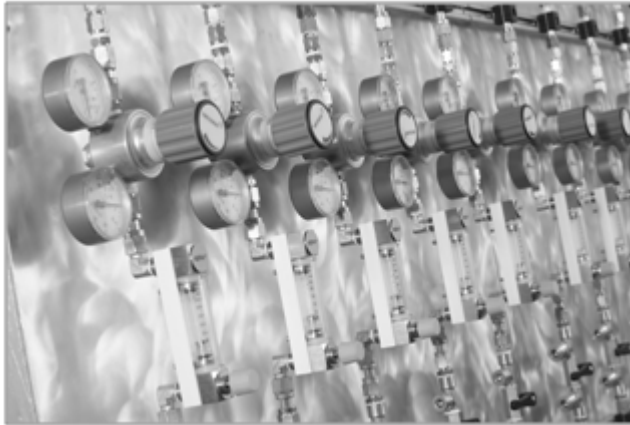


# Bewirtschaftung von O<sub>2</sub>-Gasspeichern

## 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<sup>3</sup>/d Trinkwasser im Wasserwerk Berlin-Friedrichshagen soll eine durch NH<sub>4</sub>-N und organische Spurenstoffe kontaminierte Grundwasserressource vor den Wasserwerksbrunnen behandelt werden (200 Mio. m<sup>3</sup> mit 3.500 t NH<sub>4</sub>-N und cis-Dichlorethen, Vinylchlorid, Phenobarbital und *p*-TSA). Hierfür wird 500 m vor den Brunnen ein O<sub>2</sub>-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<sub>4</sub>-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<sub>4</sub>-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<sub>4</sub>-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 glazifluviale 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 10-18 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 ( $> 20 \text{ mg NH}_4\text{-N/L}$ ) und organische Spurenstoffe ( $> 20 \text{ µg/L}$ ) belastet. Es weist leicht erhöhte Eisen(II)- ( $> 4 \text{ mg/L}$ ) und Sulfatgehalte ( $> 200 \text{ mg/L}$ ) bei schwach reduzierendem Milieu (-150 bis -200 mV) auf.

### **Gasspeicher**

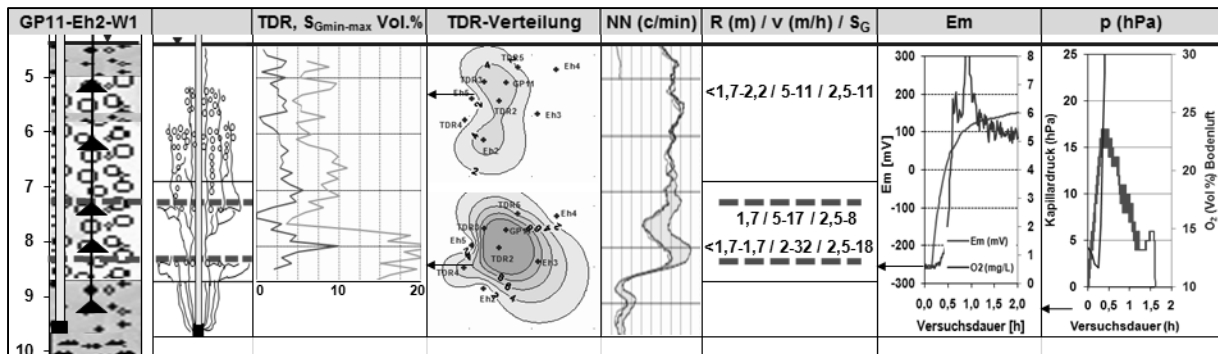
Über im Untergrund verankerte Lanzen vom Typ VIL, DIL und BIL (Engelmann, F. I. et al., 2009) erfolgt der  $\text{O}_2$ -Gaseintrag und die Gasverteilung. Durch Impuls-Gasinjektionen im Niederdruckverfahren werden heterogen verteilt  $\text{O}_2$ -Gasbläschen als Wirkstoffdepots in der Porenmatrix des 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 Enteisung).

