

1. Einleitung

Im Zuge der tertiären Erdölförderung (engl. EOR) kommen zunehmend Chemikalien zum Einsatz um die Förderung von Restöl aus konventionell ausgebeuteten Lagerstätten zu ermöglichen. Die Auswahl der Chemikalien richtet sich dabei primär nach der Zusammensetzung und Beschaffenheit des Rohöls und des Gesteins der Lagerstätte. Eine im Zuge der EOR in den letzten Jahren untersuchten Chemikalien ist Schwefelkohlenstoff (CS_2). Es wird in das Bohrloch gepumpt wo es sich mit dem Öl mischt und zur Verdrängung führt (miscible displacement). Ziel ist eine Vermischung des Rohöls mit dem Solvent um eine Herabsetzung der Viskosität des Öls und eine Verringerung der Kapillarität zu erreichen. Dieses Verfahren wurde bislang vor allem mit Stickstoff, Kohlendioxid oder Erdgas durchgeführt. Diese Gase eignen sich aber nur zum Einsatz der Förderung von leichten Ölen unter eingeschränkten Bedingungen. CS_2 dagegen zeichnet sich durch eine hervorragende Mischbarkeit mit Mineralölen, sowie Schweröl und sogar Bitumen in einem großen Temperatur- und Druckbereich aus [Berg, 2010]. Vor dem Einsatz solcher Chemikalien in großen Mengen, ist es unabdingbar, ihr Verhalten in der Umwelt zu untersuchen um die möglichen Umweltgefahren zu erkennen und bei möglichen Schadensfällen schnell und effizient handeln zu können. Mögliche Sanierungsmaßnahmen für DNAPL-Schäden im Boden- und Grundwasserbereich sind Spülungen mit Additiven, wie Alkoholen oder Tensiden.

Ziel dieser Arbeit war es die Möglichkeiten einer Sanierung durch Solubilisierung eines DNAPLs in der gesättigten Bodenzone mittels eines angepassten Tensidsystem aufzuzeigen. Eingesetzt wurde ein bereits bezüglich des Solubilisierungspotentials für CS_2 untersuchtes Tensid. Für dieses Tensid wurde in Batchversuchen die kritische Mizellkonzentration (CMC) gesucht und der Einfluss einer steigenden Tensidkonzentration auf das Lösungsvermögen und die Viskosität untersucht. In weitem Batchtest wurde versucht die Lösung durch die Zugabe von Cotensiden und Linkern zu optimieren. Optimal für die Solubilisierung gelten Mikroemulsionssysteme, welche aber schwer zu entwickeln sind. Für die Untersuchung des Verhaltens der Strömung im porösen Medium wurde in sandgepackten Glassäulen ein künstlicher Schadensfall konstruiert und mit einer wässrigen Tensidlösung saniert. Dabei wurde der Einfluss des porösen Mediums, der hydraulischen Leitfähigkeit, der Fließgeschwindigkeit und der Tensidkonzentration auf den Druckverlauf und das Verhalten der Fluide in der Säule untersucht.

Aufbau der Arbeit

Diese Arbeit ist der Übersichtlichkeit halber in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil beschreibt die durchgeführten Batchversuche, welche zum Einen die Ergebnisse aus früheren Versuchen überprüfen und absichern sollten. Zum Anderen wurde versucht durch weitere Versuchsreihen das Tensidsystem zu optimieren. Im zweiten Teil werden 1D-Strömungsversuche beschrieben, in denen das in den ersten Batchversuchen ermittelte Tensidsystem zur Sanierung eines präparierten Schadensfalls herangezogen wurde.

Teil I.
Batchversuche

1. Einführung

1.1. Batchtests

Batchtest stellen den ersten Versuch zur Ermittlung der generellen Eignung eines Verfahrens dar. Die Reagentien, hier Tensid, DNAPL und Wasser, werden in ein Gefäß gegeben und vermischt. Dort reagieren sie unter weitgehendem Ausschluss äußerer Bedingungen miteinander. Schritt für Schritt lassen sich verschiedene Einflussgrößen untersuchen, während die anderen Bedingungen konstant gehalten werden. Im Rahmen der Vorarbeit wurde mittels Batchtest die Effizienz verschiedener Tenside, der Einfluss von Fremdionen und der Einfluss der Tensidkonzentration untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Betrachtungen der vorangegangenen Versuch verfeinert. Es wurden Versuchsreihen mit Tensidkonzentrationen im Bereich der CMC (Critical Mizell Concentration) und Versuchsreihen über eine große Konzentrationsspanne, mit Tensidgehalten von bis zu 10 %, durchgeführt. Im weiteren wurde Versucht durch den Zusatz von weiteren Additiven, von Cotensiden und Linkern, das Emulsionssystem zu optimieren. Denn häufig sind Mischungen effektiver, als ein Einzeltensid.

1.2. Tenside

Es gibt kein Tensid, das für alle zu emulgierenden Chemikalien, unabhängig von Randbedingungen, die optimale Wirkung zeigt. Die emulgierende Wirkung hängt unter anderem ab von der Art der zwei nicht mischbaren Phasen und von der Konzentration des eingesetzten Emulgators. Daneben relevant ist zumeist auch, der Emulsionstyp, die Schaumentwicklung, die zeitliche Stabilität der Emulsion und die Querempfindlichkeit des Systems auf physikalische und chemische Einflüsse. Nach Mollet [?] gibt es allgemeine Richtlinien, die bei der Auswahl eines Tensides hilfreich sein können. Demnach müssen Tenside folgende Eigenschaften haben:

1. Eine Gute Oberflächenaktivität haben und eine niedrige Oberflächenspannung erzeugen. Das Tensid muss rasch in die Oberfläche migrieren. Es muss eine Balance zwischen hydrophilen und hydrophoben Gruppen bestehen, eine zu starke Löslichkeit in einer der Phasen hingegen beeinträchtigt die Wirksamkeit.
2. Allein oder mit vorhandenen adsorbierenden Molekülen einen kondensierten Film an der Grenzfläche bilden. Dann haben in einer O/W-Emulsion die hydrophoben Gruppen im Grenzflächenfilm starke laterale (benachbarte) Wechselwirkungen.

3. Es muss so schnell zur Grenzfläche migrieren, dass die Grenzflächenspannung beim Herstellen der Emulsion genügend erniedrigt wird.
4. Emulgatoren, die besser öl-löslich sind, geben W/O Emulsionen; niedermolekulare hydrophile Emulgatoren, sowie wasserlösliche makromolekulare Emulgatoren induzieren O/W-Emulsionen.
5. Eine Mischung aus einem bevorzugten öl-löslichen mit einem wasserlöslichen Tensid ergibt stabilere Emulsionen als ein einzelnes Tensid.
6. Je polarer die Ölphase, desto hydrophiler sollte der Emulgator sein, je unpolarer das zu emulgierende Öl, desto lipophiler der Emulgator.

Wie gut öl-löslich bzw. wasserlöslich ein Tensid ist, wird häufig über die Hydrophilic-Lipophilic-Balance (HLB-Wert) ausgedrückt. Ein bestimmter Stoff lässt sich nur in einem abgesteckten HLB-Bereich emulgieren. Der optimale HLB lässt sich am effektivsten durch Mischen vom lipophilem und hydrophilem Emulgator der selben chemischen Klasse finden. Ein Beispiel hierfür wären Span (Sorbitanfettsäureester) und Tween (Polysorbate: mit Polyethylenglycol veretherte Spans). [?] Für ionische Tenside wird der HLB oft vom Hersteller angegeben. Ist der HLB-Wert eines Tensides nicht bekannt, lässt er sich zum Beispiel mit der Inkrementmethode nach Davies abschätzen: $HLB = 7 + \sum H + \sum L$

Hier ist H der spezifische Wert der hydrophilen Gruppen und L der spezifische Wert der lipophilen Gruppen. Tabelle 1.1 führt die H- und L-Werte für häufig vorkommende Gruppen auf. Die Berechnung nach Davies bietet den Vorteil, dass sie sowohl für ionische, wie für nichtionische Tenside gilt und die Stärke der durch die Gruppen ausgelösten Wechselwirkungen berücksichtigt wird. Nach dieser Berechnungsmethode liegen die HLB-Werte von ionischen Tensiden über 20. Vgl. [?]. HLB-Werte die klassisch nach Griffin berechnet wurden, liegen stets zwischen 1 und 20. Diese Methode gilt jedoch nicht für ionische Tenside.

Neben dem HLB-Wert spielt auch der chemische Typ des Emulgators eine wichtige Rolle. Je ähnlicher der unpolare Rest dem Öl ist, umso wirksamer ist der Emulgator. Dabei ist der HLB-Wert auch bei unterschiedlichen chemischen Typen immer in etwa der Selbe. Ist der HLB-Wert eingegrenzt, bietet es sich daher an verschiedene Tenside mit gleichem HLB-Wert zu untersuchen, bzw. diesen gegebenenfalls einzustellen. Des weiteren wird die Solubilisierungsleistung durch die innere Struktur, die Mizellgeometrie, beeinflusst. Ein wichtiger Faktor für die Mizellgeometrie spielt das Verhältnis: Kettenlänge zu Oberflächenbedarf der Kopfgruppe. Bei größer werdendem Verhältnis nimmt die Krümmung der Mizelloberfläche ab und die Packungsdichte der Kopfgruppen zu. Dieser Effekt kann forciert werden durch: Erhöhung der Tensidkonzentration, Erhöhung der Ionenstärke (bei ionischen Tensiden), Erniedrigung der Temperatur, Zugabe von nichtionogenen Cotensiden mit kleinen Kopfgruppen, Verlängerung der Kohlenwasserstoffketten der Tenside und durch Kopfgruppen mit geringerem Platzbedarf. Werden Kohlenwasserstoffe in die Mizelle solubilisiert, vergrößert sich die Oberflächenkrümmung

Tabelle 1.1.: H- und L-Werte für Inkrementberechnung des HLB-Wertes entnommen aus

Hydrophile Gruppen	H-Wert	Lipophile Gruppen	L-Wert
$NaSO_4-$	38,7	$-CH$	0,47
$KOOC-$	21,1	$-CH_2-$	0,47
$NaOOC-$	19,1	$-CH_3-$	0,47
$HOOC-$	2,1	$-CF_2-$	0,87
$HO-$	1,9	$-CF_3-$	0,87
$-O-$	1,3	Benzolring	1,66
$-OH$	0,5	$-(CH_2CHCH_3O)-$	0,11
N	9,4		
Ester	2,4		

der Mizelle wieder. Daher kann mit einer geringen Krümmung als Ausgangssituation eine höhere Solubilisierung erreicht werden. [Dörfler, 2002]

Die Stabilität von Emulsionen hängt wesentlich davon ab, wie stark die anziehenden und abstossenden Kräfte im Grenzschichtfilm sind. Hilfreich ist häufig eine Mischung aus öl- und wasserlöslichen Tensiden, da durch die zwischengelagerten öl-löslichen Tenside die Abstossung der polaren Kopfgruppen der wasserlöslichen Tenside reduziert wird und somit die Packungsdichte steigt. Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von Makromolekülen, welche eine sterische Abschirmung bewirken. Ein Beispiel hierfür sind Polymere, die die Eigenschaft haben auf der Wasseroberfläche spreiten, sprich sich zu einem dünnen Film auszubreiten. Ein Vorteil von Polymeren ist die Unempfindlichkeit auf Elektrolyte und die häufig gute Stabilität. Allerdings führen sie in der Regel zu einer erhöhten Viskosität. [?]Der Vollständigkeit halber soll auf die Möglichkeit hingewiesen werden, O/W-Emulsionen durch Feststoffe zu stabilisieren (Pickering-Emulsionen). Feststoffteilchen welche besser durch Wasser als durch Öl benetzbar sind, lagern sich als Film um die emulgierten Öltröpfchen an. Die Stabilisierung kommt durch die unterschiedlichen Benetzungsverhältnisse von Wasser und Öl zustande. Als anorganische Materialien eignen sich Eisenoxide, Siliciumdioxide, Bariumsulfat und vor allem Tonminerale. [Dörfler, 2002]

Weiter Stabilitätserhöhend wirkt sich auch die Erhöhung der Viskosität aus. Daher sind höher konzentrierte Emulsionen in der Regel stabiler als verdünnte. Die Viskosität lässt sich aber auch durch Zugabe von Verdickungsmittel erreichen. Üblich sind Cellulose, Gelatine, Casein, Stärke, Dextrine, Johannisbrotkernmehl, PVA, PVP, Xanthangummi, Acrylsäurepolymere, Traganth, Alginate [?]. Stabilisatoren, die nicht in die innere Phase eindringen, aber die die Emulsionströpfchen umhüllen und in Schwebe halten, nennt man Schutzkolloide.

Die höchste Stabilität wird in Mikroemulsionen erreicht, da diese laut ihrer Definition thermodynamisch stabil sind. Mikroemulsionen lassen sich nach folgenden Kriterien erkennen:

- Spontane Bildung
- thermodynamische Stabilität
- Transparenz, Isotropie und Fluidität
- Reversibilität des Temperaturverhaltens
- Newtonsches Fließverhalten
- extrem niedrige Grenzflächenspannung im Bereich von $10^{-2} - 10^{-6} \text{mN/m}$
- ausgeprägtes Solubilisierungsvermögen- und Lösevermögen

Wie bei Makroemulsionen können auch bei Mikroemulsionen weitere Unterscheidungen vorgenommen werden. Zum einen ist dies die Unterscheidung in O/W- und W/O-Mikroemulsion. Ein weiteres Unterscheidungskriterium ist der verwendete Tensidtyp: Anionisch, kationisch oder nichtionisch. In der Regel wird aber noch ein Cotensid zugesetzt, so dass ein System aus vier Komponenten, Öl, Wasser, Tensid und Cotensid vorliegt. Durch Konstanthalten einer Komponente lässt sich das System aber auf ein Quasiternäres System vereinfachen. Dörfler [Dörfler, 2002] beschreibt ausgehend vom ternären System Wasser, Tensid, Cotensid schematische die Bildung von Mikroemulsion aus gequollenen inversen Mizellen, vgl. Abbildung 1.2. Demnach gibt es für die Bildung von Mikroemulsion zwei interessante Bereiche im ternären Phasendiagramm. Bereich 1: Hier liegt molekular gelöstes Tensid in Wasser unterhalb der CMC vor. Unterhalb der kritischen Konzentration ist die Solubilisierung von Cotensid gering, steigt aber bei Überschreiten der CMC sprunghaft an. Bereich 2: Wasser und Tensid sind, zunächst in sehr geringem Umfang, in Cotensid gelöst. Durch Variation der Zusammensetzung Wasser/Tensid, steigt die Solubilisierung stark an. Es bilden sich sogenannte gequollene inverse Mizellen. Bedeutend für diese Art der Solubilisierung ist das Verhältnis von Cotensid zu Tensid. Durch Zugabe von Öl lassen sich nun Mikroemulsionen erzeugen. Entscheidend ist ein hoher Anteil an Wasser und Öl und ein definiertes Verhältnis von Tensid zu Cotensid. Die Existenzbereiche für Mikroemulsion sind weiter abhängig vom chemischen Aufbau der Einzelkomponenten, sowie den Konzentrationsverhältnissen.

In der Regel ist zur Herstellung einer Mikroemulsion die Anwesenheit eines stärker hydrophoben Cotensids nötig. In Ausnahmefällen reicht die Anwesenheit eines einzigen Tensides aus um sehr niedrige Grenzflächenspannungen und damit Mikroemulsionen zu erhalten. Möglich ist dies bei ionischen Tensiden mit zwei Kohlenwasserstoffketten und bei nichtionischen Tensiden in einem engen Temperaturbereich. In diesem Temperaturbereich entspricht die Öl-löslichkeit der Wasserlöslichkeit. Oft ist es einfacher, die richtige Zusammensetzung von Öl und Emulgator für die W/O-Mikroemulsion zu finden, als für

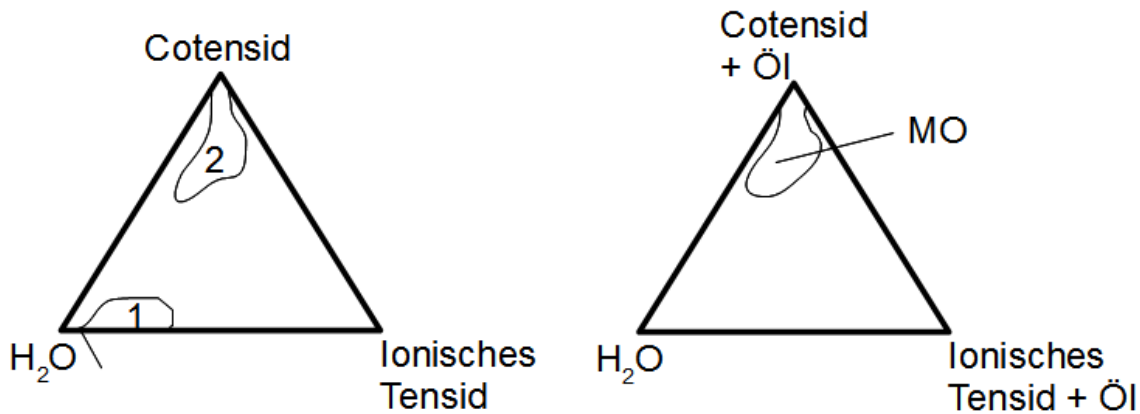


Abbildung 1.1.: links: Konzentrationsgebiete von Mizellen (1) und gequollenen inversen Mizellen (2) im ternären System Wasser-Tensid-Cotensid; rechts: Mikroemulsion im ternären System bei konstantem Ölgehalt, nach [Dörfler, 2002]

die O/W-Emulsion. Daher bietet es sich an, zunächst eine W/O-Emulsion herzustellen und diese dann zu invertieren. Eine Phaseninversion kann durchgeführt werden, durch die Zugabe der Substanzen in einer bestimmten Reihenfolge, durch Änderung der Temperatur, oder durch Zugabe von Elektrolyten. [?]

Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Hydratation der hydrophilen Gruppen des Tensids ab, wodurch die Wasserlöslichkeit sinkt. Der HLB-Wert wird kleiner. Das heißt eine bei niedriger Temperatur gebildete O/W-Emulsion kann durch Temperaturerhöhung zu einer W/O-Emulsion invertieren. Eine bei hoher Temperatur gebildete W/O-Emulsion kann durch Temperaturerniedrigung zu einer O/W-Emulsion invertieren. Die Temperatur bei der der Phasenübergang stattfindet wird Phaseninversionstemperatur (PIT) genannt. Bei der PIT erreicht die Grenzflächenspannung ein Minimum. Daher können beim Emulgieren in diesem Temperaturbereich sehr kleine Tröpfchen gebildet werden. Die Inversion lässt sich dokumentieren durch messen des elektrischen Widerstandes, der gegen das Volumenverhältnis V_W/V_O aufgetragen wird. Am Inversionspunkt sinkt der Widerstand schlagartig ab. [Dörfler, 2002]

Nichtionische Mikroemulsionen benötigen, im Gegensatz zu ionische Mikroemulsionen, häufig kein Cotensid. Sie bestehen also aus nur drei Komponenten und lassen sich durch Konstanthalten der Tensidkonzentration auf ein pseudobinäres System reduzieren. Hier spielt die Temperatur eine sehr viel größere Rolle als für ionischen Mikroemulsionen. Dörfler stellt das binäre System Wasser/Niotensid - Öl/Niotensid gegen die Temperatur schematisch dar. So wird deutlich, dass verschiedene Typen von Mikroemulsion und Zweiphasengebiete unterschieden werden müssen, nämlich O/W-Mikroemulsion, W/O-Mikroemulsion und schwammartig aufgebaute kontinuierliche Mikroemulsion. In den Zweiphasengebieten koexistiert O/W-Mikroemulsion mit nahezu reiner Ölphase, bzw. W/O- Mikroemulsion mit wässriger Phase. Die kontinuierliche Mikroemulsion ist ab-

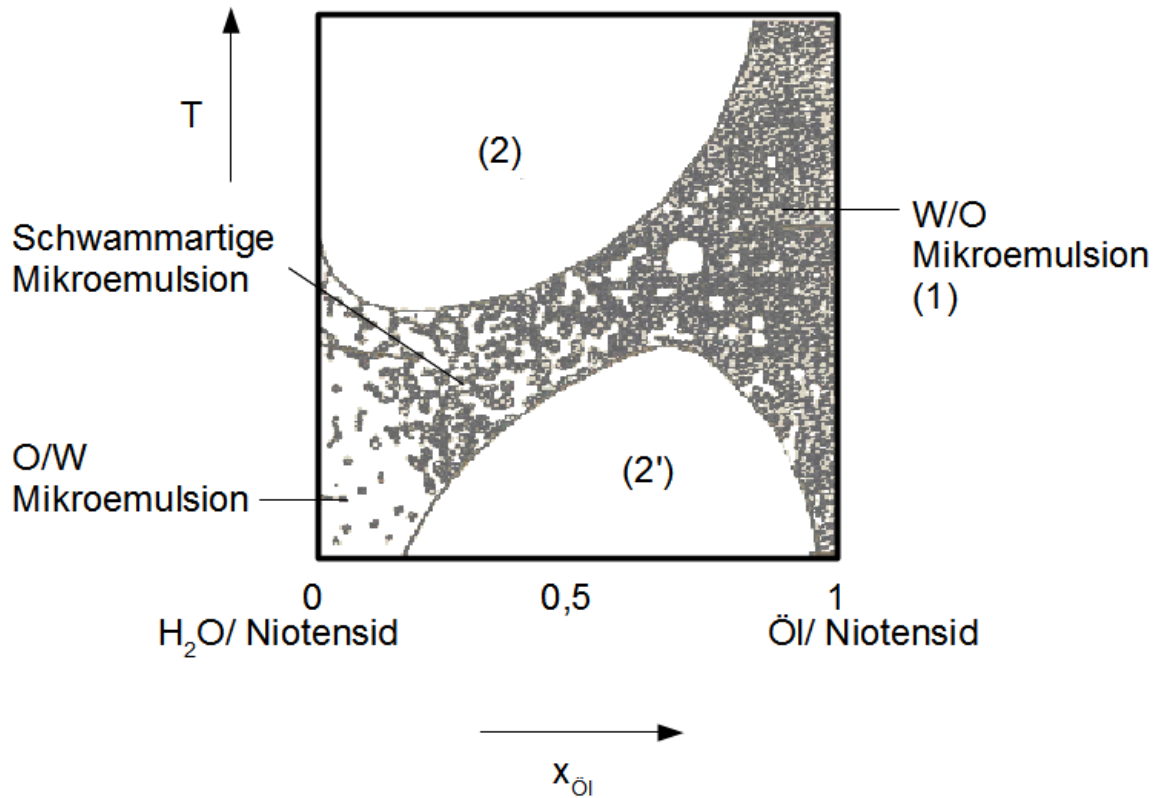


Abbildung 1.2.: Schnitt durch ein Zustandsdiagramm Wasser-Öl-Niotensid; (1) einphasiges Gebiet; zweiphasige Gebiet, das Tensid ist hier in der wässrigen (2) bzw. in der öligen (2') Phase gelöst; x Molenbruch, T Temperatur; nach [Dörfler, 2002]

hängig von Temperatur und Niotensidkonzentration.

1.3. DNAPLs

DNAPLs zeichnen sich durch ihre spezifisch höhere Dichte und geringe Löslichkeit in Wasser aus. Diese Eigenschaften führen dazu, dass DNAPLs, wenn sie in der Umwelt freigesetzt werden, im Boden bzw. Grundwasser nach unten absinken und sich an undurchlässigen Schichten bevorzugt in Seen (Pools) zusammenlagern. Abhängig von den Stoffeigenschaften und der Bodenart und -beschaffenheit kann sich der DNAPL aber auch in Bodenporen anlagern. Man spricht dann von Plops. Dies tritt vor allem auch im Grundwasserschwankungsbereich auf. Aus diesen Reservoiren wird dann kontinuierlich eine kleine Menge freigesetzt und mit der Grundwasserströmung weitertransportiert. Aufgrund der häufig großen Schädlichkeit der Substanzen ist das Verunreinigte Grundwasser über lange Zeitabschnitte (Jahrzehne bis Jahrhunderte) nicht nutzbar. Daher ist es unabdingbar die Auflösung des DNAPLs zu beschleunigen. Dabei stellen sich grundsätzliche Probleme. Zum einen liegt die DNAPL-Quelle häufig in großen Tiefen und ist somit

schlecht erreichbar. Dennoch haben sich hier die sogenannten Pump-and-Treat-Verfahren bewährt, bei denen der DNAPL durch abpumpen des Grundwassers gefördert wird. Das kontaminierte Wasser wird dann aufbereitet und in den aquifer oder ein oberflächliches Gewässer zurückgeführt. Auf Grund der schlechten Löslichkeit von DNAPLs ist es in der zumeist nötig neben dem erhöhten Wasseraustausch mit Additiven zu arbeiten. Das heißt es wird an einer stromaufwärts eine Spüllösung mit einem Lösungsvermittelndem Agens in den Boden injiziert. Dabei kann es sich zum Beispiel um Alkohole, Polymere oder Tenside handeln. Tenside können auf zweierlei Arten den Austrag von DNAPL fördern: Zum einen kann der DNAPL mobilisiert werden. In diesem Fall bewegt sich der DNAPL, bedingt durch eine extrem geringe Grenzflächenspannung zwischen NAPL und Wasser, als zusammenhängene Phase. Diese Methode gilt als sehr effizient, birgt jedoch auch Gefahren. Die freibewegliche Schwerphase ist hydraulisch kaum zu kontrollieren. Es besteht das Risiko einer vertikalen Mobilisierung, bei der der NAPL weiter absinkt, und einr horizontalen Mobilisierung unabhängig von der Pumpströmung des Grundwassers. Diese Gefahren sind im Fall einer Solubilisierung des DNAPLs reduziert. Bei der Solubilisierung wird die Löslichkeit des DNAPLs im Wasser durch Mizellen erhöht.

2. Material und Methoden

2.1. Chemikalien

2.1.1. Tenside

Die hier untersuchten Tensidsysteme basierten auf einer Emulsion die mittels dem nicht-ionischen Tensid Brij 97 (Synonym Brij O10) stabilisiert wurde. Dabei handelt es sich um einen Polyoxyethylenether des Oleylalkohols. Das ist ein einfach ungesättigter C18-Alkohol, verknüpft mit zehn Ethylenoxidgruppen. Die Strukturformel ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Das Tensid ist gut wasserlöslich. Unter Rühren und leichter Temperaturerhöhung ließen sich problemlos eine zehnprozentige Tensidlösung herstellen.

2.1.2. Wasser

Für die Versuche wurde ausschließlich bidestiliertes Wasser mit einem Leitwert von $0,055\mu S/cm$ verwendet. Obwohl frühere Versuche keine Empfindlichkeit gegen Ionen gezeigt hatten, sollte so der Einfluss von Fremdbestandteilen klein gehalten werden.

2.1.3. Schwefelkohlenstoff

Der untersuchte DNAPL, Schwefelkohlenstoff (CS_2), zeichnet sich vor allem durch seine geringe Löslichkeit in Wasser (2g/L), der hohe Dichte (1,26g/mL) und dem hohen Dampfdruck (48,2kPa) aus. Die geringe Löslichkeit und die hohe Dichte sorgen dafür, dass die Mischbarkeit mit Wasser sehr begrenzt ist (2g/L bei 20°C) und dass das CS_2 in Wasser als Schwerphase nach unten absinkt und sich am Boden zusammenlagert. Der hohe Dampfdruck bringt in Kombination mit der Explosivität der Substanz einige Besonderheiten im Umgang mit sich. Generell ist der Kontakt mit der Atmosphäre möglichst zu vermeiden. Daher wurden Vorräte in geöffneten Flaschen stets mit Wasser überschichtet, gasdichte Spritzen verwendet, die Proben stets dicht verschlossen und bis zur Analyse kühl gelagert. Um bei Unfällen die Explosionsgefahr gering zu halten wurde in einem speziellen eingerichteten Labor gearbeitet. Dieses war ausgestattet mit

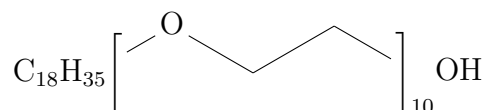


Abbildung 2.1.: Strukturformel Brij 97

einer Zwangsbe- bzw. endlüftung. Wobei die Absaugung für den Raum sich aufgrund der Dichte der Substanz auf Fußbodenhöhe befand. Der Boden war mit einer antistatischen Beschichtung versehen und sämtliche elektrische Geräte waren luftdicht gekapselt und geerdet. Aufgrund der Giftigkeit der Dämpfe wurde die Abluft aus den Digestorien und die Raumluft kontinuierlich mittels stationärem PID (Photoionisationsdetektor) und mit zusätzlichen Stichproben mit einem mobilen PID überwacht. CS₂ weist darüber hinaus einen ausgeprägten Eigengeruch auf, der auch in sehr kleinen Mengen bereits von der menschlichen Nase wahrgenommen wird. Bei längerer Exposition kann es allerdings zu Gewöhnungseffekten kommen.

Um die Schwerphase zu markieren und visuelle Beobachtungen zu ermöglichen wurde das CS₂ mit dem Tracerfarbstoff Oilred angefärbt. 50g/L waren hier ausreichend. Höhere Konzentrationen können das gesamte Tensidsystem beeinflussen und zu veränderten Grenzflächenspannungen führen oder sogar zu Polymerisation führen.

2.1.4. Linker und Cotenside

Als Linker kamen zum einen die Alkohole Isopropanol (2-Propanol), Hexanol und Decanol zum Einsatz, zum anderen ein Polyethylenglykol (PEG). Langkettige Alkohole sind verbreitete lipophile Linker, während PEGs gerne als hydrophile Linker eingesetzt werden. Man kann also eine Unterscheidung in hydrophile und lipophile Linker vornehmen. Grundsätzlich lagern sich Linker zwischen den Tensidmolekülen an der Öl-/Wassergrenzfläche an und verbessern entweder deren Wechselwirkungen mit dem Öl oder dem Wasser. Hydrophile Linker setzten sich in der Grenzschicht zwischen die Kopfgruppen der Tensidmoleküle. Dort verringern sie die Wechselwirkungen der Kopfgruppen untereinander und vergrößern zudem die Oberfläche der Mizelle. Lipophilen Linker bewegen sich zwischen die Alkylketten des Tensids in der Ölphase und vergrößern die Kontaktflächen zum Öl. [Acosta, 2003]

Als Cotenside wurden das anionische Lutensit A-BO, das nichtionische Lutensol ON 60 und das nichtionische Igepal CO-630 verwendet. Lutensit A-BO (Abbildung 2.2) ist ein Natrium-Dioctylsulfosuccinat, der HLB-Wert liegt bei 6 – 12. Seine Struktur zeichnet sich durch die zwei Kohlenstoffketten aus. Zwischen diese kann die Ölphase gut penetrieren, was die Wechselwirkungen zwischen Öl und Tensid verstärkt und helfen kann die Grenzflächenspannung weiter herab zu setzen. Lutensol ON60 (Abbildung 3.5(b)) ist ein Polyoxyethylenglycolether, sechsfach ethyliert, mit einem HLB-Wert von 12. Seine Struktur ähnelt der von Brij 97, wobei der polare Molekülteil etwas kleiner ausfällt. Das heißt die Kopfgruppe ist kleiner. Das kann sich, genau wie verlängerte Kohlenstoffketten, positiv auf die Mizellgeometrie auswirken und die Oberflächenkrümmung verkleinern. Igepal CO-630 (Abbildung 2.4) ist Polyoxyethylen-nonylphenylether und hat einen HLB-Wert von 13. Igepal hat ebenfalls eine ähnlichen Struktur wie Brij 97. Es unterscheidet sich von diesem durch eine kürzeren Kohlenwasserstoffkette und einem stattdessen vorhandenen Benzolring. Dieser kann, ähnlich wie die zwei Ketten bei Lutensit eine Aufweitung der Abstände zwischen KW-Ketten bedingen.

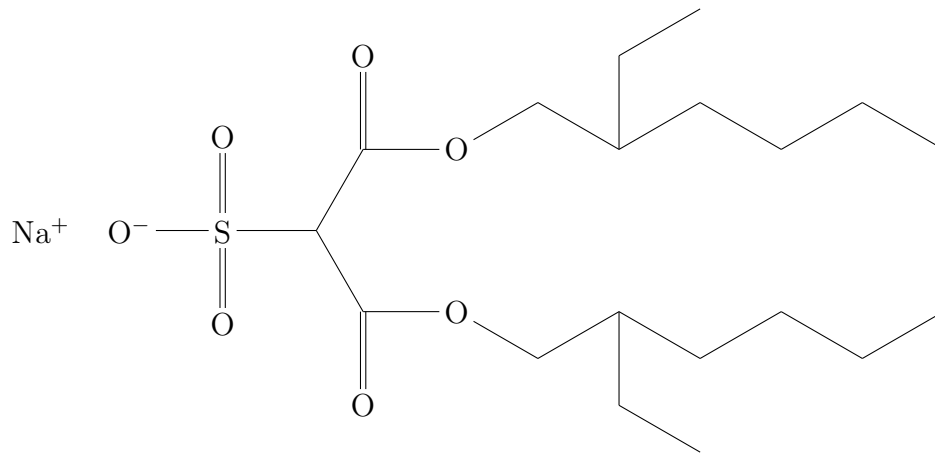


Abbildung 2.2.: Strukturformel Lutensit A-BO

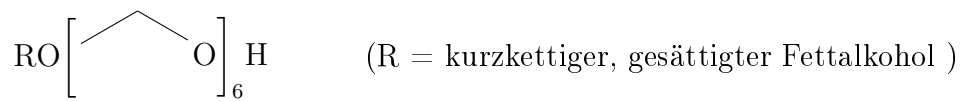


Abbildung 2.3.: Strukturformel Lutensol ON 60

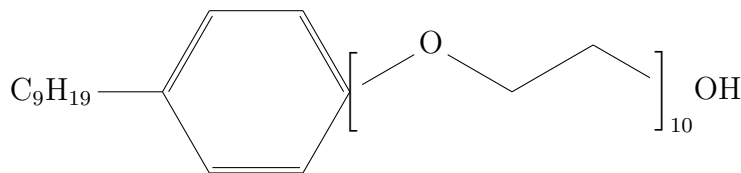


Abbildung 2.4.: Strukturformel Igepal

2.1.5. Sonstige Chemikalien

Aufgrund der für die HPLC-Messung zu hohen Konzentrationen der Proben mussten diese verdünnt werden. Die Verdünnung erfolgte in Methanol. Methanol und Wasser wurden auch als Laufmittel für die Messung eingesetzt.

Um Spritzen, Kanülen und Gläser zwischendurch zu reinigen wurde Isopropanol verwendet. Dieses stört im Gegensatz zu beispielsweise Aceton die HPLC-Messung nicht. Dieses wurde lediglich zum Entfernen von Rückständen von Decanol aus einer Spritze verwendet, bevor mehrfach mit Isopropanol nachgespült wurde.

