachspeisen.

- Die o.g. Prozesse wirken kombiniert. Daher ist es nicht möglich, einzelne Prozesse zu quantifizieren. Entkoppelt ist keiner der Prozesse so wirksam wie die Kombination.
- Durch die nährstoffreichen organischen Komponenten von EHC[®] werden natürlich vorhandene Mikroorganismen stimuliert, spezielle Impfungen sind nicht notwendig.

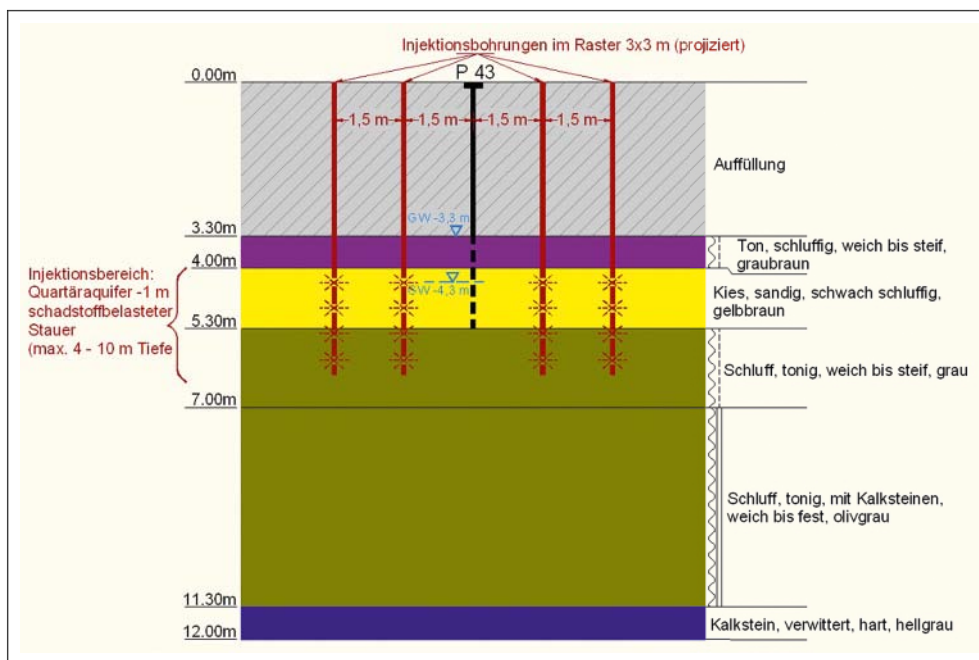


Abbildung 3: Profilskizze der Injektionsbohrungen

Praxiserfahrungen mit biologisch-chemischer In-situ-Reduktion von LHKW

Die technischen Daten und Massenansätze sowie das Injektionsprinzip sind *Tabelle 1* und *Abbildung 3* zu entnehmen.

Zur Erfolgskontrolle und hydrochemischen Überwachung des Grundwasserabstroms war ein Monitoring vorgesehen. Im vorliegenden Fall wurde hiermit insbesondere auch die Lage des Standorts in der Wasserschutzzone III berücksichtigt.

4. Versuchsdurchführung

2011 wurden Injektionsbohrungen mit einer EHC®-Suspension durchgeführt und anschließend zunächst über ein Jahr ein Grundwasser-Monitoring betrieben. Die Ausführung der Injektionsbohrungen war technisch eingeschränkt (dichter Untergrund, aktiver und dicht bebauter Produktionsstandort). Durch die Anpassung des Injektionsrasters und die Verdünnung der Suspension wurde dennoch eine im Vergleich zur ursprünglichen Planung realisierbare Konfiguration erreicht. Aufgrund der limitierten Ausführungszeit

musste jedoch auf zwei Injektionspunkte verzichtet werden.

Da nach Ende der ersten Versuchskampagne zustromig noch hohe LHKW-Konzentrationen verblieben, wurde 2013 in diesem Bereich eine zweite Kampagne durchgeführt, die aufgrund der vorangegangenen Erfahrungen planmäßig umgesetzt werden konnte.

