

Abschlussbericht zum FuE-Verbundvorhaben

Entwicklung einer *In-situ*-Sanierungsmethode für einen mit Kohlenwasserstoffen belasteten Poren-Kluft-Grundwasserleiter am Beispiel der „Alten Kokerei“ auf dem Gelände der Dillinger Hütte,

Teilprojekt 2 – Prozessidentifikation und Prozessoptimierung mit Hilfe von Laborversuchen und einer On-site-Säulenanlage

Berichtszeitraum: 01.09.2006 – 31.01.2010

Zuwendungsempfänger:

Technische Universität Dresden
Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
Prof. Dr. Dr. Peter Werner
Helmholtzstr. 10
01069 Dresden

in Kooperation mit

AG der Dillinger Hüttenwerke
Abteilung Umweltschutz und -technik
Dr. Klaus-Jürgen Arlt
Postfach 1580
66748 Dillingen/Saar

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WN0827 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Zuwendungsempfänger:	Förderkennzeichen:
Technische Universität Dresden	02WN0827

Vorhabenbezeichnung:

Entwicklung einer In-situ-Sanierungsmethode für einen mit Kohlenwasserstoffen belasteten Poren-
Kluft-Grundwasserleiter am Beispiel der „Alten Kokerei“ auf dem Gelände der Dillinger Hütte

Bearbeitung:

Prof. Dr. Dr. Peter Werner, Stefan Schönekerl, Dr. Norbert Hüasers, Helmut Lorbeer

in Kooperation mit der AG der Dillinger Hüttenwerke,
vertreten durch Dr. Klaus-Jürgen Arlt und Matthias Kempen

und den Unterauftragnehmern
TZW Karlsruhe (Dr. Andreas Tiehm, Dr. Anne Sagner Claudia Zawadsky, Silke Kraßnitzer),
Hydroisotop GmbH (Dr. S. Ertl) und
Grundwasser- und Geo-Forschung (Prof. Dr. J. Wagner und H. Payer)

Laufzeit des Vorhabens:

01.09.2006 – 31.08.2009

Kostenneutrale Verlängerung: 01.09.2009 – 31.01.2010

Berichtszeitraum:

01.09.2006 – 31.01.2010

Inhaltsverzeichnis

Kapitel und Kapitelname	Seite
I Kurzdarstellung	9
1 Aufgabenstellung	9
2 Voraussetzungen, unter den das Vorhaben durchgeführt wurde	10
3 Planung und Ablauf des Vorhabens	10
4 Wissenschaftlich-technischer Wissenstand zu Projektbeginn	13
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	14
II Eingehende Darstellung	14
1 Verwendung der Zuwendung, vorgegebene Ziele, Projektergebnisse	14
1.1 Übersicht zu den durchgeführten Maßnahmen	15
1.2 Materialien und Methoden	16
1.3 Grundwassermonitoring	31
1.4 Passive Sammelsysteme	36
1.5 Elutionsverhalten von Hochofenschlacken	40
1.6 Bestimmung des Abbaupotentials mittels Labormikrokosmen	46
1.7 Bestimmung des Abbaupotentials mittels On-site-Säulenanlage	52
1.8 Bestimmung des Abbaupotentials mittels Isotopenfraktionierung	58
1.9 Ergebnisse der modellgestützten Prognose	58
2 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	60
3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	63
4 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	63
5 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen	63
6 Literatur	63

Abbildungsverzeichnis

Nummer und Abbildungsbezeichnung	Seite
Abbildung 1: Gliederung des FuE-Vorhabens und Verteilung der Zuständigkeiten der beiden Kooperationspartner (farbliche Kennzeichnung)	10
Abbildung 2: Struktur des Forschungsvorhabens „Alte Kokerei“	14
Abbildung 3: Messstellen am Standort und im Abstrom der „Alten Kokerei“ der Dillinger Hütte	16
Abbildung 4: Aufbau der verwendeten Keramikdosimeter und Einbautiefen der Passivsammler in die Grundwassermessstellen 1 und 2, Details siehe Text (Fotos: Weiß et al., 2007)	18
Abbildung 5: Säulenversuche zur Charakterisierung des Elutionsverhaltens von Hochofenschlacke. Links: Bestimmung des Sulfatnachlieferungspotentials in Abhängigkeit von der Kontaktzeit des Wassers mit der Hochofenschlacke durch ein unterschiedliches Betriebsregime. Rechts: Untersuchung des pH-Werts des Eluates mit Kontakt zum Aquifermaterial (Buntsandstein) bzw. Torf	19
Abbildung 6: Versuchsaufbau zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens des in Hochofenschlackeneluat enthaltenen Thiosulfats in Grundwasserproben (GWM 3, MF) unter aerobem und anaerobem Redoxmilieu	20
Abbildung 7: Betriebsregime der On-site-Säulenanlage während der Beladungsphase der vier Säulenstränge (Prinzipskizze)	24
Abbildung 8: Betriebsregime der vier Säulenkreisläufe der On-site-Säulenanlage	25
Abbildung 9: GC-MS-Chromatogramm eines Alkylphenolstandards im SIM-Mode (c = 30 µg/l je Analyt)	29
Abbildung 10: GC-MS-Chromatogramm eines NSO-Heterozyklenstandards (inklusive der Carbozyklen Indan und 1-Indanon) im SIM-Modus (c = 30 µg/l je Analyt)	29
Abbildung 11: GC-FID-Chromatogramm eines BTEXT- und Bizyken-Standards (c = 500 µg/l je Analyt)	30
Abbildung 12: HPLC-PDA-Chromatogramm eines EPA-PAK-Standards inklusive des 1- und 2-Methylnaphthalins bei 220 nm (c = 500 µg/l je Analyt)	31
Abbildung 13: Verteilung der Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat, des Reaktionsproduktes Eisen(II) und der organischen Kontaminanten Naphthalin und Benzol im Aquifer am Standort der „Alten Kokerei“ der Dillinger Hütte (kleinste, häufigste und größte Konzentrationsbereiche zw. 2007 und 2009)	33
Abbildung 14: Mittlere organische Belastung des Grundwasserleiters im Bereich der Messstellen (Punkte) und relativer Anteil der organischen Kontaminanten (Tortendiagramme) jeweils in Bezug auf die Stoffgruppen BTEXT, kurzkettige Alkylphenole, bizyklische Carbozyklen und PAK und NSO-Heterozyklen	34
Abbildung 15: Organische Belastung (Kohlenwasserstoff-Index) und Toxizität (EC50) der Grundwasserproben, die im Oktober 2007, Dezember 2007 und Dezember 2008 am Standort der „Alten Kokerei“ entnommen wurden	35
Abbildung 16: Ergebnisse der Pumpprobenahmen im Juni und Dezember 2008 und Extremwerte zwischen 2007 und 2008 im Vergleich zu den Ergebnissen der zwischen September und November 2008 eingebauten Keramikdosimeter (Materialien: Amberlite IRA-728, Optipore & 50:50-Mischung)	37
Abbildung 17: Markierung der Passivsammler-Halteeinrichtung durch eintretendes Teeröl in die GWM 2 bei 18 m u. GOK und weiteren Stellen zwischen 22 und 30 m u. GOK	37