2.2. Eruiierung der Ergebnisse aus vorangegangenen Versuchen

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden bereits Batchversuche durchgeführt. Mittels dieser wurde das Tensid Brij97 wegen seiner sehr guten Solubilisierungseigenschaften für den vorliegenden DNAPL und der geringen Querempfindlichkeit gegen Fremdionen aus fünfzehn getesteten anionischen und nichtionischen Tensiden ausgewählt. Um die dort bestimmten Messergebnisse abzusichern und zu erweitern, wurden zwei weitere Batchreihen mit dem ausgewählten Tensid durchgeführt. Hier ging es nun zum Einen darum einen großen Konzentrationsspanne abzudecken (vgl. Kapitel 2.2.2). Zum Anderen wurde der Konzentrationsbereich rund um die kritische Mizellkonzentration (CMC) genauer betrachtet (vgl. Kapitel 2.2.3). Bei beiden Messreihen wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt und die erhaltenen Messwerte mit denen aus älteren Versuchen verglichen.

2.2.1. Vorgehen

Die Chemikalien wurden in 15 ml-Vials mit Septum und Mininert-Ventilen gemischt. Diese Ventile wurden nur geöffnet um Flüssigkeit zuzugeben bzw. zu entnehmen. Die Zugabe des DNAPLs, sowie die Probenahme, erfolgte mittels einer gasdichten Spritze. Um einen Druckausgleich während des Flüssigkeitstransfers zu ermöglichen wurde das Vial mit einer zweiten Nadel belüftet. Bei dieser war die Spitze zuvor mit einem Schleifstein abgerundet worden, um eine Beschädigung des Ventils und ein damit verbundenes Verstopfen der Nadel zu verhindern.

Aus dem Tensid und Wasser wurde zunächst eine Stammlösung hergestellt. Das Tensid wurde in eine Glasflasche eingewogen und mit Wasser aufgefüllt. Alle Massen wurden mittels wiegen erfasst, so dass der tatsächliche Masseanteil an Tensid in der Lösung bestimmt werden konnte. Zudem wurde die Dichte der Tensidlösung bestimmt. Der DNAPL wurde in den Vials vorgelegt und über die Ventile die Tensidstammlösung und Wasser mittels Spritze zugegeben. Dazu war eine Umrechnung zwischen gewünschten Massenanteilen und der dafür benötigten Volumenzugabe der einzelnen Komponenten nötig. Hier wurde die Dichte der Tensidlösung, des Wassers und des DNAPLs benötigt.

Die Mischungen wurden eine Woche lang in ein auf 20°C temperiertes Wasserbad gestellt. Nach 24 und nach 48 Stunden die Vials nochmals geschüttelt. Danach wurden

sie bis zur Probenahme ruhen gelassen.

Für die Analytik wurde aus der leichten Phase Probe entnommen und im Labor mittels HPLC mit UV/VIS-Detektor die Konzentration an gelöstem DNAPL bei einer Wellenlänge von 315nm bestimmt. Als Laufmittel wurde Methanol verwendet.

Die Dichte der Proben wurde bestimmt durch wiegen eines definierten Probenvolumens. Hierzu wurde mit einer gasdichten Glasspritze ein Volumen von 2,5 ml Probe abgenommen und auf einer Analysenwaage die Masse mit einer Genauigkeit von 0,1 mg bestimmt.

Die Oberflächenspannung der Proben wurde mit einem Blasendrucktensiometer (BPA-1P, Sinterface) gemessen. Die Messung erfolgte im "fast scan mode" des Gerätes. Dadurch dauert die Messung einer Probe nur fünf bis zehn Minuten.

Mit einem Mikro-Ubbelohdeviskosimeter wurde die kinematische Viskosität bestimmt. Dabei wurden für die Batchreihe bei der, aufgrund der hohen Tensidkonzentrationen, mit einer hohen Viskosität zu rechnen war ein Viskosimeter mit einer Kapillare von $20\mu\text{m}$ Durchmesser (Modell, Hersteller) verwendet. Für die Reihe mit niedrigen Tensidkonzentrationen wurde ein Viskosimeter mit einem Kapillardurchmesser von $10\mu\text{m}$ (Modell, Hersteller) genutzt, wodurch die Fließzeiten verlängert und somit die Genauigkeit erhöht wurde. Beide Viskosimeter waren vorab mit destilliertem Wasser kalibriert worden. Über die Multiplikation der kinematischen Viskosität mit der Dichte wurde die dynamische Viskosität berechnet. Das Messverfahren ist streng genommen nur für newtonische Fluide geeignet, zu denen Tenside im allgemeinen nicht gezählt werden. Aufgrund der geringen Tensidkonzentrationen, wurde diese Eigenschaft dennoch für die Proben angenommen.

2.2.2. Große Konzentrationsreihe

Der Versuch sollte zeigen, wie sich eine Erhöhung der Tensidkonzentration auf das Gesamtsystem auswirkt. Es sollte eine Aussage über die Tensidkonzentration mit der besten Solubilisierungsrate ($S = \text{Masse gelöster DNAPL} / \text{Masse eingesetztes Tensid}$) gemacht werden, sowie der Anstieg der Viskosität kritisch betrachtet werden. Hierzu wurden Probenansätze mit 50% DNAPL, 0,5% Calciumchlorid und eine variable Masse Tensid, von 0% bis 9%, sowie Wasser hergestellt.

2.2.3. CMC-Konzentrationsreihe

Die kritische Mizellkonzentration (CMC) zu kennen ist zur Herstellung von Emulsionen von großer Bedeutung. Mit zunehmender Tensidkonzentration fällt die Grenzflächenspannung immer weiter ab. Mit Erreichen der CMC ändert sich die Grenzflächenspannung nicht mehr weiter, sondern bleibt konstant, während sich im Inneren der Lösung Mizellen ausbilden. Dies ist nun der Punkt an dem die Löslichkeit eines nicht wasserlöslichen Stoffes stark ansteigt, da dieser in die Mizellen eingelagert werden kann. Aufgrund der vorangegangenen Versuche wurde die CMC im Bereich von 1 – 2% Tensid erwartet. Daher wurden Probenansätze mit 50% DNAPL, 0,5% Calciumchlorid, einer variablen Konzentration Tensid zwischen 0% und 2%, sowie Wasser hergestellt.

2.3. Definition eines Mikroemulsionssystems

Durch den zusätzlichen Einsatz von Linkern und Cotensiden sollte ein das vorhandene Tensidsystem optimiert und nach Möglichkeit ein Mikroemulsionssystem definiert werden, da Mikroemulsionen stabiler sind als Makroemulsionen und ein besser steuerbares Fließverhalten zeigen.

2.3.1. Kombination einer Stammemulsion mit Linkern und Cotensid

Zunächst wurde eine zweiprozentige Tensidlösung hergestellt. Hierzu wurde Tensid in eine 250ml Glasflasche eingewogen und mit Wasser auf die gewünschte Masse aufgefüllt. Der Ansatz wurde ermärmt und gerührt bis zur vollständigen Auflösung des Tensids. Von der Tensidlösung wurden ein Teil in eine 100ml-Flasche überführt. Diese wurde verschlossen mit einer Schraubkammer aus PP mit PTFE-Inlay und Luer-Anschlüssen. Zur Tensidlösung wurde nun die gleiche Masse an CS_2 gegeben und das ganze gut geschüttelt, so dass eine gleichmäßig Emulsion entstand.

Die Emulsion wurde auf acht 15ml-Vials verteilt, wobei die Zugabe mit gasdichten Spritzen über Mininert-Ventile erfolgte. Der erste Ansatz *l0* blieb als Referenz ohne Zusatz. In die weiteren Vials wurde je ein Linker oder ein Cotensid zugegeben. Die Zugabe erfolgte durch langames Zutropfen mittels einer 1ml- Spritze, welches durch mehrmaliges Verschütteln unterbrochen wurde. Da das PEG als Feststoff vorlag wurde es zunächst in Wasser gelöst und als neunprozentige Lösung zugegeben.

Die fertigen Ansätze wurden über Nacht in ein auf 20°C temperiertes Wasserbad gestellt um die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zu ermöglichen.

2.3.2. Erstellen eines Dreikomponentensystems vor Zugabe des Öls

In der Literatur besteht Uneinigkeit darüber, ob die Reihenfolge der Komponentenzugabe bei der Erstellung einer Mikroemulsion eine Rolle spielt oder nicht. Da die erste Versuchsreihe nicht den gewünschten Erfolg zeigte, wurde daher der Prozess geändert. Es wurde zunächst ein Dreikomponentensystem aus Tensid, Wasser und Cotensid/Linker hergestellt und dann das CS_2 zugegeben. Die Überlegung hierbei war, möglichst bereits ein Mikroemulsionssystem zu erzeugen, welches dann die weitere hydrophobe Komponente aufnehmen kann. Auch einer verminderte Eindringung des Linkers in die schon bestehenden Mizellen durch Abschirmwirkung des Tensids sollte so entgegengewirkt werden. Dieses Verfahren bot für PEG den Vorteil dass es nicht zuvor gelöst werden musste, sondern direkt zugegeben werden konnte. Im Falle von lipophilen Linkern wäre es von Vorteil zunächst den Linker mit dem DNAPL zu vermischen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit und damit schlechten Transportabilität im Grundwasser wurde diese Option in den durchgeführten Batchversuchen nicht berücksichtigt.

In wiederum acht Vials wurde die zweiprozentige Tensidstammmlösung vorgelegt. Der

Linker bzw. das Cotensid wurde langsam zugetropft und die Lösung immer wieder durch Schütteln vermischt. Dabei wurde darauf geachtet, ob sich eine leichte Trübung einstellte. Diese ist ein Zeichen dafür, dass entweder eine makromolekulare Emulsion entsteht, oder die Löslichkeit der Komponenten ineinander überschritten wurde und eine Komponente auszufallen beginnt. Eine solche Trübung stellte sich nur bei den beiden langkettigen Alkoholen ein. Alle anderen Lösungen blieben auch bei mehr als 10% Linker noch klar. Das Tensid Lutensit A-BO löste sich schlecht in der Tensidlösung, es bildeten sich dabei graue Schlieren. Zu der Dreikomponentenmischung wurde das CS₂ unter mehrmaligem verschütteln zugetropft. Das CS₂ sollte sich vollständig lösen, maximal wurden jedoch 50% zugegeben. Der Massenanteil der Linker war in diesem Versuch allgemein deutlich geringer, als im ersten Versuch. Die Mischungen wurden über Nacht ins 20°C warme Wasserbad gestellt.

3. Ergebnisse der Batchversuche

3.1. CMC-Konzentrationsreihe

3.1.1. Aussehen und Stabilität

Die leichte Phase war eine milchig weiße Lösung, wie auch in früheren Versuchen. Ab einer Konzentration von 0,5% Tensid bildete sich zudem eine milchige rosa gefärbte Mittelphase. Bei fast allen Proben konnte aber ein kleiner Rest Schwerphase nicht solubilisiert werden.

Die Vermischung setzte selbst bei sehr niedrigen Konzentrationen unmittelbar nach zusammengeben der Phasen ein und das Phasengleichgewicht stellte sich nach einmaligem Verschütteln bereits nach 2 – 3 Stunden ein. Die Phasenzusammensetzung blieb bei 20°C zwei Wochen lang stabil. Erst im Kühlraum bei 8°C war ein leichtes Absetzen zu beobachten.

Die niedrigst konzentrierten Proben mit 0,25 – 0,3% Tensid wurden ebenso wie die höher konzentrierten Proben milchig. Die Trübung wird durch die sich bildenden Mizellen verursacht, die die Lichtbrechung der Lösung verstärken. Das heißt also, dass die CMC hier bereits überschritten wurde. Die CMC liegt mit < 0,25% sehr niedrig.

3.1.2. Messergebnisse

Die gemessenen Konzentration von gelöstem DNAPL in der leichten Phase lagen zwischen 15 g/l und 50 g/l. Wobei das Solubilisierungspotential mit steigender Tensidkonzentration leicht abnahm.

Dieses wird berechnet, indem die Masse an gelöster Schwerphase auf die Masse an Tensid bezogen wird: $S = m_{CDS}/m_{Surfactant}$. Im betrachteten Konzentrationsbereich fällt das Solubilisierungspotential bei Zugabe von Tensid zunächst stark ab um dann abzuflachen. Der Verlauf lässt sich mit der Mizellbildung erklären. So lagern sich zunächst Tensidmoleküle an die Grenzfläche an, senken die Grenzflächenspannung und erhöhen die Solubilisierung sehr rasch. Dieser Effekt wird bereits durch kleinste Mengen eines Emulgators erreicht. Bei Erreichen der CMC ändert sich die Oberflächenspannung nicht mehr und eine weitere Solubilisierung wird nur noch durch die Eilagerung in Mizellen erreicht. Da in einer Mizelle die NAPL-Moleküle nicht nur angelagert, sondern komplett von Tensidmolekülen umschlossen werden, sind hier mehr Tensidmoleküle notwendig. Der Verbrauch an Tensid steigt im Verhältnis zur gelösten Schwerphase.

Die gemessene Oberflächenspannung fällt zunächst steil ab um dann auf einem konstanten Niveau zu bleiben. Sie lag für die Kontrollproben ohne Tensid bei 65 mN/m,

für alle anderen Proben bei 40 mN/m. Wie beschrieben ist dies ein Effekt der bei Überschreiten der CMC auftritt. Die Differenz der Oberflächenspannung der Kontrollproben zur Oberflächenspannung von Wasser (72,5 mN/m) wird verursacht durch die geringen Menge an gelöstem CS₂. Dieses löst sich in reinem Wasser zu 2 g/L. Wobei die Löslichkeit durch das bivalente Salt Calciumchlorid leicht erhöht sein kann.

Die Dichte war für alle Proben nur gering erhöht mit 1,02 bis 1,03 g/ml. Ebenso die Viskosität, die mit steigender Tensidkonzentration anstieg und ihr Maximum bei 1,6m²/s erreichte.

Die Messergebnisse sind in Abbildung 3.1 grafisch dargestellt.

3.1.3. Zusammenfassung und Bewertung

Bereits bei einer extrem niedrigen Tensidkonzentrationen von 0,3% kommt es zu einer schnellen und deutlichen Absenkung der Ober- und Grenzflächenspannung. Die CMC wird also schon bei sehr niedrigen Tensidkonzentrationen erreicht. Passend dazu steigt das Volumen der leichten Phase bei überschreiten der CMC sprunghaft an. Dies erklärt sich durch den Platzbedarf der sich bildenden Mizellen. Der stetige Anstieg der Messgrößen Masse und Dichte zeigt, dass die maximale Löslichkeit noch nicht erreicht ist und mit steigender Tensidkonzentration auch noch mehr DNAPL gelöst werden kann. Das Volumen der leichten Phase ändert sich hier aber nicht mehr. Die Mizellen werden nicht größer, sie lagern aber mehr DNAPL in ihr Inneres ein. Das führt zu einem Anstieg der Dichte, welcher hier allerdings noch gering ausgeprägt ist.

3.2. Große Konzentrationsreihe

3.2.1. Aussehen und Stabilität

Die Proben bildeten eine milchig weiße Leichtphase und eine unterschiedlich stark ausgeprägte, rosa bis rot gefärbte Mittelphase aus. Proben mit sehr hoher Tensidkonzentration wirkten schwammiartig und waren sehr viskos. So war es nach Einstellen eines Gleichgewichtszustandes kaum mehr möglich, die Probe neu zu verschütteln. Koaleszenz und damit Entmischung der Emulsion konnte über den Beobachtungszeitraum von zwei Wochen nicht festgestellt werden.

