



Säulenversuche zur Auswahl geeigneter In-Situ-Verfahren zur Entfernung eines potentiellen Schadstoffes aus der gesättigten Zone

Diplomarbeit

an der Versuchseinrichtung zur
Grundwasser- und Altlastensanierung VEGAS
des Instituts für Wasserbau
der Universität Stuttgart

vorgelegt von

cand.-ing. Tanja Simroth

Matrikelnummer 2225375

Erstprüfer: Prof. Dr. A. Bárdossy

Zweitprüfer: Jürgen Braun, Ph.D.

vorgelegt am 26. Oktober 2012

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Tanja Simroth, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angeführten Hilfsmittel und Quellen verwendet zu haben.

Stuttgart, den 26. Oktober 2012

Danksagung

Für die Ausgabe dieser Diplomarbeit und der Unterstützung bei den Versuchen sowie der schriftlichen Ausarbeitung möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken.

Allen voran danke ich Prof. Dr. András Bárdossy und Jürgen Braun, Ph.D., die mir die Bearbeitung dieses interessanten Themas ermöglicht haben.

Ebenso danke ich Dipl.-Geoökol. Tobias Heitmann für die Betreuung der Diplomarbeit. Er hat mir, wo nötig die richtige Unterstützung geboten und alle aufkommenden Fragen jederzeit tiefgründig erörtert.

Des Weiteren bedanke ich mich beim Labor-Team des VEGAS, allen voran dem Laborleiter Dr.-Ing. Norbert Klaas für die Unterstützung bei analytischen und chemischen Fragestellungen, sowie den technischen Angestellten Tanja Fimpel und Elena Schön, für die Messungen, die sie für mich durchführten und die vielen hilfreichen Tips im Laboralltag.

Vielen Dank auch an Dipl.Ing. Oliver Trötschler für die Überlassung von Unterlagen, die Beantwortung von Fragen und seine hilfreiche Hinweise.

Ein großes Dankeschön an die HIWIs Uchechukwu Ihunweze und Dimitri Bastron, die mir bei der Vorbereitung der Versuche und der Probenahme eine große Hilfe waren.

Weitere Dank gebührt dem Werkstattleiter Henning Eickhoff, sowie Kurt Völkel und den weiteren Mitarbeitern und Auszubildenden der Werkstätten am Vegas, die bei Änderungen im Labor und am Versuchsaufbau schnell und unkompliziert Hilfe leisteten.

Kurzfassung

Im Zuge der tertiären Erdölförderung werden zunehmend Chemikalien eingesetzt, um die Förderbarkeit von schwer verfügbarem Rohöl zu verbessern. Vor dem großdimensionierten Einsatz dieser Chemikalien ist es erforderlich, deren Umweltverhalten abzuklären und Konzepte für die Abwendung von möglichen Umweltschäden zu entwickeln.

Die betrachtete Chemikalie Schwefelkohlenstoff (CS_2) ist hier ein sehr vielversprechendes Additiv. CS_2 gehört zur Klasse der DNAPLs (dense non aqueous phase liquids). Zur Sanierung von DNAPL-Schäden im Grundwasser sind Pump-and-Treat-Verfahren weit verbreitet. Häufig empfiehlt sich die Kombination mit der Injektion lösungsvermittelnder Additive.

Ziel dieser Arbeit war, die Möglichkeiten der Sanierung eines CS_2 -Schadens mittels einer wässrigen Tensidlösung aufzuzeigen. In Batchversuchen wurde die für die Mizellbildung kritische Tensidkonzentration bestimmt und anhand des Solubilisierungspotentials und der gemessenen Viskosität die optimale Tensidkonzentration ermittelt. In weiteren Versuchen wurden die Möglichkeiten untersucht, das System mit Linkern und Cotensiden zu optimieren und idealerweise ein Mikroemulsionssystem zu erzeugen. Eine erkennbare Verbesserung der Emulsion wurde dabei jedoch nicht erzielt.

In Säulenversuchen wurde das Fließverhalten und die Effizienz der Tensidlösung bei der Sanierung des in residualer Sättigung vorliegenden DNAPLs untersucht. Es war festzustellen, dass das Solubilisierungsvermögen im Vergleich zu den Batchversuchen deutlich höher war. Hier spielen oberflächenkatalytische Effekte und die Stabilisierung durch Feststoffpartikel eine Rolle sowie die spezifisch große Oberfläche des dispers verteilten DNAPLs. Unerwünschte vertikale Mobilisierung war, abhängig vom verwendeten Sand, bei einem Teil der Säulen zu beobachten. Die mobilisierte Phase im Mittelsand konnte jedoch stets wieder resolubilisiert werden.

Abstract

In enhanced oil recovery (EOR), chemicals are used increasingly to improve the production of crude oil that is difficult to extract. Before those chemicals are used on a large scale, the impact on the environment must be evaluated, and concepts to prevent any possible damage to the ecosystem must be developed.

Carbon disulfide (CS_2), which is evaluated as a possible solvent in EOR, is a very promising additive. CS_2 belongs to the class of DNAPLs (dense non aqueous phase liquids). In order to decontaminate DNAPL damage in the ground water, Pump-and-Treat processes are widely used. Often, it is recommended to combine this with the injection of solubilising additives.

The objective of this piece of work was to show the available options for CS_2 decontamination using an aqueous surfactant solution. In batch tests, the surfactant concentration critical for micelle formation was found. According to solubilisation potential and measured viscosity, the optimum surfactant concentration was determined. In further experiments, attempts were made

to optimize the mixture with linkers and co-surfactants and, ideally, create a microemulsion system. However, by these means, no improvement of the emulsion could be achieved.

The flow characteristics and efficiency of the surfactant to decontaminate the DNAPL in residual saturation, were examined in column experiments. It is notable that that the solubilising potential was higher in the column experiments than in the batch tests. Surface catalytic effects, the stabilisation by solid particles and the large specific surface of the widely disperse DNAPL played a role here. In some of the columns, undesired vertical mobilisation was found, depending on the sand that was used. The phase that was mobilised in the medium sand, however, could always be resolubilised.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung	13
2	Einführung	15
2.1	Eigenschaften der Tenside	15
2.2	Verhalten von DNAPLs im Untergrund	19
2.3	Tensidspülung bei der Boden- und Grundwassersanierung	21
2.4	Bestimmung des Mobilisierungsrisikos	21
2.4.1	Dimensionslose Kennzahlen	21
2.4.2	Berechnung der Residualsättigung	23
3	Material und Methoden	25
3.1	Eingesetzte Chemikalien	25
3.2	Durchführung der Batchversuche	27
3.2.1	Eruierung der Ergebnisse aus vorangegangenen Versuchen	28
3.2.2	Optimierung des Tensidsystems	30
3.3	Material und Vorbereitung für die Säulenversuche	31
3.3.1	Material und Aufbau der Säulen	31
3.3.2	Aufsättigen der Säulen	34
3.3.3	Massenbilanzierung	36
3.3.4	Probenahmetechnik	36
3.3.5	Steuerung des Flusses	37
3.4	Durchführung der Säulenversuche	37
3.4.1	Vorbereitung	37
3.4.2	Sanierung	38
3.4.3	Messgrößen	40
4	Ergebnisse der Batchversuche	41
4.1	CMC-Konzentrationsreihe	41
4.1.1	Aussehen und Stabilität	41
4.1.2	Messergebnisse	41
4.1.3	Zusammenfassung und Bewertung	43
4.2	Große Konzentrationsreihe	43
4.2.1	Aussehen und Stabilität	43
4.2.2	Messergebnisse	43

4.2.3	Zusammenfassung und Bewertung	45
4.3	Vergleich mit den Ergebnissen früherer Versuchsreihen	45
4.4	Versuchsreihen zur Optimierung des Tensidsystems	47
4.4.1	Aussehen und Stabilität	47
4.4.2	Messergebnisse	48
4.4.3	Zusammenfassung und Bewertung	49
5	Ergebnisse der Säulenversuche	51
5.1	Phasenverhalten in der Säule	51
5.2	Auswertung der Messungen	56
5.3	Berechnung des Mobilisierungsrisikos - Anwendbarkeit auf das System	62
5.4	Zusammenfassung und Bewertung	65
6	Diskussion und Ausblick	67

Abbildungsverzeichnis

2.1	Mizellen und gequollene inverse Mizellen, sowie Mikroemulsion im ternären System	18
2.2	Schnitt durch ein Zustandsdiagramm Wasser-Öl-Tensid	20
3.1	Strukturformel Brij 97	25
3.2	Strukturformel Lutensit A-BO	27
3.3	Strukturformel Lutensol ON 60	27
3.4	Strukturformel Igepal	27
3.5	Säulenzubehör	33
3.6	Befüllen der Vorratsflasche	36
3.7	Ventile zur Steuerung des Flusses in den Säulen	38
4.1	Messwerte der Batchversuche mit Tensidkonzentrationen nahe der CMC	42
4.2	Messwerte der Batchreihe über eine große Spanne der Tensidkonzentration	44
4.3	Messwerte der Batchversuche	46
4.4	Kombination einer Stammemulsion mit Linkern und Cotensid	47
4.5	Auffällige Proben bei der Herstellung der linkerkombinierten Emulsionen	48
4.6	Erstellen eines Dreikomponentensystems vor Zugabe des DNAPLs	49
5.1	Unregelmäßigkeiten in den Säulen	52
5.2	Polymerisation bei hoher Tracerkonzentration in IPA	53
5.3	Fingering und Mobilisierung	53
5.4	Säulen zu verschiedenen Zeitpunkten	55
5.5	Gequollene Phase im Mittelsand	56
5.6	Säulenversuche bei 2% Tensid und einer Fließrate von 1 ml/min	57
5.7	Säulenversuche bei 1% Tensid und einer Fließrate von 1 ml/min	58
5.8	Säulenversuche bei 1% Tensid und einer Fließrate von 0,5 ml/min	59
5.9	Abgefüllte Proben vom Versuch in Feinsand bei 1% Tensid und einer Fließrate von 1 ml/min	60
5.10	Verlauf von Differenzdruck und Permeabilität während der Sanierung der Säulen 43 bis 45	63
5.11	Verlauf von Differenzdruck und Permeabilität während der Sanierung der Säulen 51 bis 54	64

Tabellenverzeichnis

2.1	H- und L-Werte für Inkrementberechnung des HLB-Wertes; entnommen aus (Mollet, 2000)	16
3.1	Säulenzubehör	32
3.2	Konstanten der Säule	34
3.3	Bedingungen der einzelnen Säulenversuche	39
6.1	Einflussgrößen der Säulenversuche	69

1 Motivation und Zielsetzung

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 untersuchte Chemikalie ist Schwefelkohlenstoff (CS_2), die zu den DNAPLs (dense non aqueous phase liquids) zählt. Dieses 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 groß dimensionierten Einsatz solcher Chemikalien, ist es unabdingbar, ihr Verhalten in der Umwelt zu untersuchen, um mögliche Umweltgefahren zu erkennen und bei Schadensfällen schnell und effizient handeln zu können. Sanierungsmethoden für DNAPL-Schäden im Boden- und Grundwasserbereich sind zum Beispiel Spülungen mit Additiven, wie Alkoholen oder Tensiden.

Ziel dieser Arbeit war es, die Sanierungsmöglichkeiten durch Solubilisierung eines DNAPLs in der gesättigten Bodenzone durch ein angepasstes Tensidsystem aufzuzeigen. Eingesetzt wurde ein bereits bezüglich des Solubilisierungspotentials für CS_2 untersuchtes Tensid. Für dieses Tensid wurde in Batchversuchen die kritische Mizellkonzentration (CMC) ermittelt und der Einfluss einer steigenden Tensidkonzentration auf das Lösungsvermögen und die Viskosität untersucht. Weitere Batchtests dienten der Optimierung der Spüllösung durch die Zugabe von Cotensiden und Linkern. Als optimal für die Solubilisierung gelten Mikroemulsionssysteme, welche aber schwer zu entwickeln sind. Doch auch die makromolekulare Emulsion des untersuchten Systems stellte sich in vorangegangenen Batchexperimente als äußerst stabil heraus bei hohem Solubilisierungspotential.

Um das Verhalten der Strömung im porösen Medium zu untersuchen, wurde in mit Sand gepackten Glassäulen ein künstlicher Schadensfall konstruiert und anschließend durch Spülen mit einer wässrigen Tensidlösung saniert. Dabei wurde der Einfluss der Beschaffenheit des porösen Mediums, der hydraulischen Leitfähigkeit, der Fließgeschwindigkeit und der Tensidkonzentration auf den Druckverlauf und das Verhalten der Fluide in der Säule untersucht.

2 Einführung

2.1 Eigenschaften der Tenside

Ein Tensid, das für alle zu emulgierenden Chemikalien und unabhängig von Randbedingungen die optimale Wirkung zeigt gibt es nicht. Die emulgierende Wirkung hängt unter anderem ab von der Art der zwei nicht mischbaren Phasen und der Konzentration des eingesetzten Emulgators. Daneben sind zumeist auch der Emulsionstyp, die Schaumentwicklung, die zeitliche Stabilität der Emulsion und die Querempfindlichkeit des Systems auf physikalische und chemische Einflüsse relevant. Mollet (2000) beschreibt allgemeine Richtlinien, die bei der Auswahl eines Tensides hilfreich sein können:

1. Tenside sollten eine gute Oberflächenaktivität haben und eine niedrige Oberflächenspannung erzeugen. Das Tensid muss rasch an die Grenzfläche migrieren. Es muss eine Balance zwischen hydrophilen und hydrophoben Gruppen bestehen, da eine zu starke Löslichkeit in einer der Phasen die Wirksamkeit beeinträchtigt.
2. Es muss einen kondensierten Film an der Grenzfläche bilden. Dann haben die hydrophoben Gruppen im Grenzflächenfilm einer O/W-Emulsion starke laterale 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 ein Tensid in Wasser bzw. Öl gelöst werden kann, wird häufig über die Hydrophilic-Lipophilic-Balance (HLB-Wert) ausgedrückt. Ein bestimmter Stoff lässt sich nur in einem eingegrenzten HLB-Bereich emulgieren. Der optimale HLB lässt sich am effektivsten durch Mischen vom lipophilen und hydrophilen Emulgator der selben chemischen Klasse finden. Ein Beispiel hierfür wären Span (Sorbitanfettsäureester) und Tween (Polysorbate: mit Polyethylenglycol veretherte Spans) (Mollet, 2000). 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 2.1 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 (Mollet, 2000). HLB-Werte die klassisch nach Griffin berechnet wurden, liegen stets zwischen 1 und 20. Diese Methode ist jedoch nicht anwendbar für ionische Tenside.

Tabelle 2.1: H- und L-Werte für Inkrementberechnung des HLB-Wertes; entnommen aus (Mollet, 2000)

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		

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 optimale 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 ist das Verhältnis der Kettenlänge zum Oberflächenbedarf der Kopfgruppe. Bei größer werdendem Verhältnis nimmt die Krümmung der Mizelloberfläche ab und die Packungsdichte der Kopfgruppen zu. Dieser Effekt kann verstärkt 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 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. Dies ist zum Beispiel bei Polymeren der Fall, die die Eigenschaft haben auf der Wasseroberfläche zu spreiten, sprich sich zu einem dünnen Film auszubreiten. Ein Vorteil von Polymeren ist die Unempfindlichkeit auf Elektrolyte und die häufig gute Stabilität, aber sie verursachen in der Regel auch eine erhöhte Viskosität (Mollet, 2000).

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, O/W-Emulsionen durch Feststoffe zu stabilisieren (Pickering-Emulsionen). Feststoffteilchen die 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 stabilitätsfördernd 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. Solche Stabilisatoren, die nicht in die innere Phase eindringen, aber die die Emulsionströpfchen umhüllen und in Schwebelage halten, nennt man auch Schutzkolloide.

Die höchste Stabilität wird in Mikroemulsionen erreicht, da diese definitionsgemäß thermodynamisch stabil sind. Mikroemulsionen lassen sich laut Dörfler (2002) 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} mN/m
- ausgeprägtes Solubilisierungs- 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 (2002)

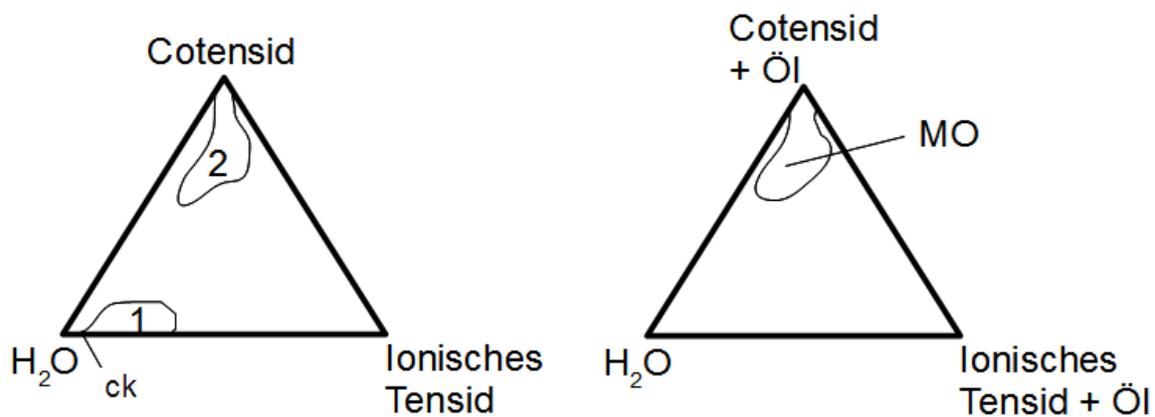


Abbildung 2.1: links: Konzentrationsgebiete von Mizellen (1) und gequollenen inversen Mizellen (2) im ternären System Wasser-Tensid-Cotensid; rechts: Mikroemulsion im ternären System bei konstantem Ölgehalt, nach Dörfler (2002)

beschreibt ausgehend vom ternären System Wasser, Tensid, Cotensid schematisch die Bildung von Mikroemulsion aus gequollenen inversen Mizellen, vgl. Abbildung 2.1. 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 (ck) 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 laut Mollet (2000) bei ionischen Tensiden mit zwei Kohlenwasserstoffketten und bei nichtionischen Tensiden in einem engen Temperaturbereich. In diesem Temperaturbereich entspricht die Öl-Löslichkeit der Wasserlöslichkeit. Die Erkenntnisse aus Abbildung 2.1 lassen darauf schließen, dass es einfacher ist, die richtige Zusammensetzung von Öl und Emulgator für die W/O-Mikroemulsion zu finden, als für 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 (Mollet, 2000).

