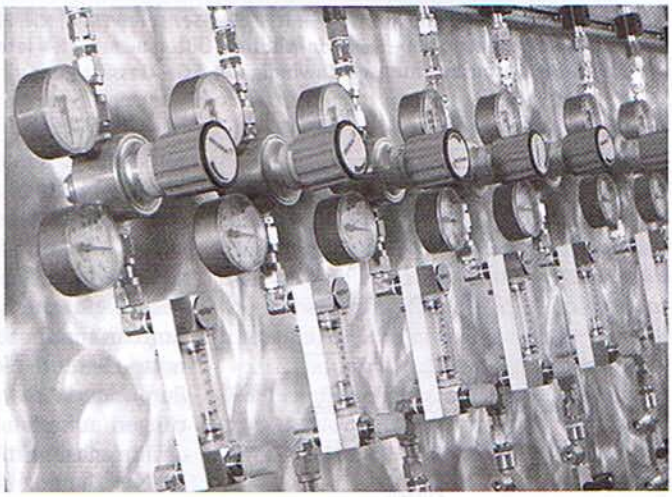
Bewirtschaftung von O_2-Gasspeichern

Kontrollierte Steuerung basierend auf Messungen zur Gassättigung

Frank Ingolf Engelmann, Peter Hopp, Lutz-Peter Schmolke, Hartmut Ehbrecht

In einem dreijährigen Pilotversuch wurde der Nachweis erbracht, dass Sauerstoffgasspeicher hoch effizient kontaminiertes Grundwasser reinigen können. Die Direktgaseinspeicherung in den Aquifer erfolgt über speziell verankerte Lanzen. Um zielgerichtet prozessorientiert zeitlich variable Sauerstoffdosierungen realisieren zu können, muss die Gasspeicherbewirtschaftung auf Analysen der Gas-Sättigung, -Verteilung, -Einlösung und -Ausbreitungsgeschwindigkeit basieren.



Zur Gewinnung von 10 000 m^3/d Trinkwasser im Wasserwerk Berlin-Friedrichshagen soll eine durch NH_4-N und organische Spurenstoffe kontaminierte Grundwasserressource vor den Wasserwerksbrunnen behandelt werden (200 Mio. m^3 mit 3500 t NH_4-N und *cis*-Dichlorethen, Vinylchlorid, Phenobarbital und *p*-TSA). Hierfür wird 500 m vor den Brunnen ein O_2-Gasspeicher als sensorgestützte Bioxwand – basierend auf dem Patent EP 1550519 – errichtet. Der Gasspeicher wird in voller Ausbaustufe eine Dimension von 800 m Länge quer zur Fließrichtung, 25 m Dicke und 40 m Tiefe haben und 200 kg NH_4-N/d kontaminiertes Grundwasser *in situ* behandeln. Seit drei Jahren werden bereits zwei je 100 m lange Gasspeicher-Segmente betrieben.

Ziel ist eine Voraufbereitung des Grundwassers *in situ*, um die NH_4-N-Gehalte soweit zu reduzieren, dass das dem Wasserwerk insgesamt zugeführte Rohwasser wie bisher mit naturnahen Verfahren zu Trinkwasser aufbereitet werden kann. Die Reinigungsleistung der *In-situ*-Behandlung ist darauf ausgerichtet die NH_4-N-Gehalte von derzeit >20 mg/l auf Gehalte überwiegend <5 mg/l zu senken.