3.2.2. Messergebnisse

Die ermittelte Konzentration an gelöster Schwerphase erreichte ein Maximum bei einer Tensidkonzentration von rund 5%. Das maximale Solubilisierungspotential wurde ebenfalls bei 5% Tensid erreicht. Allerdings stieg die Viskosität ab 3% Tensid an und überschritt bei 5% Tensid bereits 5m²/s. Oberhalb von 5%Tensid stieg die Viskosität stark an, auf Werte über 40m²/s. In diesen Bereichen war mit dem verwendeten Ubbelohde-Viskosimeter (Kappillare 20μm) kaum noch eine Messung durchführbar. Ein Messdurchgang dauerte hier zehn Minuten. Eine Mehrfachbestimmung der selben

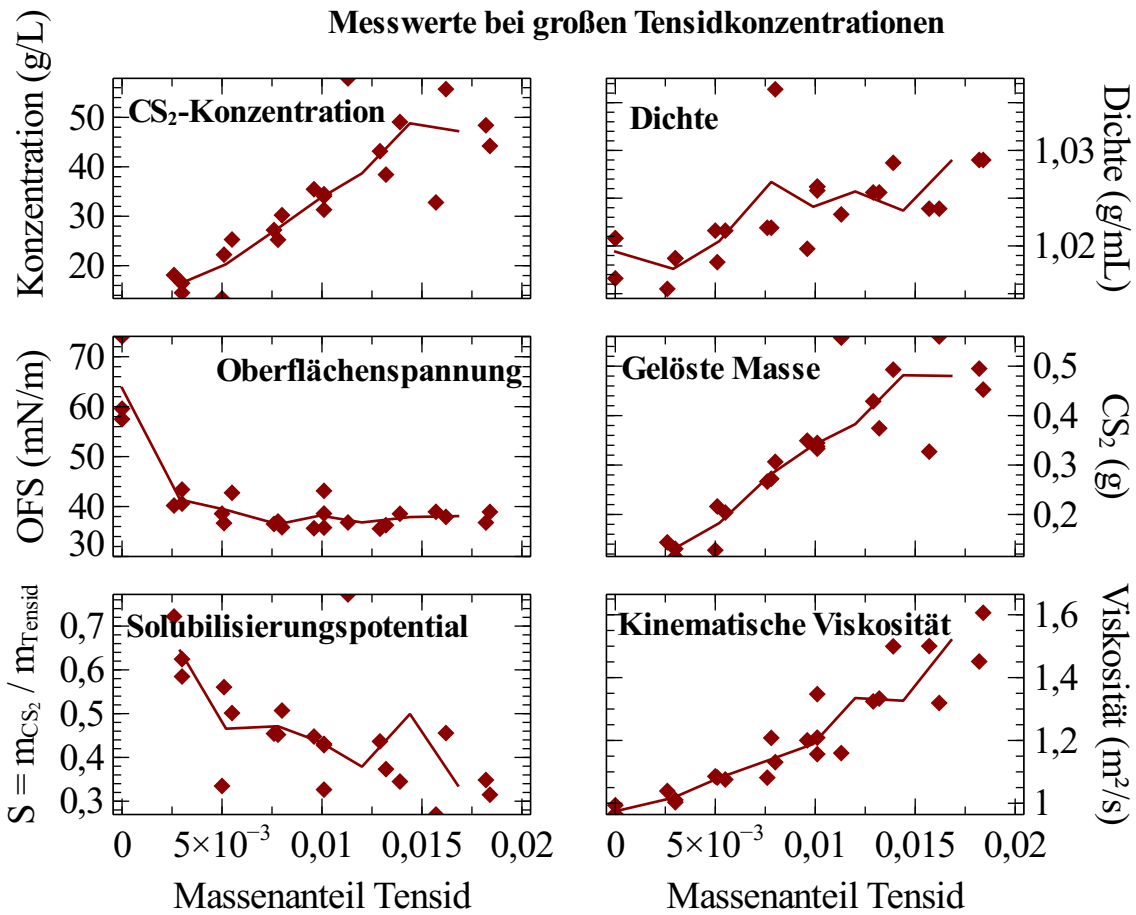


Abbildung 3.1.: Messwerte der Batchversuche mit Tensidkonzentrationen nahe der CMC

Probe war nicht möglich, da sich die Probe nicht ohne starkes Aufschäumen in die Kapillare drücken ließ. Aufgrund des beobachteten Fließverhaltens ist anzunehmen, dass hier keine Newtonsche Flüssigkeit mehr vorliegt. Somit sind die Messwerte bei hohen Tensidkonzentrationen sehr wahrscheinlich überbewertet. Sie dürften aber dennoch sehr hoch liegen.

Die Oberflächenspannung lag für alle Tensid enthaltenden Proben konstant bei 35mN/m , nur die Referenzproben ohne Tensid lagen über 60mN/m . Das entspricht etwa den Messwerten aus der CMC-Reihe.

Die Dichte stieg ab einer Tensidkonzentration von 2% an, bis auf Werte von $1,1\text{g/L}$. Die Dichte und damit auch die Masse an gelöster Schwerphase war also deutlich erhöht.

3.2.3. Zusammenfassung und Bewertung

Das optimale Solubilisierungspotential liegt den Messwerten nach bei 2 – 5% Tensid. Allerdings ist hier auch die Dichte und die Viskosität bereits stark erhöht. Durch die erhöhte Dichte kann die vertikale Mobilisierung forciert werden. Dem entgegen wirkt zwar die hohe Viskosität, was aber seinerseits zu Problemen führen kann, da bei höheren Viskositäten das Fließverhalten verändert wird. Die Vorhersage des Verhaltens der Emulsion im Boden bei induziertem Fluss wird schlechter vorhersagbar.

3.3. Vergleich der bisherigen Ergebnisse

In Abbildung 3.3 sind die Messwerte der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuche dargestellt und werden verglichen mit dem Mittelwert aus allen durchgeführten Versuchen. Die getroffenen Aussagen können hier nochmal verbessert werden, durch die größere Anzahl an betrachteten Messpunkten. Bei betrachten des Solubilisierungspotentials wird deutlich, dass die Wirksamkeit zunächst stark abnimmt. Ab einer Tensidkonzentration von einem Prozent verschlechtert sich die Wirksamkeit nur noch langsam. Die Konzentration an gelöstem CS_2 steigt bis zu einer Tensidkonzentration von 2,25 % stark an um dann konstant zu bleiben. Diese beiden Betrachtungen gemeinsam zeigen, dass mehr als zwei Prozent Tensid keinen weiteren positiven Nutzen haben. Im Gegenteil: Durch die gleichzeitig erhöhte Dichte der leichten Phase steigt die Gefahr von Mobilisierung, bei über fünf Prozent Tensid erhöht sich zudem die Viskosität stark.

3.4. Versuchsreihen zur definition eines Mikroemulsionssystem

3.4.1. Aussehen und Stabilität

Reihe 1

Bei Zugabe von Alkohol, vor allem Hexanol, zum Dreikomponentensystem Wasser-Tensid- CS_2 , war zu beobachten, wie sich der Alkohol auf der Oberfläche anreicherte statt

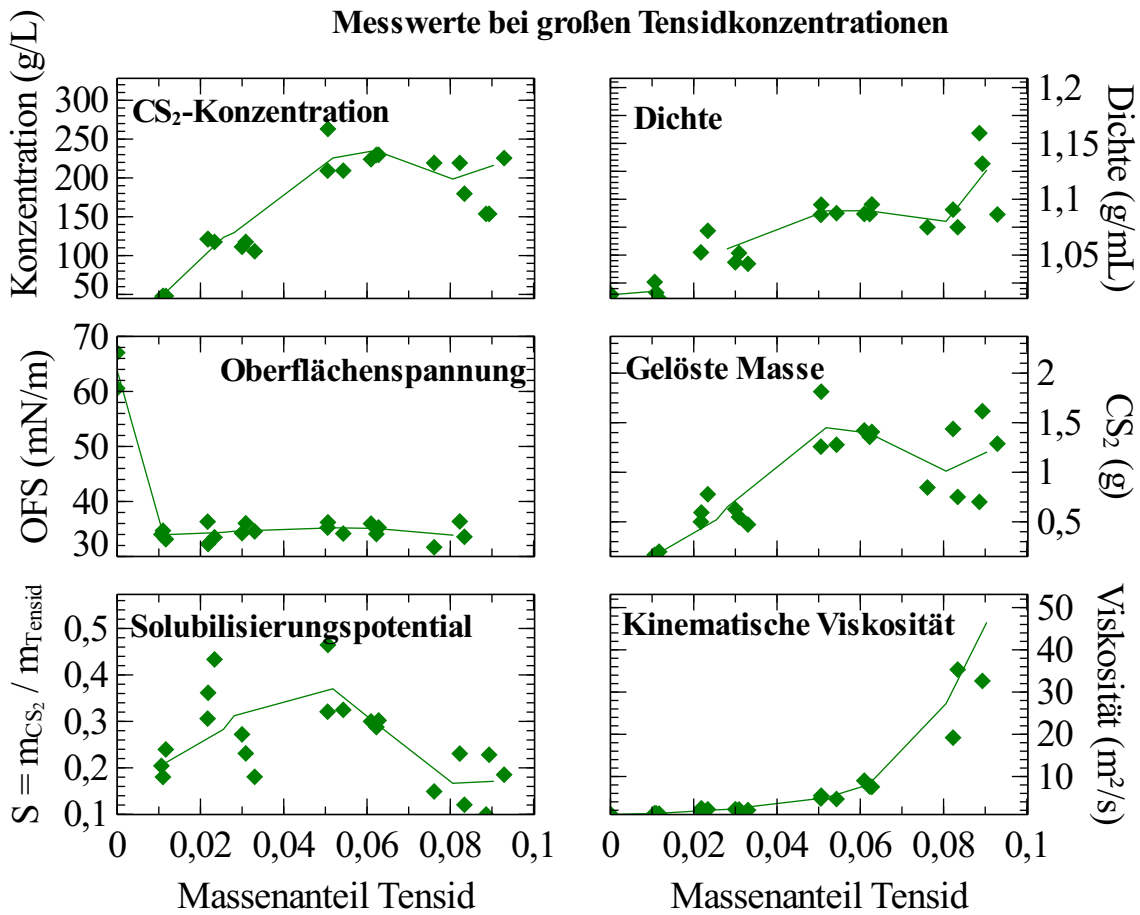


Abbildung 3.2.: Messwerte der Batchreihe mit großer Tensidkonzentration

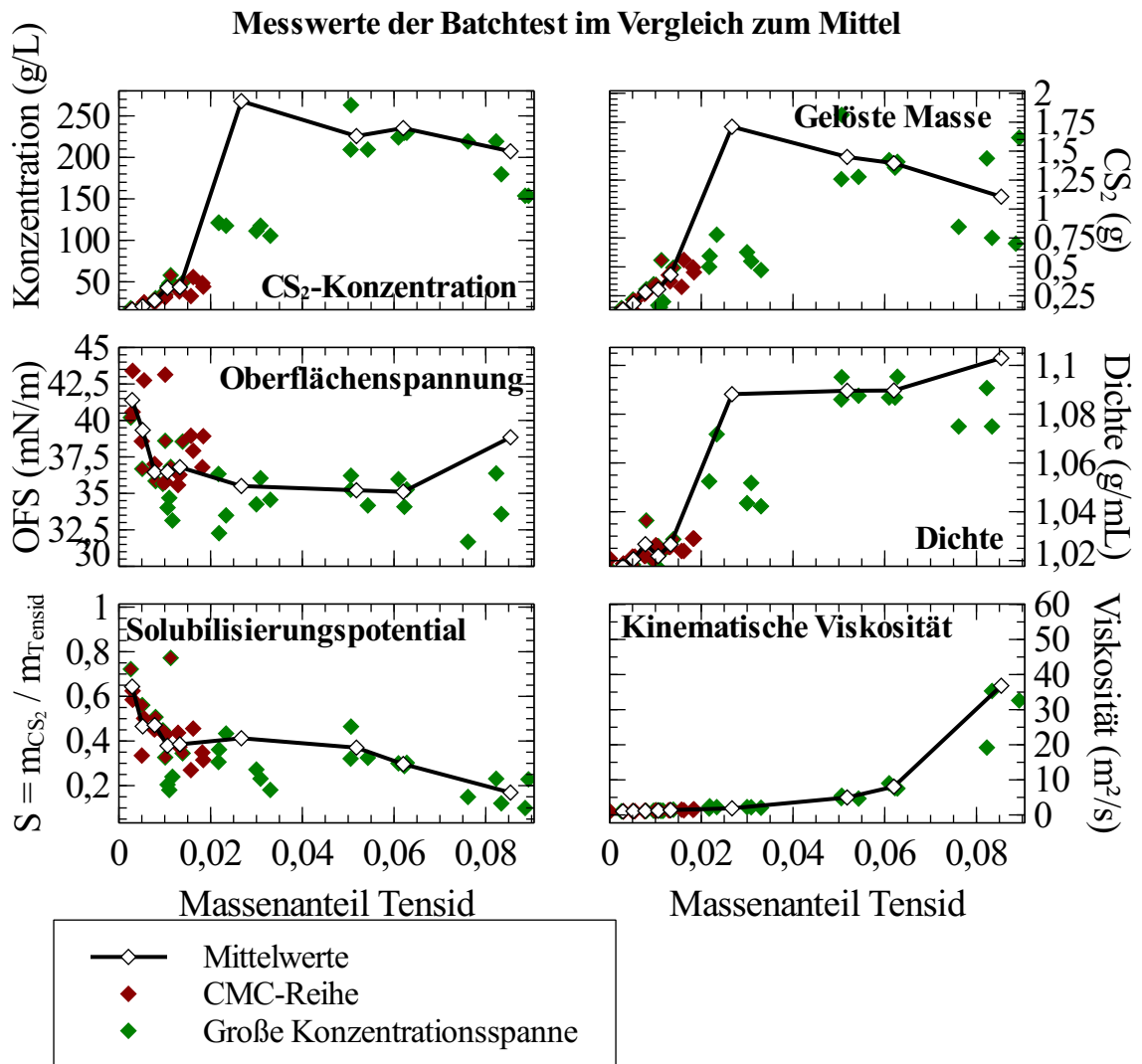


Abbildung 3.3.: Messwerte der Batchversuche



Abbildung 3.4.: Reihe 1

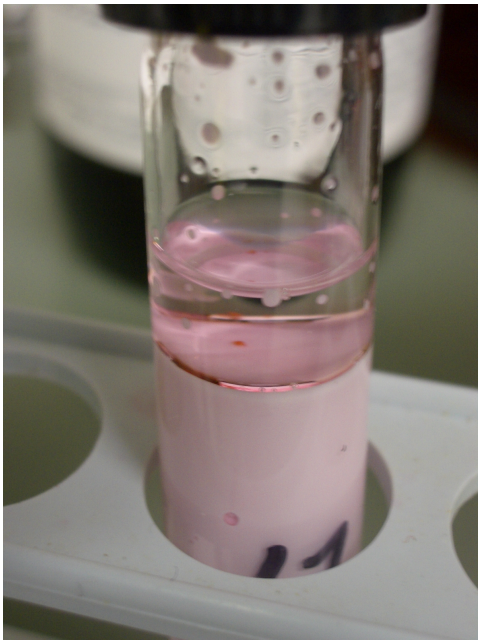
in die Emulsion einzudringen. Beim Verschütteln bildeten sich zunächst abgeschlossene Tropfen, die sich bevorzugt an der Gefäßwand anlagerten. Erst nach längerem, kräftigen Schütteln lösten sie sich. Abbildung 3.5(a) zeigt ein größeres Volumen Hexanol, das auf der Emulsion aufschwimmt. Dies ist auf die geringe Dichte von Hexanol von 0,82 g/ml und der relativ geringen Löslichkeit in Wasser von 5,9 g/L zurückzuführen. Decanol hat eine extrem niedrige Löslichkeit in Wasser von 37 mg/L. Beim Zutropfen sammelte es sich ebenfalls an der Oberfläche, wo es sich direkt rötlich färbte und das CS₂ förmlich aus der Lösung zu ziehen schien. Isopropanol vermischte sich problemlos mit der Emulsion und führte zur Entstehung einer deutlich ausgeprägten rosa gefärbten Mittelphase, wie auch Lutensol ON60 und Igepal CO-630 und in geringem Maße PEG.

Beim Verschütteln der Probe mit Lutensit A-BO bildete sich eine stark ausgeprägte, deutlich rosa gefärbte, schwammige Mittelphase aus, siehe Abbildung 3.5(b). Außerdem war ein großer Anteil an nicht solubilisierter Schwerphase vorhanden. Die Mittelphase war über den Beobachtungszeitraum, bei konstanter Temperatur stabil. Nach der Lagerung im Kühlraum und neuerlichem Aufschütteln der Proben konnten diese Strukturen jedoch nicht wieder hergestellt werden.

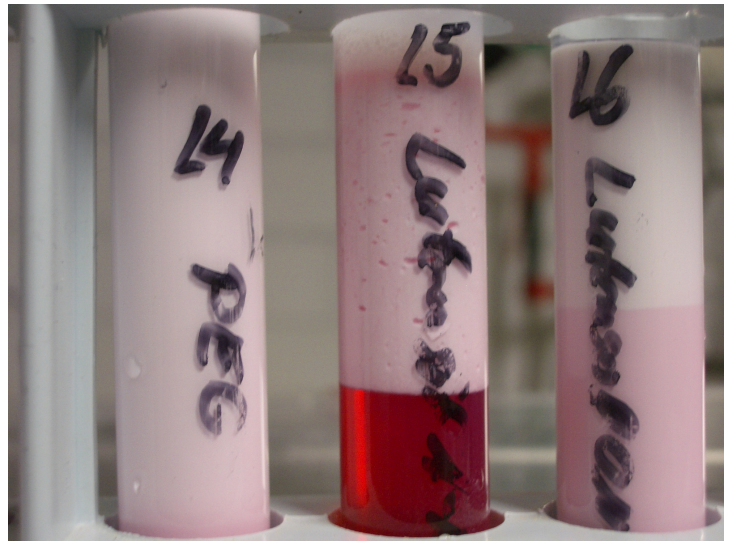
Reihe 2

Die Proben der zweiten Versuchsreihe waren optisch unauffällig. Alle hatten eine weiß bis leicht rosa gefärbte Leichtphase und rosa Mittelphase bei vollständiger Solubilisierung des zugegebenen Schwefelkohlenstoffs.

Im Vergleich der Proben *l5* aus Reihe 1 und *m5* aus Reihe 2 (Lutensit A-BO) fällt



(a) Hexanol



(b) Lutensol

Abbildung 3.5.: Auffällige Proben bei der Herstellung der linker kombinierten Emulsionen



Abbildung 3.6.: Reihe 2

auf, dass die Lösungen deutlich unterschiedlich aussehen. Während bei Probe *m5* ein deutlicher Rest Schwerphase nicht solubilisiert wurde und sich eine auffällige Leichtphase gebildet hat, ist bei Probe *l5* eine einzelne homogene weiße Phase entstanden. Die Ansätze unterscheiden sich aber in der Zusammensetzung deutlich. Im Vergleich ist bei Reihe 1 die Konzentration an Cotensid geringer, vor allem aber ist auch die Konzentration an CS_2 klein. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass sich dieses nur sehr langsam löste.

3.4.2. Messergebnisse

Da sich mit keiner der Mischungen spontan Mikroemulsion bildete und keine größere Optimierung der bisherigen Mischung ersichtlich war, wurde zunächst auf eine Beprobung und Messung der Ansätze verzichtet und die Proben im Kühlraum aufbewahrt für mögliche spätere Vergleiche.

3.4.3. Zusammenfassung und Bewertung

Das Vorrangige Ziel, durch die Zugabe eines Linkers oder Cotensides ein Mikroemulsionssystem zu erzeugen, wurde unter den gegebenen Bedingungen mit keinem der Additive erreicht. Dies kann zum einen an generell ungeeigneten Additiven liegen. Aber auch an der Herstellungsmethodik oder Randbedingungen, wie Temperatur und Salinität.

