

MTBE

Stoffeigenschaften und Verfahren zur Sanierung von Grundwasserschäden

- Hans Dieter Stupp, Michael Gass, Dietmar Lorenz -

1. Einleitung

MTBE wird seit den 70er Jahren in Europa und den USA als Benzininhaltsstoff für Vergaserkraftstoffe eingesetzt. Seit Beginn der 80er Jahre gewann MTBE auch in Deutschland als Zusatzstoff in Ottokraftstoffen eine zunehmende Bedeutung. Die im Jahr 2001 in Deutschland den Benzin zuzugemischte MTBE-Menge lag bei ca. 680.000 t (1).

Im Rahmen des Clean Air Acts zur Verbesserung der Luftqualität wurde in Kalifornien zu Beginn der 90er Jahre vorgeschrieben, dass die Benzine jahreszeitabhängig einen Mindestgehalt von 2,7 Gew. % Sauerstoff enthalten müssen, um eine effizientere Verbrennung zu erzielen. Dies wurde dadurch erreicht, dass den Benzin hohe MTBE-Anteile zugegeben wurden (bis 15 Vol. %). Als Folge hieraus stiegen Produktion und Verbrauch von MTBE in den USA in den 90er Jahren sehr stark an. In 1998 stand MTBE mengenmäßig mit einer

Produktionsmenge von 9,3 Mio. t an vierter Stelle der in den USA hergestellten Chemikalien.

Die Diskussion um eine mögliche Umweltgefährdung durch MTBE wurde in Deutschland Ende der 90er Jahre durch Meldungen aus den USA über die Verunreinigung von Trinkwasserbrunnen ausgelöst. Als Verursacher der Grundwasserverunreinigungen wurden in den meisten Fällen Großtankstellen identifiziert. Einige deutsche Bundesländer haben auf diese Hinweise reagiert. Die Messung von MTBE bei Untersuchungen des Bodens und Grundwassers im Bereich von Tankstellen ist heute in den Bundesländern Bayern und Rheinland Pfalz vorgeschrieben. In Baden Württemberg ist eine entsprechende Richtlinie zur Messpflicht in Vorbereitung.

Verfahren zur Reinigung von MTBE-haltigem Grundwasser

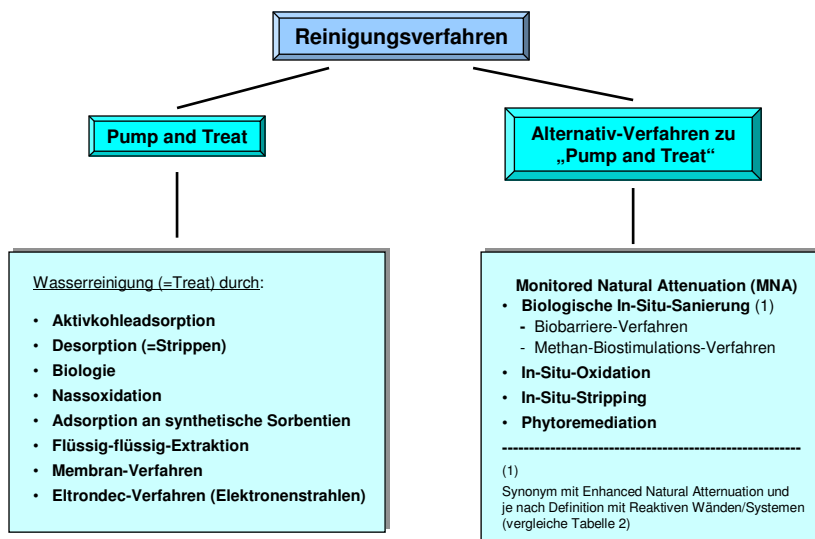


Abbildung 1:

2. Stoffeigenschaften

Die wichtigsten physikalisch-chemischen Daten von MTBE sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die zur Stoffgruppe der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe gehörende Flüssigkeit ist farblos und mit einem Siedepunkt von 55,3°C eine leicht siedende Flüssigkeit. Der Dampfdruck ist etwa dreimal so hoch wie der von Benzol und beträgt bei 20°C 270 hPa. Die Henry-Konstante weist mit ca. 0,02 einen niedrigen Wert auf. Der log KOW-Wert (Verteilungskoeffizient zwischen Oktanol und Wasser) beträgt ca. 1. Daraus lässt sich schließen, dass MTBE eine geringe Neigung zur Anreicherung in unpolaren Medien hat. Die Angaben zum KOC-Wert (Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff und Wasser) liegen im Bereich zwischen 9 und 12 (2). Die auffälligsten Eigenschaften von MTBE für den Menschen bestehen in dem intensiven Geruch und Geschmack.