Hydrogeologie

Die hydrogeologischen Verhältnisse sind durch das Auftreten einer 50 m mächtigen, geschichteten Sandfolge gekennzeichnet. Sie wird in den oberen 18 m von Urstromtalablagerungen der Weichselkaltzeit in Form des GWL 1 (qw) und darunter durch glazifluviatile Ablagerungen der Saalekaltzeit als GWL 2 (qsD-qsWA) gebildet. Die Basis besteht aus limnischen Schluffablagerungen (qhol). Die Grundmoräne des Warthestadiums der Saalekaltzeit (qsWA) ist überwiegend erodiert und von 10 bis 18 m u. GOK durch Grobsande und Kiese ersetzt. Teilweise können lokal kleine Geschiebemergelreste auftreten. Beide Grundwasserleiter weisen im Profil regelmäßige Schichtwechsel unterschiedlich grobkörniger Sande mit variierenden Lagerungsdichten auf. Aus gashydrogeologischer Sicht ist die Erosionsbasis der Grundmoräne des Warthestadiums der Saalekaltzeit als Gasaufstiegshemmer einzustufen. Wegen der unterschiedlich körnigen Ausbildung der Sandablagerungen treten je Grundwasserleiter zwei Gasspeicherhorizonte auf. Das Grundwasser ist ungespannt und durch Ammonium (>20 mg NH_4-N/l) und organische Spurenstoffe (>20 µg/l) belastet. Es weist leicht erhöhte Eisen(II)- (>4 mg/l) und Sulfatgehalte (>200 mg/l) bei schwach reduzierendem Milieu (–150 bis –200 mV) auf.

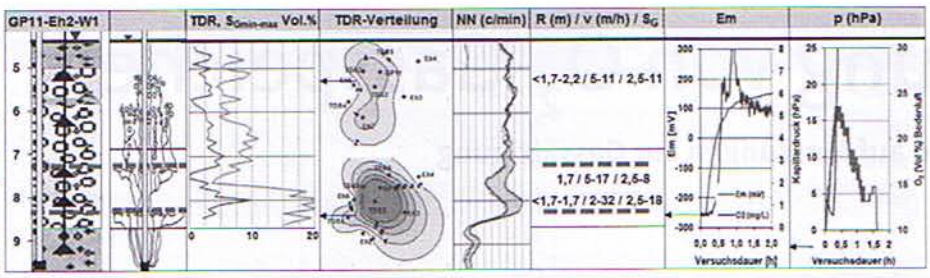
Gasspeicher

Über im Untergrund verankerte Lanzen vom Typ VIL, DIL und BIL (Engelmann, F. I. et al., 2009) erfolgt der O_2-Gaseintrag und die Gasverteilung. In oberflächennahen Kieslinsen wird der Gasspeicher über Rammsondier-Injektionslanzen (RIL) mit gewinde-integrierten Scheibenpackern formiert. Durch Impuls-Gasinjektionen im Niedrigdruckverfahren werden heterogen verteilt O_2-Gasbläschen als Wirkstoffdepots in der Porenmatrix des Aquifers angelegt. Es formiert sich ein durchströmter Gasspeicher, in dem die Durchlässigkeit etwas reduziert ist. Bei hinreichender Einlösung des in der Porenmatrix gespeicherten Sauerstoffs ins Grundwasser werden abiotische und biotische Stoffumwandlungs- und Abbauprozesse initiiert. Es kommt zur Oxidation der Aquiferfeststoffmatrix, zur Bildung von Sulfat, zur Initiierung von Kationenaustauschprozessen, zum Abbau der Schadstoffe (Nitrifikation, Denitrifikation, Organikabbau) und der Umwandlung von Fe(II) in Fe-Hydroxide/-Oxihydrate (unterirdische Enteisenung).