Das es Grundsätzlich möglich ist, eine mit Brij 97 stabilisierte Makroemulsion mit einem Linker zu brechen zeigen die Versuche von Zhou [Zhou, 2000]. Mit einer Mischung aus drei Prozent Brij 97 und drei Prozent IPA erzielte Zhou gute Erfolge bei der Sanierung von PCE. Hier wurde IPA erfolgreich eingesetzt um die Makroemulsion zu brechen und so Mikroemulsion zu erhalten. Zhou zeigt in seinen Versuchen aber auch, dass das Brechen der Emulsion mit IPA bei Systemen mit anderen Tensiden nicht funktioniert. Der Linker muss auf das Gesamtsystem (NAPL, Tensid, Wasser, Cotensid) abgestimmt sein. Gleiches gilt auch für die Cotenside. Erwünscht ist hier ein vermehrtes Eindringen des Cotensides in die Schwerphase. Ein anionisches Tensid reagiert potentiell sensitiv auf die Erhöhung der Ionenkonzentration. Bei steigender Salinität, wird der HLB-Wert kleiner. Das heißt die Öllöslichkeit steigt. Daher wäre die Erhöhung der Salzkonzentration in der Lösung eine Möglichkeit das Eindringen des Cotensides in die Schwerphase zu erhöhen. Einziges eingesetztes Cotensit war Lutensit A-BO. Hier erscheint der zusätzliche Einsatz von Salz allerdings nicht sinnvoll, da das Cotensid eine schlechte Löslichkeit in der Tensidlösung zeigte (vgl. Kap. 2.3.2) und die Löslichkeit für CS_2 verschlechterte (vgl. Kap. 3.4.1). Hier liegt die Vermutung nahe, dass es bereits wenig hydrophil ist, aber bevorzugt und vor allen an Stelle von CS_2 solubilisiert wird.

Wie sich die Temperatur bei der Emulsifikation auf die Tröpfchengröße auswirkt zeigt Shinoda mit seinen Untersuchungen an einer zu Brij 97 verwandten Gruppe von Tensiden. Weiter wird der Zusammenhang zwischen Phaseninversionstemperatur und Länge der hydrophilen Gruppe des Tensids (und damit dem HLB) dargestellt. Demnach gilt: Die PIT variiert mit der Schwerphase und der hydrophilen Kettenlänge des Tensids. Allgemein lässt sich sagen, dass die Wechselwirkungen zwischen hydrophilem Tensidteil

und Wasser bei abnehmender Temperatur steigen. Da eine Vergrößerung der hydrophilen Gruppe ebenfalls zu steigenden Wechselwirkungen mit Wasser führen, ist daher eine höhere Temperatur nötig um die Tröpfchen zu verkleinern. Will man also bei niedriger Temperatur arbeiten, sollte man ein weniger hydrophiles Tensid verwenden. Die Emulsifikation wird nach der PIT-Methode in einem Temperaturbereich knapp unterhalb der PIT durchgeführt und die Emulsion dann rasch auf Lagerungstemperatur abgekühlt um stabile Emulsionen mit geringen Tröpfchengrößen zu erhalten. [?]

Teil II.
Säulenversuche

1. Einführung Säulen

1.1. Tensidspülung bei der Boden- und Grundwassersanierung

Tensidlösungen können unterstützend bei der Sanierung in der gesättigten Grundwasserzone eingesetzt werden. Hierzu wird die Spüllösung über einen Injektionsbrunnen in den Boden eingebracht und breitet sich dort im Grundwasserstrom aus. Dabei wird der vorliegende, schlecht wasserlösliche Kontaminant solubilisiert oder mobilisiert und kann dann über einen Extraktionsbrunnen aus dem Grundwasser entfernt werden. Solubilisierung bedeutet, dass sich die Wasserlöslichkeit des NAPLs (Non aqueous phase liquids) scheinbar erhöht. Dies beruht auf der Bildung von Mizellen: Die Tensidmoleküle lagern sich mit ihrem hydrophoben Ende um die NAPL-Moleküle an und bringen diese, bedingt durch die nun nach außen zeigenden hydrophilen Kopfgruppen im Wasser in Lösung. Mobilisierung beruht auf der Reduzierung der Grenz- und Oberflächenspannung. Das heißt, die Affinität sich an unpolaren Oberflächen anzulagern entfällt. Der NAPL wird als zusammenhängende Phase bewegt. Mobilisierung ist das weit effektivere Verfahren. Jedoch ist hier ein Mikroemulsionssystem nötig, welches sehr aufwändig zu designen ist. Zudem besteht im Fall der Sanierung von DNAPLs (Dense non aqueous phase liquids) die Gefahr einer vertikalen Mobilisierung, also ein abgleiten in tiefere Bodenschichten und die mobilisierte Phase ist nur schlecht hydraulisch kontrollierbar. Im untersuchten Fall wurde versucht ein Mikroemulsionssystem für die Solubilisierung zu entwickeln um die Vorteile (hohe Effizienz, Stabilität) ohne die genannten Nachteile nutzen zu können.

2. Material und Methoden

Um das Phasenverhalten der tensidstabilisierten Emulsion unter realistischeren Bedingungen zu untersuchen, als dies mit Batchversuchen möglich ist, wurden Versuche mit einer eindimensionalen Strömung im porösen Medium durchgeführt. Hierzu wurden Glassäulen mit Sand gepackt und ein künstlicher Sanierungsfall erzeugt. Durch eine Tensidspülung sollte die Verunreinigung wieder beseitigt werden.

Durch die Versuche sollte zum einen gezeigt werden, wie Effizient die Tensidspülung ist. Zum anderen sollte die das Fließverhalten, einschließlich der Gefahr einer vertikalen Mobilisierung, untersucht werden. Es wurden fünf Säulenexperimente durchgeführt, wobei bis zu vier Säulen gleichzeitig betrieben werden konnten. Die einzelnen Versuchsreihen variierten im verwendeten Sand, der Tensidkonzentration, sowie der Fließrate.

2.1. (Mess-)technik und Aufbau

Der Versuchsaufbau bestand aus vier mit Sand gepackten Glassäulen, vier Druckaufnehmern (Simatic Sitrans PDS, Siemens, Karlsruhe), vier Membranpumpen (Stepdos FEM 03, KNF Neuberger, Freiburg), Vorratsflaschen für Wasser bzw. Spüllösung (2L, Braunglas) Waagen für die Vorratsflaschen, Gassäcken (Keflar) mit Argon für den Druckausgleich in den Flaschen, einem Vorratsgefäß für das CS₂ (Edelstahl), Zu- und Ausleitungen (PFA oder Edelstahl) verschiedenen Ventilen und einem Autosampler.

2.1.1. Säulen

Die verwendeten Glassäulen hatten einen Innendurchmesser von 4 cm und waren 50 cm lang. Die Verwendung von Glas als Säulenmaterial ermöglicht die optische Überwachung der Strömung. Eigenschaften wie z.B. Fingering und Mobilisation können gut beobachtet und fotografisch dokumentiert werden. Das weitere Säulenzubehör ist in Abbildung 2.1 vollständig zu sehen und in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Zunächst wurde der Untere Teil an die Säule angebaut. Eine Ringscheibe (c) und ein mit O-Ring (h) ausgestatteter Dichtring (d) wurden über die Säule geschoben. Der innere O-Ring (f) der für die Dichtigkeit zwischen Abdeckung (e) und Säulenrand sorgt, wurde so in die Vertiefung der Abdeckung eingelegt, dass er auch beim Umdrehen nicht mehr herausprang. Die Abdeckung wurde dann auf die umgedrehte Säule aufgelegt und der O-Ring (g), der für die Dichtigkeit zwischen Abdeckung und Deckplatte (b) sorgt, in die vorgesehene Vertiefung gelegt. Die Deckplatte (b) wurde aufgesetzt und alle Komponenten mit drei Schrauben (i) und Muttern fest miteinander verbunden. Auf die überstehenden Schraubenenden wurden die Füße (s) geschraubt und die Säule auf diese

ID	Bezeichnung	Material	Anzahl
a	Säule	Glas	1
b	Deckplatte mit Anschluss	Edelstahl	2
c	Ringscheibe	Edelstahl	2
d	Dichtring	Kunststoff	2
e	Abdeckung	PTFE	2
f	O-Ring innen	Viton	2
g	O-Ring außen	Viton	2
h	O-Ring Dichtring	Viton	2
i	Schrauben mit Sechskantkopf	Stahl	6
j	Gewindestangen mit Sechskantkopf	Stahl	3
k	Unterlegscheibe	Stahl, verzinkt	9
l	Federring	Stahl, verzinkt	9
m	Netz	Stahl	2
n	Lochplatte	Stahl	2
o	Feder	Stahl	1
p	Abstandshalter innen	PTFE	1
q	Abstandshalter außen	PTFE	1
r	Mutter	Edelstahl	9
s	Füße	Stahl, verzinkt	3

Tabelle 2.1.: Säulenzubehör

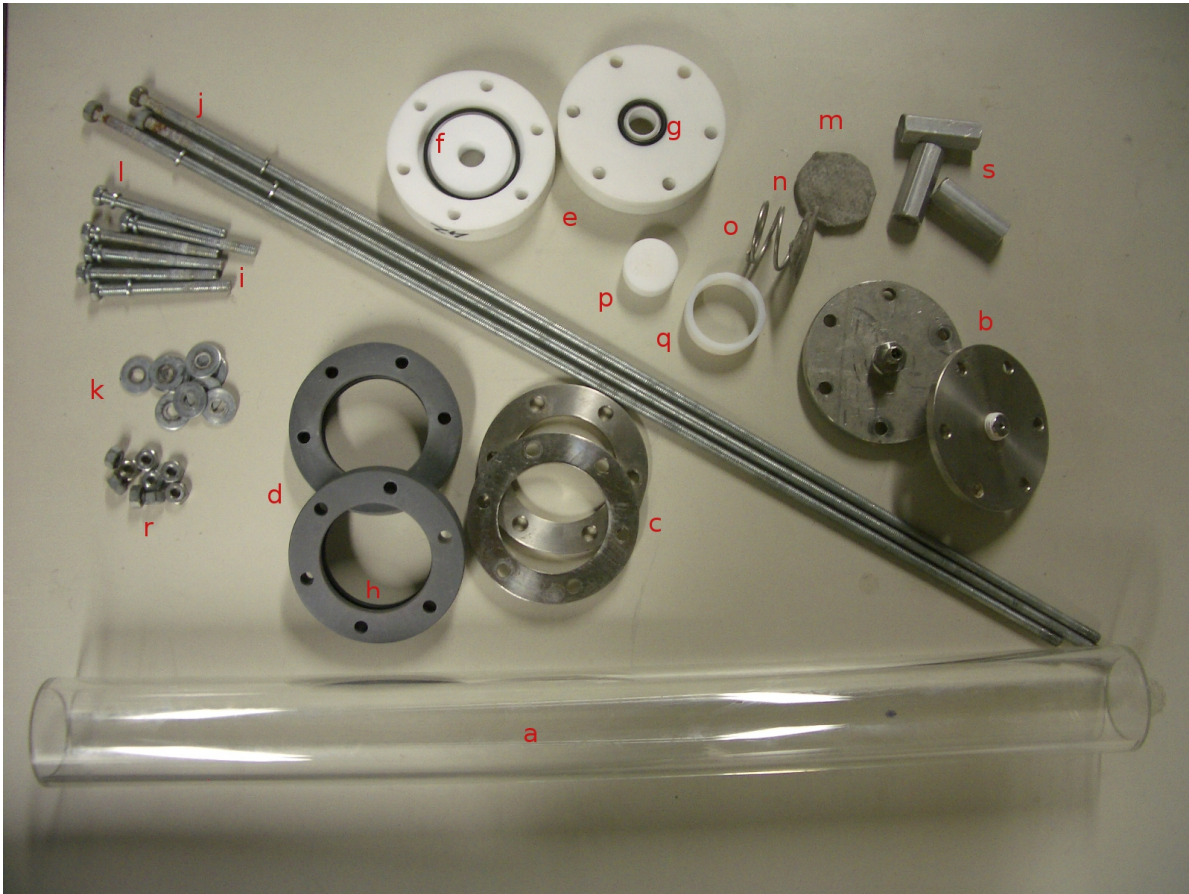


Abbildung 2.1.: Säulenzubehör

gestellt. Auf dem Säulenboden wurde nun zuerst eine Lochplatte und dann ein Netz, bzw für Feinsand eine direkt mit einem feinen Netz umwickelte Lochplatte platziert. Die Säulen wurden mit einem temporären Schutz am oberen Glasrand ausgestattet und mit Sand gepackt.

Die Höhe der Sandfüllung wurde mit einem Abstandshalter überprüft und notfalls durch vorsichtiges entfernen oder zugeben von Sand mittels einem Löffel ausgeglichen. Auf den Sand wurde wiederum ein Netz und eine Lochscheibe gelegt. Die Lochscheibe war mittels Draht mit der Feder (o) verbunden. Um die Feder herum bzw in deren Mitte wurden die Abstandshalter (p und q) platziert. Ringscheibe (c), Dichtring (d), Abdeckung (e) und O-Ringe wurden wie im Bodenteil verbaut und verschraubt. Boden und Kopf der Säule wurden mit den Gewindestangen (j) verbunden. Alle Muttern (r) wurden mit 9 kN/m angezogen.

Poröses Medium

Es wurden zwei Sande der Firma Dorfner als poröse Medien verwendet. Diese wurden vor dem Einbau noch weiter aufbereitet. Um Feinanteile die durch den Transport entstehen können, sowie gröbere Anteile und sonstige Verunreinigungen zu entfernen wurde der Sand gesiebt, gewaschen und getrocknet. Der Mittelsand (Dorfner Dorsilit No.8) wurde mit Sieben der Maschenweite xxx sowie yyy gesiebt. Für den Feinsand (Dorfner GEBA) wurden Siebe der Maschenweite zzz und aaa verwendet. Die jeweilige Mittelfraktion wurde im Sieb gewaschen um die Feinbestandteile sicher zu entfernen und anschließend im Trockenofen bei 105°C mindestens vierundzwanzig Stunden getrocknet.

Packen der Säulen

Für das Packen der Säulen wurde eine Fallrohrvorrichtung benutzt, welche ein gleichmäßiges Verrieseln des Sandes gewährleisten sollte. Die Vorrichtung besteht aus drei Teilen: Einem Füllrohr, das durch einen Metallspatel nach unten verschlossen werden kann, dem eigentlichen Fallrohr und einem Stutzen mit dem es auf die Säulen aufgesetzt wird. Am oberen Ende des Fallrohres wurde eine Metallscheibe mit Löchern eingelegt. Die Lochung variierte abhängig vom verwendeten Sand. Für den Mittelsand wurde ein Lochdurchmesser von 3mm und für den Feinsand ein Durchmesser von 2mm verwendet. Im Fallrohr waren an zwei zueinander verdrehte Netze aus Draht gespannt. Sie sollten der Dichteentmischung während des freien Falls entgegen wirken. Das Fallrohr wurde am unteren Ende über einen Klemmring mit dem Stutzen verschraubt. Durch Abstandshalter, die zwischen Stutzen und Klemmring angebracht waren, wurde das Entweichen der Luft aus der Säule während dem Befüllen ermöglicht. Die Säule wurde über den Stutzen mit dem Fallrohr verbunden und auf eine Vibrierplatte gestellt. Durch einen aufgeschraubten Druckluft getriebenen Vibrator (wurde die Platte und dadurch auch die darauf stehende Säule und das angeschlossene Fallrohr in Schwingung versetzt).

Die Dichte der Sandpackung (Rohdichte ρ) wurde durch Wiegen der kompletten Säulen vor und nach dem Packen und dem berechneten Volumen des Sandes ermittelt. Die Porosität n ergibt sich als: $n = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}$. Wobei ρ_0 die Reindichte von Quarzsand ist. Zur

Bezeichnung	Wert	Einheit
$d_{Säule}$	0,04	m
$l_{Säule}$	0,5	m
Abdeckung	??1	??
Lochplatte und Netz	0,3	??
Platzhalter	1,2	??

Tabelle 2.2.: Konstanten der Säule

Berechnung wurden die in Tabelle 2.2 aufgeführten Konstanten angenommen.

Die fertig gepackten Säulen wurden einer Dichtigkeitskontrolle unterzogen. Dazu wurden der obere Auslass verschlossen und die Säule von unten mit einer Stickstoffleitung verbunden. Es wurde ein Druck von 200mbar angelegt und fünf Minuten gewartet, um diesen Druck in der Säule zu gewährleisten. Dann wurde ein Lecksuchspray auf alle kritischen Stellen aufgebracht und beobachtet ob sich Blasen bildeten.

2.1.2. Aufsättigen der Säulen

Sättigung mit Kohlendioxid

Die mit Sand gepackten verschlossenen Säulen wurden Zehn Minuten lang mit Kohlendioxid (CO_2) gespült. Hierzu wurde eine Druckflasche von unten an die Säule angeschlossen und die obere Verschlusskappe nur locker verschraubt, so dass die Luft nach oben entweichen konnte. An der Flasche wurde ein Vordruck von 0,3bar eingestellt und die Säule mindestens 10 min durchströmt. Dies dient dazu die Luft aus der Säule zu entfernen und durch das besser Wasserlösliche CO_2 zu ersetzen und so störenden Luftblasen in der Säule vorzubeugen.

