

**Universität Stuttgart**

**Fakultät Bau- und Umwelt-  
ingenieurwissenschaften**

**Studienarbeit**

**Batchversuche zur Solubilisierung  
eines potentiellen neuen Schadstoffes  
unter Einsatz von Tensiden**

**Tanja Simroth**

Prüfer: Prof. Dr. rer.nat. Dr.-Ing. habil. András Bárdossy  
Betreuer: Dipl. Geoökokol. Tobias Heitmann



Institut für Wasserbau (IWS)  
Versuchseinrichtung zur  
Grundwasser- und Altlastensanierung  
Pfaffenwaldring 61  
70569 Stuttgart



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit . . . . .	1
1.3	Vorgehensweise . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Grundwasserkontaminationen . . . . .	3
2.2	Sanierungsverfahren . . . . .	4
2.2.1	Ex-Situ-Verfahren . . . . .	5
2.2.2	In-Situ-Verfahren . . . . .	5
2.2.3	Mobilisierung und Solubilisierung . . . . .	5
2.2.4	Mischungssysteme und ternäre Phasendiagramme . . . . .	6
2.3	Tenside . . . . .	8
2.3.1	Aufbau . . . . .	8
2.3.2	Eigenschaften . . . . .	8
2.3.3	Wirkungsweise . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>11</b>
3.1	Batchversuche . . . . .	11
3.2	Material und Chemikalien . . . . .	11
3.2.1	Schwefelkohlenstoff . . . . .	11
3.2.2	Salze . . . . .	12
3.2.3	Verwendete Tenside . . . . .	13
3.2.4	Material . . . . .	13
3.3	Messmethoden . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Versuchsbeschreibung</b>	<b>15</b>
4.1	Versuchsreihe 1: Screening von 15 verschiedenen Tensiden . . . . .	15
4.1.1	Versuchsdurchführung . . . . .	15
4.1.2	Probenahme . . . . .	17
4.1.3	Ergebnisse . . . . .	17
4.1.4	Bewertung der Ergebnisse . . . . .	18
4.2	Versuchsreihe 2: Einstellen der optimalen Tensidkonzentration . . . . .	20
4.2.1	Versuchsdurchführung . . . . .	20
4.2.2	Probenahme . . . . .	22
4.2.3	Ergebnisse . . . . .	22
4.2.4	Bewertung der Ergebnisse . . . . .	24
4.3	Versuchsreihe 3: Salinitätsscan . . . . .	24
4.3.1	Versuchsdurchführung . . . . .	24
4.3.2	Probenahme . . . . .	27
4.3.3	Ergebnisse . . . . .	27
4.3.4	Bewertung der Ergebnisse . . . . .	27

**Literaturverzeichnis**

**29**

# Kapitel 1

## Einführung

### 1.1 Motivation

Im Rahmen der Studienarbeit wurden das Potential verschiedener Tensidformulierungen zur Solubilisierung eines potentiellen neuen Schadstoff untersucht.

Der hier betrachtete Schadstoff gehört zur Gruppe der DNAPLs (Dense Non-Aqueous Phase Liquids). Diese Stoffe zeichnen sich zum einen dadurch aus, dass sie schwerer als Wasser sind und daher unter den Grundwasserspiegel absinken und zum anderen sind sie nicht oder kaum mit Wasser mischbar. Häufig sammeln sich solche Schadstoffe in lokalen Pools. Durch herkömmliche Sanierungsverfahren, zum Beispiel Pump-and-Tread-Verfahren, lassen sich solche Kontaminationen aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit kaum mit vertretbarem (Zeit-)Aufwand beseitigen und auch das auskoffern des kontaminierten Bodens ist in der Regel keine Lösung, da die DNAPLs meist schnell in große Tiefen abwandern. Tensidspülungen sind eine von vielen Möglichkeiten hier Abhilfe zu schaffen. Tenside können die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und NAPL soweit reduzieren, dass eine Emulsion entsteht. Idealerweise entsteht eine stabile Mikroemulsion, welche wie eine einzelne Phase entfernt werden kann.

Die Wirkung von Tensiden ist häufig sehr spezifisch. Sie wird zum Beispiel beeinflusst durch das Phasenverhalten des Tensids, der Änderung von Grenzflächenspannung, Viskosität und Fließverhalten, der Anpassung an Grundwasser- und Bodenparameter (pH-Wert, Salinität, Bodenart) und den Sorbtionseigenschaften. Das heißt also, dass eine bereits erfolgreich eingesetzte Tensidlösung zur Sanierung von Stoff A, nicht unbedingt erfolgreich bei der Sanierung von Stoff B ist, oder dass bei einer Sanierung von Stoff A unter anderen Randbedingungen die selbe Erfolgsrate zu erwarten ist. Die Waschlösung muss immer speziell auf den konkreten Einsatz zugeschnitten werden. Der erste Schritt ist dennoch eine optimale Tensidlösung für einen bestimmten Schadstoff unter Idealbedingungen zu finden. Der erste Schritt hierzu sind Batchversuche, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden.

Ursprünglich wurden die Tensidbasierten Verfahren nicht in der Umwelttechnik, sondern in der Erdölindustrie entwickelt mit dem Ziel die Erdölförderung bei schwindenden Primärvorkommen zu optimieren. Die entwickelten Methoden wurden später auf die Sanierung von Boden- und Grundwasserunreinigungen angepasst. Daher ist die Anwendung von Tensidspülungen im Umweltbereich noch ein relativ junges Verfahren. Praktische Erfahrungen gibt es bisher vor allem in den USA, in Europa wurden bisher nur wenige Feldversuche durchgeführt. [JD]. Für Mischungen verschiedener Schadstoffe ist es schwieriger als für Einzelstoffe ein geeignetes Tensidsystem zu entwickeln. Im Allgemeinen ist aber mit einer sehr hohen Reinigungsleistung zu rechnen.

### 1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel der durchgeführten Versuche war es ein für die Solubilisierung von Schwefelkohlenstoff optimiertes Tensidsystem zu finden, unter Berücksichtigung des Einflusses von ein- und zweiwertigen Salzen. Das heißt ein System, das eine möglichst große Menge Schadstoff löst ohne ihn zu mobilisieren, bei gleichzeitig niedriger Viskosität und hoher Stabilität. Die hier erzielten Ergebnisse sollten als Grundlage für spätere Säulenversuche dienen.

Um das Ziel zu erreichen wurden drei aufeinander aufbauende Batchversuchsreihen durchgeführt. Dabei wurden zunächst aus 15 getesteten ionischen und nichtionischen Tensiden diejenigen ausgewählt, die bei festgelegtem

Tensid- und Salzgehalt die höchste Solubilisierungsrate zeigten. Mit diesen wurde dann eine Verdünnungsreihe mit variablem Tensidgehalt erstellt um die optimale Tensidkonzentration zu finden. In einer dritten Versuchsreihe wurde die optimale Salzkonzentration von ein und zweiwertigen Salzen bestimmt. Hierzu wurde die zuvor bestimmte optimale Tensidkonzentration konstant gehalten und die Salzkonzentration variiert.

### 1.3 Vorgehensweise

Aufgrund der Explosionsgefährlichkeit des untersuchten Schadstoffs Schwefelkohlenstoff wurden alle Versuche im Ex-Schutzlabor durchgeführt.

Die einzelnen Versuchsreihen wurden zunächst sorgfältig vorbereitet und weitgehend auch Formblätter erstellt um die Arbeit im Labor übersichtlicher zu gestalten. Vorbereitend wurden zunächst Tensidlösungen und Salzlösungen in passender Konzentration bzw. als Stammlösung zur Weiterverdünnung hergestellt, da vor allem die Tenside Zeit brauchten um sich vollständig zu lösen. Aus den Tensid- und Salzlösungen, sowie bidestilliertem Wasser und dem angefärbten Schwefelkohlenstoff wurden dann die Batchansätze hergestellt. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von  $\text{CS}_2$  erfolgte die Zugabe, sowie später die Probenahme nur über Mini-Nertventile mit Septum.

Die Messung von Dichte, Oberflächenspannung und Volumen der leichten Phase wurde ebenfalls im Exschutzlabor des VEGAS durchgeführt. Die HPLC-Messung zur Konzentrationsbestimmung wurde durch das Laborpersonal im VEGAS-Labor vorgenommen.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundwasserkontaminationen

Unterschieden nach der Art des Eintrags von Kontaminationen in Boden und Grundwasser können diese punktuell oder diffus auftreten. Ein typisches Beispiel für eine diffuse Quelle stellt zum Beispiel die Überdüngung landwirtschaftlicher Flächen dar. Sie führt zu einer flächenhaften Verschmutzung und ist nicht eindeutig einem Verursacher zuzuordnen. Typische punktuelle Quellen sind Altstandorte, Altlasten oder Unfälle. Es gibt einen Eintrittspunkt (Quelle) von welchem aus sich eine Schadstofffahne im Abstrombereich des Grundwassers ausbildet.

Die Kontaminanten können grob in drei Klassen unterteilt werden: Stoffe die sich in Wasser lösen, Stoffe die sich nicht in Wasser lösen und eine kleinere Dichte haben (Light Non-Aqueous Phase Liquid, LNAPL), Stoffe die sich nicht in Wasser lösen und eine größere Dichte haben (Dense Non-Aqueous Phase Liquid, DNAPL). Wasserlösliche Stoffe sind relativ unproblematisch da sie sich schnell verdünnen und in der Regel auch gut abbaubar sind. Auch die LNAPLs sind meist gut sanierbar, da sie durch die geringe Dichte auf dem Grundwasser aufschwimmen und somit in Oberflächennähe bleiben wo sie gut erfasst werden können. Das größte Problem stellen die DNAPLs dar zu denen auch der hier untersuchte Schadstoff gehört.

Gelangt ein Schadstoff in den Boden und das Grundwasser, verteilt er sich dort in horizontale und vertikale Richtung. Die Ausbreitung (Migration) ist abhängig von chemisch-physikalischen Prozessen wie Lösung im Grundwasser, Adsorption/Desorption und Ionenaustausch mit der Bodenmatrix und physikalischen Reaktionen wie Sickerung, Advektion, Diffusion und Dispersion. Sickerung erfolgt bedingt durch die Schwerkraft, hauptsächlich in vertikale Richtung. Advektion ist die Ausbreitung in Richtung der Grundwasserströmung. Mit der Diffusion erfolgt eine Verteilung abhängig vom Konzentrationsgefälle des Stoffes. Die Dispersion beruht auf den unterschiedlichen Fließbahnen durch die Struktur und Anordnung der Bodenpartikel und der damit verbundenen unterschiedlichen Fließgeschwindigkeit im Boden. Diese Prozesse sind zum einen bedingt durch stoffspezifische Größen wie Konzentration und Verteilung, Löslichkeit, Dichte und Viskosität, Mobilität und Flüchtigkeit, Reaktivität mit Wasser und anderen Stoffen, Langzeitverhalten und Stabilität. Zum anderen von den Randbedingungen die durch den Standort vorgegeben werden wie Geologie und Hydrologie. [Läc]

DNAPLs sinken aufgrund ihrer hohen Dichte unter den Grundwasserspiegel ab wo sie sich durch ihre Hydrophobie zusammenlagern. Sind große Mengen von Schadstoff zusammengelagert, die vom Grundwasser überströmt werden spricht man von "Pools". Dies tritt dann auf, wenn die Migration durch eine undurchlässige Bodenschicht (z.B. Ton, Gips) unterbrochen wird. Im Gegensatz dazu stehen die "Plops". Das sind kleinere Schadstoffmengen, die häufig an die Bodenmatrix adsorbiert oder im Schwankungsbereich des Grundwasserspiegels verschmiert sind. In letzterem Fall spricht man auch von Residualsättigung.