Betriebsparameter

Ein Hauptparameter zur Bewirtschaftung von Gasspeichern ist der Sauerstoffbedarf. Unter Beachtung der Grundwasserhydraulik und Hydrogeochemie kann er basierend auf dem Bilanzansatz des FuE-Themas Bioxwand (Ehbrecht, H. et al. 2004) berechnet werden. Er berücksichtigt neben dem O_2-Verbrauch aus der Feststoffzehrung, dem Bedarf durch das zuströmende Ammonium und Eisen(II) auch gespeicherte Gasmengen und die Speicherdimension in Abhängigkeit vom Grundwasserdurchsatz. Der NH_4-N frachtbezogene O_2-Bedarf für ein Gasspeichersegment von 100 m Länge beträgt zur vollständigen Nitrifikation 20 t/a. Zur Fe(II)-Oxidation aus dem Zustrom sind weitere 8 t O_2/a erforderlich. Neben den frachtbezogenen O_2-Mengen wird in der Einfahrphase des Gasspeichers Sauerstoff zur Oxidation von Sulfiden und des an der Feststoffmatrix gebundenen Ammoniums benötigt (Sulfidoxidation: 22 t O_2, Nitrifikation sorbierter Ammoniummengen: 14 t O_2). Der Gesamtbedarf beträgt 64 t je 100 m Gasspeicherlänge im ersten Jahr.

Das Bioxwand-Verfahren ist darauf gerichtet, die gesamte zu injizierende Sauerstoffmenge in die Porenmatrix des Aquifers



(Quelle: Engelmann, F. I., 2010)

Bild 1: Gasausbreitung und Kontrolle mit *In-Situ*-Sensoren (TDR, NN, Eh, O_2, p) (TDR = Time Domain Reflektometry, NN – Neutron-Neutron-Untersuchung, R = laterale Reichweite, v = kohärente Gasausbreitungsgeschwindigkeit, SG – Gassättigung)

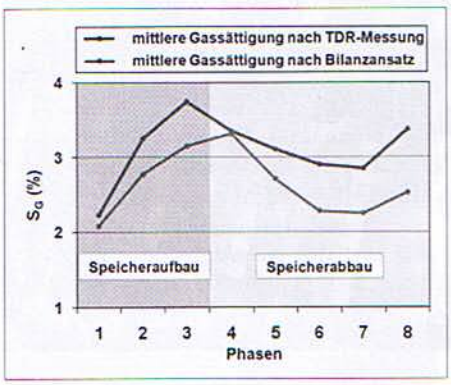


Bild 2: mittlere Gassättigungen

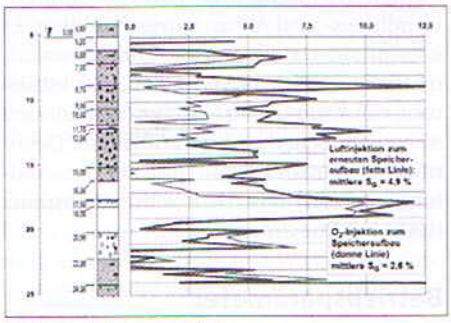


Bild 3: Direktgasprofilierung

einzuspeichern und anschließend über den Grundwasserstrom für die *In-situ*-Behandlung der Kontamination nach und nach einzulösen. Hierfür sind unterschiedliche Gastransportmechanismen gezielt zu überwachen und zu nutzen (**Bild 1**).

Injizierte Gase bewegen und verteilen sich je nach Porenraumgeometrie und Gasströmungsrate zusammenhängend (kohärent) oder nicht zusammenhängend (inkohärent). Beim inkohärenten Transport (pervasive-, slug- und bubbly-flow) werden Makro- oder Mikroblasen bzw. Gascluster durch das Zusammenwirken von Kapillar-, Auftriebs- und Strömungskraft transportiert. Dabei entsteht in homogenen Medien vom Gasinjektionspunkt bis zur Grundwasseroberfläche eine parabolische Gasverteilung. Beim kohärenten Transport (channelized flow) treten in Grobsand-Kiesen verzweigte Gaskanäle auf, die sich in Feinsanden zu räumlich dichten Porenkanalnetzwerken verdichten. Der kohärente Strom ist immer bestrebt, grobporigen, höher durchlässigen Strukturen mit geringeren kapillaren Kräften zu folgen. Kohärente, laterale Gasverteilungen (chamber flow) können – mit z. T. starker Abweichung vom parabolischen Verteilungstyp – entstehen, wenn feinste Permeabilitätsunterschiede, z. B. beim Wechsel aushaltender Sandschichten unterschiedlicher Kornzusammensetzung, stochastisch verteilte Schluff-Akkumulationen in der Porenmatrix bzw. Lagerungsdichteänderungen, auftreten.