Wassersättigung

Die Säulen wurden in den Versuchsstand eingebaut und aufwärts mit drei bis vier Porenvolumen demineralisiertem entgastem Wasser gespült um die Poren mit Wasser zu füllen. Das Wasser wurde aus je 2L-Flaschen gepumpt. Entgast wurde das Wasser durch Erzeugen eines Unterdruckes mittels einer Membranpumpe. Siedeperlen aus Glas in den Flaschen sollten die Blasenbildung fördern. Der Entgasungsvorgang dauerte mindestens eine Stunde lang und am Ende sollten bei leichtem Schütteln der Flaschen möglichst keine Bläschen mehr sichtbar sein. Nach dem Entgasen wurde der Luftraum über der Flüssigkeit mit Argon gefüllt, die Flaschen angeschlossen und mit einem argongefüllten Tedlarsack verbunden. Argon löst sich selbst kaum in Wasser und verhindert zudem das Eindringen von Luft, da es sich aufgrund seiner hohen spezifischen Dichte über das Wasser legt.

Schadstoffsättigung

Zunächst musste das Vorratsgefäß mit Schadstoff befüllt werden. Dazu wurde eine auf einem Brett fest montierte gasdichte Glasspritze (10 ml, Hamilton) über ein Dreiwegeventil (PTFE, Marke) mit der Transportflasche, welche mit neuem angefärbtem DNAPL gefüllt war, und dem Vorratsgefäß verbunden. Die Verbindungsschläuche wurden gespült, durch ansaugen von Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäß und ausdrücken in die Transportflasche. Sobald die Leitungen blasenfrei waren, wurde das Ventil so geschaltet, dass ein direkter Durchfluss von der Transportflasche zum Vorratsgefäß gegeben war. Über einem Stickstoffanschluss wurde Druck auf die Transportflasche gegeben und die Flüssigkeit in das Vorratsgefäß überführt. Über den oberen Auslass des Vorratsgefäßes konnte das enthaltene Wasser in eine Auffangflasche abfließen, wobei noch Wasser zum Übersichten des DNAPS verbleiben musste. Durch das Übersichten wird der direkte Kontakt zur Atmosphäre vermieden und so das Ausgasen vermindert und die Explosionsgefahr reduziert.

Zum Aufsättigen der Säulen wurde wiederum Wasser von oben in das Vorratsgefäß gepumpt und der DNAPL nach unten herausgedrückt. Über einen Verteiler (Type *SS – 43ZFS2*, Edelstahl, Swagelog) wurde der Weg zu einer Säule freigeschaltet und die Säule von unten nach oben befüllt. Dabei wurde mindestens ein Porenvolumen in die Säule gepumpt mit einer Fließrate von 3ml/min. Anschließend wurde mit drei bis vier Porenvolumen Wasser nachgespült. Dabei wurde sowohl aufwärts, als auch abwärts gespült. Dadurch sollte überschüssiger DNAPL aus der Säule entfernt werden. Der Vorgang wurde beendet, sobald sich keine zusammengelagerten Tropfen der Schwerphase mehr in der Leitung hinter der Säule befanden. Die Restsättigung in der Säule wurde durch eine Massenbilanzierung bestimmt. Die Auffangflaschen wurden gewogen, die Schwerphase entfernt und wieder gewogen. Das Volumen in der Säule nach dem Aufsättigen wurde wie folgt ermittelt: $m_{leicht} = V_{leicht} = V_{schwer}$.

2.1.3. Massenbilanzierung

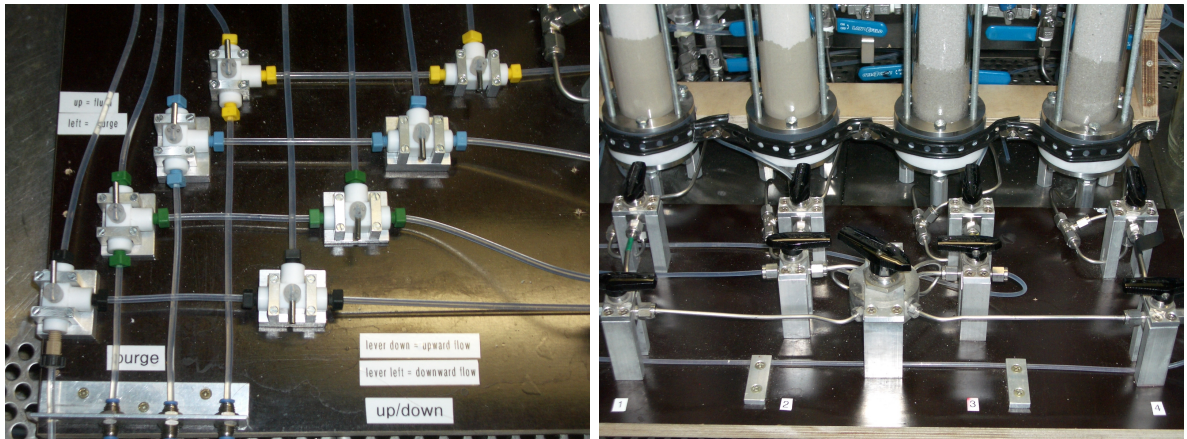
Sämtliche zu- und abgeführten Chemikalien wurden massenmäßig bilanziert. Hierzu standen sechs Laborwaagen zur Verfügung. Die mit Wasser bzw Tensidlösung oder Isopropanol befüllten Vorratsflaschen wurden auf eigens dafür vorgesehenen Waagen (Firma, Parameter) plaziert. Der Ausfluss aus den Flaschen wurde kontinuierlich mittels Messprotokoll auf dem Laborrechner erfasst und die Masse und Zeit festgehalten. Für Einwaagen stand eine Feinwaage (Firma, Parameter) und eine weitere Laborwaage zur Verfügung (Firma, Kennzeichen). Hier wurden auch alle Proben gewogen. Die Säulen konnten aufgrund ihres zu hohen Gewichtes nicht im Labor gewogen werden. Hier wurde eine Industriewaage (Firma, Parameter) zurückgegriffen.

2.1.4. Probenahmegefäße

Zur Probenahme wurden Glasflaschen in unterschiedlichen Größen, von 40ml bis 1L, verwendet. Die Flaschen wurden mit Schaubkappen (T-Serie, Omnifit, bzw Eigenbau) mit



Abbildung 2.2.: Befüllen der Vorratsflasche



(a) Dreiwegeventile zur Steuerung des Zulaufs

(b) Umschaltventile und Verteiler

Abbildung 2.3.: Ventile zur Steuerung des Flusses in den Säulen

PTFE-Dichtung und zwei integrierten konischer Durchführungen verschlossen. Durch die Durchführungen konnten die Flaschen mittels Schläuchen an den Auslauf der Säulen angeschlossen werden. Um die Verdampfungsverluste gering zu halten, aber eine Druckaufbau zu verhindern, wurde die zweite Durchführung mit einer gekürzten Nadel verschlossen. Die gefüllten Flaschen wurden bis zur weiteren Untersuchung des Eluats mit PTFE-Stopfen verschlossen.

2.1.5. Ventile

Vor den Pumpen und vor den Säulen waren Drei-Wege-Ventile (??) verbaut. Über die Ventile vor den Pumpen konnte zum einen Blasenfreiheit des Fluids vor den Pumpen hergestellt werden. Zum anderen erwiesen sie sich auch als hilfreich bei der Wartung der Pumpen. Die vor den Säulen verbauten Ventile hatten die Aufgabe den Fluss zwischen Zulauf zu den Säulen und freiem Ausfluss, zum Spülen der Leitungen, zu lenken, bzw. dienten dem Umschalten zwischen Aufwärts- und Abwärtsströmung in der Säule. Die Anordnung ist in Abbildung ?? zu sehen.

In den Bereichen des Versuchsaufbaus die mit dem Kontaminant in Berührung kamen, waren Umschaltventile (Edelstahl, Swagelog) verbaut. Hier wurde der Fluss zwischen DNAPL-Verteiler und direktem Zulauf, sowie Ausfluss nach unten aus der Säule bzw. Aufwärtsströmung geschaltet. Bzw der Ausfluss nach oben aus der Säule bei Aufwärtsströmung bzw der Zulauf von oben.

Hinter den Säulen wurden Nadelventile eingebaut um für einen kontrollierten Druckabfall nach der Säule zu sorgen und so Kavitation und damit Ausgasen zu verhindern.

Um ein Tauschen der Flaschen ohne Unterbrechung des Flusses zu ermöglichen, wurden am Umschaltventile (Edelstahl, Swagelog) verbaut. Dadurch konnten jeweils zwei Flaschen an einen Kanal angeschlossen und manuell zwischen beiden umgeschaltet werden. Um niedrigerer Fließrate fahren zu können und auch dabei Unterbrechungen zu vermeiden, wurde für weitere Versuche eine automatisierte Umschaltung eingeführt. Mit

einem Schrittmotor wurden zu vorprogrammierten Zeiten acht möglichen Ventilstellungen geschaltet.

2.2. Versuchsdurchführung

Vorbereitend wurden sämtliche Leitungen gründlich mit Wasser gespült, um mögliche Rückstände voriger Versuche zu entfernen und Blasenfreiheit herzustellen. Erst dann konnten die Säulen eingebaut und wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben aufgesättigt werden.

Sobald die Säulen Wassergesättigt waren, konnten die Druckaufnehmer kalibriert werden. Dazu wurde die obere und untere Druckleitung zwischen einem Druckaufnehmer und dem Piezometer geöffnet. Als erstes wurde der Druck zwischen beiden Leitungen ausgeglichen. Dazu wurde eine Schlauchbrücke, die über Dreiwegeventile an die Piezometerleitungen angeschlossen war, geöffnet. Nachdem sich in beiden Leitungen die gleiche Druckhöhe eingestellt hatte wurde diese an die Druckaufnehmer angelegt, indem die Verbindungen wieder geöffnet wurden. Im zweiten Schritt wurde ein unterer und ein oberer Referenzpunkt gesetzt. Dazu wurde die Brücke wieder geöffnet und der Wasserspiegel in einem Piezometerrohr abgesenkt, wodurch er im anderen erhöht wurde. Die drei Kalibrierpunkte wurden mittels HART-Modem auf den Messrechner übertragen. Dort erfolgte die eigentliche Kalibrierung der Druckaufnehmer über die Steuerungssoftware (Simatic PDM, Siemens).

Die Säulen wurden durch Saniert indem zunächst mit einer Tensidlösung und anschließend mit Wasser gespült wurde. Um eine vollständige Sanierung zu erhalten und eine mögliche Restkontamination bilanzieren zu können wurden die Säulen mit Isopropanol (IPA / 2-Propanol) und einem weiteren Mal mit Wasser nachgespült. Die Randbedingungen der einzelnen Säulen sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Von Tensidlösung auf Wasser wurde umgeschaltet, sobald das gequollenem Tensid die Säule verlassen hatte. Das Ende der Wasserspülung wurde bestimmt durch messen der Oberflächenspannung. Mit fortgeschrittenr Verdünnung der Tensidreste in der Säule steigt diese wieder auf den Wert von Wasser, 72,75 mN/m, an.

2.2.1. Messgrößen

Die Konzentration an CS_2 wurde mittels HPLC bestimmt und mittels UV(VIS)-Detektor bei 210 nm bzw. 315 nm gemessen, abhängig von der erwarteten Konzentration. Zur Auswertung standen vier Methoden zur Verfügung, die sich in der Wellenlänge der Messung und dem zu Grunde gelegten Kalibrierbereich unterschieden. Dadurch sollten Messungenauigkeiten gering gehalten werden. Proben mit einer Konzentration am Randbereich einer Kalibrierung wurden außerdem noch mit der zweiten passenden Methode gemessen. Die Proben wurden unmittelbar vor der Messung im Verhältnis 1/100 mit Methanol verdünnt. Im Fall von milchig trüber Makroemulsion, wurden die Probe in zwei Schritten verdünnt. Im ersten Schritt wurden 2 ml in 20 ml Methanol gelöst und daraus wiederum 1/10 weiterverdünnt.

Versuch	Säule	Sand	Porosität	PV Säule (ml)	c Tensid (%)	Anfangs-sättigung (g)	Fließrate (ml/min)	c Tracer (g/l)	PV Tensid (ml)	PV Wasser (ml)
7	29	Geba	0.37	220.57	2	61.15	1	0.005	2.16	8.68
7	30	Dorsilt No 8	0.39	232.33	2	59.19	1	0.005	2.04	5.91
8	31	Geba	0.39	233.09	2	55.80	1	0.5	3.79	2.30
8	32	Geba	0.38	223.94	2	57.73	1	0.5	4.20	2.68
8	33	Dorsilt No 8	0.35	210.21	2	58.28	1	0.5	3.99	2.86
8	34	Dorsilt No 8	0.32	191.88	2	55.00	1	0.5	4.14	3.10
9	35	Geba	0.36	210.61	1	43.92	1	0.005	5.11	3.25
9	36	Geba	0.38	226.55	1	64.79	1	0.005	5.02	2.83
9	37	Dorsilt No 8	0.34	200.29	1	43.88	1	0.005	5.85	3.27
9	38	Dorsilt No 8	0.33	196.48	1	46.45	1	0.005	5.47	3.20
10	43	Geba	0.37	216.98	1	48.68	0.5	0.005	4.81	7.51
10	44	Geba	0.36	213.80	1	39.53	0.5	0.005	4.69	2.70
10	45	Dorsilt No 8	0.35	206.01	1	49.37	0.5	0.005	4.77	2.80
10	46	Dorsilt No 8	0.37	219.74	1	55.75	0.5	0.005	4.29	2.34
12	51	Geba	0.39	219.49	1	51.37	0.5	0.005	5.47	3.31
12	52	Geba	0.42	237.52	1	36.95	0.5	0.005	3.88	2.89
12	53	Dorsilt No 8	0.38	224.32	1	59.46	0.5	0.005	5.50	3.27
12	54	Dorsilt No 8	0.38	225.08	1	56.96	0.5	0.005	5.32	3.08

Tabella 2.3.: Bedingungen der einzelnen Säulenversuche

Die Dichte wurde durch Wägung eines definierten Volumens für alle Proben bestimmt. 10 ml-Gläschen wurden mit einem Gummistopfen versehen und gewogen. Dann wurden mittels einer Spritze 2,5 ml Probe zugegeben und wieder gewogen. Aus der Massendifferenz geteilt durch das zugegebene Volumen ergibt sich die Dichte der Probe in Gramm pro Milliliter.

Die Oberflächenspannung (OFS) wurde mittels einem Blasendrucktensiometer (xx, Sinterface) durchgeführt. Im genutzten "Fast-Scan-Modus" des Geräts dauerte die Messung bis zu zehn Minuten, daher wurden nicht alle Proben gemessen. Die Messung erfolgte parallel zum Versuch da sie darüber aufschluss gibt, wann die maximal gelöste Konzentration (niedrigste OFS) vorliegt und wann die Sanierung beendet ist (OFS entspricht der von Wasser: 72,75 mN/m).

Für Einzelne Proben wurde zudem die Viskosität bestimmt. Diese wurde mit einem Ubbelohde-Viskosimeter dreifach gemessen. Da die Viskosität im Versuchsverlauf schnell wieder abnahm und die Messung sehr Zeitaufwändig war, wurde sie nur an den Proben durchgeführt, für die aufgrund des Aussehens und des Fließverhaltens eine erhöhte Viskosität zu erwarten war.

Der Relativdruck in der Säule wurde mit Druckaufnehmern (Sitrans-P DS3, Siemens, Karlsruhe) gemessen. Diese wurden über T-Stücke (Swagelok) an die Zu- und Ausleitung der Säulen angeschlossen. Dadurch konnten die Druckunterschiede in der Säule bei Änderung des Fluids dargestellt werden.

3. Ergebnisse der Säulenversuche

3.1. Auswertung der Messungen

Die Messergebnisse der einzelnen Versuch sind nachfolgend in drei Graphen zusammengefasst dargestellt. Abbildung 3.1 fasst die ersten beiden Versuche (Säulen 29 – 34) zusammen. Für beide Versuche wurde eine Tensidlösung mit zwei Prozent Tensid verwendet und eine Fließrate von 1 ml/min eingestellt. Abbildung 3.2 zeigt die Ergebnisse vom dritten Versuch (Säulen 35 – 38) der mit einer Fließrate von ebenfalls 1 ml/min aber einer nur einprozentigen Tensidlösung durchgeführt wurde. In Abbildung 3.3 sind die beiden letzten Versuche, die mit einer einprozentigen Tensidlösung bei einer reduzierten Fließrate von 0,5 ml/min durchgeführt wurden.