### **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  $\text{O}_2$ -Verbrauch aus der Feststoffzehrung, dem Bedarf durch das zuströmende Ammonium und Eisen(II) auch gespeicherte Gasmengen und die Speicherdimension in Abhängigkeit vom Grundwasserdurchsatz. Der  $\text{NH}_4\text{-N}$  frachtbezogene  $\text{O}_2$ -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  $\text{O}_2$ /a erforderlich. Neben den frachtbezogenen  $\text{O}_2$ -Mengen wird in der Einfahrphase des Gasspeichers Sauerstoff zur Oxidation von Sulfiden und des an der Feststoffmatrix gebundenen Ammoniums benötigt (Sulfidoxidation: 22 t  $\text{O}_2$ , Nitrifikation sorbierter Ammoniummengen: 14 t  $\text{O}_2$ ). 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 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 (Abb. 1, Engelman, F. I., 2010).



**Abb. 1** Gasausbreitung und Kontrolle mit In-Situ-Sensoren (TDR, NN, Eh, O<sub>2</sub>, p)  
 (TDR = Time Domain Reflektometrie, NN – Neutron-Neutron-Untersuchung, R = laterale Reichweite, v = kohärente Gasausbreitungsgeschwindigkeit, S<sub>G</sub> – Gassättigung)

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<sup>3</sup>/h und einer Eintragstiefe von 40 m zeigen über In-situ-Sauerstoff- und -Redoxsensoren **laterale Gasreichweiten** von 10 - 25 m, wobei die O<sub>2</sub>-Versorgung im engeren Lanzenumfeld besser ist. Die Gaslanzen werden linienförmig mit Abständen von 12,5 - 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 m und 40 m u. GOK).

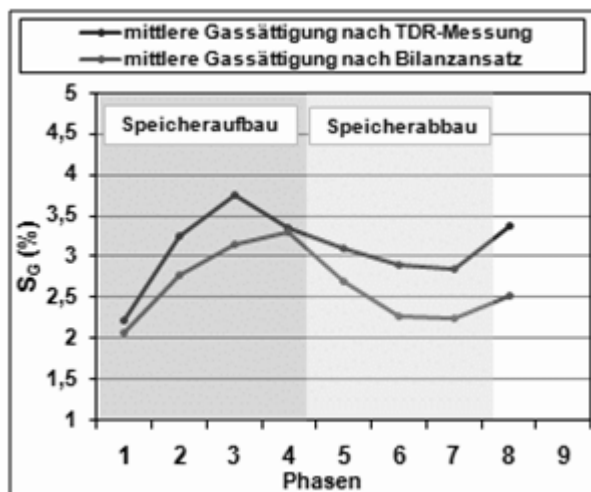
Beim kohärenten Gastransport wurden im engeren Lanzenumfeld über In-situ-Eh-O<sub>2</sub>-H-Messungen **Gasausbreitungsgeschwindigkeiten** von mehreren Metern pro Stunde ermittelt. Mit Zunahme der Injektionsrate steigt die Gasausbreitungsgeschwindigkeit (Engelman, F. I. et al. 2009). In Bereichen ohne vertikale Gasaufstiegshemmer kam es bei zu lange gewählten Begasungszeiten und Gasraten von 0,5 - 2,0 Nm<sup>3</sup>/h zu Gasverlusten aus dem Grundwasser. Die Injektionsdauer je Lanze

wurde 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 h Ruhephase).