Trotz seiner geringen Wasserlöslichkeit, löst sich der Schadstoff im Grundwasser langsam auf und kann so zur Verschmutzung großer Wassermengen führen. Bedingt durch die Strömung in einem gespannten Grundwasserleiter bildet sich dann eine Schadstofffahne aus. Die Konzentrationen in der Schadstofffahne überschreiten häufig gesetzliche Grenzwerte zum Beispiel der Trinkwasserverordnung und das über einen oft unüberschaubaren Zeitraum hinweg, da das Reservoir groß und der Abbau oder die Verdünnung auf ein unschädliches Maß sehr klein ist. Daher stellen sie eine potentielle langfristige Gefahr da und müssen mit Hilfe technischer Maßnahmen beseitigt werden.

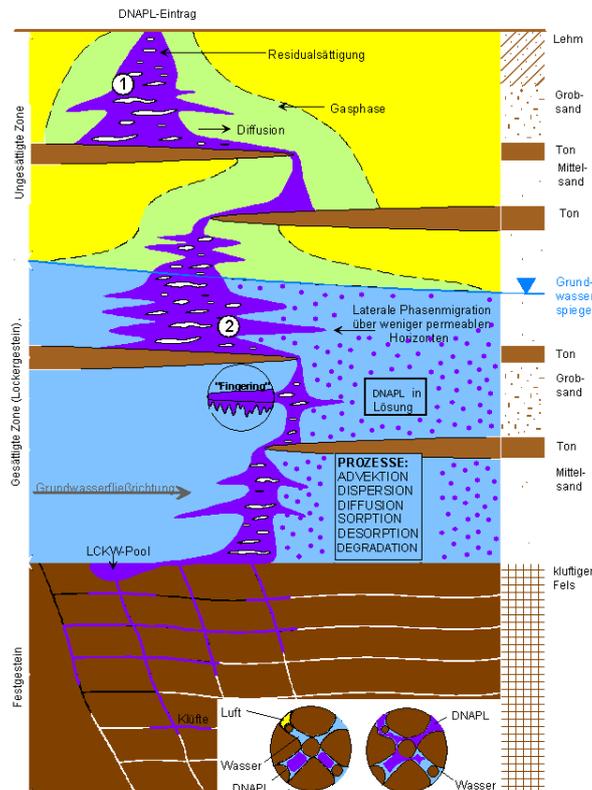


Abbildung 2.1: Ausbreitung von DNAPLs im Boden, verändert nach Stupp

## 2.2 Sanierungsverfahren

Das Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG) nennt in § 2 Abs. 7 zur Sanierung technischer Natur Maßnahmen

1. zur Beseitigung oder Verminderung der Schadstoffe
2. die eine Ausbreitung der Schadstoffe langfristig verhindern oder vermindern, ohne die Schadstoffe zu beseitigen
3. zur Beseitigung oder Verminderung schädlicher Veränderungen der physikalischen, chemischen oder biologischen Beschaffenheit des Bodens

Also in anderen Worten eine Beseitigung der Ursachen, eine Sicherung der Schadstoffquelle, oder die Beseitigung der Schädigung. Wobei die Sanierung der Schadstoffquelle immer im Vordergrund stehen sollte, soweit ökonomisch und technisch durchführbar, denn nur so wird die größte Menge des Schadstoffes entfernt und ein weiterer Eintrag in das Grundwasser und somit weitere Schäden dauerhaft vermieden. Es gibt neben diversen Sicherungsverfahren eine Vielzahl von verschiedenen Sanierungsverfahren zur Grundwasseranierung. Die Sanierungsverfahren lassen sich einteilen in die Gruppen chemische, thermische, mikrobiologische, hydraulische, pneumatische und separierende Verfahren. Bei den Sicherungsverfahren gibt es die Gruppen Deponierung, Einschließung, Schadstoffbindung und hydraulische Sicherung. Dabei geht mittlerweile der Trend hin zu einer schadstoffspezifischen Behandlung. Das heißt, das Sanierungskonzept wird auf den Schadstoff, die Grundwasserchemie und die Standortbedingungen im einzelnen angepasst. [Läc]

Um einen Schadstoff aus dem Boden zu entfernen gibt es zwei grundsätzliche Möglichkeiten: Die Ex-Situ-Verfahren und die In-Situ-Verfahren. Bei den Ex-Situ-Verfahren wird das gesamte belastete Erdreich abgetragen und gereinigt oder sicher deponiert. Bei den In-Situ-Verfahren wird nur der Schadstoff im Untergrund entfernt oder unschädlich gemacht.

### 2.2.1 Ex-Situ-Verfahren

Ex-Situ-Verfahren sind nur dann geeignet, wenn eine eher kleinräumige und oberflächennahe Verschmutzung vorliegt bei Grundwasserführende Schichten nicht betroffen sind. Ist der Schadensstandort überbaut sind sie zu dem in der Regel gar nicht möglich. Sie sind aufwändig und teuer, da im Verhältnis zum Schadstoff viel Boden abgetragen und gereinigt oder entsorgt werden muss. Die Reinigung kann vor Ort (on-site) oder an anderer Stelle (of-site) erfolgen.

### 2.2.2 In-Situ-Verfahren

Für Verunreinigungen, die weit in den Boden eingedrungen sind, bereits das Grundwasser verunreinigt haben oder schwer zugänglich sind bieten sich eher die In-Situ-Verfahren an. Hier lassen sich die aktiven von den passiven Verfahren unterscheiden. Bei den passiven Verfahren wird einmalig in das Grundwassersystem eingegriffen, z.B. durch Einbringen einer "reaktiven Wand" oder einer Migrationssperre. Bei den aktiven Verfahren wird kontinuierlich Energie und/oder Chemikalien in das Grundwassersystem eingebracht. Das wichtigste bzw. häufigste aktive In-Situ-Sanierungsverfahren ist das Pump-and-Treat-Verfahren. Dabei wird Grundwasser an die Oberfläche gefördert, gereinigt und wieder zurückgeführt. Um schnell und effizient arbeiten zu können, müssen hier allerdings die zu entfernenden Schadstoffe gut wasserlöslich sein. Um schlecht wasserlösliche Stoffe mittels Pump-and-Treat aus dem Grundwasser entfernen zu können, bedarf es lösungsvermittelnde Chemikalien. Das können Alkohole, Tenside, Elektrolyte, wassermischbare Lösemittel, Polymere oder Komplexbildner sein. Diese bewirken eine Verbesserung der Solubilisierung und/oder Mobilisierung des Schadstoffs durch Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen DNAPL und Wasser. Außerdem ist es möglich, dass der Lösungsvermittler in den Schadstoff eindringt und sich mit ihm vermischt und so die Dichte reduziert. Die Grundwassersanierung mit Tensiden bietet zwei Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit wäre, die Löslichkeit des DNAPLs in Wasser zu erhöhen, so dass eine Emulsion entsteht und diese dann abzupumpen. Die zweite Möglichkeit zielt darauf ab, den DNAPL zu mobilisieren und als Phase zu entfernen.

### 2.2.3 Mobilisierung und Solubilisierung

Mobilisiert wird ein Schadstoff dann, wenn die Grenzflächenspannung zwischen Schadstoff und Wasser soweit herabgesetzt wird, dass er sich als zusammenhängende Phase bewegt. Eine Mobilisierung findet immer zu einem gewissen Teil statt, unabhängig von der Tensidkonzentration. Bei der Zugabe einer hohen Tensidkonzentration bildet sich eine tensidfreie DNAPL-Front. Diese Methode ist sehr effizient in Hinblick auf die kleinen benötigten Porenvolumina der Spüllösung und damit die kurze Sanierungszeit und die niedrigen Kosten. Allerdings wird die zusammenhängende DNAPL-Phase nicht mehr wie die einzelnen "Plobs" durch die Kapillarkräfte gehalten und kann unkontrolliert in tiefere Schichten absinken, wo sie zu weiteren Verunreinigungen führen und schwieriger zu erfassen sind.

Von Solubilisierung spricht man wenn die Wasserlöslichkeit von hydrophoben Schadstoffen durch Zugabe eines Lösungsvermittlers erhöht wird. Die Solubilisierung des Schadstoffs ist eine weniger effiziente Sanierungsmaßnahme als die Mobilisierung, da weniger Schadstoff auf einmal entfernt werden kann und daher mehr Spülgänge nötig sind. Dafür besteht nicht die Gefahr der vertikalen Mobilisierung des Schadstoffs. Zudem ist ein solches Tensidsystem relativ unspezifisch im Vergleich zu einem System für die Mobilisierung und daher leichter herzustellen. Die Solubilisierungsrate steigt zunächst mit zunehmender Tensidkonzentration an, auch wenn keine Mikroemulsion gebildet wird. Allerdings kann die Solubilisierungsrate nicht beliebig gesteigert werden, da ein fließender Übergang zwischen Solubilisierung, Mittelphasenmikroemulsion und Mobilisierung besteht.