3.1.1. Konzentration CS2

Der größte Teil an DNAPL wurde mit den ersten zwei Porenvolumen Tensidlösung entfernt. Die maximalen Konzentrationen lagen bei 240-270 g/L im Feinsand und bei 160-210 g/L im Mittelsand. Ein Einfluss der leicht variierte Tensidkonzentration von einem auf zwei Prozent auf die Gelöstkonzentration war nicht feststellbar. Im Feinsand erfolgte der Austrag zudem schneller. Bei Betrachtung der Masseaustragskurven, ist zu erkennen, dass sich die Kurve im Feinsand nach zweieinhalb Porenvolumen asymptotisch einem Endwert annähert. Dies geschieht im Mittelsand erst nach drei Porenvolumen. Beim ersten Säulenversuch (Säulen 29 und 30) erfolgte der Wechsel von Tensid auf Wasserspülung deutlich früher (zwei PV) als bei den weiteren Versuchen (vier bis fünf PV). Dies hatte keine Sichtbaren Auswirkungen auf den Austrag, da zum einen der Durchbruch der Tensidlösung bereits erfolgt war und bei der geringen Restsättigung die Dichte und Viskosität entsprechend niedrig lagen, so dass keine Nennenswerte Durchmischung bzw. Verdünnung stattfand. Die gefundene maximalen DNAPL-Konzentrationen lagen über denen der Batchversuche bei gleicher Tensidkonzentration. Dort wurden mit einprozentigen Tensidmischungen Konzentrationen von weniger als 50g/L erreicht. Konzentrationen von 200g DNAPL wurden erst mit 2,5% Tensid erreicht. (Vgl. Kapitel 3) Das kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen könnte hier ein bei einzelnen früheren Bachversuchen beobachteter Effekt aufgetreten sein: hier hatte sich eine Mittelphase mit extrem hoher Solubilisierung gebildet. Diese war aber deutlich stärker gefärbt und instabiler als die entsprechenden Proben aus den Säulenversuchen. Eine weitere mögliche Erklärung ist die Stabilisierung durch Feststoffpartikel (Pickering-Emulsion vgl. Kapitel 1). Eine andere Möglichkeit ist die bessere Angreifbarkeit des feinverteilten DNAPLs. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich disperse verteilte kleine Tröpfchen gut mittels

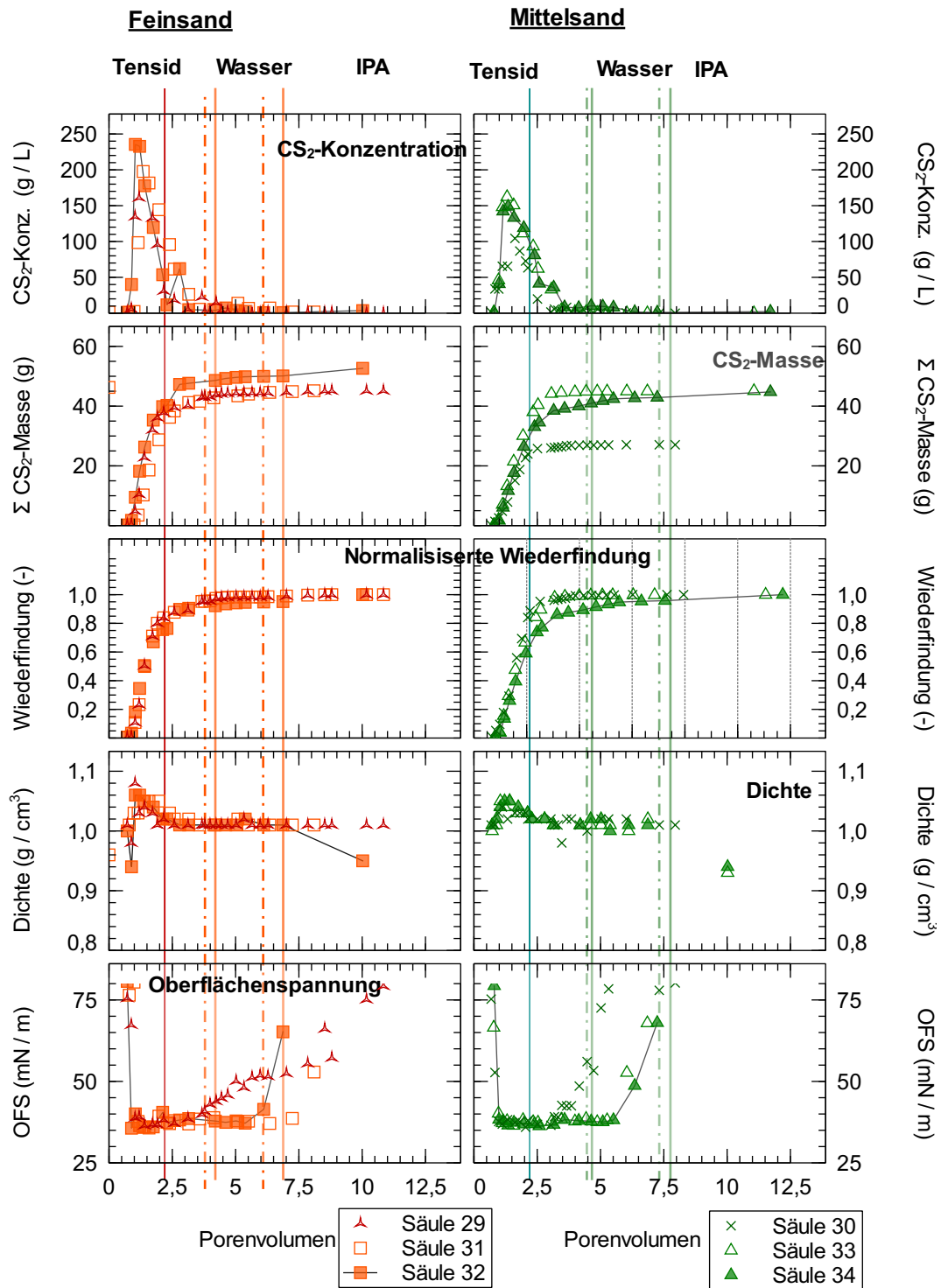


Abbildung 3.1.: Säulenversuche bei 2% Tensid und einer Fließrate von 1 ml/min

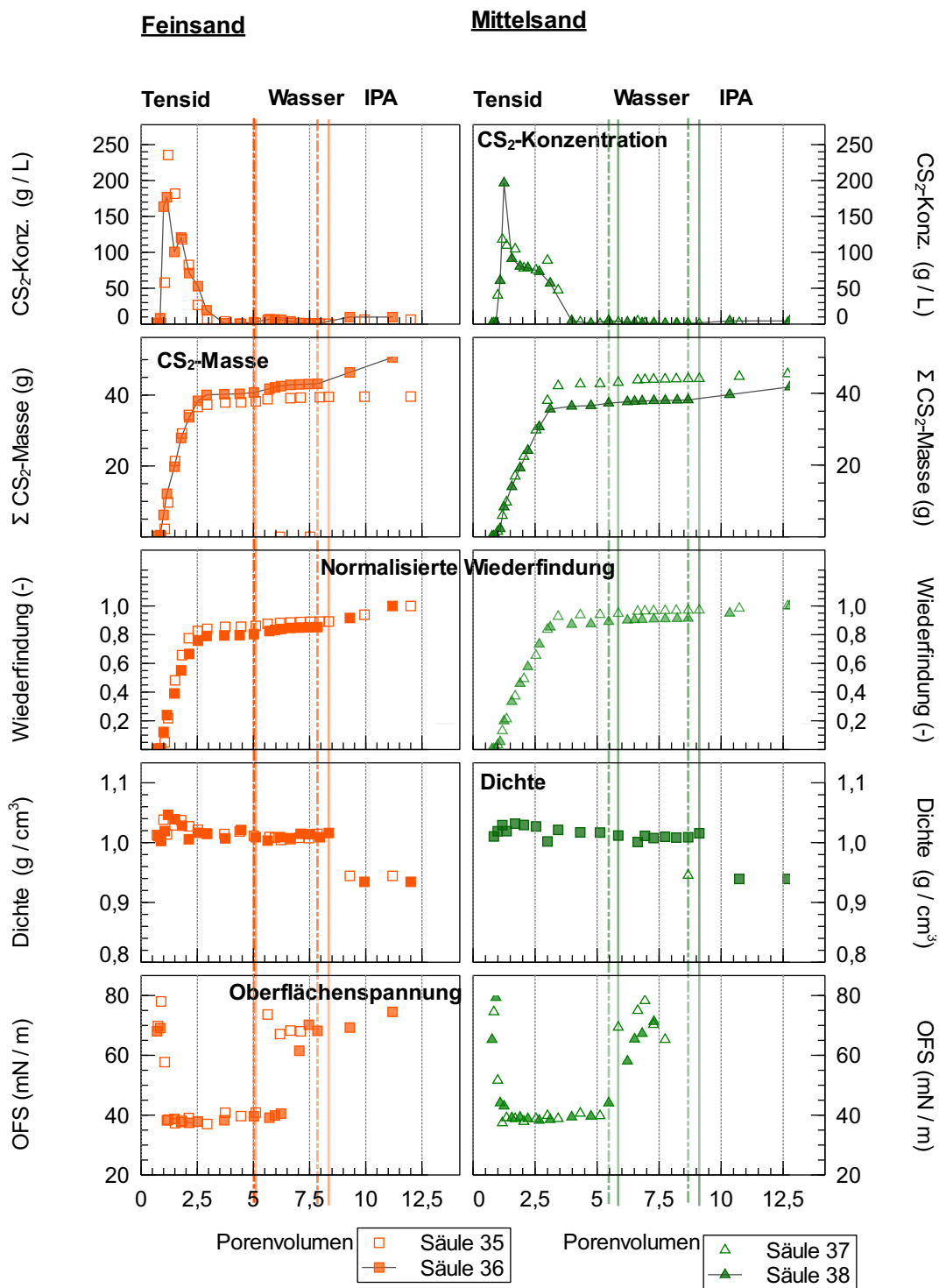


Abbildung 3.2.: Säulenversuche bei 1% Tensid und einer Fließrate von 1 ml/min

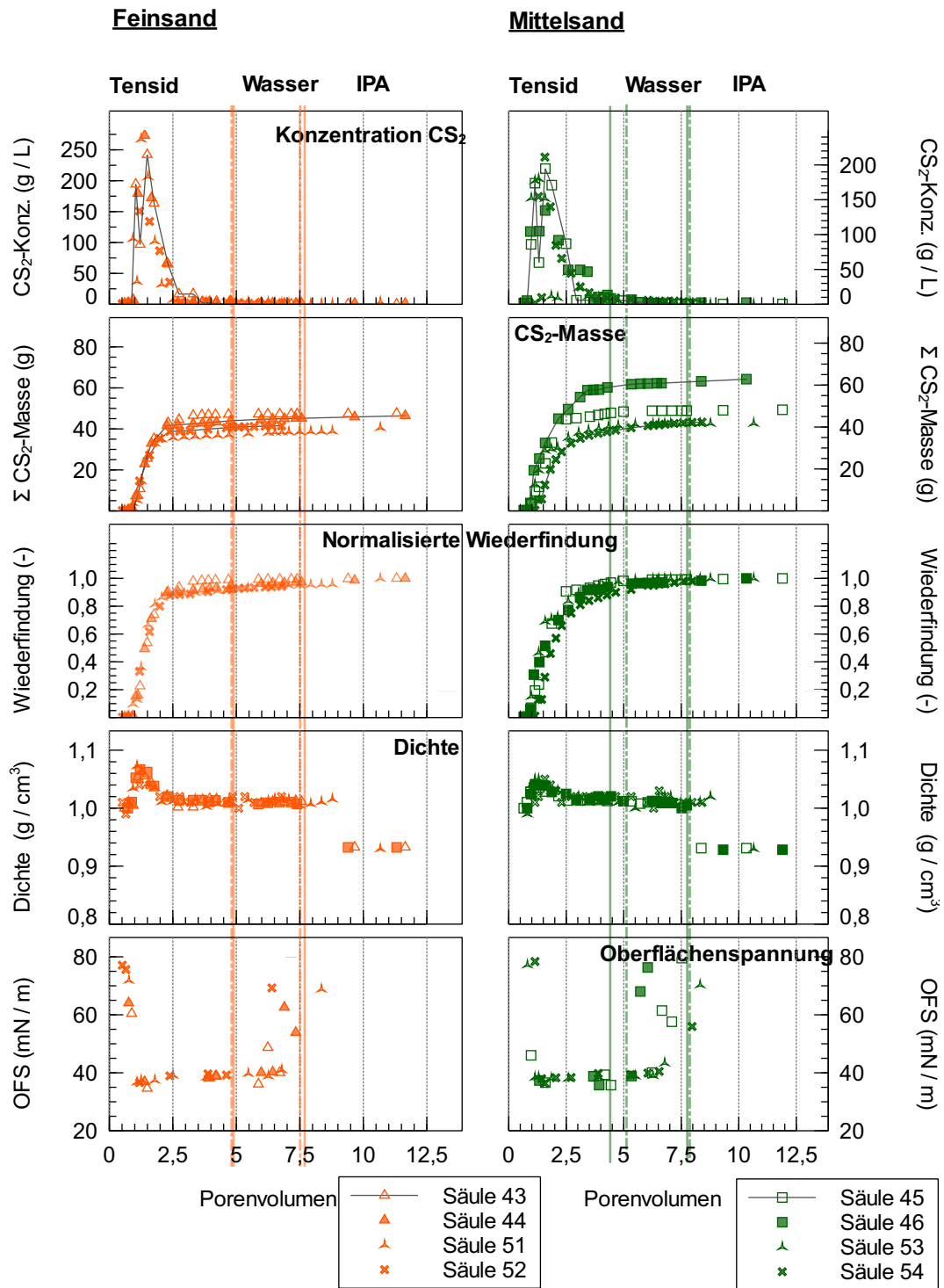


Abbildung 3.3.: Säulenversuche bei 1% Tensid und einer Fließrate von 0,5 ml/min

Tensidspülung sanieren lassen, nicht aber größere Plops oder Pools. Dieser Fall wäre denkbar unter der Annahme, dass die Dispersion, die durch das Verschütteln der Batchansätze entsteht nicht fein genug ist oder die Tröpfchen durch Koaleszenz wieder größer werden. Wobei eine vollständige Entmischung der Batchansätze nicht beobachtet werden konnte.

3.1.2. Oberflächenspannung

Da die erste Probe bei allen Versuchen bereits nach 0,7 Porenvolumen genommen worden war, sollte der erste Messwert in etwa der Oberflächenspannung von Wasser entsprechen. Das war jedoch nicht bei allen Proben der Fall. Da das Tensid bei Auftreffen auf den DNAPL zu Quellen begann, war teils schon in den ersten Proben Tensid enthalten und damit die Oberflächenspannung reduziert. Nach einem Porenvolumen war die Oberflächenspannung auf das Minimum von 35 mN/m abgesunken und blieb dort stabil. Nach dem Nachspülen von einem Porenvolumen Wasser stieg die Oberflächenspannung wieder auf das Ausgangsniveau an.

3.1.3. Dichte

Die Dichte war nur für die wenigen Proben erhöht, die eine sehr hohe Konzentration an gelöstem DNAPL aufwiesen. Für alle weiteren Werte entsprach die Dichte in etwa der von Wasser. Die Maxima lagen bei 1,08 g/ml für Feinsand und 0,6 g/ml im Mittelsand.

3.1.4. Wiederfindungsrate

Die Sanierung lief im feinen Sand etwas schneller ab als im Mittelsand. Dies zeigt zum einen die steilere Kurve in den Graphen, zum anderen war Durchbruch der Emulsion auch optisch früher zu beobachten. Wobei das Aufquellen des Tensids zu Beginn der Sanierung im Mittelsand stärker ausgeprägt schien. In den Graphen dargestellt ist die normalisierte Wiederfindungsrate. Das heißt die Werte wurden auf die Absolutmasse an wiedergefundenem CS₂, inklusive dem nach dem Nachspülen mit Isopropanol und Wasser, bezogen. Eine Sanierungsrate von 80% der normalisierten Werte wurde im Feinsand nach zwei und im Mittelsand nach drei Porenvolumen erreicht. Die Sanierungseffizienz, bezogen auf die tatsächliche Initialsättigung, lag für Feinsand bei durchschnittlich 80% Wiederfindung und für Mittelsand bei durchschnittlich 70% Wiederfindung.

3.1.5. Druck

Tenside können im Boden zu einer Verminderung der hydraulischen Durchlässigkeit des Bodens führen (vgl. [?], [?]) und damit einen Anstieg des Druckes verursachen. Letztlich kommt es zu schnell durchströmten, sich aufweitenden Fließwegen und zu nicht durchströmten ruhenden Bereichen im Aquifer. Beides führt zu einer Verschlechterung der Sanierungssituation.

3.2. Phasenverhalten in der Säule

Abhängig von der Homogenität der Sandpackung konnte während des Aufsättigens der Säulen mit CS_2 das Anlegen von Schichten ("layering", vgl. Abbildung 3.4) beobachtet werden. Auffällig war dieses Phänomen vornehmlich im Feinsand. Die Schichtungen entstehen während des Packungsvorgangs, werden aber erst sichtbar durch den angefärbten DNAPL, der sich zwischen die Schichtungen legt. Verursacht wird es durch nicht konstantes Rießeln des Sandes, beispielsweise, wenn dieser feucht ist, das Fallrohr nicht gleichmäßig schwingt oder schief eingebaut ist. Durch das Layering ist die Verteilung des DNAPLs nicht homogen, es entstehen Bereiche mit größerer und kleinerer Einlagerung. Dadurch kann der DNAPL auch nicht gleichmäßig ausgelesen werden. Dies erschwert die Bewertung der Sanierung und die Vergleichbarkeit verschiedener Versuche.

Vor allem im Mittelsand trat eine andere Unregelmäßigkeit auf: der Einschluss von Luft (vgl. Abbildung 3.4). Luft in der Säule ist unerwünscht, da sie Poren blockiert. Dies führt dazu, dass sich feste Flusspfade ausbilden und daher nicht mehr alle Bereiche der Säule in gleichem Maße durchströmt werden. Die Lufteinschlüsse werden durch die veränderte Lichtbrechung am Säulenrand sichtbar. Es gibt mehrere Möglichkeiten, wie Luft in die Säule gelangen kann. Zum einen kann sie sich vor dem Wassersättigen bereits in der Säule befinden. Nämlich dann, wenn das vorangegangene CO_2 -fluten nicht ausreichte oder die Säule vor dem Wassersättigen längere Zeit mit undichten Verschlüssen stand. Luft kann aber auch mit dem Fluid eingetragen werden. Zum Beispiel durch nicht ausreichend entgastetes Wasser oder eingasen in Leitungen und Verbindungen durch den Unterdruck der Strömung sowie Partialdruck der Luft. Werden Luftblasen erst nach dem Aufsättigen mit CS_2 festgestellt, ist es auch möglich, dass dieses aus der Lösung ausgegast ist. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Substanz kann dies vor allem bei höheren Temperaturen vorkommen.