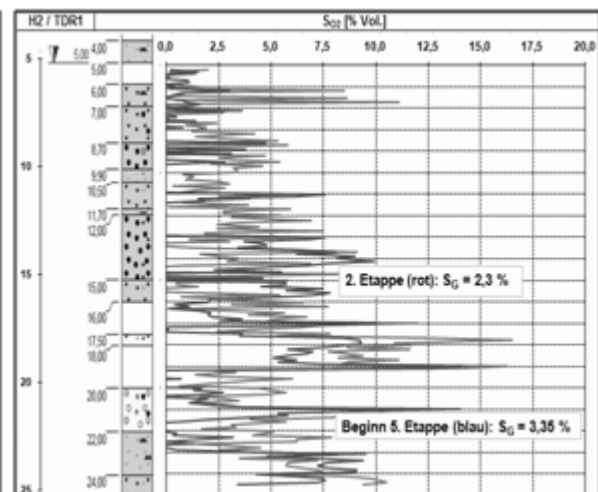
Zu den Hauptbewirtschaftungsparametern eines Gasspeichers zählt neben dem Bedarf die **Sauerstoffeintragsmenge**. Wenn alle Zehrprozesse vollständig und gleichzeitig bedient werden sollen, liegt der Bedarf für ein 100 m langes Gasspeichersegment bei 64 t im ersten Jahr. Wegen der heterogenen Gasverteilung 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<sub>2</sub>-Verteilung über einen Zeitraum von 4 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<sub>2</sub>-Eintrag von 100 kg/d erfolgt über 4 – 6 linear angeordnete Gaslanzen.

Zur gezielten Bewirtschaftung eines Gasspeichers muss die **Gassättigung** analysiert werden. Hierfür wurden drei Methoden angewendet (O<sub>2</sub>-Bilanzierungsmodell, Direktgasprofilierung mit TDR-Messtechnik, Gasspeicherpumpversuche).

Das Bilanzmodell ergab für ein Gasspeichersegment zu unterschiedlichen Bewirtschaftungsphasen mittlere Gassättigungen von 2,0 % bis 3,3 %, die durch Direktgasprofilierungen mit Werten von 2,2 % bis 3,7 % bestätigt wurden (Abb. 2).



**Abb. 2** mittlere Gassättigungen

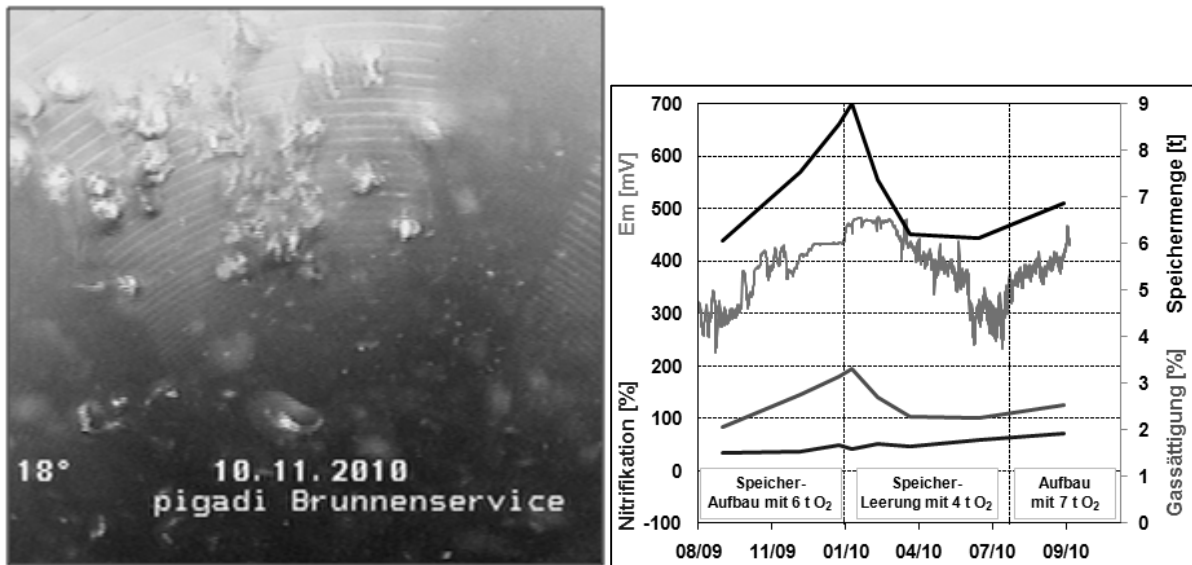


**Abb. 3:** Direktgasprofilierung

Die Vertikalprofilierungen zeigten aber, dass das Sättigungsspektrum von 0% bis zu 17 % reicht. Am häufigsten wurden Werte von 2 % - 5 % gemessen (Abb. 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  $3,67 \cdot 10^{-3}$  m/s auf  $0,7 \cdot 10^{-3}$  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 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 (Abb. 4), der Grundwasserspiegel hebt sich dabei etwas an.