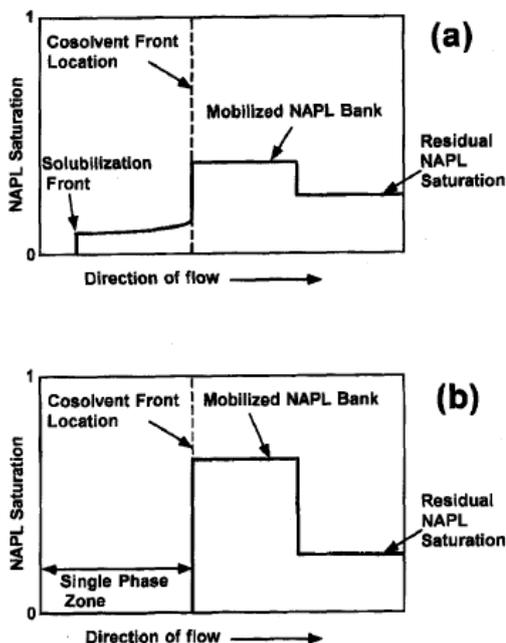


Abbildung 2.2: Sättigungsprofile bei eindimensionaler Stömung für (a) Tensidkonzentration oberhalb der kritischen Konode und (b) Tensidkonzentration unterhalb der kritischen Konode

## 2.2.4 Mischungssysteme und ternäre Phasendiagramme

Das Drei-Phasen-System Wasser-NAPL-Tensid bildet bei niedrigen Tensidkonzentrationen zwei Phasen: eine wässrige und eine NAPL-Phase. Bei hohen Tensidkonzentrationen bildet sich eine Phase. Der Zusammenhang zwischen Solubilisierung und Mobilisierung lässt sich gut anhand der Betrachtung eines ternären Phasendiagramms erläutern. Am kritischen Punkt tangiert die kritische Konode und teilt das Phasendiagramm in das Einphasengebiet oberhalb und das Mehrphasengebiet unterhalb der Konode. Im Einphasengebiet ist die Mobilisierung dominant, im Mehrphasengebiet existieren unterschiedliche Effekte zur gleichen Zeit. In der Nähe der Wasserachse ist bei kleinen Tensidkonzentrationen die Solubilisierung dominant, aber in der Nähe des kritischen Punktes koexistieren Mobilisierung und Solubilisierung. Wird eine Spüllösung mit einer Tensidkonzentration unterhalb der kritischen Konode injiziert, bilden sich daher zwei Fronten. Zunächst bildet sich eine Lösemittelfront aus, vor der eine Phase von tensidfreiem mobilisiertem NAPL entsteht. Hinter der Lösemittelfront wird weiterer Schadstoff solubilisiert und folgt dann dem mobilisierten NAPL als zweite Front. Die Mobilisierung nimmt umso mehr zu, je höher die Tensidkonzentration steigt. Dabei fällt die Grenzflächenspannung immer weiter ab. Bei einer Grenzflächenspannung von 0 wird die vollständige Mischbarkeit erreicht. An diesem Punkt fallen die zwei Fronten zu einer zusammen und der Schadstoff wird vollständig mobilisiert. Eine Solubilisierung ist ganz ohne Mobilisierung nicht möglich. Das liegt daran, dass unabhängig von der Tensidkonzentration bei der Injektion der Spüllösung immer ein lokales Maximum entsteht, also eine Lösemittelfront. Dies wird aber etwas reduziert durch Effekte wie Dispersion, Massenaustausch und ungleichmäßige Verteilung des NAPLs da die Fronten durch sie unscharf werden. [Fal]

Die Phasendiagramme lassen sich in verschiedene Typen unterteilen. Die hier betrachteten werden nach Winsor als Typ II-Systeme bezeichnet. Dies lässt sich noch weiter unterscheiden: löst sich das Tensid bevorzugt in Wasser erhält man ein Typ II(-)-System mit fallenden Konoden, löst sich das Tensid besser im NAPL erhält man ein Typ II(+)-System mit steigenden Konoden. Für Typ II(-)-Systeme ist die Solubilisierung die häufigste Art der Sanierung. [Fal]

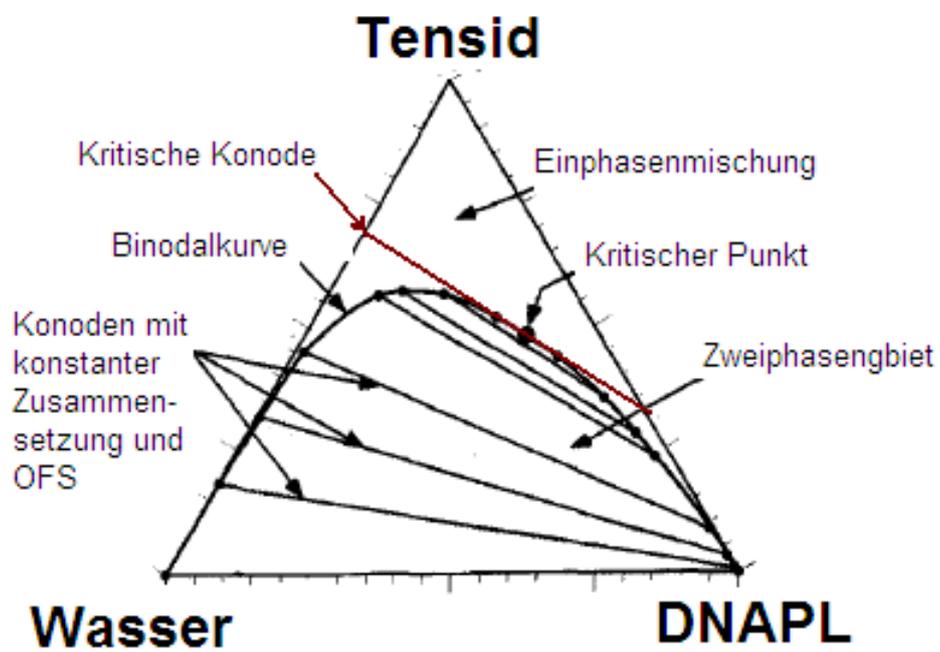


Abbildung 2.3: Ternäres Phasendiagramm (Winsor TypII-), verändert nach Falta

## 2.3 Tenside

Tenside zeichnen sich durch bestimmte Eigenschaften aus. Die wichtigste ist, dass sie amphiphil sind, das heißt ein hydrophiles (wasserliebendes, polares) und ein lipophiles (fettliebendes, unpolares) Ende haben. Tenside versuchen immer sich an Oberflächen bzw. Grenzflächen zwischen polaren und nicht polaren Stoffen anzulagern, so dass sich beide Enden des Tensids in der bevorzugten Phase befinden. In Wasser z.B. lagern sich die Tenside so an der Wasseroberfläche an, dass der hydrophile Teil des Tensides ins polare Wasser und der lipophile Teil in die weniger polare Luft ragt. Damit wird die freie Systemenergie minimiert. Wird in ein solches stabiles System weiter Tensid zugegeben, finden die Tensidmoleküle nach überschreiten einer bestimmten Konzentration, der kritischen Mizellkonzentration (CMC), keinen Platz mehr an der Oberfläche. Stattdessen schließen sie sich in kugelförmigen Gebilden (Mizellen) zusammen, so dass alle polaren Enden nach außen ins Wasser und alle unpolaren Enden nach innen zeigen. Der gleiche Effekt tritt auch auf, wenn man das Tensid in eine unpolare Flüssigkeit gibt. Dann sind die Enden genau umgekehrt ausgerichtet, also die polaren Enden nach innen und die unpolaren nach außen gerichtet (inverse Mizellen).

Der Effekt der Mizellbildung kann genutzt werden, um zwei nicht mischbare Stoffe miteinander zu mischen. Im Mizellinneren können unpolare Stoffe eingeschlossen sein, während sich die Mizellen durch ihr polares Äußeres sehr gut in Wasser lösen. Erhöht man nun den Tensidgehalt weiter bilden sich mehr Mizellen und die Löslichkeit des unpolaren im polaren Stoff steigt an.

Es ist aber auch möglich das beide Systeme, Mizellen und inverse Mizellen, gleichzeitig in einem NAPL-Wassergemisch existieren. In einem solchen Fall teilen sich die Tensidmoleküle zwischen polarer und unpolare Phase auf, abhängig von der relativen Wasserlöslichkeit des Tensids. Ein Richtwert für diese Verteilungsbeziehung ist der HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance). Tenside mit hohem HLB (ca. 20) sind gut wasserlöslich, während Tenside mit kleinem HLB (ca. 5) sehr gut fettlöslich sind. Durch Änderungen der Systembedingungen ist es aber möglich ein eigentlich eher wasserlösliches Tensid vermehrt in der NAPL-Phase zu lösen. Dieser Effekt lässt sich zum Beispiel durch die Zugabe von Salz (bei ionischen Tensiden) oder Änderung der Temperatur erreichen. Ist der HLB so eingestellt, dass sich das Tensid in beiden Phasen gleich gut löst, bildet sich Mittelphasenmikroemulsion. Da sich das Tensid in keiner Phase bevorzugt löst, aber auch nicht alle Moleküle sich an der Grenzfläche zwischen den Phasen anlagern können entsteht eine neue, dritte Phase. Hier ist nun theoretisch das ganze Tensid, sowie Anteile von Öl und Wasser enthalten, während die Öl- und Wasserphase kein Tensid enthalten. Mittelphasenmikroemulsion zeichnen sich durch eine extrem niedrige Grenzflächenspannung zu Öl- und Wasserphase und einen sehr hohen Solubilisierungsgrad (Supersolubilisierung) aus. Desweiteren verhält sie sich nicht wie eine gewöhnliche Emulsion, die sich nach einiger Zeit entmischt, sondern ist thermodynamisch stabil.

### 2.3.1 Aufbau

Tenside setzen sich aus einem polaren (hydrophilen) und einem unpolaren (hydrophoben) Teil zusammen. Der polare Teil enthält eine funktionelle Gruppe. Anhand dieser unterscheidet man nichtionische, anionische, kationische und amphotere (zwitterionische) Tenside. Nichtionische Tenside enthalten keine dissoziierbaren funktionellen Gruppen, daher trennen sie sich beim lösen in Wasser nichtwie ionische Tenside in Ionen auf. Als polare Gruppen sind Hydroxy- ( $-OH$ ) und Ethergruppen ( $-O-$ ) vertreten. Durch den stark elektronegativen Sauerstoff wird das hydrophile Molekülteil polarisiert, wodurch die Eigenschaften der nichtionischen Tenside der denen der anionischen ähneln. Der unpolare Anteil ist hier oft ein Fettalkohol oder Oktyl- bzw. Nonylphenol. Anionische Tenside enthalten eine negativ geladene funktionelle Gruppe. Typisch sind Carboxylate ( $-COO^-$ ), Sulfonate ( $-SO_3^-$ ) oder Sulfate ( $-OSO_3^-$ ). Unpolare Teil ist in der Regel ein Alkylrest. Kationische Tenside enthalten eine positiv geladene funktionelle Gruppe, meist eine quartäre Ammoniumgruppe ( $R_4N^+$ ). Die unpolaren Alkylreste sind um die Ammoniumgruppe herum angelagert. Amphotere Tenside enthalten sowohl eine negative, als auch eine positive funktionelle Gruppe. Häufig ist eine Carboxylatgruppe kombiniert mit einer quartären Ammoniumgruppe.