Finger wie in Abbildung 3.5 in der zweiten Säule von links zu sehen, treten auf, wenn die treibende Kraft der Strömung größer wird als die Kapillarkräfte. Das Verhältnis dieser beiden Kräfte wird durch die Bondzahl ausgedrückt (Gleichung 3.3). Sie entstehen durch das Instabilwerden der Grenzfläche zwischen zwei nichtmischbaren Fluiden, wenn das eine in das andere eindringt. Die in Abbildung 3.5 zu sehenden Farbfinger bestehen vermutlich größtenteils aus Tracerfarbstoff. Die beiden mit Feinsand gepackten Säulen wurden versehentlich zu stark angefärbt. Zum Zeitpunkt, als das Foto entstand, war bereits ein Großteil des DNAPLs entfernt. Im oberen Teil der Säule ist noch die typische weiße Emulsion zu sehen, während darunter die klare Tensidlösung nachläuft und in den Farbstoff eindringt. Bei anderen Versuchen konnten keine derartig ausgeprägten Finger beobachtet werden. Im gleichen Bild in der Säule rechts ist zu sehen, wie die Phase absinkt, das heißt vertikal mobilisiert wird. Mobilisierung tritt immer dann auf, wenn die Grenzflächenspannung zwischen Tensidlösung und NAPL so klein wird, dass sich die beiden Phasen unabhängig ineinander bewegen können. Je nachdem, welche treibende Kraft dominiert, die Aufwärtsströmung oder die Erdbeschleunigung, bewegt sich der NAPL mit der Strömung als Bulkphase vor der Tensidlösung her oder aber sinkt nach unten ab. Aufgrund der fehlenden Grenzflächenkräfte gleitet er ohne Widerstand durch



(a) Layering im Feinsand

(b) Lufteinschlüsse im Mittelsand

Abbildung 3.4.: Unregelmäßigkeiten in den Säulen

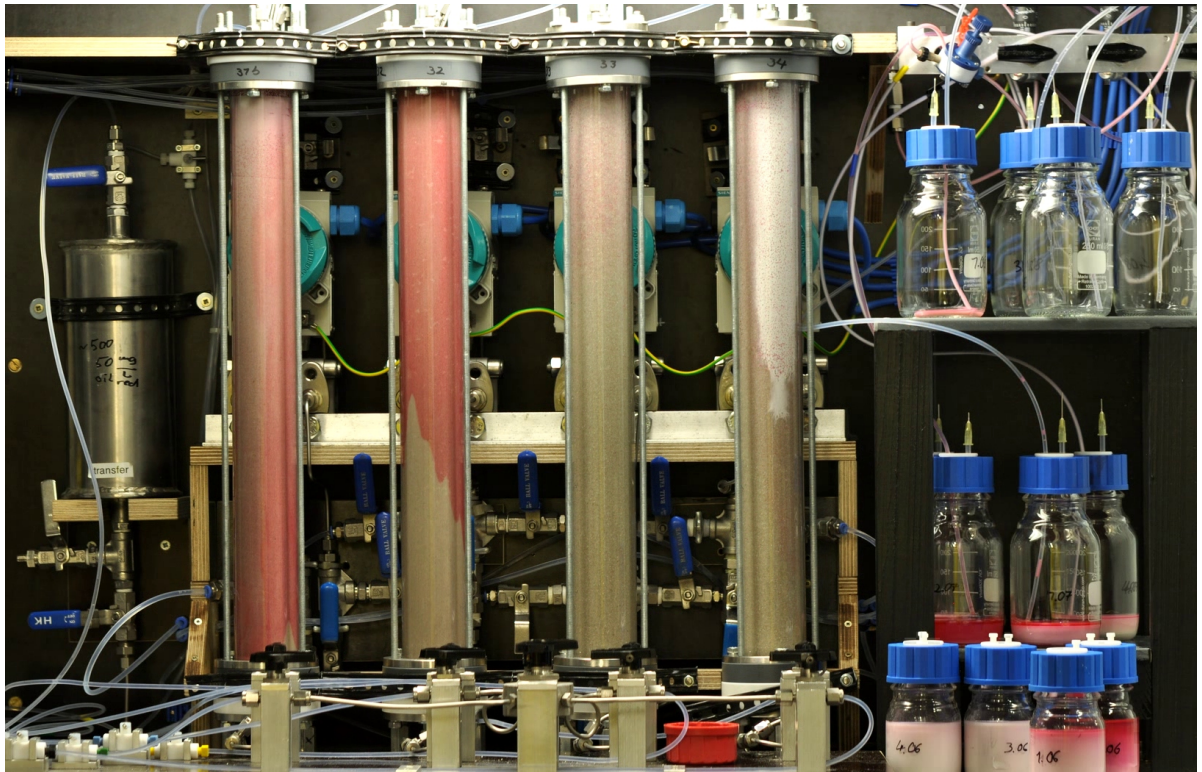


Abbildung 3.5.: Fingering und Mobilisierung

die Tensidlösung hindurch. Mobilisierung trat vornehmlich im Mittelsand auf. Aufgrund der größeren Poren sind hier die Kapillarkräfte geringer als im Feinsand. Aufschluss darüber, wann es zur Mobilisierung kommt, kann die Trappingnumber (Gleichung 3.1) geben. Diese kann als kritische Größe ausgedrückt werden. Penell hat für Sand ähnlicher Struktur wie der verwendete und einen DNAPL die kritische Trappingnumber bestimmt als $2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$.

Abbildung 3.6 zeigt den selben Versuch zu unterschiedlichen Zeitpunkten: Die vollständig CS_2 -gesättigten Säulen, Residuale Sättigung nach dem Nachspülen mit Wasser und kurz nach dem Start der Tensidspülung. Während im ersten Bild eine Schichtung (layering) im Feinsand erkennbar ist ist dies nach dem Spülen nicht mehr der Fall, trotzdem ist diese aber natürlich vorhanden. Gut zu sehen an allen vier Säulen, vor allem aber im Feinsand (links) ist auch, dass die Säulen nicht bis ganz oben gleichmäßig gesättigt sind. Sobald der DNAPL durchgebrochen ist, werden die Randbereiche nicht mehr aufgefüllt, da die nachfolgende Phase dem vorhandenen Fließpfad folgt. Wissenswert ist auch, dass noch kein so großes Volumen an Tensidlösung in die Säule gepumpt wurde, wie es im dritten Bild den Anschein hat. Da das Tensid quillt, dringt es schneller in die NAPL-Phase ein. Da dies leichter bei größeren Poren und der daher größeren Oberfläche der NAPL-Plobs geht, werden die beiden mit Mittelsand gepackten Säulen (rechts) anscheinend schneller gesättigt als die Feinsandsäulen mit Tensidlösung geflutet. Tatsächlich ist die Fließrate aber die selbe. Andererseits wurde der Feinsand (links)

aber schneller saniert. Die weiße Emulsion schob sich blockartig durch die Säulen. Im Mittelsand dauerte dies länger. Die größeren NAPL-Plobs konnten nicht auf einmal solubilisiert werden, so dass die Kontaktzeit zwischen Tensid und NAPL und damit die Bildung von (weißer) Emulsion verlängert wurde. Auch die auftretende Mobilisierung spielt hier eine Rolle.

In Abbildung 3.7 ist das gequollene Tensid nochmals detaillierter dargestellt. Die weiße Emulsion legt sich um die Sandkörner herum und schließt die rotgefärbte NAPL-Phase ein. Der NAPL wird nach und nach gelöst und mit der Strömung abtransportiert.

3.3. Bewertung und Vergleich

3.4. Strömungsmodell

3.4.1. Trapping Number

Die Trapping Number beschreibt das Kräftegleichgewicht zwischen Kapillarkräften, die den NAPL in den Porenräumen festhalten, und den viskosen und Gravitationskräften, die den Weitertransport fördern. Sie ist in Gleichung 3.1 definiert [?]. Mithilfe der Trapping-Number lässt sich eine Aussage darüber treffen, unter welchen Voraussetzungen es zur Mobilisierung des DNAPLs kommt. Childs (??) definiert hierzu sogenannte Trapping Curves wo die Residualsättigung gegen die Grenzflächenspannung für variable Viskosität aufgetragen wird.

$$N_T = N_{Ca} + N_B \quad (3.1)$$

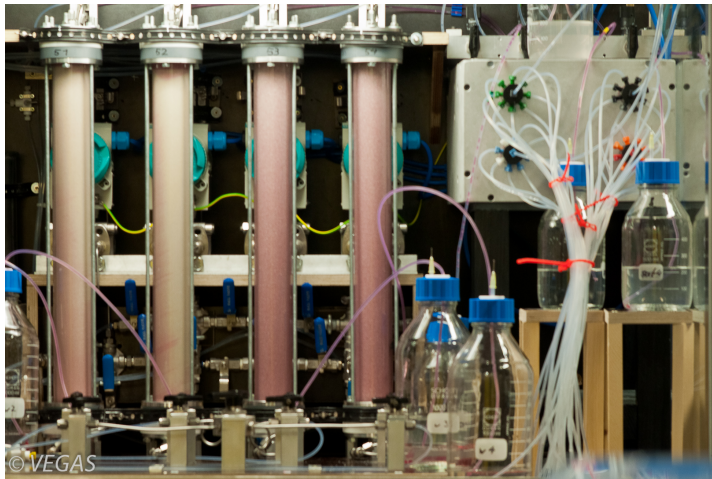
Dabei ist N_{Ca} die Kapillarzahl. Sie gibt das Verhältnis von Viskositätskräften zur Kapillarkräften an, wie in Gleichung 3.2 [?] dargestellt. N_B ist die Bondzahl. Sie drückt das Verhältnis von Auftriebs- zu Kapillarkräften, siehe Gleichung 3.3 [?]. Die oftmals großen Dichteunterschiede zwischen Öl- und Wasserphase werden durch sie berücksichtigt.

$$N_{Ca} = \frac{q_a \mu_a}{\gamma} \quad (3.2)$$

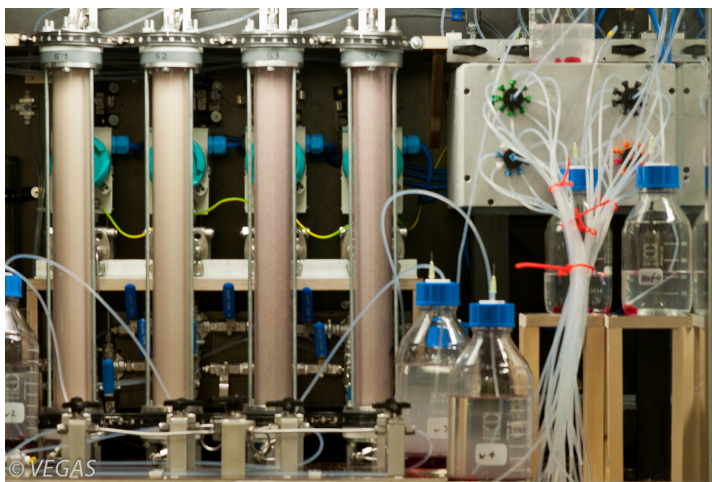
$$N_B = \frac{\Delta \rho g k k_{ra}}{\gamma} \quad (3.3)$$

Hier ist:

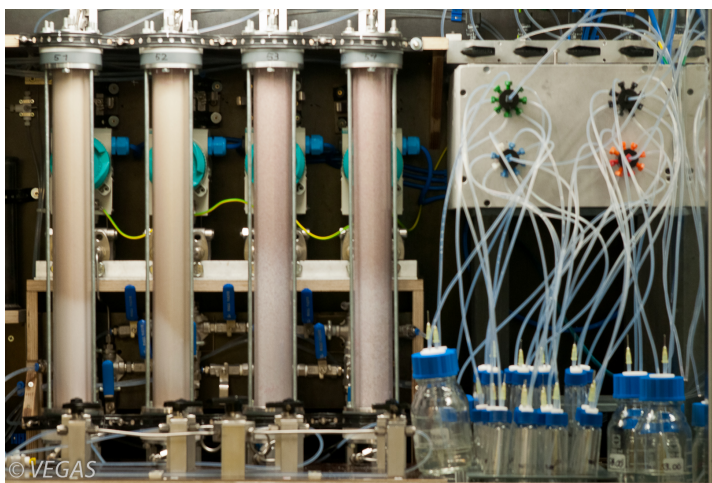
- q_a die Filtergeschwindigkeit nach Darcy, in die die Permeabilität des Bodens und das hydraulische Gefälle eingehen,
- μ_a die dynamische Viskosität der wässrigen Phase,
- γ die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl,
- $\Delta \rho$ die Dichtedifferenz zwischen Wasser und Öl,
- g die Erdbeschleunigung,
- k die intrinsische Permeabilität des Mediums und
- k_{ra} die relative Permeabilität von Wasser.



(a) CS₂ gesättigt



(b) Residual gesättigt



(c) Tensidspülung

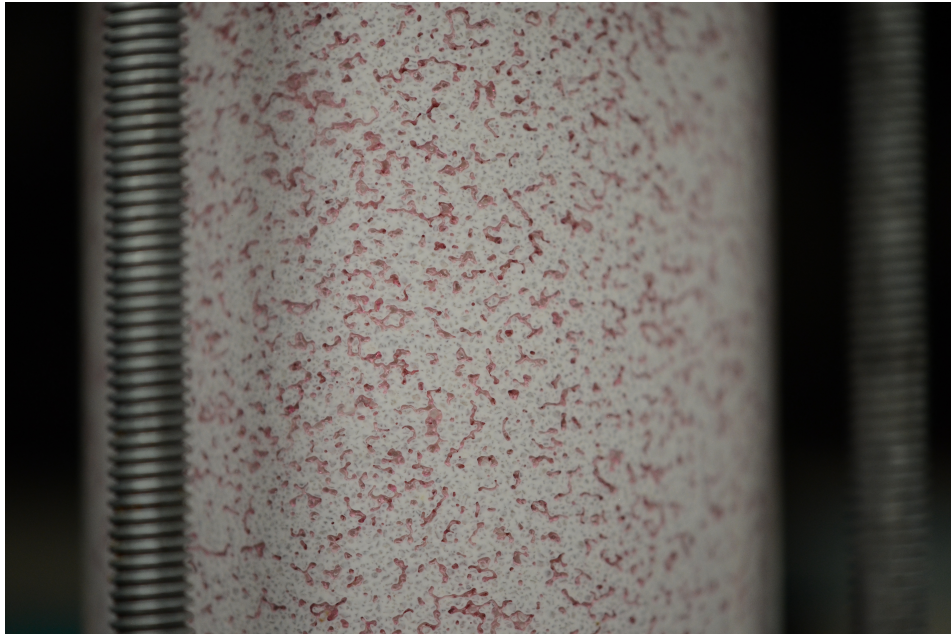


Abbildung 3.7.: Gequollenes Tensid im Mittelsand

Ist die Grenzflächenspannung nicht bekannt, kann sie näherungsweise aus den Oberflächenspannungen der beiden Phasen nach der Antonow'schen Regel bestimmt werden, siehe Gleichung 3.4.

$$\sigma^{gf} = \sigma_a - \sigma_b \quad (3.4)$$

Die Antonow'sche Gleichung berücksichtigt jedoch nur die Kräfte zwischen Flüssigphase der einzelnen Phasen und deren Dampfphase. Die Oberflächen werden als eben angenommen und die Wechselwirkungen, die zwischen den flüssigen Phasen wirken, werden nicht beachtet. Dies wären Dispersion, Polarität und Wasserstoffbrückenbindungen. Sollen die Grenzflächenkräfte zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern berechnet werden ist zudem die Kenntnis des Kontaktwinkels nötig. (??) Da die Anteile der Wechselwirkungskräfte nicht bekannt sind, soll hier dennoch mit der Näherung von Antonow gerechnet werden. Zu bedenken ist, dass die berechnete Grenzflächenspannung größer sein dürfte, als die tatsächliche Grenzflächenspannung.

Mit dieser Berechnungsart wurden Grenzflächenminima um 3 mN/m gefunden.

Nach Li ([?, ?]) lässt sich aus der Trapping Number die Residualsättigung berechnen, wie in Gleichung ?? dargestellt.

$$S_n = S_n^{min} + (S_n^{max} - S_n^{min})(1 + (T_1 N_t)^{T_2})^{1/T_2 - 1} \quad (3.5)$$

S_n^{max} ist die Ausgangssättigung S_n^{min} ist die verbleibende Restsättigung T_1 und T_2 sind Parameter, abhängig vom Aquifermaterial

T_1 bestimmt den Beginn der Mobilisierung. Bei kleinem T_1 tritt Mobilisierung erst bei hohen N_t -Werten auf. T_2 bestimmt die Geschwindigkeit der Sanierung. Je größer T_2

umso steiler die Kurve.

Literaturverzeichnis

[Acosta, 2003] Acosta, E. (2003).

Linker-modified microemulsions for a variety of oils and surfactants.
Journal of Surfactants and Detergents, Vol. 6, No. 1, Vol. 6(No. 4).

[Berg, 2010] Berg, S. (2010).

Miscible displacement of oils by carbon disulfide in porous media: Experiments and analysis.
Physics of Fluids, 22(11):113102.

[Dörfler, 2002] Dörfler, H.-D. (2002).

Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie ; mit 579, zum Teil farbigen Abb. und 88 Tabellen // Physik und Chemie ; mit 88 Tabellen.
Springer, Berlin.

[Zhou, 2000] Zhou, M. (2000).

Screening commercial surfactants suitable for remediating dnapl source zones by solubilization.
Environmental Science & Technology, 34(10):1985–1990.