Direktgasinjektionen mit Raten von 0,5–2,0 Nm^3/h und einer Eintragstiefe von 40 m zeigen über *In-situ*-Sauerstoff- und -Redoxsensoren laterale Gasreichweiten von 10 bis 25 m, wobei die O_2-Versorgung im engeren Lanzenumfeld besser ist. Die Gaslanzen werden linienförmig mit Abständen von 12,5 bis 25 m betrieben. Schichtgrenzen unterschiedlich durchlässiger Ablagerungen und Änderungen der Lagerungsdichte führen zur Begrenzung der vertikalen Reichweite. Die Gasinjektionen erfolgen deshalb ausgehend von zwei Ebenen (15 und 40 m u. GOK).

Beim kohärenten Gastransport wurden im engeren Lanzenumfeld über *In-situ*-Eh-O_2-H-Messungen Gasausbreitungsgeschwindigkeiten von mehreren Metern pro Stunde ermittelt. Mit Zunahme der Injektionsrate steigt die Gasausbreitungsgeschwindigkeit. In Bereichen ohne vertikale Gasaufstiegshemmer kommt es bei zu lange gewählten Begasungszeiten und Gasraten von 0,5–2,0 Nm^3/h zu Gasverlusten aus dem Grundwasser. Die Injektionsdauer je Lanze wird deshalb unter Beachtung der gashydrogeologischen Verhältnisse und der maximalen Verweilzeit des Gases im Gasspeicher festgelegt (je Injektionszyklus: 1–2 Stunden Injektion mit anschließenden 3–5 Stunden Ruhephase).

Zu den Hauptbewirtschaftungsparametern eines Gasspeichers zählt neben dem Bedarf die Sauerstoffeintragsmenge. Wenn alle Zehrprozesse vollständig und gleichzeitig bedient werden sollen, liegt der Bedarf für ein 100 m langes Gasspeichersegment bei 64 t im ersten Jahr. Wegen der heterogenen Gasverteilung in einem natürlichen Gasspeicher, der diffusionslimitierten Gaseinlösung und unterschiedlichen Prozesskinetiken beim Verbrauch kann eine solche Menge nicht pro Jahr injiziert werden. Zielführender ist eine schonende Gasspeicherbewirtschaftung, bei der die Oxidation der Feststoffmatrix langsam im Zuge der Homogenisierung der räumlichen O_2-Verteilung über einen Zeitraum von vier Jahren erfolgt. Hierdurch wird auch die Bildung von Protonen, Sulfat und Kalzium auf einem niedrigen Niveau gehalten, was günstige Rahmenbedingungen für mikrobielle Prozesse schafft. Realisiert wird ein Sauerstoffeintrag von 37 t/a. 28 t/a entfallen auf die Behandlung des Grundwasserzustroms. Der O_2-Eintrag von 100 kg/d erfolgt über vier bis sechs linear angeordnete Gaslanzen.

Zur gezielten Bewirtschaftung eines Gasspeichers muss die Gassättigung analysiert werden. Hierfür wurden drei Methoden angewendet (O_2-Bilanzierungsmodell, Direktgasprofilierung mit TDR-Messtechnik, Gasspeicherpumpversuche).

Das Bilanzmodell ergab für ein Gasspeichersegment zu unterschiedlichen Bewirtschaftungsphasen mittlere Gassättigungen von 2 bis 3,3 %, die durch Direktgasprofilierungen mit Werten von 2,2 bis 3,7 % bestätigt werden (**Bild 2**).