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 ionischen Mikroemulsionen häufig kein Cotensid. Sie bestehen also aus nur drei Komponenten und lassen sich durch das Konstanthalten der Tensidkonzentration auf ein pseudobinäres System reduzieren. Hier spielt die Temperatur eine sehr viel größere Rolle als für ionische Mikroemulsionen. Dörfler stellt das binäre System Wasser/Niotensid - Öl/Niotensid gegen die Temperatur schematisch dar, vgl. Abbildung 2.2. Es wird deutlich, dass verschiedene Typen von Mikroemulsion und Zweiphasengebiete unterschieden werden müssen, 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 abhängig von Temperatur und Niotensidkonzentration (Dörfler, 2002).

2.2 Verhalten von DNAPLs im Untergrund

DNAPLs zeichnen sich durch ihre spezifisch hohe Dichte und geringe Löslichkeit in Wasser aus. Diese Eigenschaften führen dazu, dass DNAPLs, wenn sie in der Umwelt freigesetzt werden, getrieben durch gravitative Kräfte im Boden bzw. Grundwasser nach unten absinken. Dieses Absinken wird gestoppt, wenn der DNAPL auf undurchlässige Schichten trifft, wo er sich bevorzugt in Pools zusammenlagert, oder wenn der Zufluss von DNAPL gestoppt wird und sich ein Gleichgewichtszustand zwischen gravitativen und kapillaren Kräften einstellt. In diesem Fall liegt der DNAPL in residualer Sättigung in Form von sogenannten Blobs vor.

Aus diesen Pools und Blobs wird kontinuierlich eine kleine Menge DNAPL gelöst und mit der Grundwasserströmung weitertransportiert. Aufgrund der häufig großen Schädlichkeit dieser Substanzen ist das verunreinigte Grundwasser über lange Zeitabschnitte (Jahrzehne bis Jahrhunderte) nicht nutzbar und hydraulische Sanierungsmaßnahmen müssen ergriffen werden. Bei deren Durchführung stellen sich grundsätzliche Probleme. Häufig liegt die DNAPL-Quelle in großen Tiefen und ist somit schlecht erreichbar. Dennoch haben sich hier die sogenannten

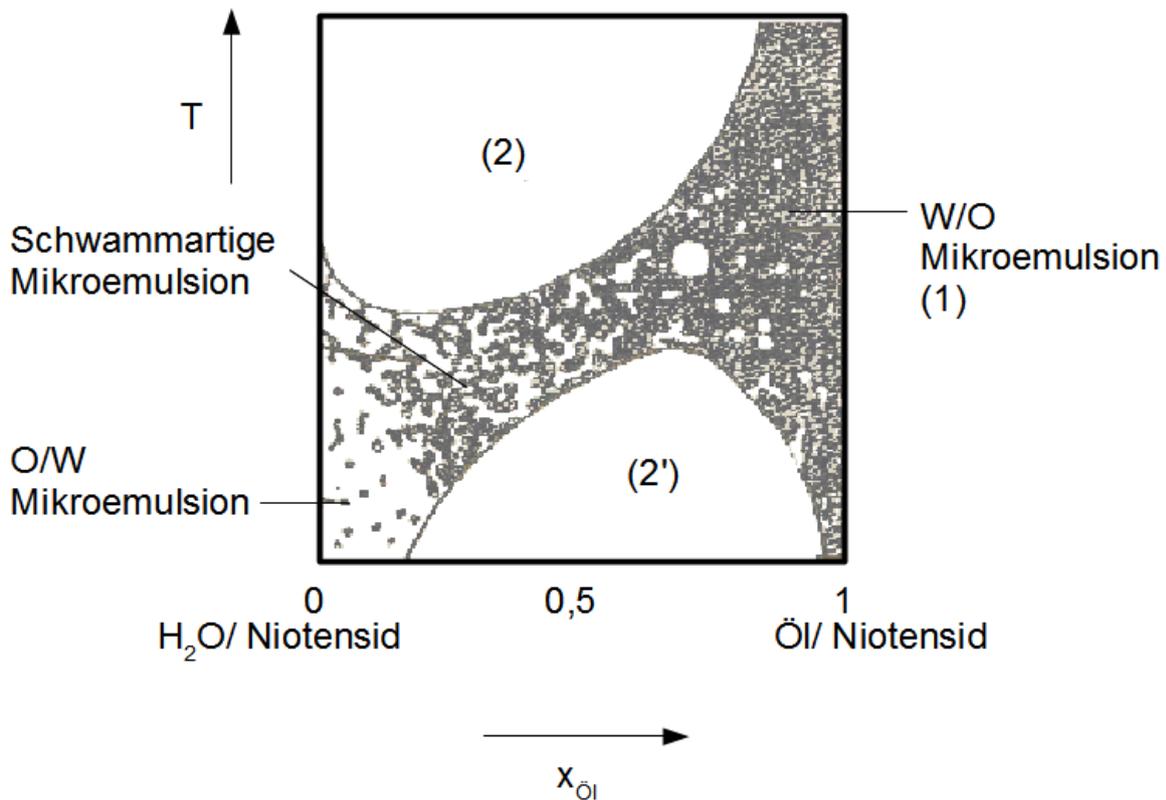


Abbildung 2.2: Schnitt durch ein Zustandsdiagramm Wasser-Öl-Niotensid; (1) einphasiges Gebiet; zweiphasige Gebiet, das Tensid ist hier in der wässrigen (2) bzw. in der öligen (2') Phase gelöst; x Molenbruch, T Temperatur; nach Dörfler (2002)

Pump-and-Treat-Verfahren bewährt, bei denen der DNAPL durch abpumpen des Grundwassers gefördert wird. Das kontaminierte Wasser wird dann aufbereitet und in den Grundwasserleiter oder ein oberflächliches Gewässer zurückgeführt. Allein der erhöhte Wasseraustausch reicht auf Grund der schlechten Löslichkeit von DNAPLs allerdings häufig nicht aus, um mit vertretbarem Zeit- und Energieaufwand eine vollständige Sanierung herbeizuführen. Daher ist es nötig mit Additiven zu arbeiten, welche die Auflösung und den Abtransport des DNAPLs fördern. Das heißt, es wird eine Spüllösung mit einem lösungsvermittelnden Zusatz in den Boden injiziert, die den DNAPL löst und stromabwärts wieder abgepumpt werden kann. Dabei kann es sich zum Beispiel um Alkohole, Polymere oder Tenside handeln. Möglich ist es aber auch, den DNAPL im Boden abzubauen, zum Beispiel durch einbringen starker Oxidationsmittel. In der EU bzw. Deutschland gelten jedoch strenge Bestimmungen für das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser. Genauer regelt die Wasser-Rahmen-Richtlinie (WRRL, EU) und das Wasserhaushaltsgesetz (WHG), sowie die Grundwasserverordnung (GWV) und die Landeswassergesetze. Grundsätzlich ist die Einleitung nur zulässig "...wenn eine nachteilige Veränderung der Wasserbeschaffenheit nicht zu besorgen ist..."(WHG, §48). Aber auch die Entnahme von Grundwasser ist genehmigungspflichtig.

2.3 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 DNAPLs erhöht. Dies beruht auf der Einlagerung in Mizellen: Die Tensidmoleküle lagern sich mit ihrem hydrophoben Ende um die DNAPL-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 unter anderem, dass die Affinität, sich an unpolaren Oberflächen anzulagern, entfällt und die freie Beweglichkeit in der wässrigen Phase möglich wird. Gemäß der "fractional flow theory" wird dabei stets ein Teil des DNAPLs als zusammenhängende Phase vor einer Tensidfront hergeschoben (Falta, 1998). Ein Effekt der meist auch bei der Solubilisierung beobachtet wird, hier aber unerwünscht ist. Mobilisierung ist das weit effektivere Verfahren. Jedoch ist hier ein System mit extrem niedriger Grenzflächenspannung nötig, welches sehr aufwändig zu erstellen ist und es besteht die Gefahr einer unerwünschten vertikalen Mobilisierung, also ein Abgleiten in tiefere Bodenschichten. Die mobilisierte Phase ist daher schlecht hydraulisch kontrollierbar. Zwischen der Mobilisierung und Solubilisierung besteht ein fließender Übergang. Dadurch können auch hohe Austragsraten durch reine Solubilisierung erzielt werden, allerdings steigt damit auch wieder das Risiko einer unerwünschten Mobilisierung. Wie effektiv eine Sanierung mittels Tensidspülung ist, ist abhängig von der Art des DNAPL-Reservoirs, der Bodenart und -Struktur, sowie den Wechselwirkungen zwischen den flüssigen Phasen und mit der festen Phase.

2.4 Bestimmung des Mobilisierungsrisikos

Hier soll das grundsätzliche Vorgehen zur Bestimmung des Mobilisierungsrisikos in Abhängigkeit von den auf das Fluid einwirkenden Kräften beschrieben werden, um die Prozesse in den Säulen besser zu verstehen.

2.4.1 Dimensionslose Kennzahlen

Die Kapillanzahl N_{Ca} gibt das Verhältnis von Viskositätskräften zur Kapillarkräften an, wie in Gleichung 2.1 dargestellt.

$$N_{Ca} = \frac{q_a \mu_a}{\gamma} \quad (2.1)$$

Die Bondzahl N_B drückt das Verhältnis von Auftriebs- zu Kapillarkräften aus, siehe Gleichung 2.2. Die oft großen Dichteunterschiede zwischen Öl- und Wasserphase werden durch sie berücksichtigt.

$$N_B = \frac{\Delta\rho g k k_{ra}}{\gamma} \quad (2.2)$$

Die Trapping Number N_T beschreibt das Kräftegleichgewicht zwischen Kapillarkräften, die den DNAPL in den Porenräumen festhalten und den viskosen und den gravitativen Kräften, die den Weitertransport fördern. Sie ist in Gleichung 2.3 definiert nach Childs (2004). 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 eine variable Viskosität aufgetragen wird. Es können aber auch andere unabhängige Einflussgrößen variiert werden, wie Grenzflächenspannung oder Fließrate.

$$N_T = N_{Ca} + N_B \quad (2.3)$$

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
- k_{ra} die relative Permeabilität von Wasser.

Ist die Grenzflächenspannung nicht bekannt, kann sie näherungsweise aus den Oberflächenspannungen der beiden Phasen nach der Antonow'schen Regel bestimmt werden, (Merkwitz, 1997), siehe Gleichung 2.4 .

$$\sigma^{gf} = \sigma_a - \sigma_b \quad (2.4)$$

Die Antonow'sche Gleichung berücksichtigt jedoch nur die Kräfte zwischen Flüssigphase der einzelnen Phasen und deren Dampfphase. Die Oberflächen werden als konstant und unabhängig von der jeweiligen Phase angenommen und die Wechselwirkungen zwischen den flüssigen Phasen werden nicht beachtet. Dort treten Dispersion, Polarität und Wasserstoffbrückenbindungen auf. Sollen die Grenzflächenspannungen zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern berechnet werden ist zudem die Kenntnis des Kontaktwinkels nötig (Krüss, 2012). 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.

2.4.2 Berechnung der Residualsättigung

Nach Li (2007) lässt sich aus der Trapping Number auf die Residualsättigung zurückrechnen, wie in Gleichung 2.5 dargestellt. So wird eine Relation zwischen den auf das Fluid einwirkenden Kräften und dem Austrag aus der Säule geschaffen.

$$S_n = S_n^{min} + (S_n^{max} - S_n^{min})(1 + (T_1 N_t)^{T_2})^{1/T_2 - 1} \quad (2.5)$$

Dabei ist:

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 ist, desto steiler ist die Kurve.

Pennell (1996) hat in Sand ähnlicher Struktur und Körnung für den DNAPL PCE die kritische Trapping Number bestimmt als $2 * 10^{-5}$ - $5 * 10^{-5}$. In dieser Größenordnung dürfte auch die kritische Trapping Number für das hier untersuchte System liegen.

3 Material und Methoden

3.1 Eingesetzte Chemikalien

Tenside

Die hier untersuchten Tensidsysteme basierten auf einer Emulsion die mittels dem nichtionischen Tensid Brij 97 (Synonym: Brij O10, Sigma Aldrich) stabilisiert wurde. Dabei handelt es sich um einen Polyoxyethylenether des Oleylalkohols, einem einfach ungesättigter C18-Alkohol, verknüpft mit zehn Ethylenoxidgruppen. Die Strukturformel ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Tensid hat einen HLB-Wert von 12 und ist relativ gut wasserlöslich. Unter Rühren und leichter Temperaturerhöhung lässt sich problemlos eine zehnprozentige Tensidlösung herstellen.

Wasser

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

Schwefelkohlenstoff

Der untersuchte DNAPL, Schwefelkohlenstoff (CS_2), zeichnet sich vor allem durch seine geringe Löslichkeit in Wasser (2 g/L), die hohe Dichte ($1,26 \text{ g/mL}$) und den hohen Dampfdruck ($48,2 \text{ kPa}$) aus. Die geringe Löslichkeit und die hohe Dichte sorgen dafür, dass die Mischbarkeit mit Wasser sehr begrenzt ist und dass das CS_2 in Wasser als Schwerphase nach unten absinkt und sich am Gefäßboden zusammen lagert. 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 für den Transfer verwendet und die Proben stets dicht verschlossen und bis zur Analyse kühl gelagert. Um bei Unfällen die Explosionsgefahr gering zu halten wurde in einem speziell eingerichteten Labor gearbeitet. Dieses war ausgestattet mit einer Zwangsbe- bzw. entlüftung. Wobei aufgrund der hohen

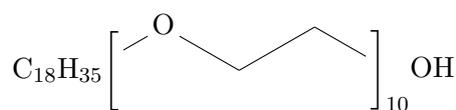


Abbildung 3.1: Strukturformel Brij 97

Dichte der Substanz eine gesonderte Absaugung für den Raum auf Fußbodenhöhe eingerichtet war. 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 in zusätzlichen Stichproben mit einem mobilen PID überwacht. Durch stets als Verunreinigung im CS₂ enthaltenes COS weist das in Reinform geruchsneutrale CS₂ 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 Oil Red angefärbt. 50 g/L waren hier ausreichend. Höhere Konzentrationen können das gesamte Tensidsystem beeinflussen und zu veränderten Grenzflächenspannungen oder sogar zu Polymerisation führen.

Linker und Cotenside

Als Linker kamen zum einen die Alkohole Isopropanol (Synonym: 2-Propanol), Hexanol und Decanol zum Einsatz, zum anderen ein Polyethylenglykol (PEG) mit einer durchschnittlichen molaren Masse von 1500 g/mol. Dabei kann man eine Unterscheidung in hydrophile und lipophile Linker vornehmen. Langkettige Alkohole (ab C₆) sind verbreitete lipophile Linker, während PEGs gerne als hydrophile Linker eingesetzt werden. 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 setzen sich in der Grenzschicht zwischen die Kopfgruppen der Tensidmoleküle. Dort verringern sie die Wechselwirkungen der Kopfgruppen untereinander und vergrößern zudem die Oberfläche der Mizelle. Lipophile Linker bewegen sich zwischen die Alkylketten des Tensids in der Ölphase und vergrößern dadurch 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 3.2) 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 herabzusetzen. Lutensol ON 60 (Abbildung 4.5(b)) ist ein Polyoxyethylenglycolether, sechsfach ethyliert, mit einem HLB-Wert von 12. Seine Struktur ähnelt der von Brij 97, wobei der polare Molekülteil, also die hydrophile Kopfgruppe, kleiner ist. Das kann sich, genau wie verlängerte Kohlenstoffketten, positiv auf die Mizellgeometrie auswirken und die Oberflächenkrümmung verkleinern, da die Kopfgruppe im Verhältnis zur Kohlenstoffkette weniger Platz beansprucht. Igepal CO-630 (Abbildung 3.4) ist ein Polyoxyethylen-nonylphenylether und hat einen HLB-Wert von 13. Igepal hat ebenfalls eine ähnliche Struktur wie Brij 97. Es unterscheidet sich von diesem durch eine kürzere Kohlenwasserstoffkette und einen stattdessen vorhandenen Ben-

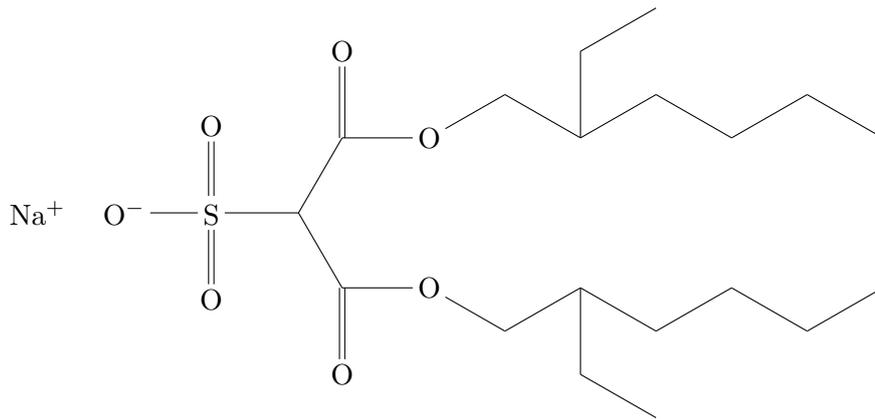


Abbildung 3.2: Strukturformel Lutensit A-BO

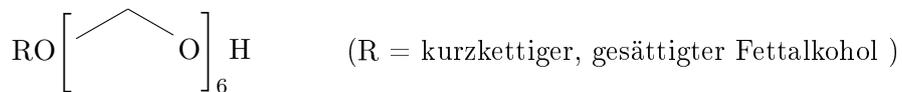


Abbildung 3.3: Strukturformel Lutensol ON 60

zolring. Dieser kann, ähnlich wie die zwei Ketten bei Lutensit, eine Aufweitung der Abstände zwischen KW-Ketten bedingen.