**Abb. 4** Gaseintritt in Filterstrecke 28m tief **Abb. 5:** Speicheraufbau und -Leerung

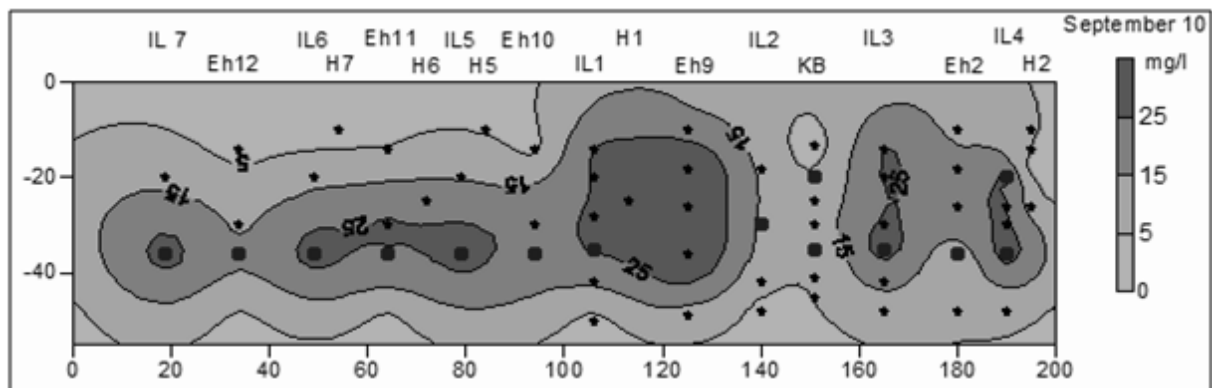
Ein weiterer Betriebsparameter ist die **O<sub>2</sub>-Einlösung** ins Grundwasser. Bei mittleren Gassättigungen von 2 - 3 % werden eine vollständige Einlösung des gespeicherten O<sub>2</sub>-Gases und sein Verbrauch etwa bei einem 1,5fachen Austausch des Porenvolumens im Gasspeicher erreicht. Bei der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

### Speicherbewirtschaftung

In der Einfahrphase des Gasspeichers empfiehlt sich bereits bei einer mittleren Sättigung von ca. 2 % eine Aufladung des Speichers durch die Injektion von 6 t O<sub>2</sub>-Gas über einen Zeitraum von vier Monaten (Abb. 5). 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 (Abb. 5). Bei rückläufigen Nitrifikationsleistungen sollte der Gasspeicher langsam wieder abgebaut werden (Kontrolle über sinkende Redoxwerte). Durch eine Verringerung der O<sub>2</sub>-Injektion lösen sich Gasakkumulationen wieder auf, was weiterführend die Nitrifikationsleistung steigert.