Die Vertikalprofilierungen zeigten aber, dass das Sättigungsspektrum von 0 bis zu 17 % reicht. Am häufigsten werden Werte von 2–5 % gemessen (**Bild 3**). Intensive Gasakkumulationen treten im Top von Grobsanden und Kiesen auf (7,5–17 %). Die Größenordnung wird durch Gasspeicherpumpversuche bestätigt, wobei sich die Durchlässigkeit von $3{,}67 \times 10^{-3}$ auf $0{,}7 \times 10^{-3}$ m/s verringert (Engelmann, F. I. et al. 2009). Verringerte Grundwasserdurchflüsse in Bereichen hoher Gassättigung werden jedoch über zunehmende Durchflüsse in schlechter mit Sauerstoffgas versorgten Bereichen ausgeglichen. Die hydraulische Selbstregulierung äußert sich in leichten Anstiegen der hydraulischen Gradienten und lokal begrenzte Fließrichtungsänderungen innerhalb des Gasspeichers.

Gelangen Gasblasen in die Filter von Messstellen, können sie unter Wirkung der Auftriebskräfte und einer Vergrößerung ihres Volumens frei zur Oberfläche aufsteigen, der Grundwasserspiegel hebt sich dabei etwas an.

Ein weiterer Parameter ist die O_2-Einlösung ins Grundwasser. Bei mittleren Gassättigungen von 2–3 % werden eine vollständige Einlösung des gespeicherten O_2-Gases und sein Verbrauch etwa bei einem 1,5-fachen Austausch des Porenvolumens im Gasspeicher erreicht. Bei der Entwicklung der Bioxwand-Technologie wurde in Laborversuchen für O_2-Gassättigungen von 2–4 % eine vollständige O_2-Einlösung des gespeicherten Gases in den Zustrom sauerstofffreien Grundwassers bei einem 2- bis 3-fachen Austausch des Porenvolumens gefunden.

Speicherbewirtschaftung

In der Einfahrphase des Gasspeichers empfiehlt sich bereits bei einer mittleren Sätti-

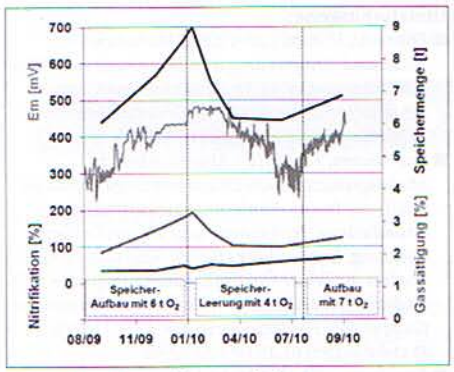


Bild 4: Speicheraufbau und -leerung

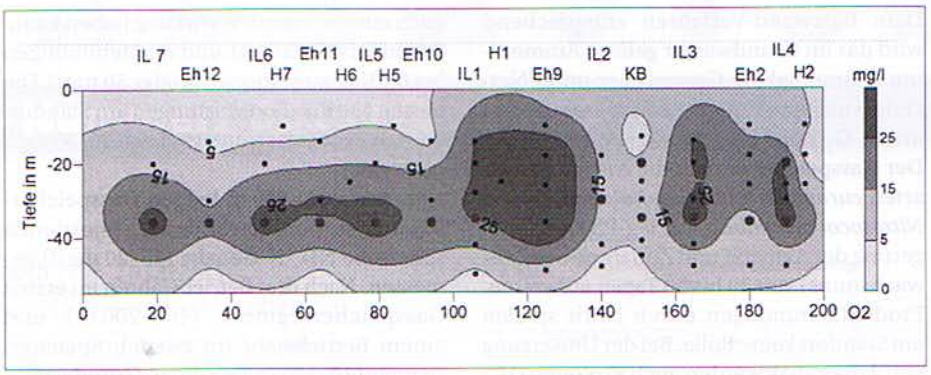


Bild 5: Sauerstoffgehalte im Gasspeicher

gung von ca. 2 % eine Aufladung des Speichers durch die Injektion von 6 t O_2-Gas über einen Zeitraum von vier Monaten. Der Aufladungsprozess lässt sich mit Redoxsensoren kontrollieren. Bei einer Gassättigung knapp über 3 % und einer zusätzlich eingespeicherten Sauerstoffmenge von 3 t kann es infolge lokaler Gasakkumulationen zu einer Stagnation der Nitrifikation kommen (**Bild 4**). Bei rückläufigen Nitrifikationsleistungen wird der Gasspeicher langsam wieder abgebaut (Kontrolle über sinkende Redoxwerte). Durch eine Verringerung der O_2-Injektion lösen sich Gasakkumulationen wieder auf, was weiterführend die Nitrifikationsleistung steigert.