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 HPLC eingesetzt.

Um Spritzen, Kanülen und Gläser zwischendurch zu reinigen wurde Isopropanol verwendet. Dieser stört im Gegensatz zu Beispielsweise Aceton die HPLC-Messung nicht.

3.2 Durchführung der Batchversuche

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 weitgehender Kontrolle äußerer Einflüsse miteinander. Die verschiedenen Einflussgrößen lassen sich im Versuch gezielt einzeln variieren, wobei andere Einflussgrößen

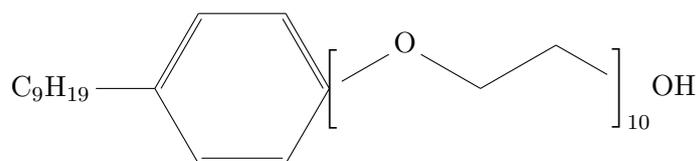


Abbildung 3.4: Strukturformel Igepal

konstant gehalten werden. In vorangegangenen Versuchen wurde die Effizienz verschiedener Tenside untersucht. Für ausgewählte Tensidlösungen wurde der Einfluss von Fremdionen und der Tensidkonzentration ermittelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse der vorhergehenden Versuche überprüft und erweitert. Es wurden Versuchsreihen mit Tensidkonzentrationen im Bereich der CMC (Critical Mizelle Concentration), sowie über eine große Konzentrationsspanne mit Tensidgehalten von bis zu 10 % durchgeführt. Anschließend wurde versucht das Emulsionssystem zu optimieren durch den Zusatz von weiteren Additiven, da Mischungen häufig effektiver sind als ein Einzeltensid.

3.2.1 Eruiierung der Ergebnisse aus vorangegangenen Versuchen

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden bereits Batchversuche durchgeführt. Mittels dieser wurde das Tensid Brij 97 wegen seiner sehr guten Solubilisierungseigenschaften für den vorliegenden DNAPL und der geringen Querempfindlichkeit gegen Fremdionen aus fünfzehn getesteten anionischen und nichtionische Tensiden ausgewählt. Um die dort bestimmten Messergebnisse abzusichern und zu erweitern, wurden zwei weitere Versuchsreihen mit dem ausgewählten Tensid durchgeführt. Hier ging es nun zum einen darum, eine großen Konzentrationsspanne zu untersuchen. Zum anderen wurde der Konzentrationsbereich nahe der kritische Mizellkonzentration (CMC) genauer betrachtet (vgl. Kapitel 3.2.1). Bei beiden Messreihen wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt und die erhaltenen Messwerte mit denen aus den vorangegangenen Versuchen verglichen.

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 mit einer gasdichten Spritze. Um einen Druckausgleich während des Flüssigkeitstransfers zu ermöglichen wurde das Vial mit einer zweiten, feinen Nadel belüftet. Bei dieser war die Spitze zuvor mit einem Schleifstein abgerundet worden, um sowohl eine Beschädigung des Ventils, als auch das Verstopfen der Nadel zu verhindern.

Aus Tensid und Wasser wurde zunächst eine Stammlösung hergestellt. Das Tensid wurde in eine Glasflasche eingewogen und mit Wasser aufgefüllt. Alle Massen wurden durch Wägung 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 über die Ventile zugegeben. Dazu war eine Umrechnung zwischen gewünschten Massenanteilen und den entsprechenden Volumenzugaben der einzelnen Komponenten erforderlich, weshalb die Dichte der Tensidlösung, des Wassers und des DNAPLs benötigt wurden.

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

Für die Analytik wurde aus der leichten Phase Probe entnommen und in zwei Schritten auf das Verhältnis 1/100 in Methanol verdünnt. Die Verdünnung in zwei Schritten war nötig, um eine repräsentative Probenahme zu gewährleisten. Die Bestimmung der Konzentration an gelöstem CS₂ erfolgte mittels HPLC mit UV/VIS-Detektor bei einer Wellenlänge von 315 nm. Aus der gemessenen Konzentration und der Tensidkonzentration wurde das Solubilisierungspotentials berechnet, indem die Masse an gelöstem CS₂ auf die Masse an Tensid bezogen wurde: $S = m_{CDS}/m_{Surfactant}$.

Die Dichte der Proben wurde bestimmt durch wiegen eines definierten Probevolumens. 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-Ubbelohde-Viskosimeter 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 µm Durchmesser verwendet. Für die Reihe mit niedrigen Tensidkonzentrationen wurde ein Viskosimeter mit einem Kapillardurchmesser von 10 µm genutzt, wodurch die Fließzeiten verlängert und somit die Genauigkeit erhöht wurde. Beide Viskosimeter waren vorab mit destilliertem Wasser kalibriert worden. Über die Multiplikation der so erhaltenen kinematischen Viskosität mit der Dichte konnte die dynamische Viskosität berechnet werden. 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.

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.

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 Solubilisierungsra-

te 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.

3.2.2 Optimierung des Tensidsystems

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

Reihe 1: Kombination einer Stammemulsion mit Linkern und Cotensid

Zunächst wurde eine zweiprozentige Tensidlösung hergestellt. Hierzu wurde Tensid in eine 250 ml Glasflasche eingewogen und mit Wasser auf die gewünschte Masse aufgefüllt. Der Ansatz wurde erwärmt und gerührt bis zur vollständigen Auflösung des Tensids. Von der Tensidlösung wurde ein Teil in eine 100 ml-Flasche überführt. Diese wurde verschlossen mit einer Schraubkappe aus PP mit PTFE-Inlay und Luer-Anschlüssen. Zur Tensidlösung wurde nun die gleiche Masse an CS₂ gegeben und das ganze gut geschüttelt, sodass eine gleichmäßig Emulsion entstand.

Die Emulsion wurde auf acht 15 ml-Vials verteilt, wobei die Zugabe mit gasdichten Spritzen über Mininert-Ventile erfolgte. Der erste Ansatz, blieb als Referenz ohne Zusatz. In die weiteren Vials wurde je ein Linker oder ein Cotensid zugegeben. Die Zugabe erfolgte durch langsames Zutropfen mittels einer 1 ml-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.

Reihe 2: Erstellen eines Dreikomponentensystems vor Zugabe des DNAPLs

In der Literatur besteht Uneinigkeit darüber, ob die Reihenfolge der Komponentenzugabe bei der Erstellung einer Mikroemulsion eine Rolle spielt oder nicht (Mollet, 2000). 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 CS₂ zugegeben. Die Überlegung hierbei war, mit den lipophilen Linkern 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 zunächst mit dem DNAPL zu vermischen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit und der damit schlechten

Transportabilität im Grundwasser wurde diese Option in den durchgeführten Batchversuchen nicht berücksichtigt.

In wiederum acht Vials wurde die zweiprozentige Tensidstammllösung 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.

3.3 Material und Vorbereitung für die Säulenversuche

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 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.

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

3.3.1 Material und Aufbau der Säulen

Die verwendeten Glassäulen hatten einen Innendurchmesser von 40 mm und waren 0,5 m lang. Die Verwendung von Glas als Säulenmaterial ermöglicht die optische Überwachung der Strömung. Effekte wie z.B. Fingering und Mobilisierung können gut beobachtet und der Sanierungs-

Tabelle 3.1: Säulenzubehör

ID	Bezeichnung	Material	Anzahl
a	Säule	Glas	1
b	Deckplatte mit Anschluss	Edelstahl	2
c	Ringscheibe	Edelstahl	2
d	Stützring	PVC	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, verzinkt	6
j	Gewindestangen mit Sechskantkopf	Stahl, verzinkt	3
k	Unterlegscheibe	Stahl, verzinkt	9
l	Federring	Stahl, verzinkt	9
m	Netz	Edelstahl	2
n	Lochplatte	Edelstahl	2
o	Feder	Edelstahl	1
p	Abstandshalter innen	PTFE	1
q	Abstandshalter außen	PTFE	1
r	Mutter	Edelstahl	9
s	Füße	Aluminium	3

verlauf fotografisch dokumentiert werden. Das weitere Säulenzubehör ist in Abbildung 3.5 vollständig zu sehen und in Tabelle 3.1 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 Schraubendenen wurden die Füße (s) geschraubt und die Säule auf diese 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, siehe Abschnitt 3.3.1.

Die Höhe der Sandfüllung wurde mit einem Abstandshalter überprüft und falls nötig durch vorsichtiges Entfernen oder Zugeben von Sand mittels eines Löffels 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



Abbildung 3.5: Säulenzubehör

Bodenteil verbaut und verschraubt. Boden und Kopf der Säule wurden mit den Gewindestangen (j) verbunden. Alle Muttern (r) wurden mit 9 Nm 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 0,4 mm sowie 1,25 mm gesiebt. Für den Feinsand (Dorfner GEBA) wurden Siebe der Maschenweite 0,063 mm und 0,315 mm verwendet. Die jeweilige Mittelfraktion wurde im Sieb gewaschen um die Feinbestandteile zu entfernen und anschließend im Trockenofen bei 105°C mindestens 24 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 Schieber nach unten verschlossen werden kann, dem eigentlichen Fallrohr und einem Stutzen, mit dem es auf die Säulen aufgesetzt wurde. Am oberen Ende des Fall-

Bezeichnung	Wert	Einheit
$d_{S\ddot{a}ule}$	4	cm
$l_{S\ddot{a}ule}$	50	cm
Abdeckung	0,5	cm
Abstandshalter	1,2	cm
Lochplatte und Netz	0,3	cm
Leerraum (Feder)	0,5	cm

Tabelle 3.2: Konstanten der Säule

rohres wurde eine auf den jeweiligen Sand abgestimmte Metallscheibe mit Löchern als Blende eingelegt. Für den Mittelsand wurde ein Lochdurchmesser von 3 mm und für den Feinsand ein Durchmesser von 2 mm verwendet. Im Fallrohr waren zwei zueinander verdrehte Netze aus Draht als Diffusor gespannt. Sie sollten der Dichteentmischung während des freien Falls entgegenwirken. 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 des Befülles ermöglicht. Die Säule wurde über den Stutzen mit dem Fallrohr verbunden und auf eine Vibrierplatte gestellt. Durch einen aufgeschraubten druckluftgetriebenen Vibrator wurde die Platte, 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 (2,65 g/ml). Zur Berechnung des Porenvolumens der Säule wurden die in Tabelle 3.2 aufgeführten Konstanten angenommen.

Die fertig gepackten Säulen wurden einer Dichtigkeitskontrolle unterzogen. Dazu wurde der obere Auslass verschlossen und die Säule von unten mit einer Stickstoffleitung verbunden. Es wurde ein Druck von 200 mbar angelegt und zwei 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, die das Entweichen von Luft aus der Säule anzeigen.

3.3.2 Aufsättigen der Säulen

Sättigung mit Kohlendioxid

Die mit Sand gepackten verschlossenen Säulen wurden zunächst 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 0,3 bar eingestellt und die Säule mindestens 10min durchströmt. Dies dient dazu die Luft aus der Säule zu entfernen und durch das besser wasserlösliche CO_2 zu ersetzen. So wird störenden Luftblasen in der Säule vorgebeugt.

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 vier 2 L-Flaschen gepumpt. Entgast wurde das Wasser durch Erzeugen eines Unterdruckes (60-80 mbar) mittels einer Membranpumpe. Siedeperlen aus Glas in den Flaschen sollten die Blasenbildung fördern. Der Entgasungsvorgang dauerte mindestens eine Stunde lang, am Ende sollten bei leichtem Schütteln der Flaschen keine Bläschen mehr sichtbar sein. Nach dem Entgasen wurde der Luftraum über der Flüssigkeit mit Argon gefüllt, die Flaschen an die Pumpenzuleitungen 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.

Aufättigen mit CS₂

Zunächst musste das Vorratsgefäß mit CS₂ befüllt werden. Dazu wurde eine auf einem Brett fest montierte gasdichte Glasspritze (10 ml, Hamilton/ VWR) über ein Dreiwegeventil (PTFE) 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 Überschichten des DNAPLs verbleiben musste. Durch das Überschichten 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, Swagelok) wurde der Weg zu einer Säule freigeschaltet und die Säule von unten nach oben befüllt. Dabei wurde mindestens ein Porenvolumen (PV) CS₂ in die Säule gepumpt, mit einer Fließrate von 3 ml/min. Anschließend wurde mit drei bis vier PV Wasser nachgespült. Dabei wurde sowohl abwärts, als auch aufwärts gespült. Dadurch sollte überschüssiger DNAPL aus der Säule entfernt werden. Die Residualsättigung 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: $m_{Wasser} * \rho_{Wasser} = V_{Wasser} = V_{CS_2}$; das Volumen des verdrängten Wassers entspricht dessen Masse, da die Dichte von Wasser ziemlich genau 1 g/ml beträgt und das Volumen an verdrängtem Wasser entspricht dem Volumen an CS₂.



Abbildung 3.6: Befüllen der Vorratsflasche

3.3.3 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 (Kern PCB 6000-1 mit serieller Schnittstelle) platziert. Der Ausfluss aus den Flaschen wurde kontinuierlich mittels Messprotokoll auf dem Laborrechner erfasst und die Masse und Zeit festgehalten. Für Einwaagen stand eine Analysenwaage (Sartorius, max. 120 g, Auflösung 0,1 mg) und eine weitere Präzisionswaage zur Verfügung (Sartorius, max. 3 kg, Auflösung 10 mg). Hier wurden auch alle Proben gewogen. Die Säulen konnten aufgrund ihres zu hohen Gewichtes nicht im Labor gewogen werden. Hier wurde auf eine Industriewaage (Messbereich 12 kg, Auflösung 1 g) zurückgegriffen.

3.3.4 Probenahmetechnik

Zur Probenahme wurden Glasflaschen in unterschiedlichen Größen, von 100ml bis 1L, verwendet. Die Flaschen wurden mit Schraubkappen (T-Serie, Omnifit) mit PTFE-Dichtung und zwei integrierten konischen Durchführungen verschlossen. Durch die Durchführungen konnten die Flaschen mittels Schläuchen an den Auslauf der Säulen angeschlossen werden. Um die Verdampfungsverluste gering zu halten, aber einen Druckaufbau zu verhindern, wurde auf die zwei-

te Durchführung eine gekürzte Nadel mit einem Durchmesser von 6 mm gesteckt. Die gefüllten Flaschen wurden bis zur weiteren Untersuchung des Eluats mit PTFE-Stopfen verschlossen. Kleine Fraktionen bis 60 ml wurden in Vials mit passenden, den Omnifit-Deckeln nachempfundenen Schraubkappen aufgefangen. Die kleinen Flaschen gestalteten den Aufbau bei Benutzung des Fraktionensammlers mit insgesamt 32 Schläuchen übersichtlicher und verringerten aufgrund des kleinen Luftraums die Verluste durch Ausgasen.

3.3.5 Steuerung des Flusses

Vor den Pumpen und vor den Säulen waren Drei-Wege-Ventile verbaut. Über die Ventile vor den Pumpen konnte zum einen Blasenfreiheit nach Ansaugen 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 Zuleitungen) zu lenken, bzw. dienten dem Umschalten zwischen Aufwärts- und Abwärtsströmung in der Säule. Die Anordnung ist in Abbildung 3.7(a) zu sehen.

In den Bereichen des Versuchsaufbaus, die mit dem reinen CS_2 in Berührung kamen, waren Umschaltventile (Edelstahl, Swagelog) verbaut. Die vordere Ventilreihe schaltete zwischen Verteiler oder direktem Zufluss über die jeweiligen Zuleitungen. Die hintere Ventilreihe und die oberhalb der Säulen angeordneten Ventile schalteten zwischen Auf- und Abwärtsdurchströmung der Säulen, vgl. Abbildung 3.7(b).

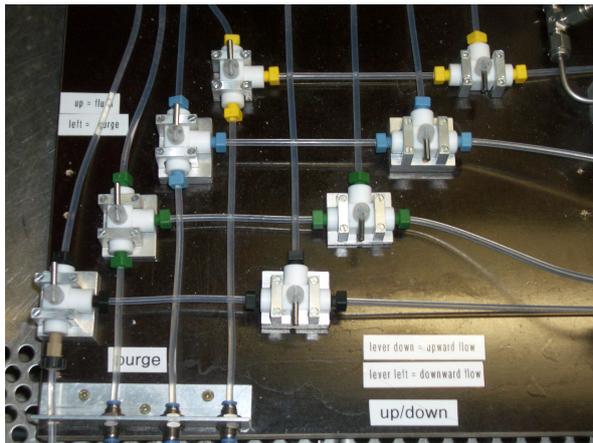
Hinter den Säulen wurden Nadelventile eingebaut, um für einen kontrollierten Druckabfall nach der Säule zu sorgen und so Kavitation und damit Ausgasen in den Schläuchen zu verhindern.