5. Auswertung und Ergebnisse

Trotz der flächen- wie mengenmäßig nur teilweisen Umsetzung des Versuchskonzepts in der ersten Kampagne waren die Ergebnisse positiv einzustufen. Im Zentrum des Versuchsfelds (P 41) erfolgte ein vollständiger Umsatz des Ausgangsstoffs PCE, welcher nachweislich auf biologischem Weg über die Zwischenstufen TCE, CDCE und VC bis zu nicht toxischem Ethen abgebaut wurde. Die Entwicklung der Redoxparameter, vgl. *Abbildung 4*, hin zu sulfatreduzierenden und methanogenen Bedingungen erreichte ihren Höhepunkt nach ca. sechs Monaten, anschließend war ein Rückgang zu beobachten, der aber noch nicht abge-

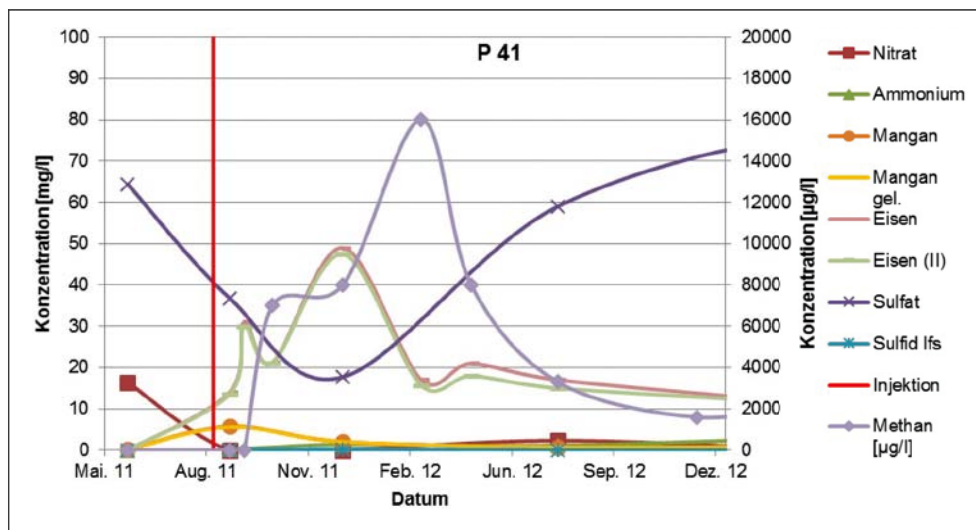


Abbildung 4: Entwicklung Redoxparameter Schadenszentrum (1. Kampagne)

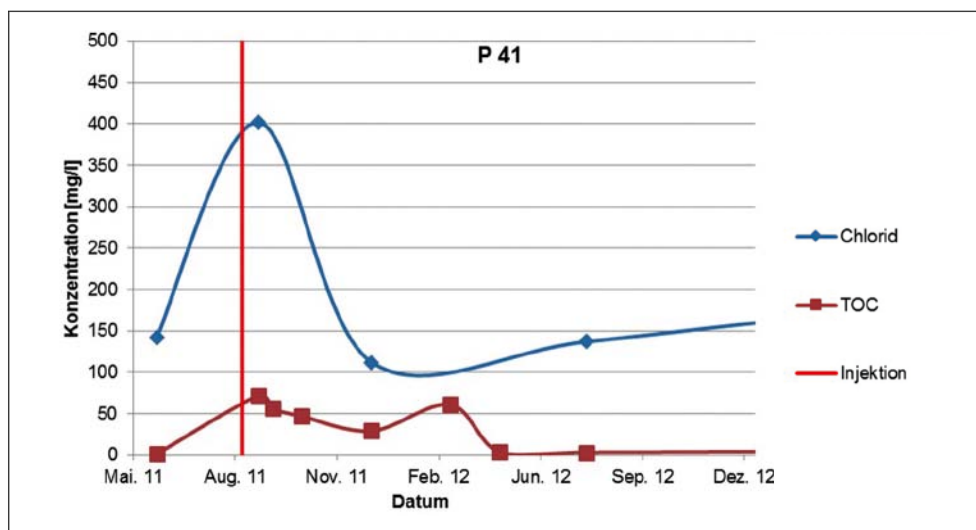


Abbildung 5: Entwicklung Chloridkonzentration Schadenszentrum (1. Kampagne)