### 2.3.2 Eigenschaften

Die Löslichkeit von Tenside wird bei abnehmender Temperatur vom sogenannten Krafft-Punkt bestimmt. Unterhalb einer für das Tensid spezifischen Temperatur wird die Löslichkeit des Tensids in Wasser so klein, dass die CMC nicht erreicht wird. Die Löslichkeit nichtionischer Tenside wird bei steigender Temperatur vom Cloud-Punkt

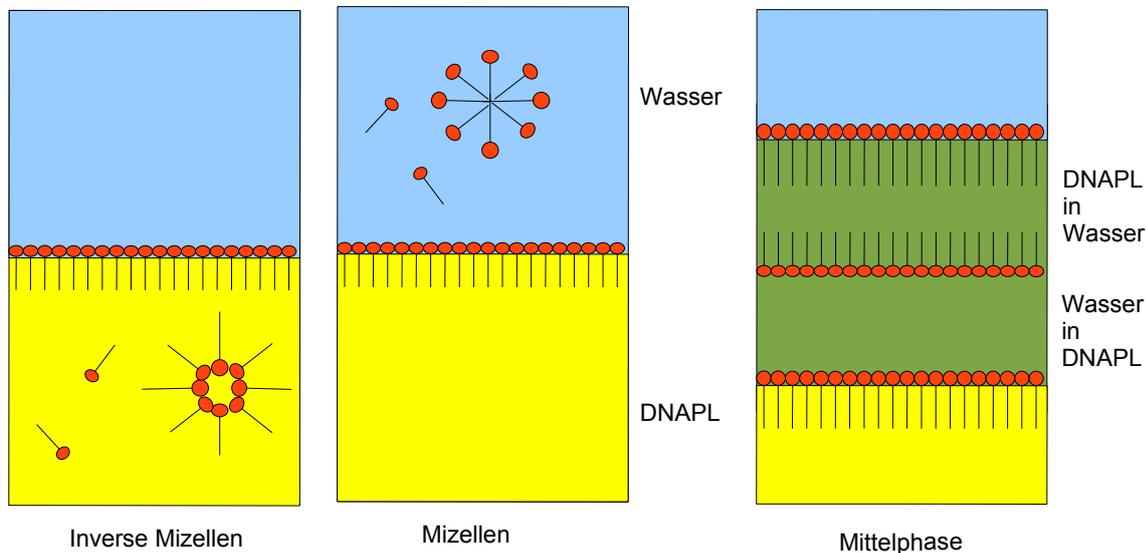


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von Tensidsystemen: Inverse Mizellen (Winsor Typ II+), Mizellen (Winsor Typ II-) und Mittelphasenmikroemulsion (Winsor Typ III)

bestimmt. Oberhalb einer spezifischen Temperatur trennen sich Tensid und Wasser, die Lösung trübt sich. Die trübe Phase besteht aus Mizellen die aufgrund von verstärkten Wechselwirkungen kondensiert sind. Bei ionischen Tensiden wird dieses Phänomen nicht beobachtet, da hier eine elektrostatische Abstoßung zwischen den Mizellen stattfindet. [Mem07] Ein weiterer Effekt ist die Ausfällung von anionischen Tensiden durch Bildung von sogenannten Kalkseifen. Diese unlöslichen Verbindungen entstehen vor allem durch eine Reaktion des Tensids mit den zweiwertigen Kationen der Erdalkalimetalle.

### 2.3.3 Wirkungsweise

Durch das Anlagern der Tensidmoleküle an Grenzflächen wird die Grenzflächenspannung erniedrigt und dadurch der Übergang zwischen den zwei nicht mischbaren Phasen erleichtert. Das Tensid wirkt lösungsvermittelnd. Verstärkt wird dieser Effekt nach Überschreitung der CMC. Tensidmoleküle lagern sich mit dem unpolaren Teil um die Schadstoffmoleküle an um sich dann als Mizellen im polaren Wasser aufzuhalten. Löst sich das Tensid in beiden Phasen etwa gleich gut, kann Mittelphasenmikroemulsion entstehen. Dabei liegen dann Mizellen und inverse Mizellen gleichzeitig vor. Es existieren dann drei Phasen: Die Wasserphase, die NAPL-Phase und die Mittelphase. Die Grenzflächenspannungen zwischen der Mittelphase und den beiden Randphasen (Wasser und NAPL) sind extrem niedrig, so dass der Übergang von Molekülen in die Mittelphase stark erleichtert wird. Aus diesem Grund ist das Solubilisierungspotential so groß. Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabil, sie trennen sich nicht wie Makroemulsionen nach einiger Zeit wieder auf. Durch die hohe Stabilität lassen sie sich wie eine einzelne Phase behandeln.



# Kapitel 3

## Experimentelle Grundlagen

### 3.1 Batchversuche

Batchversuche sind stark vereinfachte Modelle und simulieren die Idealbedingungen für eine bestimmte Reaktion in einem abgeschlossenen System. Die Ansätze erfolgen in einem geschlossenen Gefäß. Externe Einflüsse werden weitgehend ausgeblendet, da nur die einzelnen Chemikalien (hier Tensid, Schadstoff, Wasser und Salz) gemischt werden. Die Mischungsanteile der Ansätze werden während der Gleichgewichtseinstellung der Reaktion nicht verändert und auch die Temperatur wird konstant gehalten. Batchversuche bieten den Vorteil zunächst alle äußeren Einflüsse auszublenden. So lassen sich komplexe Vorgänge schrittweise betrachten und verstehen. Es können nach und nach verschiedene Einflussgrößen weitgehend unabhängig voneinander untersucht werden. So wurde hier zunächst die allgemeine Eignung verschiedener Tenside untersucht, als zweites die optimale Tensidkonzentration bei ansonsten festen Massenanteilen für ausgewählte Tenside gesucht und schließlich für ein Tensid der Einfluss der Salinität untersucht. Der Einfluss von Strömung und Grundwasserchemie, sowie die Wechselwirkung mit der Bodenmatrix können durch Batchversuche nicht dargestellt werden. Lediglich der Einfluss einer erniedrigten Temperatur lässt sich, mit allerdings entsprechendem Mehraufwand darstellen. Daher können die Ergebnisse die aus Batchversuchen erhalten werden nicht eins zu eins auf die Sanierung eines Grundwasserleiters übertragen werden.

### 3.2 Material und Chemikalien

#### 3.2.1 Schwefelkohlenstoff

Schwefelkohlenstoff mit der Summenformel  $CS_2$  und der molare Masse beträgt 76,13 g/mol ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt liegt bei  $-111,6\text{ °C}$  der Siedepunkt bei  $46,5\text{ °C}$ . Der Stoff ist leicht entzündlich und bei einem Volumenanteil in Luft von 1% - 60% auch explosiv. Wegen des hohen Dampfdrucks von 398 hPa ist er leicht flüchtig, wobei die Dämpfe schwerer sind als Luft. Die Dichte beträgt 1,264 g/L bei  $20\text{ °C}$ . Schwefelkohlenstoff gehört zu den Dense Non-Aqueous Liquids (DNAPL). Wird Schwefelkohlenstoff in Wasser gegeben, bilden sich sofort abgegrenzte Kugeln die nach unten sinken und auf dem Gefäßboden eine klar abgetrennte schwere Phase bilden. Die maximale Löslichkeit in Wasser ist mit 2,1 g/L bei  $20\text{ °C}$  sehr gering.

Schwefelkohlenstoff ist nach dem Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz, ChemG) ein gesundheitsschädlicher und umweltgefährlicher Stoff. Nach der Verwaltungsvorschrift wassergefährdeter Stoffe (VwVWS) ist Schwefelkohlenstoff in Kategorie 2, wassergefährdend eingestuft.

Schwefelkohlenstoff ist giftig, er reizt Haut und Schleimhäute und gilt als fortpflanzungsgefährdend. Die Aufnahme erfolgt leicht über die Atemwege und die Haut. [Mer11] Schwefelkohlenstoff ist relativ gut biologisch abbaubar (80% in 28 Tagen) und aufgrund des eher mäßig hohen  $\log P_{ow}$  ist nicht mit einer starken Bioakkumulation, also der Anreicherung im Organismus, zu rechnen. Allerdings gilt er als Wassergefährdend und ist in die Wassergüteklasse 2 eingestuft. [Hed04]

Verwendung findet Schwefelkohlenstoff in großen Mengen in der Herstellung von Cellulosefasern und als Lösemittel für Fette und in der tertiären Erdölförderung.

### 3.2.2 Salze

Es wurden zwei unterschiedliche Salze verwendet. Zum einen das bivalente Salz Calciumchlorid ( $CaCl_2$ ) und zum anderen das monovalente Salz Natriumchlorid ( $NaCl$ ).

Die Zugabe von Salz setzt die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Tensid und Wasser herab. Nach der Debye-Hückel-Theorie werden die aktiven Zentren der Tensidmoleküle von den umgekehrt geladenen Ionen umgeben. Dadurch wird deren Ladung gegenüber den Wassermolekülen abgeschirmt. Als Effekt werden weniger Wassermoleküle zur Interaktion mit dem Tensid benötigt. Man sagt, die Aktivität des Lösungsmittels (Wasser) nimmt zu und damit steigt das Lösungsvermögen. Die Theorie sagt weiter, dass der Logarithmus der Löslichkeit proportional der Wurzel der Ionenstärke ist. Das heißt je größer die Ionenstärke, umso mehr wird das Lösungsvermögen gesteigert.

Bei weiter steigender Salzkonzentration kehrt sich der Effekt allerdings um, die Löslichkeit nimmt wieder ab. Dies kann man sich so vorstellen, dass sich keine weiteren Ionen mehr um die Tenside anlagern können und daher verstärkt mit dem Lösungsmittel (Wasser) in Wechselwirkung treten. Dadurch stehen nun weniger "freie" Wassermoleküle zur Verfügung und die Aktivität des Lösungsmittels sinkt. Dies kann bis zum Ausfallen der Tensidmoleküle aus der Lösung führen.

Der Bereich in dem die Löslichkeit durch ein Salz beeinflusst werden kann, wird als Salzfenster bezeichnet. Die veränderte Löslichkeit lässt sich auch durch die Änderung des HLB-Wertes ausdrücken. Dieser nimmt bei steigender Salzkonzentration ab. Ein niedriger HLB-Wert bedeutet, dass sich das Tensid besser im unpolaren löst. Es bilden sich also mit steigendem Salzgehalt zunehmend inverse Mizellen (siehe Abbildung 3.1).

