



# Tenside zur aktiven Schadensherd- und passiven Grundwasser-Abstromsanierung



J. Danzer <sup>1)</sup>, H. Schad <sup>2)</sup>, P. Grathwohl <sup>3)</sup>

## Einleitung

Nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeiten (engl.: Non Aqueous Phase Liquids: NAPLs) wie z.B. Mineralöle, Kühlschmiermittel, Treibstoffe, chlorierte Lösemittel etc. können an kontaminierten Standorten in residueller Phase (fein verteilte Tröpfchen) z.B. im Grundwasserschwankungsbereich oder in zusammenhängender Flüssigphase vorliegen. Sie emittieren aufgrund der diffusionslimitierten Freisetzung über sehr lange Zeiträume (Jahre bis Jahrhunderte) organische Schadstoffe in das Grundwasser und beeinträchtigen dessen Qualität als Trinkwasser.

Aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften sind grenzflächenaktive Stoffe (Tenside) - im Rahmen eines integrierten Sanierungskonzepts - prinzipiell geeignet, sowohl einen Schadensherd (NAPL) aktiv zu entfernen (Mobilisierung) als auch eine Schadstoff-Fahne im Abstrom zu beeinflussen (Enhanced Attenuation). Die Mobilisierung erfolgte durch die Zugabe einer - speziell auf den vorliegenden NAPL abgestimmten - Tensid/Salz/Wassermischung, die mit dem NAPL in-situ eine sog. Mikroemulsion bildet, die sich durch extrem niedrige Grenzflächenspannungen auszeichnet und die über eine geeignete Extraktionssysteme (Extraktionsbrunnen, Grundwasserzirkulationsbrunnen etc.) aus dem Aquifer entfernt werden kann.

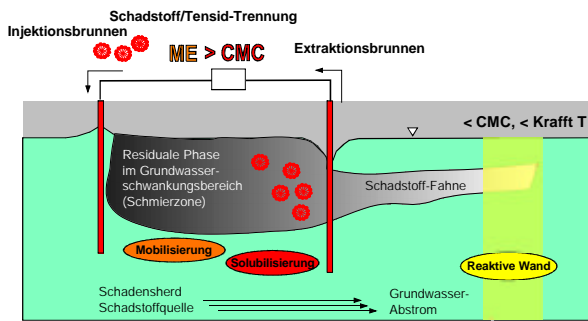


Abbildung 1: Skizze eines NAPL-kontaminierten Aquifers (Kühlschmiermittel, die auf dem Grundwasser "schwimmen") und Schema eines tensidgestützten Sanierungsansatzes: Entfernung des Schadensherdes durch Infiltration eines Tensid/Salz-Wasser-Gemischs, das mit dem NAPL eine In-situ-Mikroemulsion (ME) bildet, die durch den Extraktionsbrunnen aus dem Aquifer entfernt wird. Im Grundwasser-Abstrom sinkt die Tensidkonzentration unter die kritische Mizellenkonzentration (CMC) und die Tenside adsorbieren an das Aquifermaterial. Sie erhöhen so den natürlichen Gehalt an organischem Kohlenstoff und die Sorptionskapazität für organische Schadstoffe (Enhanced Attenuation).

## Mikroemulsion - Methodik und Ergebnisse

Die Technologie der In-situ-Mikroemulsion wurde ursprünglich zur Mobilisierung und Förderung von Erdöl (tertiäre Erdölförderung, enhanced oil recovery: EOR) eingesetzt und in den letzten Jahren auf Grundwassersysteme übertragen. Die Identifikation eines Tensid/Salz-Systems, das in-situ mit dem jeweils vorliegenden NAPL eine Mikroemulsion bildet, erfolgt empirisch in Batch-Versuchen. Die Crux besteht darin, Tenside zu identifizieren, die hydrophob genug sind, um mit dem hydrophoben NAPL eine Mikroemulsion zu bilden, auf der anderen Seite aber hydrophil genug sind, um in der Wasserphase zum NAPL transportiert werden können. Das Verhalten der Tenside lässt sich z.B. durch die Zugabe von Salzen steuern: Bei niedrigen Konzentrationen befinden sich die Tenside in der Wasserphase (Winsor Typ I), bei sehr hohen werden sie aus der Wasserphase "ausgesalzt" und befinden sich im NAPL/Oil (Winsor Typ II). In einem kleinen Fenster dazwischen kann sich als "mittlere Phase" eine Mikroemulsion bilden (Winsor Typ III), die man sich als eine Abfolge jeweils einer Schicht Tensid, Öl, Tensid, Wasser etc. vorstellen kann und die sich durch extrem eine niedrige Grenzflächenspannungen auszeichnet.