Um ein Tauschen der Flaschen ohne Unterbrechung des Flusses zu ermöglichen, wurden an die Leitungen hinter den Nadelventilen weitere Umschaltventile (Edelstahl, Swagelog) verbaut. Dadurch konnten jeweils zwei Flaschen an einen Kanal angeschlossen und manuell zwischen beiden umgeschaltet werden, ohne den Fluss zu unterbrechen. Um mit 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 mögliche Ventilstellungen geschaltet. Somit war es möglich, bis zu acht Proben zu sammeln, bevor Flaschen getauscht und das Motorprogramm neu gestartet werden musste.

3.4 Durchführung der Säulenversuche

3.4.1 Vorbereitung

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 3.3.2 beschrieben aufgesättigt werden.



(a) Dreiwegeventile zur Steuerung des Zulaufs



(b) Umschaltventile und Verteiler

Abbildung 3.7: Ventile zur Steuerung des Flusses in den Säulen

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).

3.4.2 Sanierung

Die Säulen wurden saniert, indem zunächst mit einer Tensidlösung und danach mit Wasser gespült wurden. Um eine vollständige Sanierung zu erhalten und eine mögliche Restkontamination bilanzieren zu können, wurden die Säulen anschließend mit Isopropanol (IPA) und ein weiteres Mal mit Wasser nachgespült. Die Randbedingungen der einzelnen Säulen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Die Probenahmegefäße wurden das erste Mal kurz vor dem Durchbruch der Emulsion gewechselt. Danach wurde zunächst alle 0,3 Porenvolumen (PV) gewechselt, später dann nur noch nach 0,7 PV. Das Umschalten auf Wasserspülung erfolgte erst, nachdem keine weiße Emulsion mehr in der Säule sichtbar bzw. die aufgefangene Flüssigkeit in den Flaschen klar war. Das Ende der Wasserspülung wurde bestimmt durch Messen der Oberflächenspannung. Mit fortgeschrittener Verdünnung der Tensidreste in der Säule steigt diese wieder auf den Wert von Wasser (73 mN/m) an.

Versuch	Säule Nr.	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	Dorsilit 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	Dorsilit No 8	0.35	210.21	2	58.28	1	0.5	3.99	2.86
8	34	Dorsilit 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	Dorsilit No 8	0.34	200.29	1	43.88	1	0.005	5.85	3.27
9	38	Dorsilit 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	Dorsilit No 8	0.35	206.01	1	49.37	0.5	0.005	4.77	2.80
10	46	Dorsilit 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	Dorsilit No 8	0.38	224.32	1	59.46	0.5	0.005	5.50	3.27
12	54	Dorsilit No 8	0.38	225.08	1	56.96	0.5	0.005	5.32	3.08

Tabelle 3.3: Bedingungen der einzelnen Säulenversuche

3.4.3 Messgrößen

Die Konzentration an CS₂ 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 zugrundegelegten 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 Proben in zwei Schritten verdünnt um eine einheitlichere Probe zu erhalten. Im ersten Schritt wurden 2 ml Probe in 20 ml Methanol gelöst und daraus wiederum 1/10 weiterverdünnt.

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.

Die Oberflächenspannung (OFS) wurde mit einem Blasendrucktensiometer (BPA-1P, Sinterface) bestimmt. 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 Wasserspülung vollständig ist (OFS entspricht der von Wasser: 73 mN/m).

Für einzelne Proben wurde zudem die Viskosität bestimmt. Diese wurde mit einem Ubbelohde-Vikosimeter 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.

4 Ergebnisse der Batchversuche

4.1 CMC-Konzentrationsreihe

4.1.1 Aussehen und Stabilität

Wie auch in früheren Versuchen, wurden in allen Ansätzen mehrere Phasen ausgebildet. 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 es war nach einmaligem Verschütteln bereits nach 2-3 Stunden keine optische Veränderung der Zusammensetzung mehr erkennbar. Die Phasenzusammensetzung blieb bei 20°C zwei Wochen lang stabil. Erst im Kühlraum bei 8°C war ein leichtes Absetzen der mittleren Phase zu beobachten.

Die am niedrigsten 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.

4.1.2 Messergebnisse

Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.1 grafisch dargestellt. 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. Im betrachteten Konzentrationsbereich fällt das Solubilisierungspotential bei Zugabe von Tensid zunächst deutlich und bei weiterer Tensidzugaben geringer ab. Der Verlauf lässt sich mit der Mizellbildung erklären. So lagern sich zunächst Tensidmoleküle an die Grenzfläche an, senken die Grenzflächenspannung und verbessern die Solubilisierung sehr rasch. Dieser Effekt wird bereits durch kleinste Mengen eines Emulgators erreicht. Bei Erreichen der CMC ändert sich die Grenzflächenspannung nicht mehr und eine weitere Solubilisierung wird nur noch durch die Einlagerung in Mizellen erreicht. Da in einer Mizelle die DNAPL-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

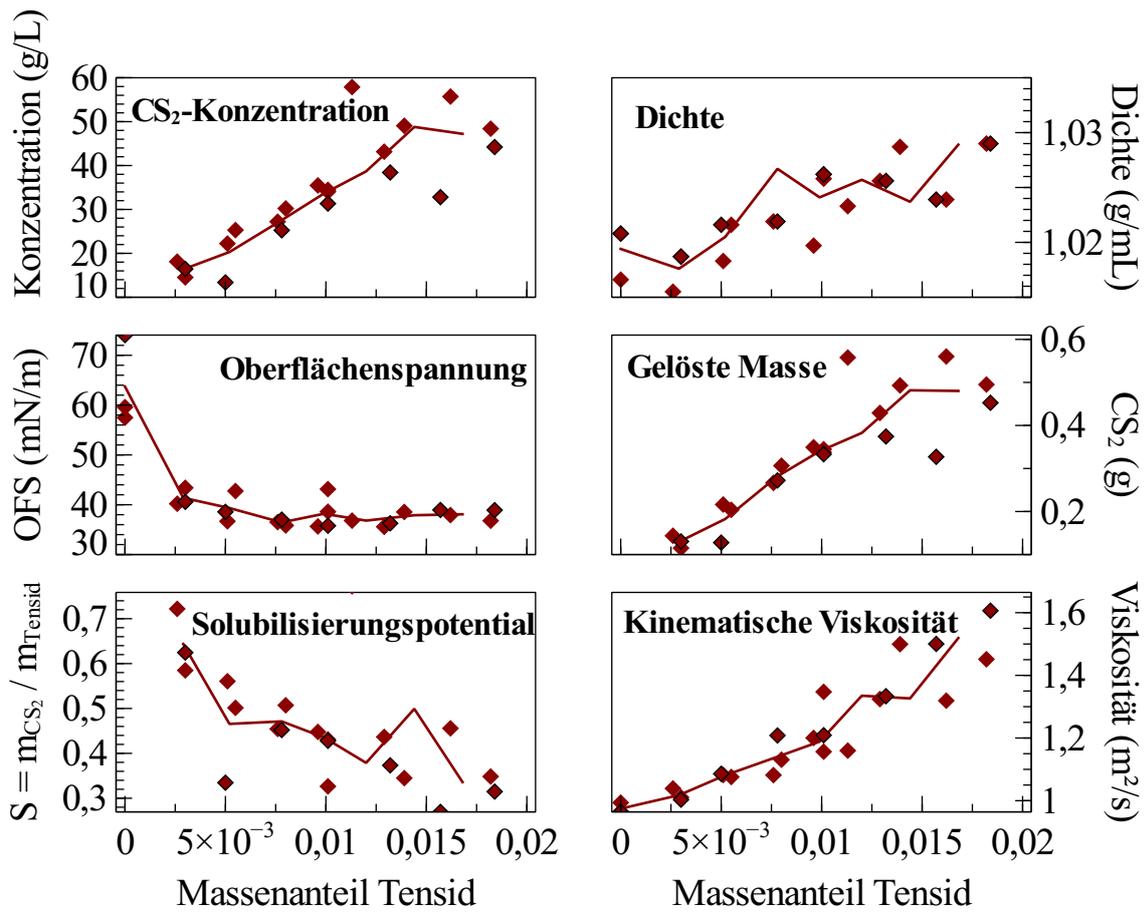


Abbildung 4.1: Messwerte der Batchversuche mit Tensidkonzentrationen nahe der CMC

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 geringe Menge an gelöstem CS₂. Dieses löst sich in reinem Wasser zu 2 g/L. Wobei die Löslichkeit durch das bivalente Salz Calciumchlorid leicht erhöht sein kann.

Die Dichte war für alle Proben nur gering erhöht mit 1,02-1,03 g/ml, wobei eine steigende Dichte mit steigender Tensid- und damit auch CS₂-Konzentration zu verzeichnen war. Ebenso verhielt es sich mit der Viskosität, die mit steigender Tensidkonzentration anstieg und ihr Maximum bei 1,6 m²/s erreichte.

4.1.3 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 gelösten Masse und der 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, sondern lagern mehr DNAPL in ihr Inneres ein. Das führt zu einem Anstieg der Dichte.

4.2 Große Konzentrationsreihe

4.2.1 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 schwammartig 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.

4.2.2 Messergebnisse

In Abbildung 4.2 sind die Messergebnisse graphisch dargestellt. 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 5 m²/s. Oberhalb von 5% Tensid stieg die Viskosität stark, auf Werte über 40 m²/s, an. In diesen Bereichen war mit dem verwendeten Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillardurchmesser 20 μm) kaum noch eine Messung durchführbar. Ein Messdurchgang dauerte hier zehn Minuten. Eine Mehrfachbestimmung

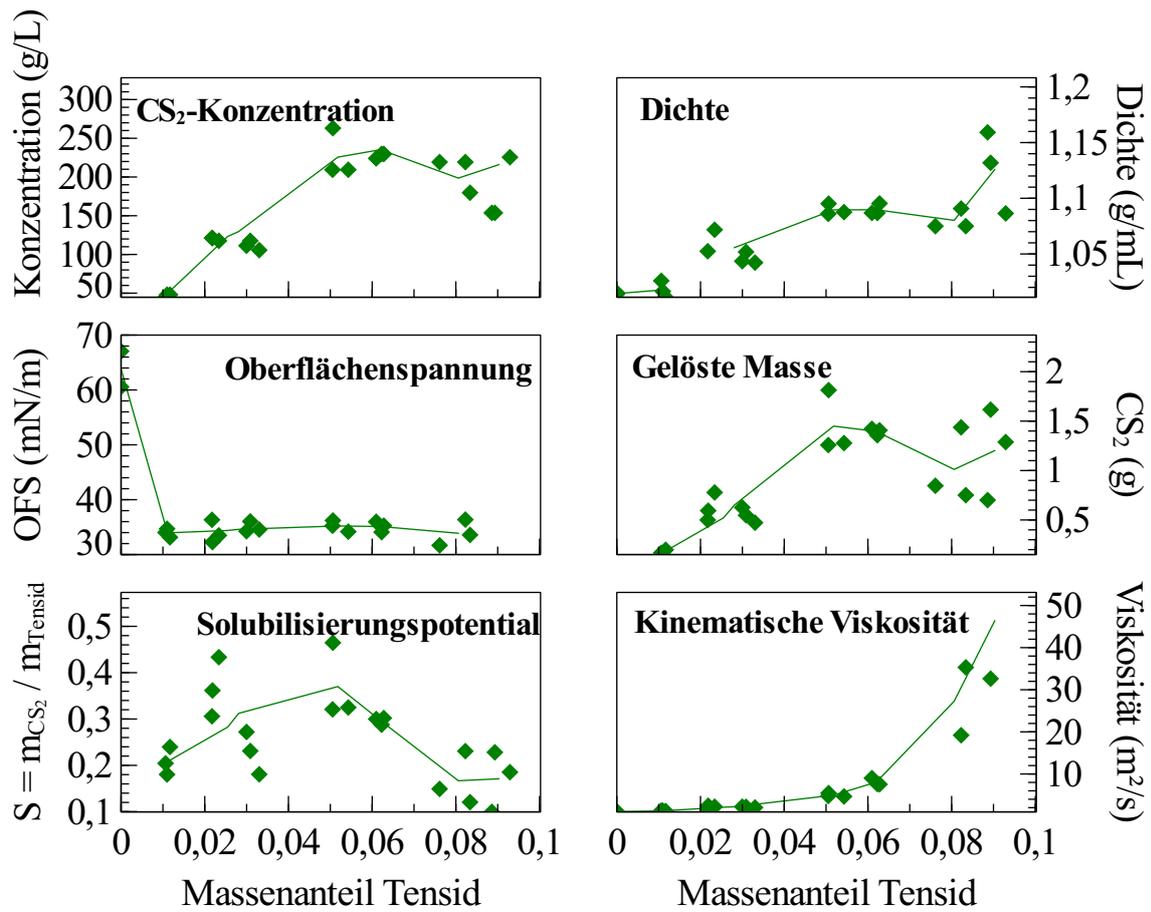


Abbildung 4.2: Messwerte der Batchreihe über eine große Spanne der Tensidkonzentration

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

Die Oberflächenspannung lag für alle Tensid enthaltenden Proben konstant bei 35 mN/m, nur die Referenzproben ohne Tensid lagen über 60 mN/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 g/L. Die Dichte und damit auch die Masse an gelöster Schwerphase war also deutlich erhöht.

4.2.3 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 der Druck im porösen Medium bei gleicher Fließrate ansteigt. Die Vorhersage des Verhaltens der Emulsion im Boden bei induziertem Fluss wird schwieriger.

4.3 Vergleich mit den Ergebnissen früherer Versuchsreihen

In Abbildung 4.3 sind die Messwerte der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuche dargestellt und werden verglichen mit den Mittelwerten aus allen durchgeführten Versuchen, also den Werten aus früheren Versuchen und den Werten aus den hier beschriebenen Versuchen. Die getroffenen Aussagen können hier nochmal verbessert werden, durch die größere Anzahl an betrachteten Messpunkten. Bei betrachten des Solubilisierungspotentials wird deutlich, dass die Effektivität zunächst stark abnimmt. Ab einer Tensidkonzentration von einem Prozent verändert sich das Solubilisierungspotential nur noch langsam. Die Konzentration an gelöstem CS₂ steigt bis zu einer Tensidkonzentration von 2,25% stark an. Bei höheren Tensidkonzentrationen verändert sich Konzentration an gelöstem DNAPL nicht mehr. 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.

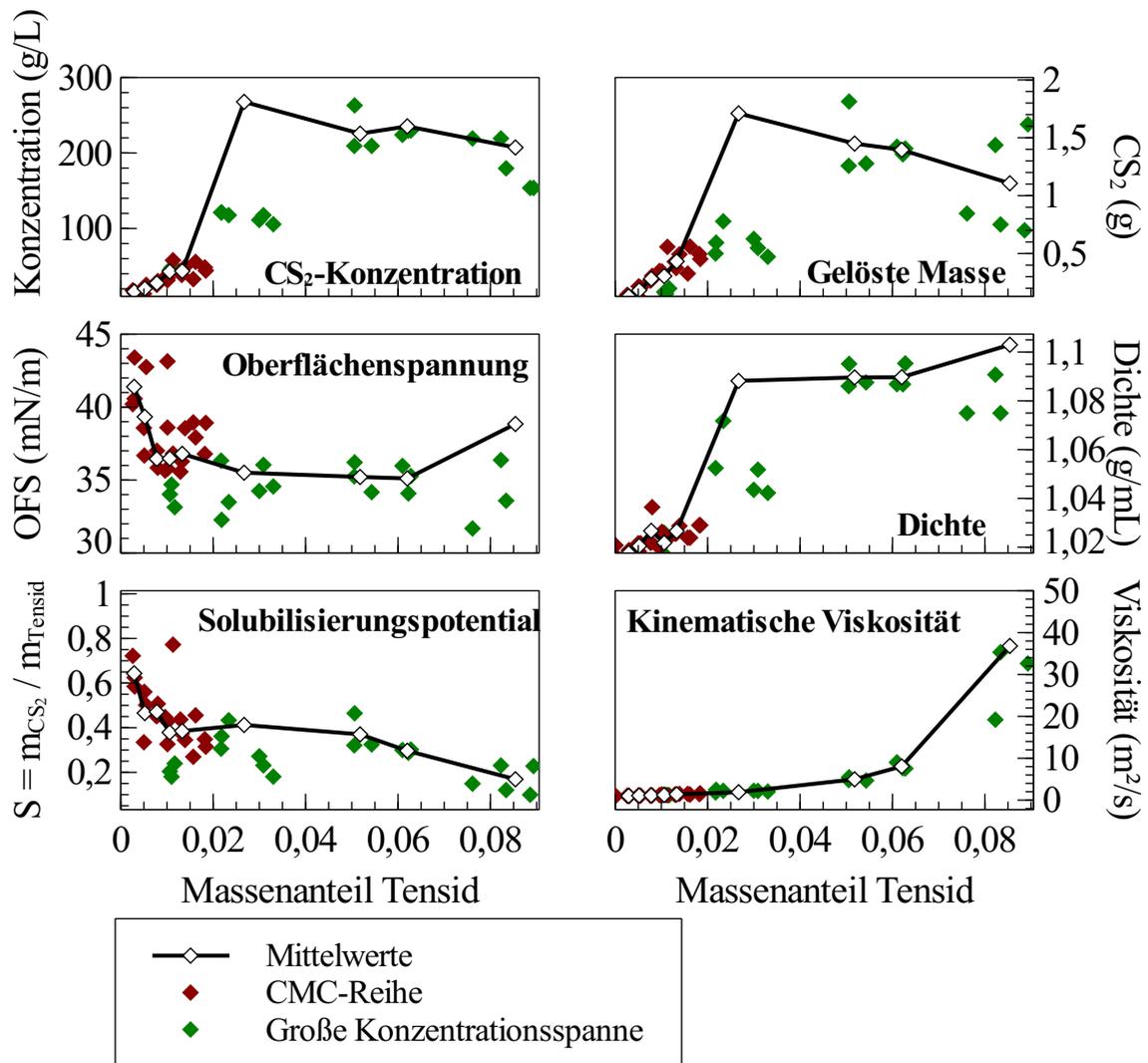


Abbildung 4.3: Messwerte der Batchversuche



Abbildung 4.4: Kombination einer Stammemulsion mit Linkern und Cotensid

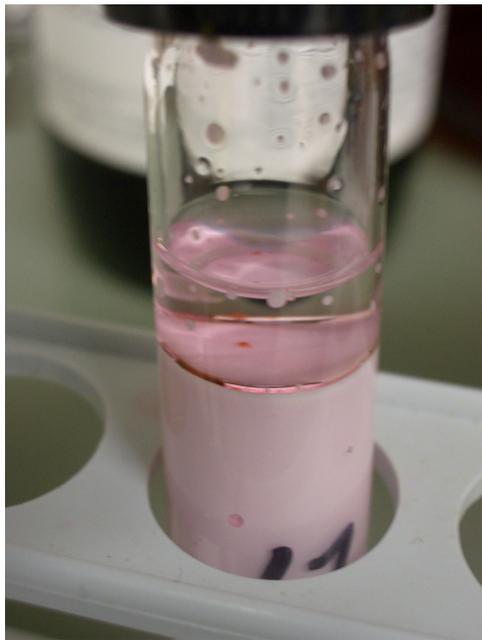
4.4 Versuchsreihen zur Optimierung des Tensidsystems