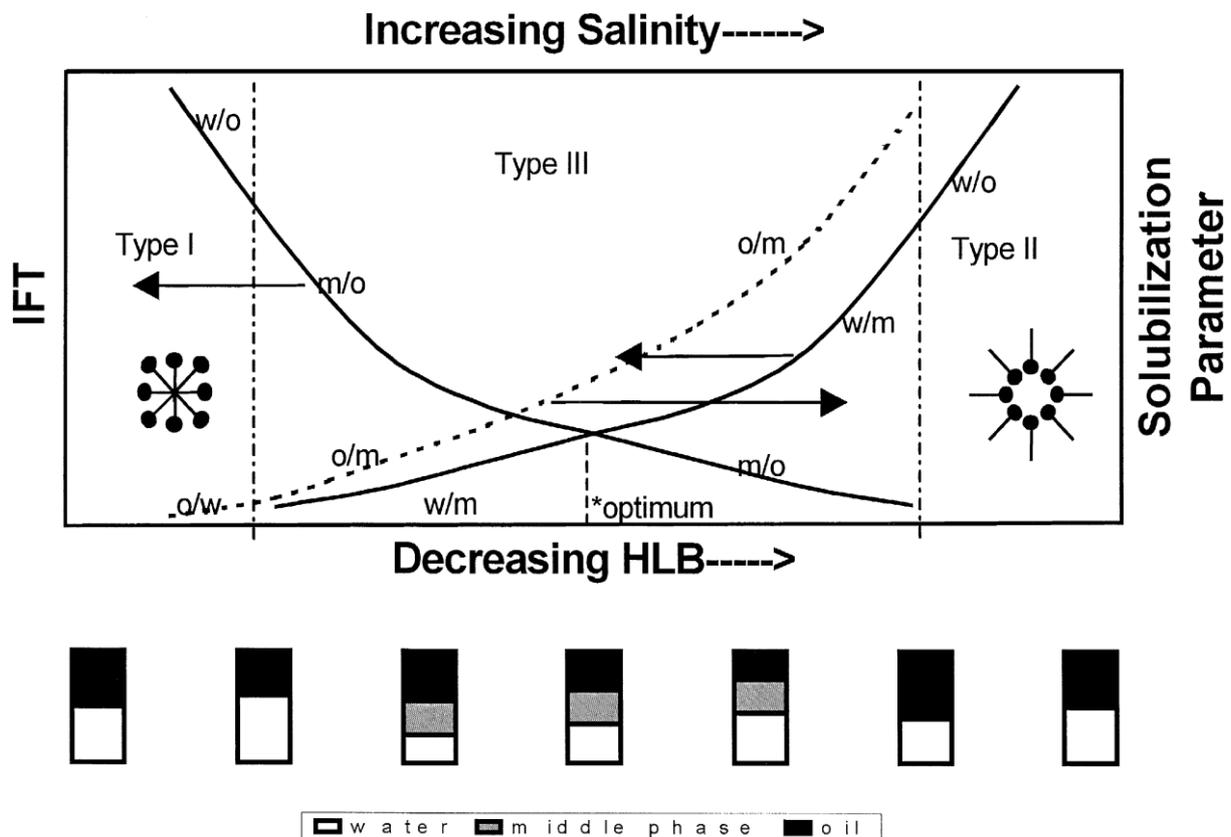


Abbildung 3.1: Salzfenster nach Sabatini, 2000

### 3.2.3 Verwendete Tenside

Für ein erstes Screening standen 15 verschiedene Tenside zur Verfügung, welche nachfolgend mit den wichtigsten Parametern aufgelistet sind. Dabei wurden verschiedene nicht-ionische und anionische Tenside untersucht, kationische Tenside wurden aufgrund ihres generell eher geringen Lösungsvermögens nicht eingesetzt.

Nr.	CAS	Handelsname	Typ	Chemische Klasse	Molmasse	HLB
1	301-02-0	Lutensol FSA10	nicht-ionisch	Ölsäureamidethoxylat	-	-
2	9005-00-9	Brij S20	nicht-ionisch	ethoxylierte Alkohole	314,55	15
3	9004-98-2	Brij 98	nicht-ionisch	ethoxylierte Alkohole	1149,53	15,3
4	9002-93-1	Igepal	nicht-ionisch	ethoxylierte Alkylphenole	617	13
5	9004-98-2	Brij 97	nicht-ionisch	ethoxylierte Alkohole	709	12,4
6	9004-95-9	Brij 58	nicht-ionisch	ethoxylierte Alkohole	1124	16
7	9005-64-5	Tween 20	nicht-ionisch	Polysorbate	346,46	13,3
8	9005-65-6	Tween 80	nicht-ionisch	Polysorbate	604,81	15
9	9043-30-5	Uniperol LE	nicht-ionisch	ethoxyliertes Öl	-	-
10	-	Brij 35	nicht-ionisch	Polysorbate	1198,57	16,9
11	-	BASF-Mischung: Lutensol FSA 10 (73%) Lutensol ON 60 (27%)	nicht-ionisch anionisch	Ölsäureamidethoxylat dialkylierte Sulfosuccinate	-	-
12	151-21-3	Shell Enordet	anionisch	-	-	-
13	577-11-7	SDS (Sodiumlaurylsulfate)	anionisch	alkylierte Sulfate	288,4	40
14	-	Aerosol AOT (DSSS)	anionisch	Sulfosuccinate	444,56	10,2
15	-	Lutensol ON 60	anionisch	dialkylierte Sulfosuccinate	-	-

### 3.2.4 Material

Die Batchansätze der verschiedenen Versuchsreihen erfolgten in unterschiedlichen Vials aus Klarglas mit jeweils passendem Verschluss aus Schraubkappe mit Mininert-Ventil. Für den ersten Versuch, das Screening der Tenside, wurden 40 ml-Vials mit flachem Boden und einem Durchmesser von rund 26 mm verwendet, die mit insgesamt 20 ml Chemikalien gefüllt wurden. Problematisch war hier zum einen das große Volumen und der somit hohe Chemikalienverbrauch und zum anderen, die geringe Höhe im Verhältnis zum Volumen, wodurch es schwierig war die Trennung der Phasen exakt zu dokumentieren. Für den zweiten Versuch wurden Vials mit einem Volumen von 25 ml und einem Durchmesser von nur rund einem Zentimeter verwendet. Auch hier trat wieder das Problem auf, das in den nicht vollständig gefüllten Vials ein großer Gasraum vorhanden war. Der flüchtige Schwefelkohlenstoff diffundiert zu einem nicht bekannten Teil in diese Gasphase und verändert so das Phasengleichgewicht. Daher wurden in den weiteren Versuchen noch kleinere Vials mit nur 15 ml Volumen und einem Durchmesser von rund einem Zentimeter verwendet und diese nahezu Randvoll befüllt. Für nötige Verdünnungsschritte vor der Konzentrationsbestimmung wurden wieder 40 ml-Vials verwendet. Diese wurden mit einem PTFE-beschichteten Septum und Schraubkappe verschlossen. Die Zugabe der Chemikalien in die Vials und die Probenentnahme wurde mit gasdichten Hamilton-Glasspritzen durchgeführt. Da die Vials entlüftet werden mussten um Überdruck bei der Zugabe des Schwefelkohlenstoffs bzw. Unterdruck bei der Probenahme zu verhindern wurde zusätzlich eine zweite Kanüle mit nur 0,4 mm Durchmesser zur Belüftung verwendet. Um ein Steckenbleiben im Hals der Mininert-Ventile zu verhindern, wurden diese feinen Kanülen mit einem Schleifstein abgerundet.

## 3.3 Messmethoden

Um beurteilen zu können wie viel des vorgelegten Schwefelkohlenstoffs in die leichte Phase wanderte wurde das Volumen der leichten Phase bestimmt. Hierzu wurden mit einem Höhenanreiser jeweils die Höhe der unteren Phasengrenze (schwere Phase - leichte Phase) und der oberen Phasengrenze (leichte Phase - Luft) gemessen. Zudem musste der Durchmesser der Vials bestimmt werden. Dies erfolgte durch für den ersten Versuch durch

abschätzen des Innendurchmessers durch messen des Außendurchmessers der Vials mit einer Schieblehre. Für die "kurzen, dicken" Vials war dies hinreichend genau. Die wesentlich "schlankeren" Vials der weiteren Versuche wurden mit Wasser kalibriert. Das heißt die Vials wurden bis zum Ende der Bodenrundung mit Wasser gefüllt und die Höhe des Wasserspiegels mit dem Höhenanreiser gemessen. Dann wurde ein definiertes Volumen Wasser mit der Microliterspritze zugegeben, das Vial zur Dichtekontrolle gewogen, und wieder die Höhe des Wasserspiegels gemessen. Aus der Differenz der gemessenen Höhen und dem zugegebenen Volumen lässt sich aus der Formel für das Zylindervolumen der Innendurchmesser der Vials berechnen. Dies wurde mit je drei Vials eines Types durchgeführt und der Mittelwert der so bestimmten Durchmesser als Kalibrationsergebnis erhalten. Mit dem Durchmesser aus der Kalibrierung und der gemessenen Phasenhöhe kann nun das Volumen der leichten Phase wiederum über die Zylinderformel bestimmt werden.

Die Konzentrationsbestimmung des in der leichten Phase gelösten Schwefelkohlenstoffs wurde mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (engl. High Performance Liquid Chromatography = HPLC) durchgeführt und mittels UV-VIS-Detektor bei einer Wellenlänge von 315 nm detektiert. Um den Einfluss der Dichtekontraktion auf die Messung zu reduzieren und den Einfluss des Tensids auf die Laufzeit klein zu halten wurden die Proben nicht direkt auf die Säule gegeben, sondern um den Faktor 100 mit Methanol verdünnt.

Die Dichte der Proben wurde bestimmt durch wiegen eines definierten Probevolumens. Hierzu wurden 3,5 ml-Glasfläschchen mit Gummistopfen zuerst leer gewogen, dann 2 ml der leichten Phasen der Probe mittels einer Microliterspritze in die Gläschen überführt und wieder gewogen. Aus der Massendifferenz und dem zugegebenen Volumen lässt sich dann die Dichte berechnen: Dichte [g/mL] = (Masse [g] / Volumen [ml]).

Die Messung der Oberflächenspannung wurde mit einem Blasendrucktensiometer (Typ BPA-1P von Sinterface) durchgeführt. Das Gerät bietet einen Schnelltest, bei dem innerhalb von rund fünf Minuten eine komplette Messkurve aufgenommen werden kann. Allerdings wurde hier keine komplette Messkurve aufgezeichnet, sondern der Versuch abgebrochen sobald sich der Messung einem konstanten Wert annäherte und der zuletzt gemessene, niedrigste Wert als Ergebnis vermerkt.

Die Viskosität wurde mit Hilfe eines Mikro-Ubbelohde-Viskosimeters (von SI-Analytics) gemessen. Hierbei wird die Zeit gemessen, die die Probe benötigt um eine dünne Kapillare zu durchströmen. Der kinematische Viskositätskoeffizient  $\nu$  ergibt sich dann aus der Kapillarkonstante  $k$  mal der gemessenen Zeit  $t$ . Um auch den dynamischen Viskositätskoeffizienten  $\eta$  zu erhalten, wird die Dichte  $\rho$  der Probe mit dem kinematischen Viskositätskoeffizienten multipliziert.

$$\nu = k * t = \frac{\eta}{\rho} \quad (3.1)$$

Diese Messmethode ist streng genommen nur für Newton'sche Fluide geeignet. Bei Tenside ist häufig eine Abhängigkeit der Viskosität von den Scherkräften vorhanden. Da die Tenside jedoch verdünnt in Lösung vorlagen, wurden angenommen, dass sie sich newtonsch verhalten.