Die für das Grundwasser wichtigste Eigenschaft von MTBE ist die sehr hohe Wasserlöslichkeit von ca. 50.000 mg/l. Als Folge hiervon breitet sich MTBE ungehindert im Grundwasser aus und besitzt somit ein tracerartiges Verhalten. Im Grundwasser ist MTBE nur schlecht mikrobiologisch abbaubar und die Halbwertszeit wird auf ca. 2 Jahre veranschlagt. Beim biologischen Abbau von MTBE entsteht tertiär-Butanol (TBA), das sich unter speziellen Bedingungen im Grundwasser akkumulieren kann. MTBE verfügt über eine sehr niedrige Schwelle der organoleptischen Wahrnehmung und wird bereits bei Wassergehalten ab 2,5 µg/l durch den Menschen festgestellt. Auf der Basis der verfügbaren Informationen wird MTBE für den Menschen als nicht kanzerogen, mutagen oder reproduktionstoxisch eingestuft. Die wichtigsten Kriterien zur Einstufung von MTBE ist der auffällige Geruch und Geschmack. TBA wird toxikologisch ähnlich eingestuft wie MTBE.

3. Sanierungsverfahren

Aufgrund der im Vergleich zu Deutschland früheren Detektion von MTBE-Grundwasserkontaminationen in den USA ging die Entwicklung der Sanierungsverfahren von Nordamerika aus. Als Verfahren zur Grundwassersanierung von MTBE-Schäden kommt theoretisch eine große Bandbreite von Techniken in Betracht.

Die angewandte Strukturierung der Verfahren ist der Abbildung 1 zu entnehmen. Grundsätzlich kann zwischen Pump-and-Treat-Verfahren und anderen Verfahren (hier: Alternativ-Verfahren) unterschieden werden. Bei Pump-and-Treat-Verfahren gibt es

verschiedene Techniken, die zur Reinigung des zu fördernden Grundwassers eingesetzt werden können (3).

In der bisherigen Sanierungspraxis hat sich gezeigt, dass zur Reinigung von MTBE-Grundwasserschäden fast ausschließlich Pump-and-Treat angewendet wird. Zur Reinigung des geförderten Grundwassers werden meistens Stripanlagen eingesetzt. Hierbei ist zu klären ob und mit welcher Technik eine Reinigung der Abluft erfolgt. Grundsätzlich stehen hierfür die Verfahren Aktivkohleadsorption und/oder thermische Reinigung durch Katalysatoren zur Verfügung.

In den letzten Jahren ist das Wissen um den biologischen Abbau von MTBE erheblich gewachsen. Insbesondere konnte bei mehreren durchgeführten Projekten unter Anwendung von biologischen In-Situ-Sanierungen die Erfahrung gemacht werden, dass zwar der In-Situ-Abbau von MTBE nicht einfach ist, aber unter besonderen Bedingungen dennoch sehr effektiv ablaufen kann. Zur Prüfung der Möglichkeiten der biologischen In-Situ-Sanierung wird derzeit ein groß angelegtes Forschungsvorhaben am Standort LEUNA durchgeführt (4). Ein weiteres In-Situ-Sanierungsvorhaben ist derzeit auf einem großen Industriestandort durch die Autoren in Planung. Dabei wird ein mit modernster Injektions- und Online-Messtechnik ausgestattetes Testfeld eingerichtet, an dem der In-Situ-Abbau von MTBE, TBA und BTEX untersucht wird (5). Das Testfeld geht Mitte des Jahres 2006 in Betrieb.

Eine Problematik bei MTBE-Sanierungsvorhaben besteht in der Abreinigung von TBA. Im Gegensatz zu MTBE kann TBA nicht effizient mit der Strip-technik gereinigt werden, so dass im Ablaufwasser dieser Anlagen noch hohe TBA-Konzentrationen auftreten können. Da auch andere mit verhältnismäßigem Aufwand zu betreibende Reinigungsverfahren für TBA derzeit nicht zur Verfügung stehen, müssen hierfür Sonderlösungen vereinbart werden.

Die verschiedenen schädlichen Grundwasserinhaltsstoffe bilden aufgrund ihrer unterschiedlichen chemisch-physikalisch-biologischen Eigenschaften unterschiedlich lange Kontaminationsfahnen im Grundwasser. Dies ist in der Abbildung 2 in grafischer Form dargestellt. Dabei bildet MTBE längere Fahnen als beispielsweise BTEX. Ob auch die Ausmaße von Fahnenlängen der CKW erreicht werden, ist derzeit nicht bekannt.