4.4.1 Aussehen und Stabilität

Reihe 1: Kombination einer Stammemulsion mit Linkern und Cotensid

Abbildung 4.4 zeigt die Proben der ersten Versuchsreihe. Bei Zugabe von Hexanol und Decanol zum Dreikomponentensystem Wasser-Tensid- CS_2 , war zu beobachten, wie sich der Alkohol auf der Oberfläche anreicherte statt 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 4.5(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 CS_2 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 4.5(b)). Außerdem war ein großer Anteil an nicht solubilisierter Schwerphase vorhanden. Die Mittelphase war über den Beobachtungszeitraum stabil, bei konstant auf 20°C gehaltener Temperatur. Nach der Lagerung



(a) Hexanol



(b) Lutensol

Abbildung 4.5: Auffällige Proben bei der Herstellung der linker kombinierten Emulsionen

im Kühlraum und neuerlichem Aufschütteln der Proben konnten diese Strukturen jedoch nicht wieder hergestellt werden.

Reihe 2: Erstellen eines Dreikomponentensystems vor Zugabe des DNAPLs

Die Proben der zweiten Versuchsreihe waren optisch unauffällig, vgl. Abbildung 4.6. Alle hatten eine weiß bis leicht rosa gefärbte Leichtphase und rosa Mittelphase bei vollständiger Solubilisierung des zugegebenen Schwefelkohlenstoffs.

Im Vergleich der Proben 15 aus Reihe 1 und m5 aus Reihe 2 (Lutensit A-BO) fällt auf, dass die Lösungen deutlich unterschiedlich aussehen. Während bei Probe m5 ein deutlicher Rest Schwerphase nicht solubilisiert wurde und sich eine auffällige Mittelphase gebildet hat, ist bei Probe 15 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.

4.4.2 Messergebnisse

Da sich mit keiner der Mischungen spontan Mikroemulsion bildete und keine 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.



Abbildung 4.6: Erstellen eines Dreikomponentensystems vor Zugabe des DNAPLs

4.4.3 Zusammenfassung und Bewertung

Das vorrangige Ziel, durch die Zugabe eines Linkers oder Cotensids 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 den experimentellen Bedingungen wie Reihenfolge der Zugabe, Zugabegeschwindigkeit und Equilibrationszeit oder an Randbedingungen, wie Temperatur und Salinität.

Dass es grundsätzlich möglich ist, eine mit Brij 97 stabilisierte Makroemulsion mit einem Linker zu brechen, zeigen die Versuche von 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 (DNAPL, Tensid, Wasser, Linker) abgestimmt sein. Gleiches gilt auch für die Cotenside. Erwünscht ist ein vermehrtes Eindringen des Cotensides in die Schwerphase. Dies lässt sich auf verschiedenen Wegen erreichen. Ein anionisches Tensid reagiert potentiell sensitiv auf die Erhöhung der Ionenkonzentration. Bei steigender Salinität wird der HLB-Wert kleiner (Sabatini, 2000), das heißt die Öllöslichkeit steigt. Daher wäre die Erhöhung der Salzkonzentration in der Lösung eine Möglichkeit das Eindringen des anionischen Cotensides in die Schwerphase zu erhöhen. Einziges in den beschriebenen Versuchen eingesetztes anionisches Cotensid war Lutensit A-BO. Hier erscheint der zusätzliche Einsatz von Salz allerdings nicht sinnvoll, da das Cotensid eine bereits schlechte Löslichkeit in der wässrigen Tensidlösung zeigte (vgl. Kap. 3.2.2) und sich die Löslichkeit für CS₂ verschlechterte (vgl. Kap. 4.4.1). Hier liegt die Vermutung nahe, dass Lu-

tensit A-BO bereits eher lipophil ist, aber bevorzugt an Stelle von CS_2 solubilisiert wird. Wie sich die Temperatur bei der Emulsifikation auf die Tröpfchengröße auswirkt zeigt Shinoda (1969) mit seinen Untersuchungen an einer zu Brij 97 verwandten Gruppe von Tensiden. Es wird außerdem der Zusammenhang zwischen Phaseninversionstemperatur und Größe der hydrophilen Gruppe des Tensids dargestellt. Demnach gilt: Die PIT variiert mit der Schwerphase und der Länge des hydrophilen Teils des Tensids. Allgemein lässt sich sagen, dass die Wechselwirkungen zwischen hydrophilem Tensidteil und Wasser bei abnehmender Temperatur steigen. Eine Vergrößerung der hydrophilen Gruppe führt ebenfalls zu steigenden Wechselwirkungen mit Wasser. Daher ist mit größer werdendem hydrophilen Anteil eine höhere Temperatur nötig, um die Tröpfchen zu verkleinern. Will man also bei niedriger Temperatur arbeiten, sollte man ein Tensid mit kleiner Kopfgruppe verwenden. Die Emulsifikation nach der PIT-Methode wird in einem Temperaturbereich knapp unterhalb der PIT durchgeführt und die Emulsion dann rasch auf Lagerungstemperatur abgekühlt um stabile Emulsionen mit geringen Tröpfchengrößen zu erhalten. (Shinoda, 1969). Die PIT-Methode kann für das vorliegende System allerdings nur eingeschränkt zum Einsatz kommen, da aufgrund des hohen Dampfdrucks des Schwefelkohlenstoffs nur eine moderate Temperaturerhöhung möglich ist.

5 Ergebnisse der Säulenversuche

5.1 Phasenverhalten in der Säule

Abhängig von der Homogenität der Sandpackung konnte während des Aufsättigens der Säulen mit CS_2 die Ausbildung von Schichten ("layering", vgl. Abbildung 5.1) 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 Rieselndes des Sandes, beispielsweise, wenn das Fallrohr nicht gleichmäßig schwingt oder die Säule schief eingebaut ist. Durch die Schichtung ist die Verteilung des DNAPLs nicht homogen, es entstehen Bereiche mit größerer und kleinerer Einlagerung. Dadurch kann der DNAPL auch nicht gleichmäßig ausgetragen werden. Dies erschwert die Bewertung der Sanierung und die Vergleichbarkeit verschiedener Versuche.

Vor allem im Mittelsand war noch eine weitere Form von Unregelmäßigkeit zu beobachten: der Einschluss von Luft (vgl. Abbildung 5.1). Die Luftporen werden durch die veränderte Lichtbrechung am Säulenrand sichtbar. Luft in der Säule ist unerwünscht, da sie Poren blockiert und somit die hydraulische Leitfähigkeit reduziert. Dies führt dazu, dass sich feste Fließpfade ausbilden und daher nicht mehr alle Bereiche der Säule in gleichem Maße durchströmt werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten, wie Luft in die Säule gelangen kann. Zum einen kann sie sich vor dem Wassersättigen bereits in der Säule befinden. Dies passiert 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. Dies tritt zum Beispiel durch nicht ausreichend entgastetes Wasser oder Eingasen in Leitungen und Verbindungen durch den Partialdruck der Luft auf. 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 treten dann auf, wenn die treibende Kraft der Strömung größer wird, als die Kapillarkräfte (siehe Abbildung 5.3 in der zweiten Säule von links (Nr. 32)). Das Verhältnis dieser beiden Kräfte wird durch die Bondzahl ausgedrückt (Gleichung 2.2). Sie entstehen durch die Destabilisierung der Grenzfläche zwischen zwei nichtmischbaren Fluiden, wenn das eine in das andere eindringt. Die in Abbildung 5.3 zu sehenden Farbfinger bestehen vermutlich größtenteils aus Tracerfarbstoff, da die beiden mit Feinsand gepackten Säulen versehentlich zu stark angefärbt worden waren. Zum Zeitpunkt als das Foto entstand, war bereits ein Großteil des DNAPLs entfernt, wie auch die Betrachtung der Analysedaten zeigt. Im oberen Teil der Säule



(a) Layering im Feinsand

(b) Lufteinschlüsse im Mittelsand

Abbildung 5.1: Unregelmäßigkeiten in den Säulen

ist noch die typisch weiße Emulsion zu sehen, mit der rund 80% des DNAPLs entfernt werden, während darunter die klare Tensidlösung nachläuft und in den Farbstoff eindringt.

Bei anderen Versuchen mit deutlich geringerer Tracerkonzentration konnten keine derartig ausgeprägten Finger im Feinsand beobachtet werden. Im Mittelsand wurden bei einzelnen Säulen vergleichbare Beobachtungen gemacht, wobei die Unregelmäßigkeit immer im Zusammenhang mit Mobilisierung auftrat. Da die Beobachtung stets nur bei einer von zwei parallel betriebenen Säulen gemacht wurde, wird dies nicht durch die Fließrate oder Tensidkonzentration verursacht. Wahrscheinlicher ist, dass eine unregelmäßige Packung und Lufteinschlüsse in der Säule dafür verantwortlich waren.

Dass die hohe Tracerkonzentration den gesamten Chemismus beeinflusst lässt sich bei Betrachtung von Abbildung 5.2 erahnen. Dort ist die letzte Probe zu sehen, die bei der finalen Extraktion mit Isopropanol genommen wurde. Es kommt deutlich sichtbar zur Polymerisation und dem Ausfallen makromolekularer Verbindungen aus der Lösung. Vergleichsmessungen der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und unterschiedlich stark angefärbtem CS_2 haben ebenfalls einen deutlichen Einfluss des Farbstoffes auf das System gezeigt.

In Abbildung 5.3 ist außerdem in der Säule rechts (Nr. 34) zu sehen, wie die Emulsion absinkt, das heißt, vertikal mobilisiert wird. Mobilisierung tritt immer dann auf, wenn die Grenzflächen-



Abbildung 5.2: Polymerisation bei hoher Tracerkonzentration in IPA

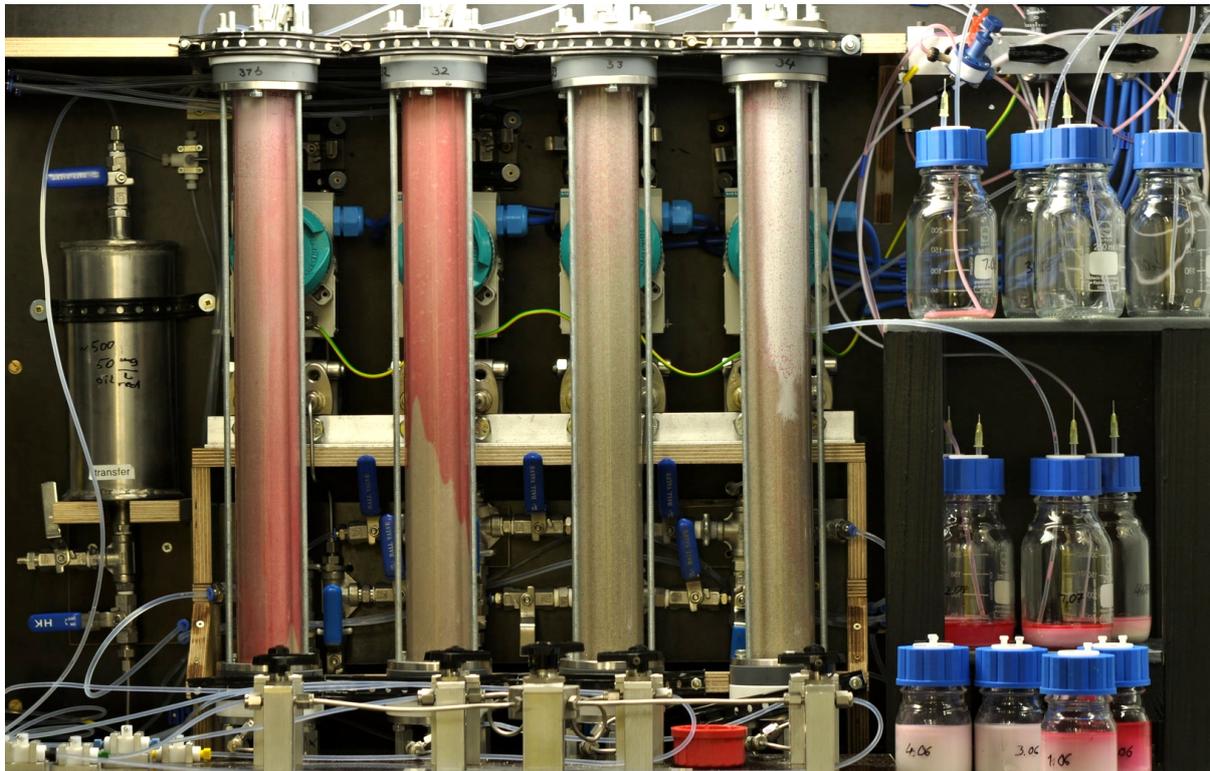


Abbildung 5.3: Fingering und Mobilisierung

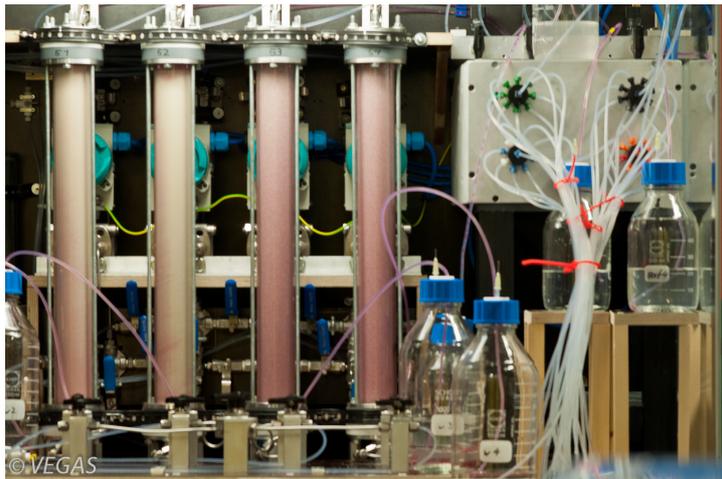
spannung zwischen Tensidlösung und DNAPL so klein wird, dass sich der DNAPL ungehindert durch die wässrige Phase bewegen kann. Mobilisierung trat im Mittelsand bei einigen Säulen auf. Im Feinsand wurde sie nur bei einer Säule (Nr. 52) beobachtet, als der Fluss vorübergehend unterbrochen war. Aufgrund der größeren Poren sind die Kapillarkräfte im Mittelsand geringer als im Feinsand. Aufschluss darüber, wann es zur Mobilisierung kommt, kann die Trapping Number (Gleichung 2.3) geben. Nimmt sie einen für das System kritischen Wert an, kommt es zur Mobilisierung. Diesen kritischen Wert gilt es zunächst zu bestimmen, um dann durch Variation einzelner Systemgrößen, zum Beispiel Fließgeschwindigkeit, Viskosität oder Grenzflächenspannung, das Mobilisierungsrisiko zu minimieren. Siehe hierzu Kapitel 2.4.1.

Abbildung 5.4 zeigt denselben Versuch zu unterschiedlichen Zeitpunkten: Die vollständig CS₂-gesättigten Säulen (a), residuale Sättigung nach dem Nachspülen mit Wasser (b) und kurz nach dem Start der Tensidspülung (c). Während im ersten Bild eine Schichtung (layering) im Feinsand erkennbar ist, so 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. Dies liegt begründet darin, dass die Randbereiche nicht mehr aufgefüllt werden, sobald der DNAPL beim Aufsättigen durchgebrochen ist, da die nachfolgende Phase dem vorhandenen Fließpfad folgt.