# Kapitel 4

## Versuchsbeschreibung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Versuchsreihen durchgeführt und dabei 15 Tenside hinsichtlich ihrer Eignung zur Solubilisierung von Schwefelkohlenstoff untersucht. Der Erste Versuch, das Screening, diente einer Vorauswahl. Für die hier ausgesuchten Tenside wurde anschließend, die optimale Tensidkonzentration und schließlich der Einfluss von ein- und zweiwertigen Kationen untersucht.

Das grundsätzliche Vorgehen war immer gleich: Tensid, Salz, Wasser wurden in definierten Massenverhältnissen gemischt und der mit Oilred angefärbte Schwefelkohlenstoff im Überschuss zugegeben. Die Ansätze wurden gut vermischt und in ein Wasserbad bis zur Gleichgewichtseinstellung stehen gelassen. Aus der leichten Phase wurde eine Probe abgenommen und in Methanol im Verhältnis 1/100 verdünnt. Die Auftrennung und Konzentrationsmessung erfolgte mittels HPLC-UV/VIS. Des Weiteren wurde die Dichte, die Oberflächenspannung und das Gesamtvolumen der leichten Phase ermittelt. Weiterhin beachtet wurde das Aussehen, insbesondere die Ausbildung einer Mittelphase, Trübung der leichten Phase und Abgrenzung der entstandenen Phasen zueinander.

### 4.1 Versuchsreihe 1: Screening von 15 verschiedenen Tensiden

Diese erste Versuchsreihe diente dazu, eine Vorauswahl von Tensiden zu treffen, die dann weiteruntersucht werden sollten. Der Test wurde in drei Stufen durchgeführt. Zunächst wurde je 0,2 % Tensid und 0,5 % Calciumchlorid im Gesamtansatz angesetzt. Im zweiten Schritt wurden die Tensidkonzentration auf 2% erhöht um über der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) zu liegen und wiederum 0,5 % Calciumchlorid zugegeben. Zum dritten wurden Ansätze mit 2 % Tensid und 6,5 % Natriumchlorid hergestellt, für Tenside die mit Calciumchlorid unlöslich waren.

#### 4.1.1 Versuchsdurchführung

Zuerst wurde eine Salzlösung mit 0,5 % Calciumchlorid hergestellt. Die Tenside wurden in 100 ml-Glas-Flaschen eingewogen und mit der Salzlösung auf 100 % aufgefüllt. Von diesen Tensid-Salzlösungen wurden 15 ml in in 40 ml-Vials überführt, ein kleiner Rührfisch hinzugefügt und die Vials mit Mininert-Ventilen verschlossen. Mittels Microliterspritze wurde durch die Ventilmembran je 2,5 ml Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Ansätze wurden zehn Minuten lang gerührt und anschließend in ein auf 20°C temperiertes Wasserbad gestellt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal, an nachfolgenden Tagen wiederholt. Danach wurden die Vials mehrere Tage im Wasserbad stehen gelassen um eine Trennung der Phasen bzw. ein Absetzen der ungelösten Schweranteile zu erreichen. Nach rund einer Woche wurden die Proben untersucht. Zunächst wurde die Höhe der leichten Phase gemessen und daraus das Volumen bestimmt. Dann wurden Proben genommen und mittels HPLC-Analyse die Konzentration an gelöstem Schwefelkohlenstoff bestimmt. Schließlich wurde eine weitere Probe genommen um die Dichte und die Oberflächenspannung zu messen.

### Herstellen der Salzlösung

Bezogen auf einen Liter Wasser entsprechen 0,5 % eigentlich fünf Gramm pro Liter. Da das Calciumchlorid jedoch in hydratisierter Form als  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  vorlag, musste der Wasseranteil berücksichtigt und die entsprechende Menge neu berechnet werden.

Hierzu wurden zunächst die Molmassen von Calciumchlorid und von Wasser ermittelt und dann der molare Massenanteil des Calciumchlorids an der Gesamtmasse berechnet.  $CaCl_2$  hat eine molare Masse von 110 g/mol, zwei Wassermoleküle wiegen 36 g/mol. Daraus folgt eine Gesamtmasse von 146 g/mol. Der Anteil von  $CaCl_2$  an der Gesamtmasse beträgt dann 75,34%. Demnach entsprechen 1,33 g des hydratisierten Calciumchlorids einem Gramm reinem Calciumchlorid. Für 0,5% Calciumchloridlösung werden  $1,33 \cdot 5 = 6,64$  [g/L] des hydratisierten Calciumchlorides benötigt. Da zwei Liter Salzlösung hergestellt werden sollten, wurden 13,27 g hydratisiertes Calciumchlorid in ein Becherglas eingewogen. Das Salz wurde mit Hilfe eines Feststofftrichters in einen Zweiliter-Eichkolben überführt, Becherglas und Trichter dreimal mit nachgespült und der Kolben mit bidestiliertem Wasser mit einer Restleitfähigkeit von  $0,055 \mu S/cm$  aufgefüllt. Durch schwenken und vorsichtiges Schütteln wurde das Salz gleichmäßig gelöst. Anschließend wurde die Salzlösung in eine Glasflasche umgefüllt.

Ebenso wurde eine Salzlösung aus Natriumchlorid hergestellt, wobei dieses Salz in Reinform vorlag. Allerdings sollte eine Lösung gleicher Ionenstärke hergestellt werden. Dazu musste die Ionenstärke der Calciumchloridlösung berechnet und die Konzentration der Natriumchloridlösung darauf angepasst werden. Die Ionenstärke lässt sich mit folgender Gleichung (4.1) berechnen.

$$I_c = \frac{1}{2} * \sum_{i=1}^n c_i * z_i^2 \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $c_i$  die Molarität der jeweiligen Ionensorte in mol/L und  $z_i$  die Ladungszahl der jeweiligen Ionen. Die Molarität in mol/L berechnet sich als Konzentration [g/L] / Molmasse [g/mol]. Für die Calciumchloridlösung ergibt sich hier eine Ionenstärke von 0,52 mol/L. Stellt man nun die Formel um, kann die Konzentration an Natriumchlorid für eine Lösung mit gleicher Ionenstärke wie die Calciumchloridlösung berechnet werden. Die Molarität berechnet sich dann gemäß:  $c_{Na} + c_{Cl} = 2 * I_c$  und die Konzentration in g/L ergibt sich aus Molarität [mol/L]/ Molmasse [g/mol]. Die gesuchte Konzentration der Natriumchloridlösung beträgt 14,47 g/L, was 1,447 % entspricht.

### Herstellen der Tensid-Salzlösung

Die Tenside wurden in 80 ml-Glasflaschen eingewogen und mit Salzlösung auf 80 g aufgefüllt. Für die 0,2 %-Tensidlösungen wurden 0,16 g Tensid und für die 2 %-Tensidlösungen wurden 1,6 g Tensid auf eine Gesamtmasse von 80 g eingewogen. Da nicht alle Tenside unverdünnt vorlagen, mussten die Ausgangskonzentration berücksichtigt werden. Die Ausgangskonzentrationen der verdünnten Tenside und die daraus resultierende einzuwiegende Masse auf 80 g sind in der folgenden Tabelle vermerkt.

Name	Ausgangskonzentration	0,2%	2,0%
Enordet	26,12%	0,61 g	6,13 g
SDS	95%	0,17 g	1,68 g
DSSS	96%	0,17 g	1,67 g
Lutensol ON 60	60%	0,27 g	2,67 g

In die Glasflaschen wurde außerdem ein Rührfisch gegeben und die Tenside unter Rühren und Wärmezufuhr gelöst. Schon beim Ansatz der Lösungen mit nur 0,2 % Tensid wurden bei einigen Tensiden nicht erwünschte Effekte deutlich. SDS löste sich sehr schlecht, so dass die Lösung auch nach stundenlangem rühren und tagelangem stehenlassen immer noch weiße flöckchen enthält. DSSS bildete ein Gel aus und Enordet eine seifige trübe Lösung. Von diesen drei Tensiden wurde lediglich mit Enordet eine Lösung mit 2% Tensid angesetzt, wobei sich der Trübungseffekt verstärkte und die seifige Lösung sich in der Flasche nach längerem stehenlassen nach unten absetzte, so dass oben eine klare viskose Flüssigkeit war. Aufgrund dieser negativen Effekte mit der Calciumchloridlösung wurden diese drei Tenside versuchsweise in Natriumchloridlösung gelöst. Doch auch hier traten wieder

die selben Effekte auf. SDS und DSSS wurden schließlich ganz von weiteren Versuchen ausgeschlossen. Enordet wurde zusätzlich ohne Salz in Reinstwasser angesetzt.

### **Batchansätze**

15 ml der Tensid-Salzlösungen wurden in 40 ml-Vials pipettiert. Die Vials wurden mit Mininert-Ventildeckeln fest verschraubt. Dann wurden jeweils 2,5 ml des angefärbten Schwefelkohlenstoffs zugegeben. Hierzu wurde eine 2,5 ml-Microliterspritze verwendet und das Vial mit einer zweiten dünnen Nadel entlüftet. Durch das Entlüften wird ein Überdruck im Vial vermieden und eine verlustfreie Überführung des Schwefelkohlenstoffs ermöglicht. Nach sämtlichen Zugaben wurden die Vials gewogen, um die exakt zugegebene Masse zu ermitteln. Die Probenansätze wurden 10 Minuten lang gerührt bzw. geschüttelt, da für die zweiprozentigen Ansätze keine kleinen Rührfische mehr vorhanden waren, und in ein auf 20°C temperiertes Wasserbad gestellt.

### **4.1.2 Probenname**

Neben der Konzentration an gelöstem Schwefelkohlenstoff, wurden auch Oberflächenspannung, Dichte und Volumen der leichten Phase bestimmt.

#### **Volumen der leichten Phase**

Zur Ermittlung des Volumens wurde zunächst der Innendurchmesser der Vials durch messen der Außendurchmessers mittels einer Schieblehre abgeschätzt. Dann wurde mit einem Höhenanreißer die untere und obere Grenze der leichten Phase gemessen und so die Höhe der leichten Phase bestimmt. Über die Formel für das Zylindervolumen  $V_z = 1/4 * \pi * d^2 * h$  lässt sich nun das Volumen der leichten Phase angeben.

#### **Konzentration von Schwefelkohlenstoff in der leichten Phase**

Die Konzentration wurde photometrisch bestimmt. Für die Messung wurde eine Verdünnung der Probe mit Methanol im Verhältnis 1:100 hergestellt. Hierzu wurden 10 ml Methanol in einem Vial vorgelegt. Von der leichten Phase der Probe wurde ein Milliliter abgenommen und durch ein Septum in das vorgelegte Methanol gegeben. Bei der Abnahme der Probe war wieder eine Belüftung des Vials mit einer feinen Nadel nötig. Auch hier wurden die Verdünnungsvials nach jeder Zugabe gewogen um den wirklichen Verdünnungsfaktor zu erhalten. Von der Verdünnung wurde dann direkt nach dem Wiegen ein Teil mittels Mikroliterspritze durch das Septum abgenommen und in zwei Minivial überführt. Davon wurde eines zur HPLC-Analyse ins Labor gegeben und das zweite als Rückstellprobe in den Kühlraum gestellt.