Da MTBE aufgrund seines polaren Verhaltens prädestiniert dafür ist lange Kontaminationsfahnen auszubilden, ist eine möglichst frühe Erkennung von

MTBE - Stoffeigenschaften und Verfahren zur Sanierung von Grundwasserschäden

Tabelle 1: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Oxygenaten

Eigenschaften	Ether					Aromaten
	MTBE	ETBE	TAME	TAAE	DIPE	Benzol
Formel	C ₅ H ₁₂ O	C ₅ H ₁₄ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₇ H ₁₆ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₆ H ₆
CAS Nummer	1634-04-4	637-92-3	994-05-8	919-94-8	108-20-3	71-43-2
Molmasse [g/mol]	88,15	102,18	102,18	116,2	102,18	78,11
Siedepunkt [°C]	55,2	67	86,3	101	68	80,1
Schmelzpunkt [°C]	-109	-94			-85,5	5,53
Dampfdruck [mg Hg]	245	152	68,3		150	76
Dichte [g/cm ³]	0,744	0,73	0,77	0,75	0,736	0,88
Löslichkeit in Wasser [mg/l]	50.000	26.000	20.000	4.000	9.000	1.780
Henry-Konstante [dimensionslos]	0,02	0,1087	0,05191		0,2808	0,2291
Log Koc [ml/g]	1,049	2,2	1,27		1,5	1,8
Log Kow	1,2	1,74			1,52	2,13
Geruchsschwellenwert [µg/l]	53	47	27,00			500
Geschmacksschwellenwert [µg/l]	30	13	128			500

MTBE: Methyl-tert-butyl-ether

ETBE: Ethyl-tert-butyl-ether

TAME: Tertiär-amy-methyl-ether

TAAE: Tertiär-amy-ethyl-ether

DIPE: Di-isopropyl-ether

MTBE-Grundwasserschäden aus verschiedenen Gründen von Bedeutung. Zum einen kann bei einer entsprechend frühzeitigen Detektion von MTBE-Grundwasserschäden verhindert werden, dass MTBE große Wasservorkommen verunreinigt. Darüber hinaus steigt mit längeren MTBE-Kontaminations-fahren die Wahrscheinlichkeit, dass sowohl an den Quellen als auch an der Fahnen Spitze Sanierungsmaßnahmen erforderlich werden. Hiermit ist eine starke Kostensteigerung verbunden, die die Sanierungspflichtigen empfindlich treffen wird. Als Schlussfolgerung hieraus ist es bei MTBE-Grundwasserschäden, die als sanierungsbedürftig eingestuft werden sinnvoll diese in einem möglichst frühen Entwicklungsstadium zu detektieren. Dies kann durch den Ansatz eines prognostischen Risk Managements erreicht werden.

Aufgrund der EU-Biofuel Directive 98/70 muss der Anteil von aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugten Komponenten in Kraftstoffen bis zum Jahre 2010 auf 5,75 % steigen. In Deutschland erfolgt derzeit die Umstellung von MTBE auf Ethyl-tert-butyl-Ether (ETBE). ETBE wird in chemischen Anlagen aus Bioethanol hergestellt, das aus Zucker oder Weizen gewonnen wird. Da ETBE und MTBE sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen besitzt ETBE ein dem MTBE vergleichbares Ausbreitungspotenzial im Grundwasser.

Literaturverzeichnis

1. Sur, Brackemann, Pahlke (2003): Umweltrelevanz des Stoffes Methyltertiärbutylether (MTBE) unter besonderer Berücksichtigung des Gewässerschutzes
Internet: www.umweltbundesamt.de/verkehr/kraftsubst/additiva/mtbe.htm
2. MTBE Resource Guide (2002): The European Fuel Association, Internet: www.efoa.org
3. Stupp, H. D., Bakenhus, A., Stauffer, R. & Lorenz, D. (2004): Verfahren zur Reinigung von mit MTBE verunreinigtem Grundwasser unter Einbeziehung der Kosten zur Sanierung
altlastenspektum, 3/2004, pp 173 - 179
4. Martienssen, M., Weiß, H., Hasselwander, E., Schmid, J., Schirmer, M. (2003):
altlastenspektum, 4/2003, pp 173 - 179
5. www.gaswand.de

MTBE - Stoffeigenschaften und Verfahren zur Sanierung von Grundwasserschäden



Dr. Stupp Consulting GmbH
*Grundwasser-Consulting und
Risiko-Services*

Anschrift der Autoren:

Hans Dieter Stupp, Albrecht Bakenhus und
Ralph Stauffer:
Dr. Stupp Consulting GmbH
Hauptstraße 206
51469 Bergisch Gladbach

Tel.: 02202-2809-11
Fax.: 02202-2809-28
Email: info@dscweb.de
Homepage: www.dscweb.de
Domainpages: www.mtbe.de
www.altlastenrisiko.de
www.sanierungsverfahren.de

Dietmar Lorenz:
Hydroservices
Froschkönigweg 13
45665 Recklinghausen

Tel.: 02361-41974
Fax.: 02361-494175
Email: d.lorenz@hydroservices.de