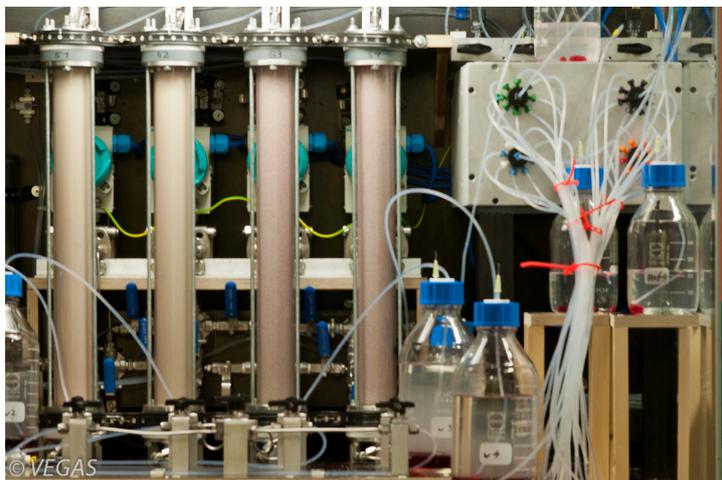
Im zweiten Bild zu sehen: Die leichte Eintrübung des Spülwassers in den Flaschen. Sie rührt von Verunreinigungen, hauptsächlich durch kleinste Feststoffpartikel her.

Wissenswert ist auch, dass noch kein so großes Volumen an Tensidlösung in die Säule gepumpt wurde, wie es im dritten Bild den Anschein hat. Das Tensid dringt in die DNAPL-Phase ein und bewegt sich dadurch scheinbar schneller als durch die Strömung bedingt. Da dies leichter bei größeren Poren und der daher größeren Oberfläche der DNAPL-Blobs geht, werden die beiden mit Mittelsand gepackten Säulen (rechts) anscheinend schneller als die Feinsandsäulen (links) mit Tensidlösung geflutet. Tatsächlich ist die Fließrate aber die selbe. Andererseits wurde der Feinsand (links) schneller saniert. Die weiße Emulsion schob sich puls förmig durch die Säulen. Im Mittelsand dauerte dies länger, es wurden mehrere Porenvolumen benötigt. Bedingt wird dies durch den im Mittelsand kleineren Gradienten, aber auch die auftretende Mobilisierung spielt eine Rolle für die längere Austragsdauer.

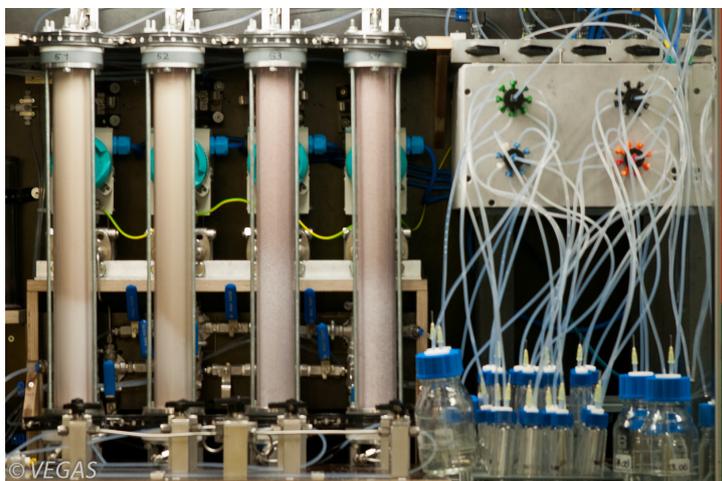
In Abbildung 5.5 ist die gequollene Phase nochmals detaillierter dargestellt. Das Tensid umlagert die DNAPL-Tröpfchen und bringt sie in Lösung. Der DNAPL wird nach und nach gelöst und mit der Strömung abtransportiert.



(a) CS₂ gesättigt



(b) Residual gesättigt



(c) Tensidspülung

Abbildung 5.4: Säulen zu verschiedenen Zeitpunkten



Abbildung 5.5: Gequollene Phase im Mittelsand

5.2 Auswertung der Messungen

Die Messergebnisse der einzelnen Versuche sind nachfolgend in drei Graphen zusammengefasst dargestellt. Abbildung 5.6 fasst die ersten beiden Versuche (Säulen 29-34) zusammen. Für beide Versuche wurde eine Tensidlösung mit 2% Tensid zur Sanierung verwendet und eine Fließrate von 1 ml/min eingestellt. Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse vom dritten Versuch (Säulen 35-38), der mit einer Fließrate von ebenfalls 1 ml/min, aber mit einer nur 1%-igen Tensidlösung durchgeführt wurde. Abbildung 5.8 zeigt die beiden letzten Versuche, die mit einer 2%-igen Tensidlösung bei einer reduzierten Fließrate von 0,5 ml/min durchgeführt wurden.

Konzentration CS_2

Abbildung 5.9 zeigt die abgefüllten Proben vom Versuch in Feinsand bei 1% Tensid und einer Fließrate von 1 ml. Die erste Probe (im Bild ganz links) ist klar und nicht gefärbt. Hier ist noch kein Tensid enthalten. Die nächsten Proben zeigen die charakteristische weiß bis rosa gefärbte Emulsion. Hier sind die maximalen Konzentrationen an CS_2 enthalten. Die stark rot gefärbten Proben enthalten bereits wieder eine geringere CS_2 -Konzentration (für die abgebildeten Proben 26 g/L und 7 g/L), das heißt, der verwendete Farbstoff ist am Korngerüst sorbiert. Das Umschalten auf Wasser erfolgte, nachdem das Eluat keinen Farbstoff mehr enthielt, die Konzentrationen an CS_2 waren hier nicht mehr wesentlich erhöht (für die abgebildete Reihe max. 2 g/L). Die letzte Probe ist wieder deutlich rosa gefärbt. Hier sind die Reste enthalten, die nicht von der Tensidspülung solubilisiert werden konnten und mit einer finalen Isopropanolspülung entfernt wurden (hier 6 g/L).

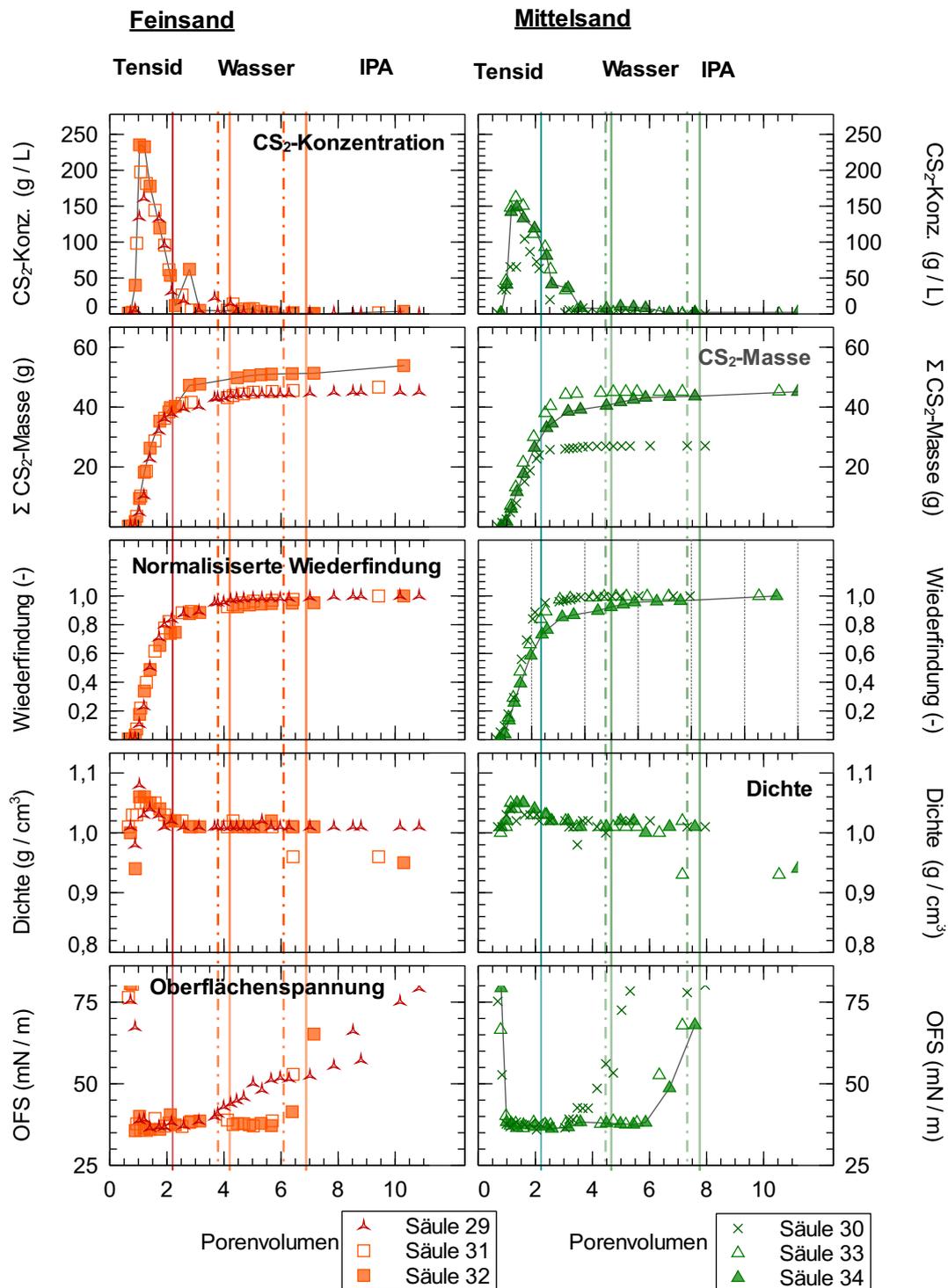


Abbildung 5.6: Säulenversuche bei 2% Tensid und einer Fließrate von 1 ml/min

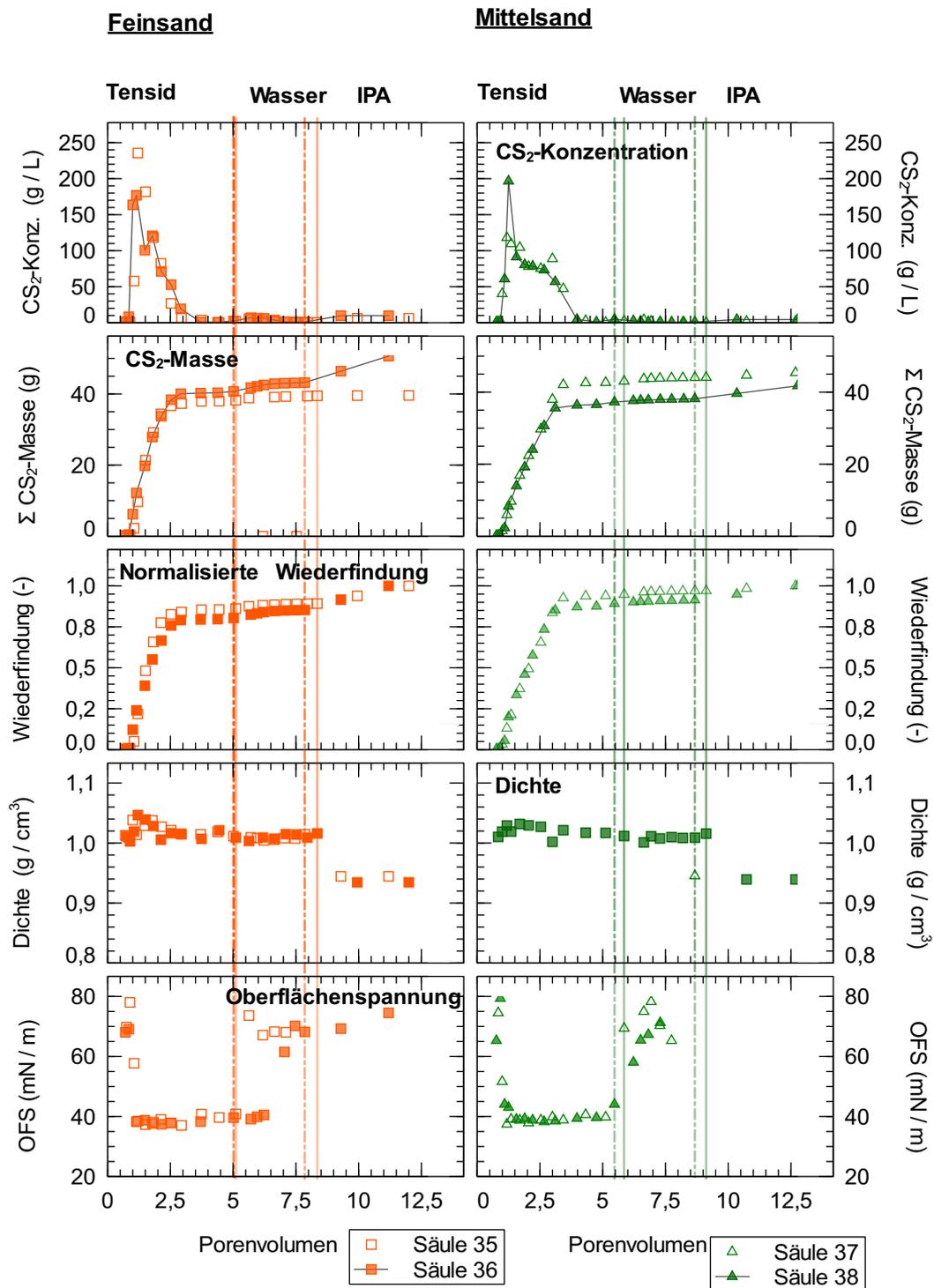


Abbildung 5.7: Säulenversuche bei 1% Tensid und einer Fließrate von 1 ml/min

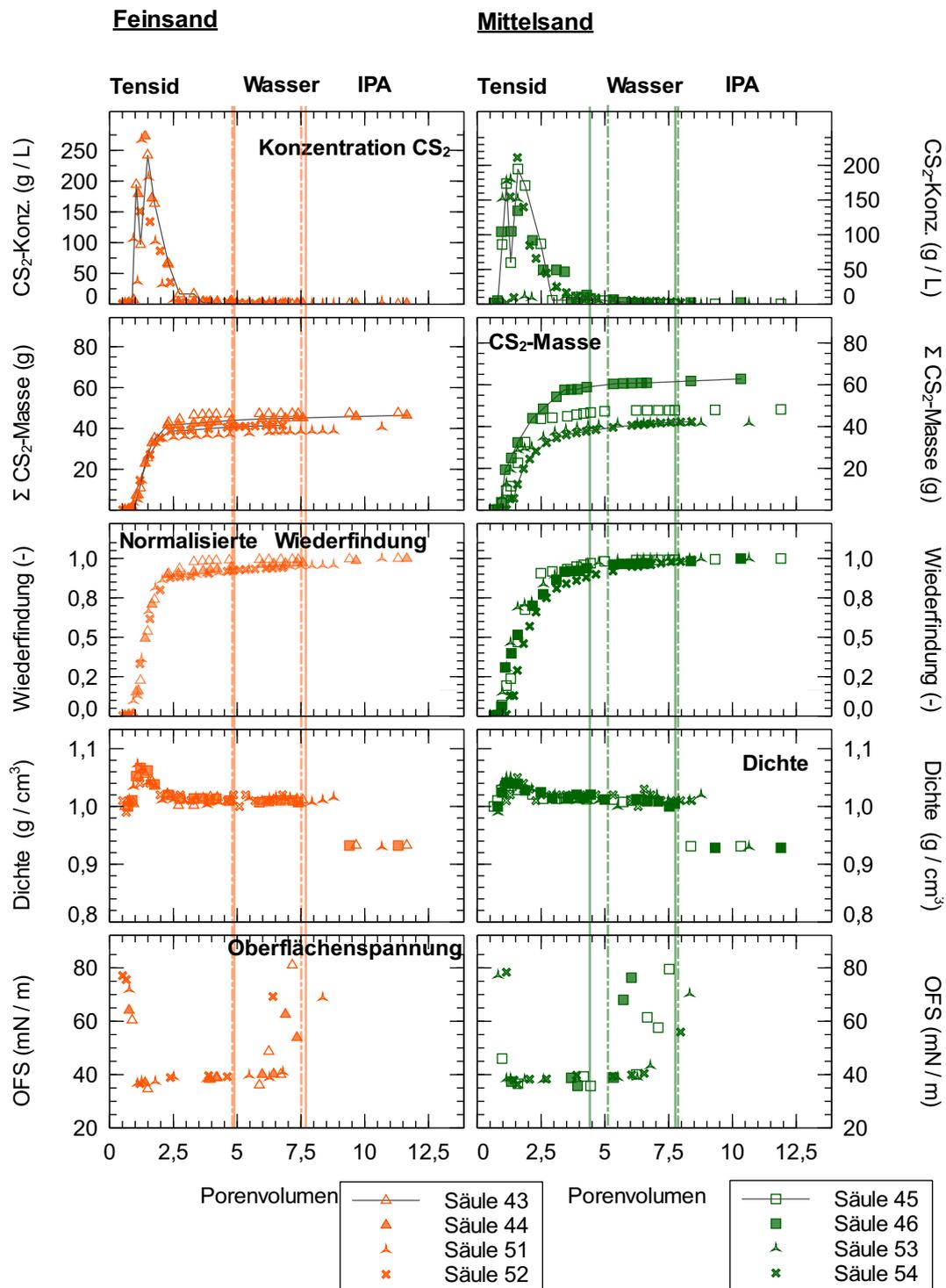


Abbildung 5.8: Säulenversuche bei 1% Tensid und einer Fließrate von 0,5 ml/min

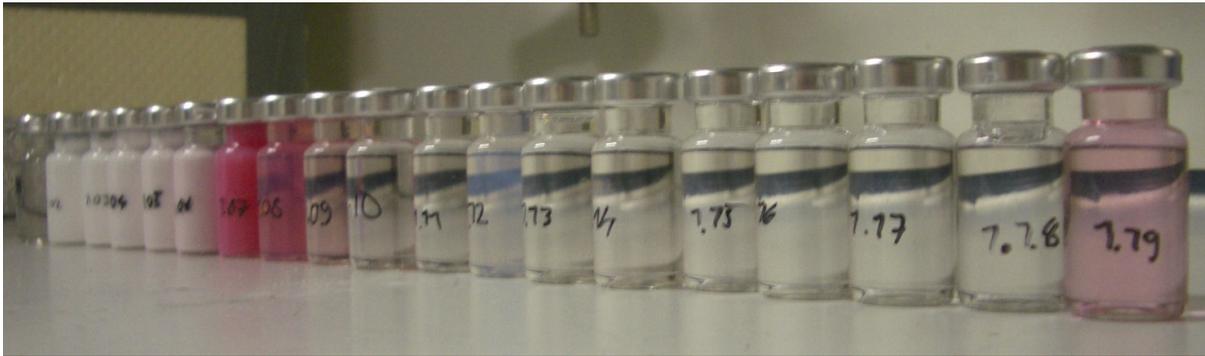


Abbildung 5.9: Abgefüllte Proben vom Versuch in Feinsand bei 1% Tensid und einer Fließrate von 1 ml/min

Der größte Teil an DNAPL wurde mit den ersten 2 Porenvolumen entfernt. Die maximalen Konzentrationen lagen bei 240-270 g/L im Feinsand und bei 160-210 g/L im Mittelsand. Die Erhöhung der Tensidkonzentration von 1% auf 2% führte zu keiner weiteren Erhöhung der Konzentration. Zusammengefasst nach Tensidkonzentration und Fließrate wurden die größten Konzentrationen im Mittelsand bei 2% Tensid und 1 ml/min (Abbildung 5.6) und im Mittelsand bei 1% und 0,5 ml/min (Abbildung 5.8) gefunden.