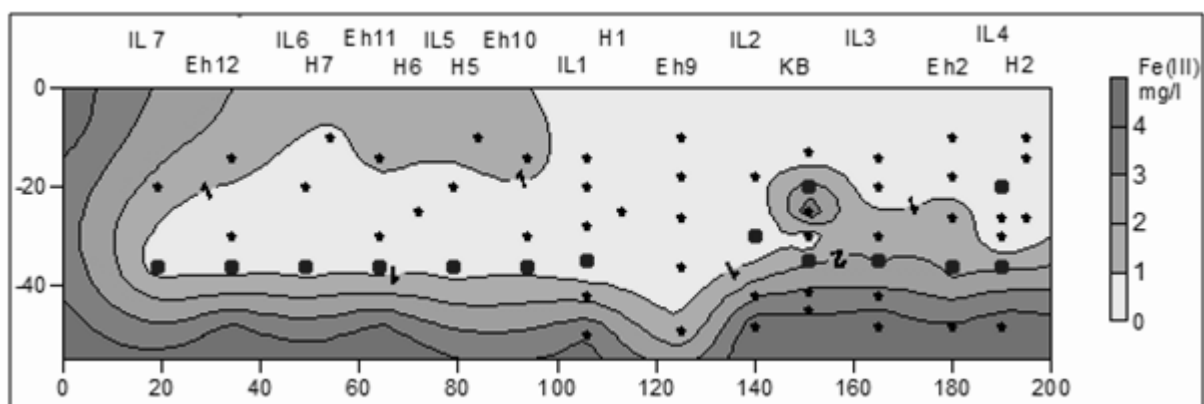
### Sauerstoffinduzierte Prozesse

Nach 3 Jahren konnte in beiden Speichersegmenten eine raumwirksame **O<sub>2</sub>-Verteilung** erzeugt werden (Abb. 6). Mit der Einlösung ins Grundwasser sind die Redoxwerte von -200 mV auf 500 mV gestiegen.



**Abb. 6:** Sauerstoffgehalte im Gasspeicher

Gleichzeitig findet eine **Oxidation** von **Eisensulfiden** statt. Hierbei entstehen zweiwertige Eisen-Ionen, die unter dem O<sub>2</sub>-Einfluss als Eisenhydroxide bzw. als Eisenoxyhydrate gefällt werden. Auch die dem Gasspeicher zuströmenden zweiwertigen Eisen-Ionen werden gefällt. Im Gasspeicher findet eine unterirdische Enteisung statt, wobei sich die Eisenpräzipitate vorrangig in den weniger strömungsrelevanten Feinporen ablagern (Abb. 7). Signifikante Porenverschlüsse werden nicht festgestellt.



**Abb. 7:** unterirdische Enteisung im Gasspeicher

Bei der Pyritoxidation kommt es auch zur Sulfatbildung. Mit der schonenden Speicherbewirtschaftung wurde die Freisetzung jedoch zeitlich gestreckt und damit der Konzentrationsanstieg 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 enthaltenden 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 sich die pH-Reduzierung um 0,5 bis 0,7 Einheiten stabilisierte.

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  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Anreicherungen (10 - 15 mg/L) im Grundwasser des Gasspeichers (Engelmann, F. I. 2001).

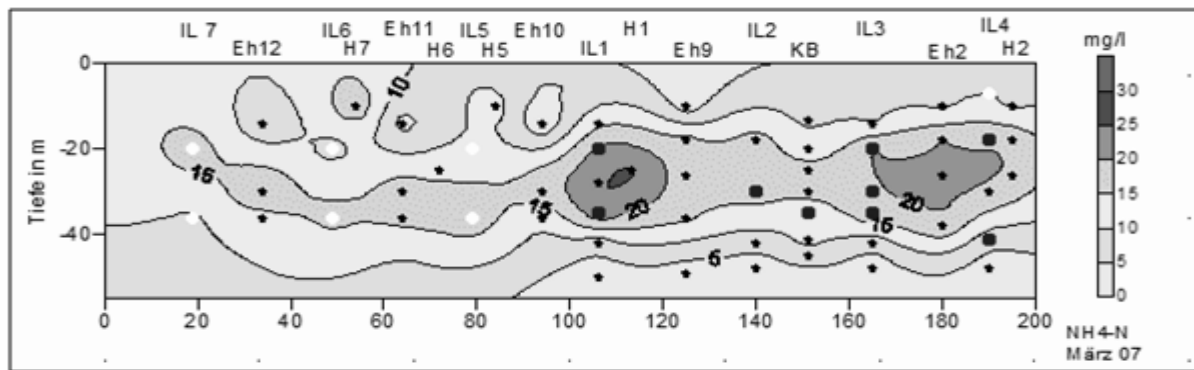
Dem BIOXWAND-Verfahren entsprechend wird das im Grundwasser gelöste Ammonium/Ammoniak im Gasspeicher unter Nutzung von autochtonen Mikroorganismen durch  $\text{O}_2$ -Zufuhr in Nitrat umgewandelt. Der Gasspeicher enthält die Nitrosomonasarten europaea, eutropha, halophila sowie Nitrosococcus mobilis, welche lag-Phasen (Steigerung der Aktivität und Zunahme des Zellwachstums) von 30 - 50 Tagen aufweisen. Produkthemmungen durch Nitrit spielen am Standort keine Rolle. Bei der Umsetzung von Ammoniak werden auch Protonen ( $\text{H}^+$ -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 6,5-7,0 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 Karbonatpuffer 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  $\text{O}_2$ -Konzentrationen größer 50 mg/L. Die besten Nitrifikationsleistungen am Standort werden in einem  $\text{O}_2$ -Intervall von 20 - 50 mg/L gefunden.