Sauerstoffinduzierte Prozesse

Nach drei Jahren konnte in beiden Speichersegmenten eine raumwirksame O_2-Verteilung erzeugt werden (**Bild 5**). Mit der Einlösung ins Grundwasser sind die Redoxwerte von -200 mV auf 500 mV gestiegen.

Gleichzeitig findet eine Oxidation von Eisensulfiden statt. Hierbei entstehen zweiwertige Eisen-Ionen, die unter dem O_2-Einfluss als Eisenhydroxide bzw. als Eisenoxihydrate gefällt werden. Auch die dem Gasspeicher zuströmenden zweiwertigen Eisen-Ionen werden gefällt. Im Gasspeicher findet eine unterirdische Enteisenung statt, wobei sich die Eisenpräzipitate vorrangig in den weniger strömungsrelevanten Feinporen ablagern (**Bild 6**). Signifikante Porenverschlüsse werden bisher nicht festgestellt.

Bei der Pyritoxidation kommt es auch zur Sulfatbildung. Mit der schonenden Speicherbewirtschaftung wurde die Freisetzung von 80-100 mg Sulfid/kg Feststoff jedoch zeitlich gestreckt und damit der Konzentrationsanstieg im Grundwasser minimiert. In feinsandigen Bereichen liegt die Sulfatbildung bei 100-150 mg/l, nur halb so hoch (50-75 mg/l) ist sie in gröberen, weniger Sulfide enthaltenen Sanden.

Schließlich ist bei der Sulfidoxidation auch die Bildung von Wasserstoffionen zu beachten. Sie stellen in der Phase der Voroxidation des Gasspeichers ein hohes, aber zeitlich begrenztes Säurepotenzial dar. Da die Pyritoxidation auf mehrere Jahre ausgedehnt wurde, führten die sehr guten Puffereigenschaften des Aquifers dazu, dass die pH-Reduzierung um 0,5 bis 0,7 Einheiten begrenzt werden konnte.

Die Protonen puffernden Eigenschaften der Feststoffmatrix werden durch Kalziumkarbonat bestimmt. Im Zuge der Karbonatlösung werden Hydrogenkarbonationen gebildet, die zu einer leichten Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes führen. Gebildetes Kalzium führt zu einer leichten Aufhärtung des Grundwassers. Die zweiwertigen Kalziumionen haben eine hohe Affinität zum Einbau in den Kationenaustauschkomplex der Feststoffoberflächen, wo sie hier sorbierte einwertige Ionen wie Ammonium, Kalium oder Natrium ins Grundwasser verdrängen. Die sauerstoffinduzierte Kationenfreisetzung führt deshalb temporär zu NH_4-N-Anreicherungen (10-15 mg/l) im Grundwasser des Gasspeichers.