#### **Dichte und Oberflächenspannung**

Die Dichtebestimmung wurde durch wiegen eines definierten Volumens vorgenommen. Von den Proben wurden 2,5 ml abgenommen. Dabei musste das Vial belüftet und außerdem die Probe blasenfrei und langsam, so dass ein Aufkochen durch zu starken Unterdruck vermieden wurde, entnommen werden. Die Probe wurde in ein kleines Glas mit Gummistopfen gegeben und die Masse der Probe bestimmt. Die Oberflächenspannung erfolgte direkt im Anschluss an die Dichtebestimmung mit denselben Proben. Zur Messung wurde ein Blasendruck-Tensiometer der Firma Sinterface verwendet. Die Messung erfolgte im sogenannten Fast-Scan-Mode der nur etwa fünf Minuten pro Probe dauerte.

### **4.1.3 Ergebnisse**

#### **Auswertung der Proben mit 0,2% Tensid im Ansatz**

Zum Zeitpunkt der Probenahme, eine Woche nach dem Ansetzen, hatten sich die Phasen teilweise noch nicht eindeutig getrennt. Dies erschwerte die Messung der Phasenhöhe, die zur Ermittlung des Volumens benötigt wurde. Bei Lutensol FSA10 war die leichte Phase noch sehr von trüben Schlieren durchsetzt, so dass die untere Phasengrenze nicht bestimmt werden konnte. Bei Brij 97 war die leichte Phase milchig weiß. Da es nicht sicher war ob die Lösung noch klar werden würde, wurde hier auf die Beprobung verzichtet und abgewartet wie sich die später

angesetzte Probe mit 2% Tensid entwickeln würde. Auch andere Tenside zeigten eine leichte Trübung, die sich allerdings nach unten absetzte. Hier erfolgte die Höhenmessung an der oberen Grenze der Trübung. Wegen der durch die Trübung verursachten Ungenauigkeit bei der Höhenmessung und des durch messen des Außendurchmessers abgeschätzten Innendurchmessers ist die Angabe des Volumens nicht als exakter Wert zu verstehen.

Die Konzentrationsbestimmung ergab Schwefelkohlenstoffkonzentrationen zwischen 3,91 g/L und 6,52 g/L. Der niedrigste Wert wurde bei der BASF-Tensidmischung, der höchste bei Brij 98 gefunden. Wobei die gemessenen Konzentrationen nur unwesentlich über der Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff in reinem Wasser (2 g/L bei 20°C) liegen.

Die gemessenen Dichten der Proben lagen zwischen 0,997 g/L bei Lutensol FSA10 und 1,084 g/L bei Brij 98. Zum Vergleich wurden die Dichten der Tensid-Salzlösungen die für die Ansätze verwendet wurden gemessen. Der Vergleich ergab, dass die Dichten der Proben etwas über den Dichten der zugehörigen Tensid-Salzlösungen lagen.

Auch bei der Oberflächenspannung wurden die Proben und die entsprechenden Tensid-Salzlösungen miteinander verglichen. Erwünscht ist eine deutlich Abnahme der Oberflächenspannung in der Probe. Am Besten war das Verhältnis von der Oberflächenspannung von Probe zu Tensid-Lösung bei Brij 58, am schlechtesten bei der BASF-Tensidmischung. Bei der BASF-Tensidmischung nahm die Oberflächenspannung in der Probe sogar stark zu und lag bei 57,38 mN/m. Dies könnte auch die geringe Konzentration an gelöstem Schwefelkohlenstoff erklären.

#### **Auswertung der Proben mit 2% Tensid im Ansatz**

Fast alle Proben waren mehr oder weniger trüb, Brij 97 war wieder milchig weiß und blieb auch so, Uniperol EL war leuchtend Gelb aber nicht trüb. Bei der Probenahme für die Konzentrationsmessung wurden die trüben Schlieren bei Lutensol ON 60 so stark aufgewirbelt, dass keine Repräsentative Probe mehr zu entnehmen war. Daher wurde auf die Konzentrationsbestimmung hier verzichtet. Die niedrigste Konzentration wurde 4,79 g/L bei der BASF-Tensidmischung gefunden, die höchste mit 103,06 g/L bei Brij 97. Diese Konzentration ist im Vergleich zu den anderen Proben extrem hoch, der Mittelwert lag bei gerade 32,05 g/L.

Die Dichten der Proben lagen zwischen 1,013 g/L und 1,051 g/L. Anders als bei den Proben mit 0,2% Tensid im Ansatz waren die Dichten der Proben hier im Durchschnitt etwas niedriger als die Dichten der zugehörigen Tensid-Salzlösungen.

Beim Vergleich der Oberflächenspannung von Proben und Tensidlösungen wurde der beste Wert für Brij S20 ermittelt, gefolgt von Brij 98 und Uniperol EL. Auffällig war, dass die Oberflächenspannung der BASF-Tensidmischung in der Probe wieder deutlich anstieg im Vergleich zur Tensid-Lösung und auch absolut wieder den fast gleichen Wert von 57,54 mN/m erreicht wie auch schon bei den Ansätzen mit 0,2% Tensid. Die Messwerte sind in Annildung 4.1 tabellarisch aufgeführt.

#### **4.1.4 Bewertung der Ergebnisse**

Dieser erste Versuch sollte die grundsätzliche Eignung verschiedener Tenside für die Solubilisierung von Schwefelkohlenstoff zeigen und diente so einer Vorauswahl für weiterführende Versuche. Als erstes schieden die Tenside aus, die sich nicht wie gewünscht in der Salzlösung lösen ließen. Dies war für SDS, welches sich trotz Wärmezufuhr und langem Rühren nicht löste, und für DSSS, welches auf die Anwesenheit von Kationen mit Gelbbildung reagierte, der Fall. Zwar war auch Enordet problematisch, da die Tensid-Salzlösung stark trüb und viskos war, wurde aber zunächst nicht von weiteren Versuchen ausgeschlossen, sondern ohne Salz in reinem Wasser angesetzt. Die genannten Effekte waren schon bei der geringen Tensidkonzentration von nur 0,2% sichtbar und wurden in der höheren Konzentration, bei 2%, noch verstärkt. Die gemessenen Konzentrationen an gelöstem Schwefelkohlenstoff lagen bei den Proben mit 0,2% Tensid mit 3,91 g/L - 6,53 g/L erwartungsgemäß kaum über der Löslichkeit in reinem Wasser, welche 2 g/L beträgt. Die Oberflächenspannung der Probe blieb im Vergleich mit der Oberflächenspannung der Tensid-Salzlösung ungefähr konstant.

Bei der Untersuchung der Proben mit 2% Tensid im Ansatz traten deutliche Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Tensiden hinsichtlich der Konzentration von gelöstem Schwefelkohlenstoff auf. Die gemessenen Konzentrationen reichten von 4,79 g/L (BASF-Tensidmischung) bis 103,06 g/L (Brij 97). Dies war allerdings mit Abstand die höchste Konzentration, denn die zweithöchste gemessene Konzentration lag bei gerade 51,43 g/L

<b>Ansatz 1: 0,2% Tensid in 0,5%iger CaCl<sub>2</sub>-Lösung</b>							
<b>Tensid</b>	<b>Dichte der leichten Phase [g/L]</b>	<b>Volumen leichte Phase [ml]</b>	<b>Konzentration in der leichten Phase [g/L]</b>	<b>Masse CS<sub>2</sub> in der leichten Phase [g]</b>	<b>OFS Probe [mN/m]</b>	<b>OFS Tensidlösung [mN/m]</b>	
1 Brij 58	1,07	15,18	5,70	0,09	42,86	44,64	
2 Igepal	1,06	4,99	4,12	0,02	36,73	31,84	
3 Brij S20	1,02	15,47	4,54	0,07	48,87	46,50	
4 Brij 98	1,08	10,85	6,52	0,07	42,21	42,30	
6 Tween 20	1,07	15,30	6,46	0,10	44,46	44,92	
7 Brij 35	1,07	15,17	5,95	0,09	43,72	43,36	
8 Tween 80	1,08	15,41	4,97	0,08	47,13	47,34	
9 Enordet	1,08	15,30	4,54	0,07	64,92		
10 BASF-Tensid	1,04	14,63	3,91	0,06	57,38	31,60	
11 Lutensol ON60	1,07	10,25	5,67	0,06	28,22	26,34	
12 Lutensol FSA10	1,00		5,07			37,36	
13 Uniperol EL	1,03	15,55	6,48	0,10	47,97	47,03	

<b>Ansatz 2: 2% Tensid in 0,5%iger CaCl<sub>2</sub>-Lösung</b>							
<b>Tensid</b>	<b>Dichte der leichten Phase [g/L]</b>	<b>Volumen leichte Phase [ml]</b>	<b>Konzentration in der leichten Phase [g/L]</b>	<b>Masse CS<sub>2</sub> in der leichten Phase [g]</b>	<b>OFS Probe [mN/m]</b>	<b>OFS Tensidlösung [mN/m]</b>	
1 Brij 58	1,03	15,13	13,12	0,20	40,97	40,68	
2 Igepal	1,01	17,12	47,51	0,81	32,28	32,01	
3 Brij S20	1,03	15,74	14,31	0,23	41,66	44,05	
4 Brij 98	1,02	16,06	16,03	0,26	39,38	41,65	
5 Brij 97	1,05	16,34	103,06	1,68	35,89	36,88	
6 Tween 20	1,03	16,24	25,14	0,41	43,64	43,96	
7 Brij 35	1,04	11,46	9,88	0,11	43,05	43,75	
8 Tween 80	1,03	16,35	18,69	0,31	39,83	37,55	
9 BASF-Tensid	1,04	10,75	4,79	0,05	57,54	49,56	
11 Lutensol FSA10	1,03	14,63	51,43	0,75	35,05	35,01	
12 Uniperol EL	1,05	14,47	48,55	0,70	34,29	35,73	

<b>Ansatz 3: 2% Tensid in destilliertem Wasser</b>							
<b>Tensid</b>	<b>Dichte der leichten Phase [g/L]</b>	<b>Volumen leichte Phase [ml]</b>	<b>Konzentration in der leichten Phase [g/L]</b>	<b>Masse CS<sub>2</sub> in der leichten Phase [g]</b>	<b>OFS Probe [mN/m]</b>	<b>OFS Tensidlösung [mN/m]</b>	
1 Enordet (dest aq)	1,07	15,80	41,70	0,66	29,74	30,37	

Abbildung 4.1: Messwerte von Versuch 1: Screening von 15 verschiedenen Tensiden

(Lutensol FSA10). Nach Betrachtung der Konzentration war Brij 97 mit Abstand das effizienteste Tensid, gefolgt von Lutensol FSA10 mit 51,43 g/L, Uniperol EL mit 48 55 g/L Igepal mit 47,51 g/L und Enordet in destilliertem Wasser mit 41,7 g/L. Alle weiteren Tenside wiesen ein deutlich schlechteres Solubilisierungspotential auf. Sortiert nach dem Oberflächenspannungsverhältnis zwischen Probe und Tensid-Salzlösung ergibt sich eine andere Reihenfolge. Diese lautet dann Brij 98, Brij S20, Uniperol EL, Brij 97 und Enordet in destilliertem Wasser. Bei Lutensol FSA10 und Igepal lag die Oberflächenspannung der Probe über der der Tensid-Salzlösung. Allerdings sind die Messergebnisse für die Oberflächenspannungen kritisch zu bewerten, da die Proben während der Messung schäumten. Durch den Schaum ist möglicherweise ein Gegendruck entstanden, so dass möglicherweise zu hohe Werte gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 grafisch dargestellt.