Abbildung 6: Entwicklung LHKW-Massenkonzentrationen Schadenszentrum (1. Kampagne)

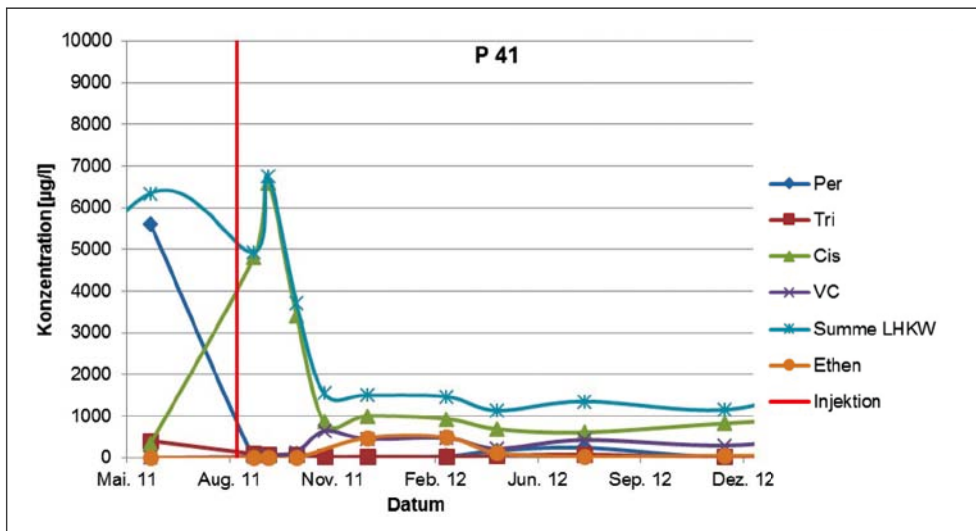
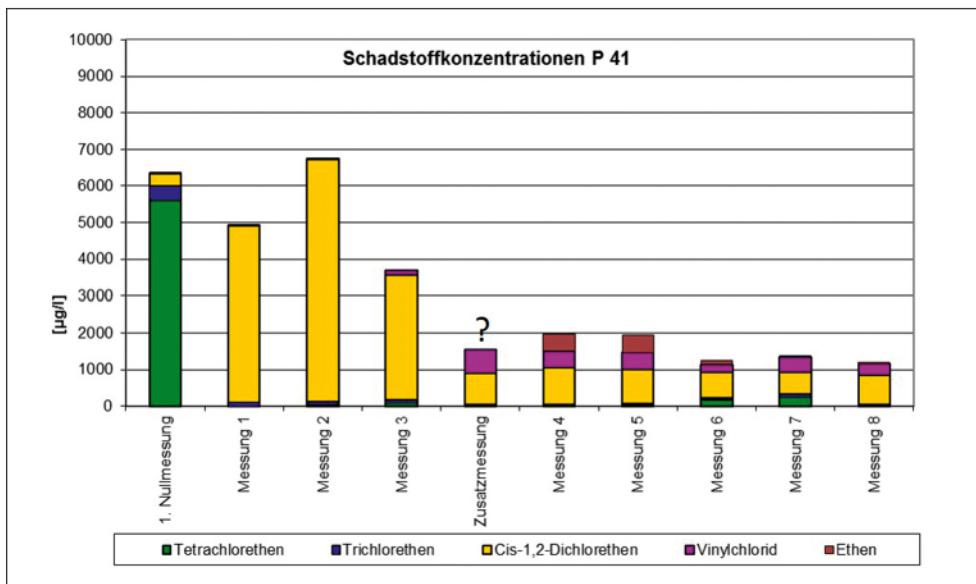


Abbildung 7: Entwicklung LHKW-Molkkonzentrationen Schadenszentrum (1. Kampagne)



geschlossen ist. Abbauprozesse finden daher nach wie vor statt. Die überproportionale Konzentrationszunahme von Chlorid (Endprodukt des biotischen und abiotischen LHKW-Abbaus) gibt zudem Hinweise, dass ein Teil an LHKW direkt (chemisch) abgebaut wurde, vgl. *Abbildung 5*. Da das Cosubstrat EHC[®] selbst Chlorid enthält, kann dieser Teil jedoch nicht quantifiziert werden.