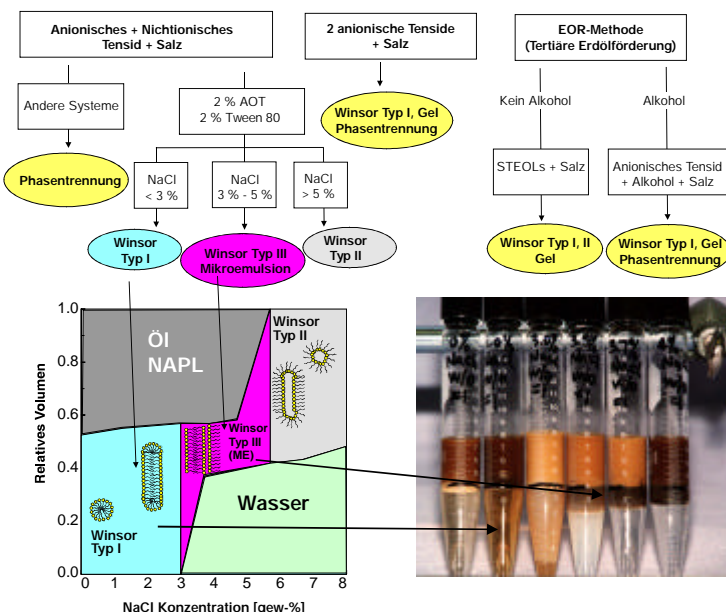


Abbildung 2: Identifikation einer Mikroemulsion für ein hydrophobes Kühlschmiermittel vom Standort eines Autoherstellers. AOT: Aerosol OT, Bis-2-ethyl-hexyl-Natrium-Sulfosuccinat, anionisch, MW: 445 g/mol, CMC: 1.1 mM; Tween 80 (T-MAZ 80): POE(20) Sorbitan Monooleat, nicht-ionisch, MW: 1308 g/mol, CMC: 0,01 mM, HLB: 15.

## Säulenversuche - Mobilisierung

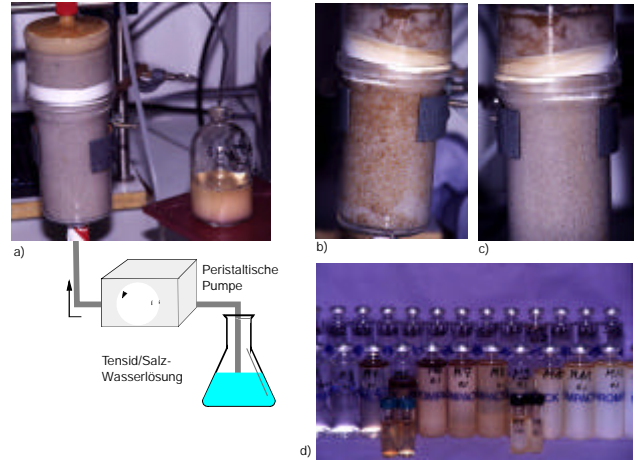


Abbildung 3: Zur Demonstration der Mobilisierung wurden Säulenversuche durchgeführt. Die Säulen wurden mit Quarzsand bzw. Aquifermaterial vom Standort gepackt und mit dem Kühlschmiermittel in residueller Sättigung (ca. 25 ml) kontaminiert (Abb. 3b) und mit der identifizierten Tensid/Salz-Lösung von unten nach oben gespült (Versuchsaufbau Abb. 3a). Das Eluat wurde in 50 ml-Gläschen aufgefangen (Abb. 3d), wobei 2 Gläserchen in etwa einem ausgetauschten Porenvolumen (ca. 100 ml) entsprechen. Über 60 % des Kühlschmiermittels wurde beim Austausch der ersten Porenvolumina (vgl. Abb. 3d: Gläserchen M1 - M6) als freie Oilphase mobilisiert. Weitere 30 % wurden aufgrund extrem hoher Solubilisierungskapazität - erkennbar an der gelblich-milchigen Trübung des Eluats - aus der Säule entfernt. Nach 7 Porenvolumen waren insgesamt ca. 95 % des Kühlschmiermittels entfernt. Die "gereinigte" Säule ist in Abb. 3a bzw. 3c dargestellt. Der hydraulische Druck in der Säule stieg während dem Austausch der ersten Porenvolumen um ca. einen Faktor 3 an, was auf die - im Vergleich zu Wasser (1 cP) höhere Viskosität der Tensid/Salz-Lösung (4 cP) und des Kühlschmiermittels (100 cP) zurückzuführen ist. Die Schadstoff-Emission (MKW und PAK) nach der Entfernung des Kühlschmiermittels war etwas geringer als vorher, lag aber immer noch über dem Betrag des jeweiligen Prüfwerths der BBodSchV.