Im Feinsand erfolgte der Austrag schneller. Bei Betrachtung der Masseaustragskurven ist zu erkennen, dass sich die Kurve im Feinsand nach 2,5 Porenvolumen asymptotisch einem Endwert annähert. Dies geschieht im Mittelsand erst nach 3 Porenvolumen. Beim ersten Säulenversuch (Säulen 29 und 30) erfolgte der Wechsel von Tensid auf Wasserspülung deutlich früher (zwei Porenvolumen) als bei den weiteren Versuchen (vier bis fünf Porenvolumen). Dies hatte im Feinsand keine Auswirkungen auf den Austrag. Im Mittelsand dagegen war die ausgetragene Masse deutlich geringer.

Die gefundene maximale DNAPL-Konzentration lag über der der Batchversuche bei gleicher Tensidkonzentration. Dort wurden mit 1%-igen Tensidmischungen Konzentrationen von weniger als 50 g/L erreicht. Konzentrationen von 200 g DNAPL wurden erst mit 2,5% Tensid erreicht (vgl. Batchversuche Kapitel 4). Das kann verschiedene Ursachen haben. Hier könnte ein bei früheren Batchversuchen bereits vereinzelt beobachteter Effekt aufgetreten sein: Dort 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. Batchversuche Kapitel 2). Eine andere Möglichkeit ist die bessere Angreifbarkeit des feinverteilten DNAPLs. Feldversuche zur PAK-Sanierung der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (jetzt: Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg) haben gezeigt, dass sich dispers verteilte kleine DNAPL-Tröpfchen gut mittels Tensidspülung sanieren lassen, nicht aber größere Blobs oder Pools (LUBW, 2001). 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. Eine vollständige Entmischung der Batchansätze konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Wiederfindung

Die Sanierung lief im feinen Sand etwas schneller ab als im Mittelsand. Dies zeigt die steilere Kurve in den Graphen und passt zur Beobachtung der Säulen, wo die Emulsion die Säule im Feinsand früher als im Mittelsand vollständig durchlaufen hatte. Das Aufquellen des Tensids zu Beginn der Sanierung war im Mittelsand allerdings stärker ausgeprägt. In den Graphen dargestellt ist die normalisierte Wiederfindungsrate. Das heißt, die Werte wurden auf die Absolutmasse an wiedergefundenem CS_2 , inklusive dem Nachspülen mit Isopropanol und Wasser, bezogen. Eine Wiederfindung von 80% der normalisierten Werte wurde im Feinsand nach zwei und im Mittelsand nach 3 Porenvolumen erreicht. Die Sanierungseffizienz bezogen auf die Initialsättigung lag für Feinsand bei durchschnittlich 80% Wiederfindung und für Mittelsand bei durchschnittlich 70% Wiederfindung.

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 1,6 g/ml im Mittelsand.

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. Teilweise war schon in den ersten Proben Tensid enthalten und damit die Oberflächenspannung leicht 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. Am Verlauf der Oberflächenspannung lässt sich sehr deutlich das frühe Umschalten auf Wasser bei den Säulen im ersten Versuch erkennen (Feinsand und Mittelsand, 1 ml/min). Im Mittelsand steigt die Oberflächenspannung nach dem Umschalten rasch an. Im Feinsand gibt es einen langsamen ungleichmäßigen Anstieg, was für eine langsame Verdünnung des Tensids spricht.

Druck

Tenside können im Boden zu einer Verminderung der hydraulischen Durchlässigkeit des Bodens führen (Lee, 2001; LUBW, 2001). und damit einen Anstieg des Druckes verursachen. Letztlich kommt es zu schnell durchströmten, sich aufweitenden Fließwegen sowie zu nicht durchströmten,

ruhenden Bereichen im Aquifer. Beides führt zu einer Verschlechterung der Sanierungssituation. Eine Veränderung des Druckes führt damit auch zu einer Verschiebung des Kräftegleichgewichts zwischen haltenden und treibenden Kräften, so dass es gebietsweise zu Mobilisierung des DNAPLs kommen kann.

Aufgrund von Problemen bei der Kalibrierung der Druckaufnehmer liegen nur für einen Teil der Versuche Druckwerte vor, welche durch unterschiedliche Kalibrierung auch nicht unmittelbar zu vergleichen sind. Bezugsgröße muss der Differenzdruck sein, der sich bei Wasserspülung mit gleicher Fließgeschwindigkeit vor der Sanierung einstellt. Über diesen lässt sich die Ausgangspermeabilität der Säule bestimmen. Für die beiden letzten Versuche sind Druckverlauf und daraus errechnete Permeabilität in den Abbildungen 5.10 und 5.11 grafisch dargestellt. Zu Beginn der Sanierung kommt es zunächst zu einem deutlichen Anstieg des Druckes. Der Druck fällt jedoch schnell wieder ab mit dem Austrag der weißen Emulsion aus der Säule, da die Viskosität der nachlaufenden Tensidlösung gegenüber Wasser nicht relevant erhöht ist. Die Permeabilität steigt entsprechend über den Sanierungsverlauf an. Der gemessene Differenzdruck bei Säule 46 (siehe Abbildung 5.10) blieb über die gesamte Sanierungsdauer konstant. Hier liegt ein Messfehler vor, vermutlich verursacht durch Luftblasen in den Druckleitungen, sodass eine sinnvolle Auswertung nicht möglich ist.

5.3 Berechnung des Mobilisierungsrisikos - Anwendbarkeit auf das System

Für die Berechnung der Trapping Number stellte sich das Problem, dass die Grenzflächenspannung nicht mittels eines Tropfenvolumentensiometers messbar war. Die Abschätzung nach Antonow über die Oberflächenspannung der leichten Phase und des reinen Schwefelkohlenstoffs erwies sich als unzureichend, da die so bestimmten Werte deutlich zu hoch lagen. Mit dieser Berechnungsart wurden Grenzflächenminima von 3 mN/m gefunden. Tatsächlich dürfte die Grenzflächenspannung noch deutlich kleiner sein, da Mobilisierung beobachtet wurde, welche in der Regel erst bei deutlich kleineren Werten auftritt, vgl. (Childs, 2004).

Die Berechnung und Variation der Residualsättigung konnte nicht umgesetzt werden. Um die passenden Parameter zur Berechnung der Residualsättigung zu erhalten, sind entsprechende Versuche notwendig (Li, 2007). Die Parameter zur Anpassung der Sättigungskurve markieren den Startpunkt, also die kritische Trapping Number, und die Steilheit der Kurve, vgl. Gleichung 2.5.

Die Berechnung wie in Childs (2004) verwendet, ist eine auf den dort verwendeten Sand und den DNAPL PCE angepasste, nichtlineare Regression, wie in Pennell (1996) beschrieben. Der hier verwendete Sand ähnelt zwar dem von Childs (2004) verwendeten, jedoch werden zwei völlig unterschiedliche DNAPLs untersucht. Allgemein ist die Übertragung solcher auf nichtlinearer Regression basierender Modelle auf andere Systeme schwierig, da ihre Lösung nicht immer eindeutig ist und außerdem gute Ausgangswerte benötigt werden.

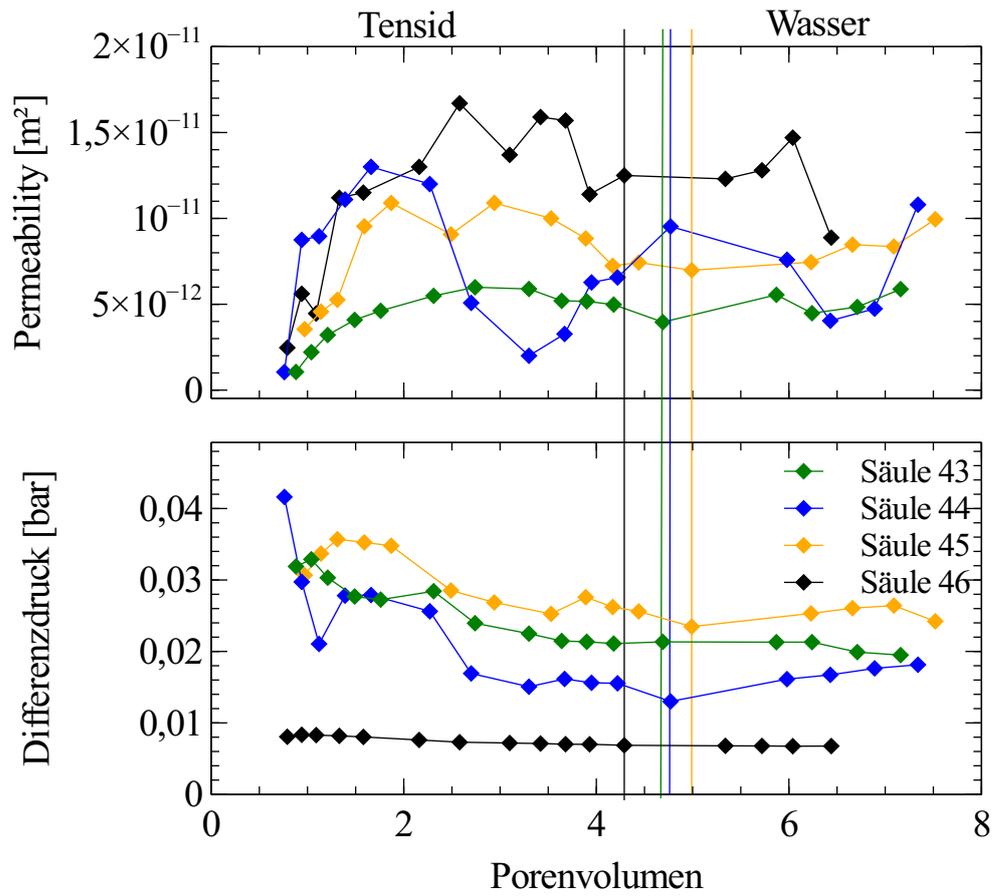


Abbildung 5.10: Verlauf von Differenzdruck und Permeabilität während der Sanierung der Säulen 43 bis 45

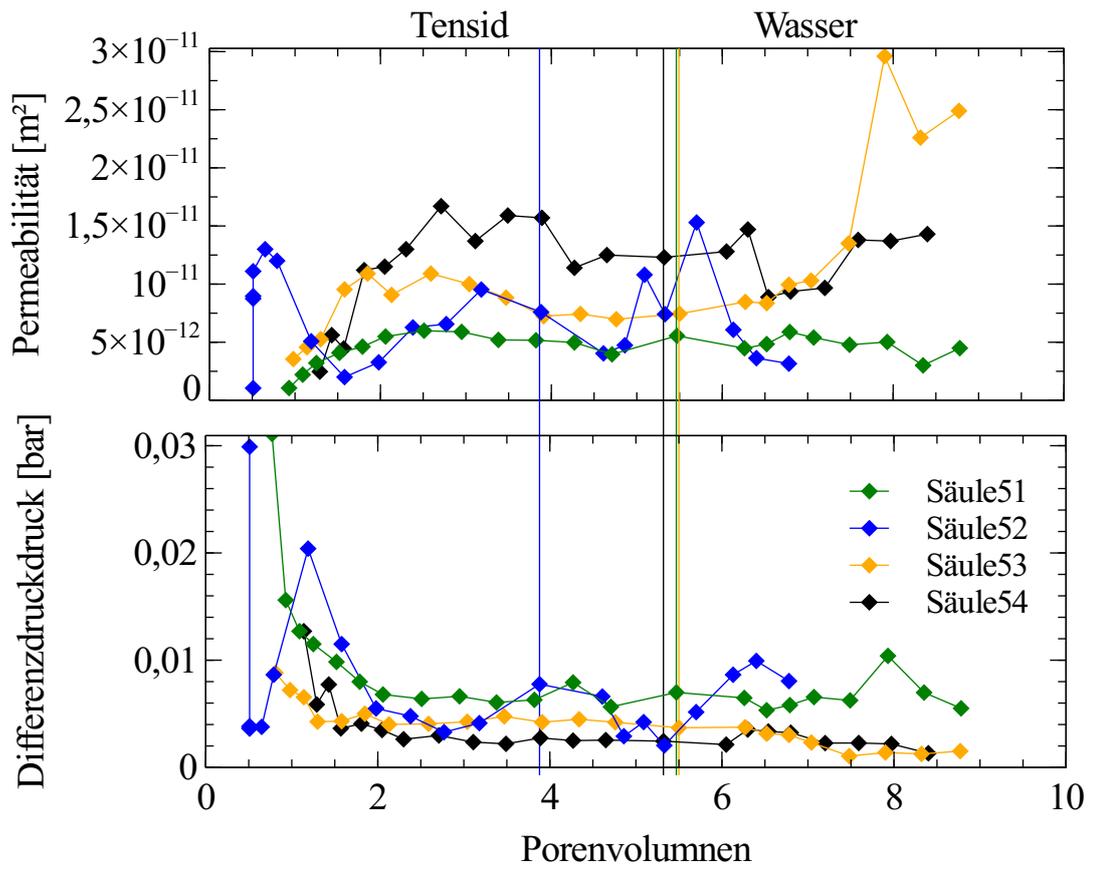


Abbildung 5.11: Verlauf von Differenzdruck und Permeabilität während der Sanierung der Säulen 51 bis 54

5.4 Zusammenfassung und Bewertung

Die Versuche zeigten, dass es möglich ist mit einer sehr niedrigen Tensidkonzentration von 1%, einen Großteil des residual vorliegenden CS₂ aus der Säule zu entfernen. Im Feinsand wurden hier etwas bessere Erfolge erzielt als im Mittelsand, was am höheren Gradienten liegen dürfte. Die analytisch bestimmte Wiederfindung lag im Feinsand durchschnittlich bei 80%, im Mittelsand bei durchschnittlich 70%. Auch der Austrag erfolgte im Feinsand schneller. So wurde hier nach zwei Porenvolumina 80% des Gesamtaustrags erreicht, bei Mittelsand waren dagegen drei bis vier Porenvolumina nötig. Erstaunlich war die im Vergleich zu den Batchtests deutlich erhöhte Solubilisierungsrate. Bei einer Tensidkonzentration von 1% wurden in den Batchtest nur CS₂-Konzentrationen von weniger als 50 g/L erreicht, in den Säulenversuchen lagen die Konzentrationen bei 200 g/L und mehr. Da mit der anfänglich eingesetzten Tensidkonzentration von 2% vergleichbare Werte erreicht wurden, lässt sich sagen, dass die Tensidkonzentration hier keinen großen Einfluss ausübt. Relevant ist dagegen die Art des verwendeten Sandes und die Fließrate. Im Mittelsand war eine Verbesserung der Solubilisierung durch die niedrigere Fließrate möglich. Eine gleichzeitige Erhöhung des Mobilisierungsrisikos konnte dabei nicht festgestellt werden. Dieses wurde vorrangig verursacht durch Inhomogenitäten im Sand. Die genauen Hintergründe, die zur Entstehung von vertikaler Mobilisierung führen sind weiter zu untersuchen und die kritische Fließrate bei der eine Wiederauflösung nicht mehr möglich ist, ist zu ermitteln. Dies ist besonders für Feinsand interessant, da hier auch bei einer Fließrate von 0,5 ml/min noch keine Mobilisierung beobachtet werden konnte. Ebenso weitere Einflussgrößen, wie Grenzflächenspannung und Viskosität. Diese Parameter können in einer Trapping Number zusammengefasst werden, um die Berechnung des Mobilisierungsrisikos zu ermöglichen.