Im Vergleich zur Ausgangssituation wurde die LHKW-Massenkonzentration im Zentrum des Versuchsfelds um ca. 80 % verringert, vgl. *Abbildung 6*. Auch die Betrachtung der Molkkonzentrationen zeigt einen deutlichen Rückgang der im Grundwasser gelösten Schadstoffe trotz der höheren Wasserlöslichkeit der Abbauprodukte, vgl. *Abbildung 7*.

Im direkten Abstrom des Versuchsfelds waren nur geringfügige Veränderungen erkennbar beim Redoxmilieu und auch durch einen Rückgang der LHKW-Konzentrationen.

Aus dem Zustrom erfolgte aber weiterhin eine Nachlieferung von Schadstoffen (P 43), weshalb in diesem Bereich mit natürlicherweise stark schwankenden Wasserständen und Schadstoffkonzentrationen eine weitere Injektionskampagne durchgeführt wurde.

Die Ergebnisse der beiden Kampagnen sind positiv zu bewerten. Die Daten des Monitorings zeigen, dass die Wirkung in abgeschwächter Intensität nach wie vor anhält und die Abbauprozesse in der Lage sind, periodisch mit dem Grundwasserstand schwankende Schadstoffkonzentrationen abzubauen, vgl. *Abbildung 8*. Im Zustrom liegen die Konzentrationen überwiegend im Bereich von << 100 µg/l, im Schadenszentrum wird tendenziell ein Bereich ≤ 1.000 µg/l erreicht, was den ursprünglichen Erwartungen weitgehend entspricht, vgl. *Abbildung 9*.

Der Wirkungsgrad der biologisch-chemischen In-situ-Reduktion von LHKW durch Injektion von EHC[®] liegt im vorliegenden Fall im Schadenszentrum bei ca. 80 % und damit im Rahmen vergleichbarer Fallstu-

Praxiserfahrungen mit biologisch-chemischer In-situ-Reduktion von LHKW

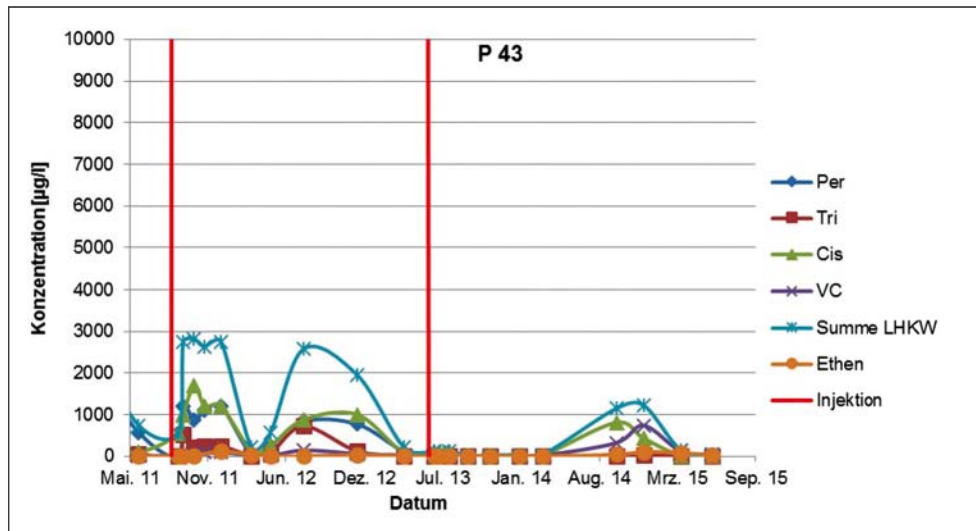


Abbildung 8: Entwicklung LHKW-Massenkonzentrationen Zustrom/Schadensherd (2. Kampagne)