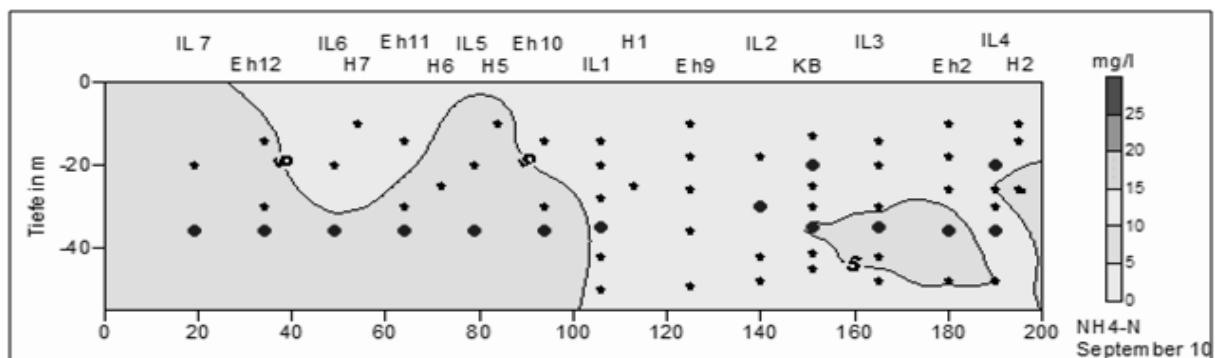
In den zwei 100 m langen Gasspeichersegmenten wurden vor den  $\text{O}_2$ -Injektionen sehr hohe  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalte (15 - 20 mg/L) gemessen (Abb. 8). Nach 3 Betriebsjahren im ersten Gasspeichersegment (100 – 200 m) und einem Betriebsjahr im zweiten Speichersegment (0 - 100 m) wird das Grundwasser bereits großflächig in situ auf Ammoniumgehalte kleiner 5 mg/L gereinigt (Abb. 9).

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 im Wasserwerk reduziert. Von den Einzelsubstanzen wird unter den aeroben Verhältnissen im Gasspeicher Vinylchlorid und cis-Dichlorethen vollständig sowie *para*-Toluensulfonsäureamid (*p*-TSA) von durchschnittlich 15  $\mu\text{g/L}$  um 80 % verringert.



**Abb. 8:** NH<sub>4</sub>-N Gehalte im Gasspeicher (März 2007)



**Abb. 9:** NH<sub>4</sub>-N Gehalte im Gasspeicher (September 2010)

**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 NH<sub>4</sub>-Dekontamination eines anaeroben Grundwasserleiters durch insitu Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation. 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 Grundwasser-sanierung. 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.

Anschrift: Dr. Frank Ingolf Engelmann  
Sensatec GmbH – Niederlassung Berlin-Brandenburg  
16833 Fehrbellin, Ebereschenstraße 29