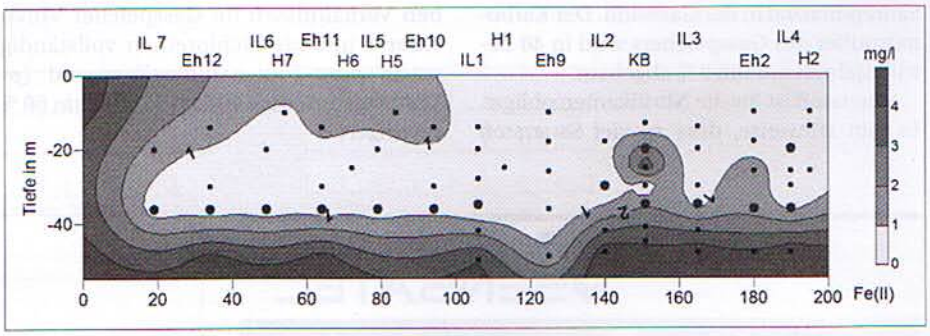


Bild 6: unterirdische Enteisenung im Gasspeicher

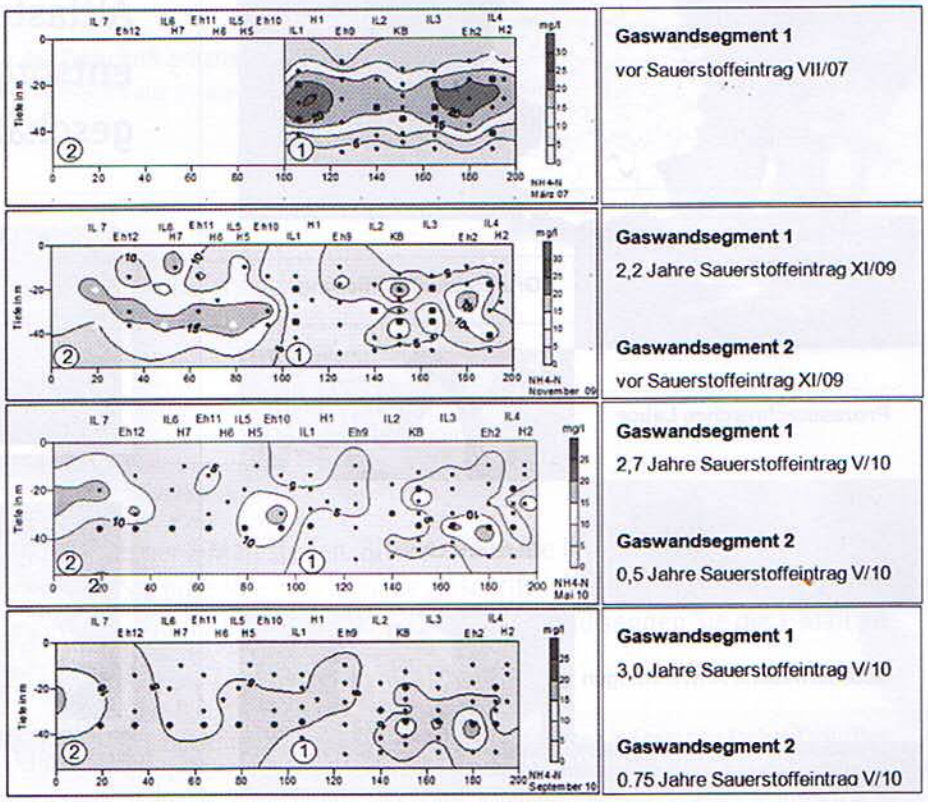


Bild 7: NH_4-N Gehalte im Gasspeicher (September 2010)

Dem Bioxwand-Verfahren entsprechend wird das im Grundwasser gelöste Ammonium/Ammoniak im Gasspeicher unter Nutzung von autochtonen Mikroorganismen durch O_2-Zufuhr in Nitrat umgewandelt. Der Gasspeicher enthält die *Nitrosomonas*-arten *europaea, eutropha, halophila* sowie *Nitrosococcus mobilis*, die lag-Phasen (Steigerung der Aktivität und Zunahme des Zellwachstums) von 30 bis 50 Tagen aufweisen. Produkthemmungen durch Nitrit spielen am Standort keine Rolle. Bei der Umsetzung von Ammoniak werden auch Protonen (H^+-Ionen) an die Umgebung abgegeben. Da die Nitrifikationsprozesse bereits in der Phase der Sulfidoxidation einsetzen, wird der Karbonatpuffer in der Einfahrphase des Gasspeichers zusätzlich beansprucht. Die sich einstellenden pH-Werte von 6,5–7 belegen aber, dass der Karbonatpuffer das gesamte Säurepotenzial durch Lösungsprozesse problemlos puffern kann. Stärkere pH-Wertschwankungen werden so verhindert und für die Nitrifikanten gute pH-Wertbedingungen ermöglicht. Nach Abschluss der Sulfidoxidation verringert sich das Säurepotenzial in der Gaswand. Der Karbonatspuffer des Gasspeichers wird in 40 Betriebsjahren nur um 9 % abgebaut.