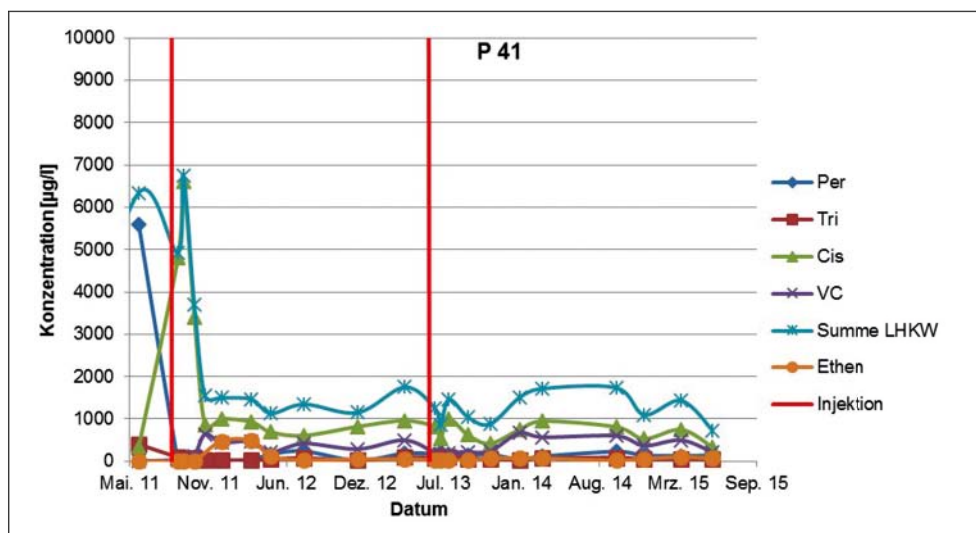


Abbildung 9: Entwicklung LHKW-Massenkonzentrationen Schadenszentrum (2. Kampagne)

dien. Der Versuchszeitraum mit umfassender Grundwasserbeobachtung ist mit mind. einem Jahr im Anschluss an die Injektion anzusetzen, das mittelfristige Monitoring sollte mind. die maximale Wirkdauer des Substrats, also etwa fünf Jahre umfassen. Limitierend ist die Reichweite der Injektionen bzw. die Fläche und Tiefe des zu behandelnden Bereichs. Im ungünstigen Fall bedeutet dies ein engeres Raster an Injektionspunkten bzw. eine höhere Menge an erforderlichem Substrat, was proportional in die Kosten eingeht. Da die Rahmenbedingungen günstig waren (relativ kleine Fläche), konnte hier eine einzelne Injektionskampagne in etwa der finanziellen Größenordnung von einem Jahr der hydraulischen Sicherung realisiert werden. Aus diesem Grund wäre ggf. auch eine wiederholte Anwendung als verhältnismäßig anzusehen. Derzeit erfolgt eine Verlängerung des Monitorings, um nach Ende der Wirkdauer von EHC[®] durch die zuständige Behörde über die Verhältnismäßigkeit weiterer Maßnahmen entscheiden zu lassen.

Literatur:

<http://www.peroxychem.com/markets/environment/soil-and-groundwater> (zuletzt aufgerufen 11.01.2016)

Anschriften der Autoren:

Bernadette Bohnert
HPC AG
Chemnitzer Straße 16
70597 Stuttgart
E-Mail: Bernadette.Bohnert@hpc.ag

Günter Dernai
HPC AG
Am Jagdschloßle 13
89520 Heidenheim
E-Mail: Guenter.Dernai@hpc.ag

Thomas Osberghaus
HPC AG
Schütte 12-16
72108 Rottenburg
E-Mail: Thomas.Osberghaus@hpc.ag