## Abstromsanierung

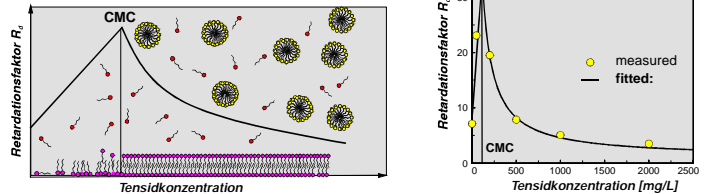


Abbildung 4: Ergebnisse von Säulenversuchen mit Phenanthren (polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff: PAK) als Repräsentant hydrophober organischer Schadstoffe und verschiedenen nicht-ionischen (TerraSurf, Tween 80) und anionischen (Aerosol OT, SDS) Tensiden. Nimmt die Tensidkonzentration im Wasser z.B. im Abstrom einer aktiven Schadensherdsanierung (Mobilisierung) ab, werden die Schadstoffe deutlich langsamer transportiert (Retardation). Die höchste Retardation wird im Bereich der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) beobachtet (Enhanced Retardation/Attenuation). Die Retardation wird im wesentlichen durch die Adsorption des Tensid an das Aquifermaterial und den Verteilungskoeffizienten des Schadstoffs zwischen Wasser und adsorbierten Tensid-Admizellen ( $K_{adm}$ ) gesteuert und kann durch analytische Modelle abgeschätzt werden.

## Zusammenfassung

Für ein hydrophobes Kühlschmiermittel konnte ein Tensid/Salz-Gemisch identifiziert werden, das mit diesem eine Mikroemulsion bildet, die sich durch extrem niedrige Grenzflächenspannungen auszeichnet. Durch diese konnten in Säulenversuchen durch den Austausch weniger Porenvolumina mehr als 90 % des Kühlschmiermittels mobilisiert und entfernt werden. Die Schadstoff-Emission wurde dabei jedoch unwesentlich verändert. Übertragen auf einen Feldstandort bedeutet dies, dass bei einer In-situ-Sanierung des Schadensherdes die Schadstoffemission nicht wesentlich reduziert oder im negativen Fall durch eine Vergrößerung der Grenzfläche zwischen NAPL und Wasser sogar erhöht wird. Durch die Entfernung eines signifikanten NAPL-Volumens wird allerdings die Dauer der Schadstoffemission deutlich verringert. Nimmt man optimistisch an, dass sich auch im Feld 90 % des NAPL-Volumens entfernen lassen, würde sich die Dauer der Emission z.B. von mehreren Jahrhunderten auf mehrere Jahrzehnte reduzieren. In Anbetracht dieser immer noch langen Zeiträume und der mit der Schadensherdsanierung verbundenen hohen Kosten und Risiken, erscheint es sinnvoll ggf. auf eine aktive Schadensherdsanierung zu verzichten und sich in Abhängigkeit des vorliegenden Gefährdungspotentials auf die Abstromsanierung zu konzentrieren.

## Dank

Die Identifikation des Tensidsystems zur Mobilisierung des Kühlschmiermittels erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Dave Sabatini und Bin Wu (Applied Surfactant Research, School of Civil Engineering and Environmental Science, University of Oklahoma, US) am Zentrum für Angewandte Geowissenschaften der Universität Tübingen. Eine Förderung erfolgte durch die Fa. Biosystem, Konstanz sowie das Projekt Wasser-Abfall-Boden des Landes Baden-Württemberg (PWAB PD 94 160). Dank fürs Drucken an Martina Scheer, IAKS, Sonthofen.

## Kontakt

- <sup>1)</sup> boden und grundwasser-, Beilenberg 25, 87527 Sonthofen, info@boden-und-grundwasser.de
- <sup>2)</sup> I.M.E.S. GmbH, Martinstr. 1, 88279 Amtzell, hermann.schad@imes-gmbh.net
- <sup>3)</sup> Universität Tübingen, Zentrum f. Angewandte Geowissenschaften, Sigwartstr. 10, 72076 Tübingen) peter.grathwohl@uni-tuebingen.de