6 Diskussion und Ausblick

Die Batchversuche zeigten, dass sich bereits bei einer sehr niedrigen Tensidkonzentration von weniger als 0,25 % Mizellen bildeten. Dies war zum einen erkennbar an der weißen Färbung der Lösung, die durch die veränderte Lichtbrechung durch die Mizellen erzeugt wird, zum anderen an der stark abgesenkten Oberflächenspannung, die für alle weiteren Ansätze mit erhöhter Tensidkonzentration konstant blieb. Die Tensidmoleküle diffundierten sehr schnell an die Grenzfläche, wo sie in die DNAPL-Phase eindringen, so dass sich durch das Aufquellen von Mizellen von selbst eine Emulsion bildete. Nach Verschütteln der Ansätze, stellte sich den Beobachtungen nach das Phasen-Gleichgewicht nach zwei bis drei Stunden ein. Abhängig von der Tensidkonzentration bildete sich ab 0,5% Tensid zusätzlich zu der milchigen weißen Leichtphase auch noch eine zunehmend ausgeprägte rosa Mittelphase. Proben mit deutlich erhöhter Tensidkonzentration (>5% Tensid) nahmen eine schwammige Konsistenz an und ließen sich nur schwer ein zweites Mal neu verschütteln. Die Messung der Viskosität zeigte einen deutlichen Anstieg der Viskosität ab einer Tensidkonzentration von 3%. Oberhalb von 5% Tensid wurde eine Viskosität von 40 m²/s gemessen. Die Messung mit dem Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter war hier kaum noch möglich, die Durchflusszeiten erreichten 10 min und eine Mehrfachbestimmung war aufgrund der starken Schaumentwicklung nicht möglich. Das beobachtete Fließverhalten entsprach außerdem nicht dem newtonscher Flüssigkeiten. Daher sind die Ergebnisse hier vermutlich überbewertet, die Viskosität dürfte dennoch sehr hoch sein. Des Weiteren war ab einer Tensidkonzentration von 2% ein Anstieg der Dichte messbar. Das aus Tensidkonzentration und Konzentration an gelöstem CS₂ berechnete Solubilisierungspotential nahm zunächst ab. Bei Erreichen der Sättigung mit Mizellen blieb es erst konstant, um ab einer Tensidkonzentration von mehr als 3% weiter abzunehmen. Dies erklärt sich dadurch, dass bei Zugabe des Tensides die Grenzflächenspannung rasch fällt und die Durchlässigkeit der Grenzflächen daher stark zunimmt. Sind die Grenzflächen mit Tensidmolekülen vollständig besetzt kommt es zur Bildung von Mizellen, die Grenzflächenspannung ändert sich aber nicht mehr. Oberhalb von einer bestimmten Tensidkonzentration ist das Solubilisierungspotential der Mizellen erschöpft, sie können nicht mehr DNAPL einlagern, und es bilden sich aufgrund des Platzangebots nur noch eingeschränkt neue Mizellen. Die Konzentration an gelöstem CS₂ änderte sich oberhalb einer Tensidkonzentration von 2% nicht mehr. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass mehr als 2% Tensid keinen positiven Nutzen mehr für das System haben, sondern sich aufgrund der dann erhöhten Dichte und Viskosität negativ auswirken. Versuche, die Emulsion durch die Zugaben von Cotensiden bzw. Linkern weiter zu optimieren, brachten keinen Erfolg. Das Ziel, ein Mikroemulsionssystem zu erzeugen, konnte mit keinem der verwendeten Additive erreicht werden. Dies kann zum einen an für das System gene-

rell ungeeigneten Additiven gelegen haben, aber auch an den experimentellen Bedingungen, z.B. Reihenfolge der Zugabe, Zugabegeschwindigkeit, Equilibrationszeit, sowie an Randbedingungen wie Temperatur oder Salinität. Emulsionen, die wie im vorliegenden Fall durch ein nichtionisches Tensid stabilisiert werden, reagieren generell eher unempfindlich auf die Zugabe weiterer Chemikalien, sind aber empfindlich gegen Temperaturänderungen. Grundsätzlich ist es möglich, mit nichtionischen Tensiden direkt ein Mikroemulsionssystem aus drei Komponenten, Tensid-Wasser-DNAPL, zu erzeugen. Hier empfiehlt sich die Herstellung nach der PIT-Methode. Bei der Vermischung der Komponenten bei einer Temperatur knapp unterhalb der Phaseninversionstemperatur (PIT) erfolgt und die Emulsion schnell auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wird. Die PIT wurde für das vorliegende System noch nicht bestimmt, da CS_2 wegen seines hohen Dampfdruckes und der Explosivität der Dämpfe schwierig zu handhaben ist bei erhöhter Temperatur.

Bei der Bewertung der Ergebnisse aus den Säulenversuchen ist zu beachten, dass die Ausgangsbedingungen durch Unregelmäßigkeiten in der Sandpackung variieren können. Diese können beim Packen der Säulen durch feuchten Sand, schräges Einbauen der Säulen und ungenügendem Vibrieren des Fallrohres entstehen. Sichtbar werden Störungen teilweise durch eine Schichtung (layering) in der mit angefärbten CS_2 aufgesättigten Säule. Des Weiteren störend sind Lufteinschlüsse, da sie Poren blockieren und so eine ungleichmäßige Durchströmung der Säule zur Folge haben. Lufteinschlüsse entstehen durch unzureichendes Begasen mit CO_2 oder durch Eingasen von Luft in die Leitungen und Flaschen.

Die Packung der Säulen hat einen großen Einfluss auf das Entstehen von Mobilisierung. Mobilisierung tritt immer dann auf, wenn die Grenzflächenspannung zwischen Tensidlösung und DNAPL so klein wird, dass sich der DNAPL ungehindert durch die wässrige Phase bewegen kann. Je nachdem, welche treibende Kraft dominiert, die Aufwärtsströmung oder die Erdschleunigung, bewegt sich der DNAPL als zusammenhängende Phase mit der Strömung, oder aber er sinkt nach unten ab. Mobilisierung trat bei einigen Säulen im Mittelsand auf. Aufgrund der größeren Poren sind die Kapillarkräfte im Mittelsand geringer als im Feinsand. Die Beobachtung der Säulen zeigte zudem, dass das Tensid in die DNAPL-Phase eindringt, wie auch in den Batchversuchen beobachtet. Dies führt mitunter dazu, dass das Tensid sich scheinbar schneller bewegt, als durch die Strömung bedingt. Da dies leichter bei größeren Poren und der daher größeren Oberfläche der DNAPL-Blobs geht, werden die mit Mittelsand gepackten Säulen scheinbar schneller als die Feinsandsäulen mit Tensidlösung geflutet. Tatsächlich ist die Abstandsgeschwindigkeit bei gleicher Porosität und Fließrate weitgehend identisch aber die selbe. Andererseits wurde der Feinsand schneller saniert. Die weiße Emulsion schob sich blockartig durch die Säulen. Im Mittelsand dauerte dies länger. Die größeren DNAPL-Blobs konnten nicht auf einmal solubilisiert werden, so dass die Kontaktzeit zwischen Tensid und DNAPL und damit der Austrag der Emulsion verlängert wurde. Aber auch die auftretende Mobilisierung im Mittelsand spielt eine Rolle für die Austragsdauer. Der größte Teil an DNAPL wurde mit den ersten zwei Porenvolumen Tensidlösung entfernt. Die maximalen Konzentrationen lagen bei

Sand	Porosität	Tensid- konzentration [%]	Fließrate [ml/min]	Wieder- findung [%]	C_{max} CS₂ [g/L]	Bemerkung
Geba	0.37	2	1	74	258.00	Max
Geba	0.39	2	1	81	197.64	
Geba	0.38	2	1	87	235.43	
Geba	0.38	2	1	81	230.36	MW
Geba	0.36	1	1	90	235.65	Max
Geba	0.38	1	1	67	176.91	
Geba	0.37	1	1	78	206.28	MW
Geba	0.37	1	0.5	57	163.63	Max
Geba	0.36	1	0.5	79	179.44	
Geba	0.39	1	0.5	76	267.37	
Geba	0.42	1	0.5	112	150.85	
Geba	0.38	1	0.5	81	190.32	MW
Dorsilit No 8	0.39	2	1	46	104.37	Max
Dorsilit No 8	0.35	2	1	77	162.19	
Dorsilit No 8	0.32	2	1	78	148.76	
Dorsilit No 8	0.36	2	1	67	138.44	MW
Dorsilit No 8	0.34	1	1	80	118.10	Max
Dorsilit No 8	0.33	1	1	65	196.63	
Dorsilit No 8	0.33	1	1	72	157.37	MW
Dorsilit No 8	0.35	1	0.5	76	173.83	Max
Dorsilit No 8	0.37	1	0.5	73	104.39	
Dorsilit No 8	0.38	1	0.5	70	180.16	
Dorsilit No 8	0.38	1	0.5	74	211.18	
Dorsilit No 8	0.37	1	0.5	74	167.39	MW

Tabelle 6.1: Einflussgrößen der Säulenversuche

240-270 g/L im Feinsand und bei 160-210 g/L im Mittelsand, abhängig von der Tensidkonzentration und der Fließrate. Die größten Konzentrationen wurden dabei im Feinsand bei 2% Tensid und 1 ml/min und im Mittelsand bei 1% und 0,5 ml/min gefunden. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche und Mittelwerte über Versuche gleicher Fließrate und Tensidkonzentration sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Die gefundene maximale DNAPL-Konzentration lag über der der Batchversuche bei gleicher Tensidkonzentration. Dort wurden mit einprozentigen Tensidmischungen Konzentrationen von weniger als 50 g/L erreicht. Konzentrationen von 200 g CS₂ wurden erst mit 2,5% Tensid gefunden. Das kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen könnte hier ein bei Bachversuchen beobachteter Effekt aufgetreten sein: Dort 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 Erklärung ist die Stabilisierung durch Feststoffpartikel (Pickering-Emulsion). Aber auch die bessere Angreifbarkeit des feinverteilten DNAPLs auf Grund der größeren spezifischen Oberfläche der Blobs. Dispers verteilte kleine DNAPL-Tröpfchen lassen sich gut mittels Tensidspülung sanieren, nicht aber größere Blobs oder Pools. Dieser Fall wäre denkbar unter der Annahme, dass die Emulsion, die durch das Verschütteln der Batchansätze entsteht, nicht fein genug ist oder die Tröpfchen durch Koaleszenz wieder größer werden. Eine Entmischung der Batchansätze, die hierauf hinweisen würde, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die Versuche zeigten, dass es möglich ist mit einer sehr niedrigen Tensidkonzentration von 1%, einen Großteil des residual vorliegenden CS₂ aus der Säule zu entfernen. Im Feinsand wurden hier etwas bessere Erfolge erzielt als im Mittelsand. Die analytisch bestimmte Wiederfindung lag im Feinsand durchschnittlich bei 80%, im Mittelsand bei durchschnittlich 70%, siehe Tabelle 6.1. Auch der Austrag erfolgte im Feinsand schneller. So wurde hier nach zwei Porenvolumina 80% des Gesamtaustrags erreicht, bei Mittelsand waren dagegen drei bis vier Porenvolumina nötig. Da mit der anfänglich eingesetzten Tensidkonzentration von 2% vergleichbare Werte erreicht wurden, lässt sich sagen, dass die Tensidkonzentration hier keinen großen Einfluss ausübt. Relevant ist dagegen die Art des verwendeten Sandes und die Fließrate. Im Mittelsand war eine Verbesserung der Solubilisierung durch die niedrigere Fließrate möglich. Eine gleichzeitige Erhöhung des Mobilisierungsrisikos konnte dabei nicht festgestellt werden.

Diese Beobachtungen sollten in weiteren Versuchsreihen genauer analysiert werden. Sinnvoll erscheint hier zunächst die Optimierung des Sandpackungsvorgang um konstante Packungen zu erhalten. Ebenso könnte es interessant sein, den Sand durch ein homogeneres Material wie z.B. Glasperlen zu ersetzen, um einen oberflächenkatalytischen Effekt des Sandes auszuschließen. Die Fließrate kann in den folgenden Versuchen weiter reduziert werden, bis zur kritischen Fließrate für die Mobilisierung im Feinsand, bzw. soweit, dass eine Resolubilisierung des mobilisierten DNAPLs nicht mehr möglich ist. Ebenfalls bislang nicht untersucht ist der Einfluss der Strömungskontinuität. Die kurzzeitige Unterbrechung des Flusses durch einen technischen Defekt bei einer feinsandgepackten Säule, zeigte jedoch einen erhebliche Anstieg des Mobilisierungsri-

sikos. Andererseits besteht die Möglichkeit durch eine gezielte Anpassung des Flusses während der Sanierung eine weitere Optimierung zu erzielen.

Aufschluss darüber, wann es zur Mobilisierung kommt, kann auch die Trapping Number geben. Nimmt sie einen für das System kritischen Wert an, kommt es zur Mobilisierung. Diesen kritischen Wert gilt es zunächst zu bestimmen, um dann durch Variation einzelner Systemgrößen, wie zum Beispiel Fließgeschwindigkeit, Viskosität oder Grenzflächenspannung, das Mobilisierungsrisiko zu minimieren. Über die Bestimmung der kritischen Trapping Number lässt sich das Mobilisierungsrisiko berechnen und das System kann über entsprechende Anpassung von Viskosität und Grenzflächenspannung optimiert werden. Mit der vorhandenen Datengrundlage war es jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die kritische Trapping Number zu ermitteln. Zum Einen konnte die Grenzflächenspannung nicht gemessen werden und eine Abschätzung über die Oberflächenspannung erwies sich als unzureichend, zum Anderen war es nicht möglich die Residualsättigung über die Trapping Number zu berechnen. Das vorliegende Berechnungsschema für PCE war nicht übertragbar auf das System mit CS₂. Für eine Anpassung an das System sind weitere Versuche nötig, in denen die Menge des mobilisierten DNAPLs bestimmt werden kann.

Da Säulenversuche als eindimensionale Systeme betrachtet werden können, werden hier einige Effekte ausgeblendet, denen in realen Systemen mitunter eine bedeutende Rolle zukommt. Hier zu nennen sind Inhomogenitäten des Materials im Raum, die zu Störungen in der Strömungskontinuität führen. Dadurch bekommt die Viskosität aber auch die Dichte eine größere Bedeutung als im eindimensionalen System. Dies lässt sich in einem zweidimensionalen System untersuchen, in dem verschiedene Bodenhorizonte eingearbeitet werden und die Strömung nicht mehr nur aufwärts gerichtet ist.

Tensidspülungen sind noch immer ein wenig verbreitetes Verfahren in der Sanierung von DNAPL-Schäden im Grundwasser, was nicht zuletzt an der Komplexität der Systeme liegen mag. Die Eignung ist auch eingeschränkt. So ist es nur schwer möglich, größere DNAPL-Pools mittels Solubilisierung in vertretbaren Zeitskalen zu sanieren. Hier spielt das Oberflächen-Volumen-Verhältnis eine bedeutende Rolle. Die Solubilisierung eignet sich vor allem für sehr kleine, verteilt vorliegende Blobs. Dies ist bereits an erkennbar an den unterschiedlichen Ergebnissen der beiden verwendeten Sande. Je größer die Poren (und damit auch die Blobs) sind, desto größer wird auch das Risiko unerwünschter Mobilisierung. Bei geeigneten Standorten mit kleinen, feinverteilten, von der Strömung gut erreichbaren Blobs und homogenem Boden kann die Solubilisierung ein geeignetes Verfahren darstellen. Es ist dann nur eine geringe Tensidkonzentration und wenige Spülgänge nötig, um eine nachhaltige Reduktion des DNAPLs im Boden zu erzielen.

Literaturverzeichnis

Acosta, E. (2003).

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

Berg, S. (2010).

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

Childs, J. D. (2004).

Improving the extraction of tetrachloroethylene from soil columns using surfactant gradient systems.
Journal of Contaminant Hydrology, 71(1-4):27–45.

Dörfler, H.-D. (2002).

Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie .
Springer, Berlin.

Falta, R. W. (1998).

Using Phase Diagrams to Predict the Performance of Cosolvent Floods for NAPL Remediation.
Ground Water Monitoring Remediation, pages 94–102.

Krüss (25.10.2012).

Kontaktwinkel.
<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/einfuehrung.html>.

Lee, D.-H. (2001).

Variation of soil hydraulic conductivity by anionic surfactants in soil column.
Geosciences Journal, 5(4):287–291.

Li, Y. (2007).

Experimental and Numerical Validation of the Total Trapping Number for Prediction of DNAPL Mobilization.
Environmental Science & Technology, 41(23):8135–8141.

LUBW (2001).

PAK-Sanierung mittels tensidunterstützter Extraktion: Feldversuch im Rahmen des Modellvorhabens „Gaswerk/Teerölproduktfabrik Kehl“.

- Merkwitz, M. (1997).
Oberflächen- und Grenzflächenspannungen in binären metallischen Entmischungssystemen.
PhD thesis, TU Chemnitz.
- Mollet, Hans; Grubenmann, A. (2000).
Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, feste Formen.
Wiley-VCH, Weinheim.
- Pennell, K. D. (1996).
Influence of Viscous and Buoyancy Forces on the Mobilization of Residual Tetrachloroethylene during Surfactant Flushing.
Environmental Science & Technology, VOL. 30(NO. 4):1328–1335.
- Sabatini, D. A. (2000).
Integrated design of surfactant enhanced DNAPL remediation: efficient supersolubilization and gradient systems.
Journal of Contaminant Hydrology, 45:99–121.
- Shinoda, K. (1969).
The Stability of O/W Type Emulsions as Functions of Temperature and the HLB of Emulsifiers: The Emulsification by PIT-method.
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 30:258–263.
- Zhou, M. (2000).
Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization.
Environmental Science & Technology, 34(10):1985–1990.