Sauerstoff ist für die Nitrifikanten obligat. Es gibt Hinweise, dass zu viel Sauerstoff auch eine hemmende Wirkung haben kann. Besonders auffallend sind die Hemmungen bei O_2-Konzentrationen größer 50 mg/l. Die besten Nitrifikationsleistungen am Standort werden in einem O_2-Intervall von 20–50 mg/l gefunden.

In den zwei 100 m langen Gasspeichersegmenten wurden vor den O_2-Injektionen sehr hohe NH_4-N-Gehalte (15–20 mg/l) gemessen. Nach drei Betriebsjahren im ersten Gasspeichersegment (100–200 m) und einem Betriebsjahr im zweiten Speichersegment (0–100 m) wird das Grundwasser bereits großflächig *in situ* auf Ammoniumgehalte kleiner 5 mg/l gereinigt (**Bild 7**).

Das im Gasspeicher gebildete Nitrat fließt in den anaeroben Abstrom. Hier findet eine Voroxidation der Sulfide durch autotrophe Denitrifikationsprozesse statt, in deren Ergebnis das Nitrat zu molekularem Stickstoff umgewandelt wird.

Der Abbau organischer Substanzen zeigt sich in erster Linie durch eine Verringerung des DOC um ca. 1 mg/l, was die Möglichkeit der Wiederverkeimung reduziert. Von den Einzelsubstanzen wird unter den aeroben Verhältnissen im Gasspeicher Vinylchlorid und *cis*-Dichlorethen vollständig sowie *para*-Toluensulfonsäureamid (*p*-TSA) von durchschnittlich 15 µg/l um 80 % verringert. ▮

Literaturhinweise:

- *Ehbrecht, H. et al. (2004): FuE Vorhaben Bioxwand, Entwicklung und Erprobung einer Bio-Oxidationswand im Abstrom eines hoch mit Ammonium kontaminierten Grundwasserleiters. Förderkennzeichen 02 WT 0091, BWB, unveröff.*
- *Engelmann, F.I. (2010): Abschlussbericht Modellgestützte Hoch-Druck-Impulsgasinjektion (HDI) zur In-situ-Sanierung kontaminierter Grundwässer. Technologie und Messtechnikentwicklung. Entwicklung eines In-Situ-Gaseintragssystems und einer Gaseintragstechnologie zur HDI und kontrollierten Bewirtschaftung unterirdischer Gasspeicher. Förderkennzeichen KF001101SB7, Projektlaufzeit 01.10.08 – 31.12.09*
- *Engelmann, F.I. (2001): Untersuchungen zur NH4-Dekontamination eines anaeroben Grundwasserleiters durch In-situ-Nassoxidation. Dissertation an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau*
- *Engelmann, F.I., P. Hopp, L.P. Schmolke, H. Ehbrecht (2009): Vibrationseingerüttelte Gaslanzen und In-situ-Messnetze. Gasspeicherfomierung und Monitoring zur Grundwassersanierung; TerraTech 11-12/2009*
- *Horner, Ch., Engelmann, F.I., Nützmann, G. (2009): Model based verification and prognosis of acidification and sulphate releasing processes downstream of a former sewage field in Berlin (Germany); Journal of Contaminant Hydrology*

Weitere Informationen www.vfv1.de/27196310

Weitere Informationen www.vfv1.de/24648900