Nummer und Abbildungsbezeichnung	Seite
Abbildung 18: Ergebnisse der passiven Probenahme mittels Keramikdosimeter hinsichtlich der Parameter Benzol, Naphthalin und Dibenzofuran im Vergleich zu den Ergebnissen der Pumpprobenahmen vor und nach dem Einbau der Keramikdosimeter	39
Abbildung 19: Elemente in der am Standort Dillinger Hütte produzierten Hochofenschlacke [mg/g]; zahlenmäßig nicht unterlegte oder nicht aufgeführte Elemente des PSE wurden über die RFA-Analytik nicht erfasst	40
Abbildung 20: Elution von Sulfat und Thiosulfat aus Hochofenschlacke (Körnung 0-3 mm bzw. 0-11 mm) über eine Kreislaufführung des Wassers (ca. 24-stündige Kontaktzeit) oder über eine kontinuierliche Beaufschlagung mit entionisiertem Wasser (ca. 30-minütige Kontaktzeit)	41
Abbildung 21: Konzentration der bedeutendsten Elemente in der Hochofenschlacke (0-3 mm) vor und nach der Elution	41
Abbildung 22: pH-Wert in den Eluatn der Säulenversuche mit und ohne nachgeschalteter buntsandstein- oder torfbefüllter Säule	42
Abbildung 23: Thiosulfat- und Sulfatkonzentrationen in den mit Schlackeeluat (pH 7) dotierten aeroben und anaeroben (mit und ohne Zudosierung von Nitrat) Mikrokosmen mit Grundwasser aus der GWM 3 (MF)	44
Abbildung 24: Thiosulfatkonzentrationen in den mit Schlackeeluat (pH 11,4) dotierten aeroben und anaeroben (mit und ohne Zudosierung von Nitrat) Mikrokosmen mit Grundwasser aus der GWM 3 (MF)	45
Abbildung 25: Links: anaerobes Abbaupotential in den Proben der GWM 1, 2, 3, 4, 6, 7 und 8 mit und ohne Zudosierung von Sulfat ($\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) bzw. Schlackeeluat und rechts: Verbrauch der Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat bzw. die Bildung des Reaktionsproduktes Fe^{2+} in allen drei aktiven Ansätzen	47
Abbildung 26: Ökotoxizität (EC50-Werte) der bei den Mikrokosmenversuchen verwendeten Proben (aus GWM 1, 2, 3 und 4) zu Beginn („Startbeprobung“) und am Ende der jeweiligen Versuchsreihe (nach 190 bis 538 Tagen)	50
Abbildung 27: Dargebot und Verbrauch von Nitrat und Sulfat und nachgewiesene Reaktionsprodukte der Denitrifikation, Eisen(III)- und Sulfatreduktion in den drei aktiven Säulenkreisläufen der On-site-Säulenanlage	56
Abbildung 28: Konzentrationen der Elemente Schwefel und Eisen in den Buntsandsteinkernen aller vier Säulenkreisläufe nach Beendigung der aktiven Beprobungsphase	56
Abbildung 29: Links: Eisensulfidausfällungen am Buntsandstein im Säulenkreislauf mit Sulfat-Zudosierung; Rechts: Buntsandstein aus dem Kontroll-Säulenkreislauf	57
Abbildung 30: EPA-PAK-Massenbilanz (inklusive 1-Methylnaphthalin) hinsichtlich des Sedimentes der vier Säulenkreisläufe der On-site-Säulenanlage	57
Abbildung 31: Grundwassergleichenplan, stationäre Berechnung, Modellschicht 11, Mittlerer Tiefenbereich, Mittlerer Buntsandstein, Leitschicht, Detail, Bahnliniendarstellung (grün: in betrachteter Schicht strömend)	59
Abbildung 32: Konzentrationsverteilung von Benzol, Naphthalin und Benzo(b)thiophen für Schicht 8 (flaches Festgestein). Linien gleicher Konzentration für die gegenwärtige Stoffverteilung als Anfangskonzentration rot dargestellt. Rechenzeit 10 Jahre	59
Abbildung 33: Konzept zur Nutzung der Hochofenschlacke für die Infiltration von Sulfat in das Grundwasser im Abstrom der "Alten Kokerei" der Dillinger Hütte (schematische Darstellung)	62