## 4.2 Versuchsreihe 2: Einstellen der optimalen Tensidkonzentration

Aus den von im ersten Versuch untersuchten Tensiden sollten einige ausgewählt und für diese die optimale Tensidkonzentration ermittelt werden, also die Konzentration bei der am meisten Schwefelkohlenstoff gelöst werden kann. Hierzu wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt, wobei die Tensidkonzentration variierte und die Konzentration an Salz und Schwefelkohlenstoff konstant gehalten wurde.

### 4.2.1 Versuchsdurchführung

Die Auswahl der ersten zwei untersuchten Tenside erfolgte hauptsächlich anhand des Oberflächenspannungsverhältnisses der Proben mit 2% Tenside im Ansatz, aber auch die Phasentrennung und das Aussehen der leichten Phase wurde berücksichtigt. Eine Auswahl nach der gelösten Konzentration war durch eine verzögerte Analyse der Proben seitens des Labors zunächst nicht möglich. So wurden zunächst die Tenside Brij 98 und Brij S20 ausgewählt und nachträglich, nach Erhalt der Messwerte aus dem Labor, zusätzlich Brij 97. Zunächst wurden die gewünschten Konzentrationen an Tensid im Ansatz festgelegt und abhängig davon, sowie vom Gesamtvolumen der Vials, wurden die Massenanteile der übrigen Komponenten berechnet. Pro Reihe wurden acht Proben mit Tensidkonzentrationen zwischen 0,1 % und 3,5 % angesetzt. Zu beachten war hier außerdem, dass sowohl Tenside als auch das Salz nicht direkt zugegeben werden konnten, sondern vorher Stammlösungen hergestellt werden mussten. Die Konzentration dieser Stammlösungen sind in der Berechnung der Massenanteile zu berücksichtigen. Das berechnete Volumen der Tensidlösung, der Salzlösung und destilliertes Wasser wurden in die Vials gegeben, die einzelnen Zugaben gewogen und nach Verschließen der Vials der angefärbte Schwefelkohlenstoff über die Mininert-Ventile zugegeben.

#### Herstellen der Stammlösungen

Die Tenside sollten als zehnpromtente Lösungen hergestellt werden. Hierzu wurden zunächst die Tenside und dann die benötigte Menge an Wasser in 100 ml-Glasflaschen eingewogen. Da alle hier getesteten Tenside unverdünnt vorlagen wurden je fünf Gramm Tensid auf 50 g Wasser angesetzt. Die Flaschen wurden mit einem Rührfisch versehen und die Tenside durch Rühren unter leichter Erwärmung in Lösung gebracht. Ebenso wurde eine Salzlösung mit 20 % Calciumchlorid hergestellt. Hier war wie in Versuch 1 zu beachten, dass das Salz in hydratisierter Form vorlag und der dort berechnete Korrekturfaktor von 1,33 einzurechnen war. Durch Rühren wurden die Tenside beziehungsweise das Salz vollständig gelöst.

#### Batchansätze

Für diesen Versuch wurden 20 ml-Vials verwendet. Diese hatten ein besseres Verhältnis von Länge zu Grundfläche, so dass die einzelnen Phasen höher waren. Dadurch wird der Fehler den man bei der Bestimmung des Volumens mach kleiner. Zudem wurde der Durchmesser der Vials nicht abgeschätzt, sondern die Vials kalibriert. Hierzu wurden drei Vials zunächst bis zum über die Rundung des Bodens hinaus mit Wasser gefüllt, die Höhe gemessen, ein definiertes Volumen Wasser zugegeben und wieder die Höhe gemessen. Durch Umstellen der Volumenformel für Zylinder lässt sich so der Durchmesser errechnen. Der Mittelwert der durch diesen Versuch gefundenen Durchmesser wurde später für die Bestimmung der Volumen der leichten Phase der Proben verwendet. In die Vials wurde zuerst das jeweils berechnete Volumen der Tensidlösung, dann das der Salzlösung und das

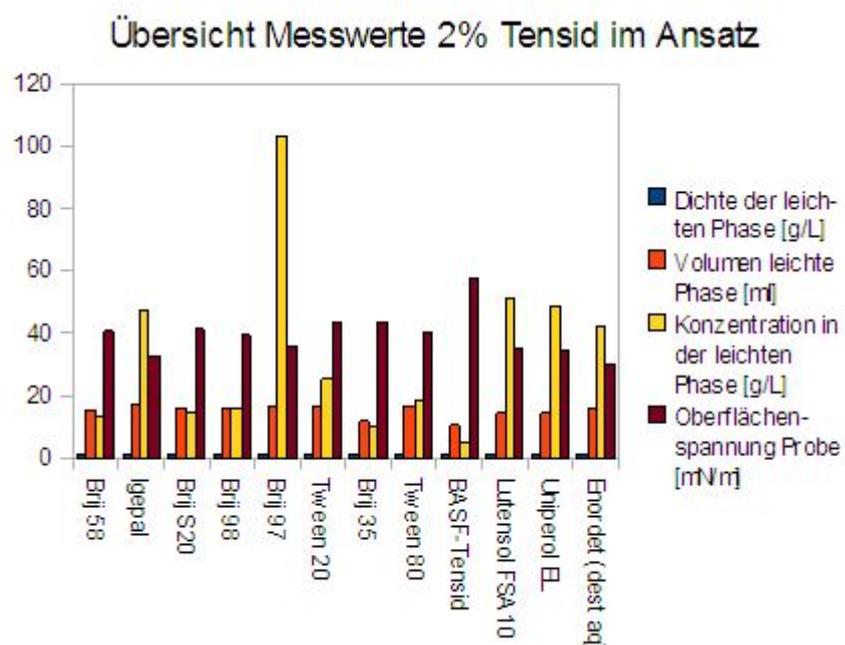
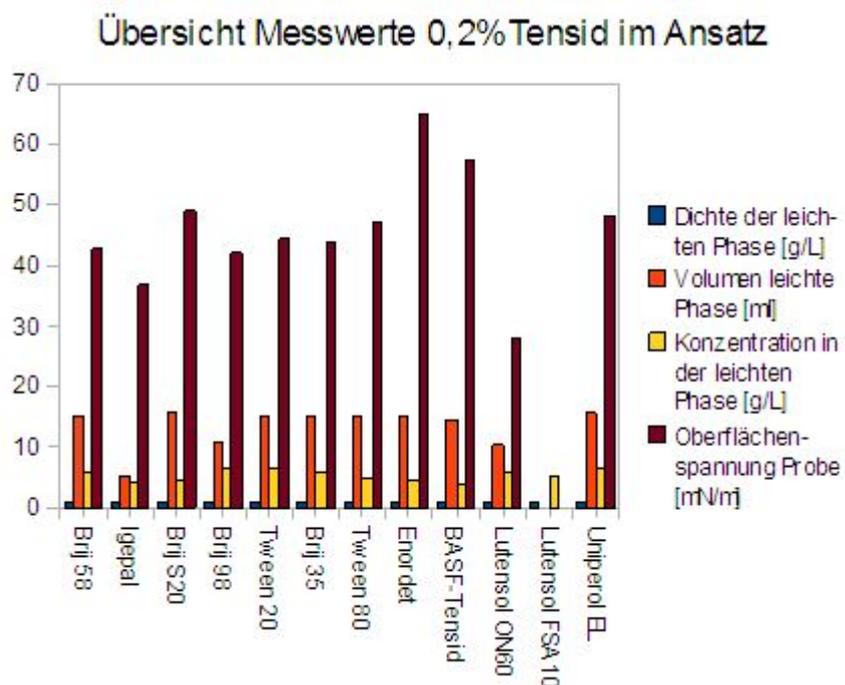


Abbildung 4.2: Vergleich der Messwerte der untersuchten Tenside bei 0,2% und bei 2% Tensid im Ansatz

durch Differenzbildung aus Gesamtvolumen und den übrigen Komponenten ermittelte Volumen an destilliertem Wasser gegeben. Zuletzt wurde der Schwefelkohlenstoff durch die Mininert-Ventilen zugegeben, wie in Versuch 1 beschrieben. Die Vials wurden nach jeder Zugabe gewogen. Die Proben wurden durch schütteln gut vermischt und in das auf 20°C temperierte Wasserbad gestellt.

### 4.2.2 Probenname

Brij 98 hatte sich nach über einer Woche im Wasserbad noch kaum abgesetzt, so dass die leichte Phase wolkig-trüb war. Beim Versuch eine Probe zu entnehmen wurde die trüben Schlieren bereits durch das Einstecken der Kanüle stark aufgewirbelt. Daher und aufgrund der eher geringen Konzentration die in Versuch 1 beim Ansatz mit 2% Tensid gemessen worden war, wurde auf die Beprobung verzichtet. Bei Brij S20 hatten sich die Phasen gut getrennt und die leichte Phase war klar geworden. Dagegen war die leichte Phase von Brij 97, wie auch in den vorangegangenen Versuchen, milchig-weiß, bei den Proben mit höherer Tensidkonzentration schwach rosa. Hier wurde nun versucht, die Trennung durch Zentrifugieren zu verbessern. Dafür wurden zunächst die zwei Vials mit Wasser gefüllt um gefahrlos zu testen, ob die Vials die Belastungen aushalten. Nach dem hier keine Probleme auftraten wurden die Proben mit Brij 97 in die Zentrifuge gestellt. Dies funktionierte leider nicht so problemlos, da die Mininert-Ventile länger als die zuvor verwendeten einfachen Deckel waren und daher die Gondeln der Zentrifuge nicht abkippen konnten. Durch die auf die auftretenden hohen Scherkräfte wurden zwei der Mininert-Ventile verbogen und die Proben zerstört. Untersucht wurden Volumen der leichten Phase, Konzentration an gelöstem Schwefelkohlenstoff in der leichten Phase, Dichte und Konzentration. Die Untersuchung und Beprobung erfolgte analog zu Versuch 1.

Zu einem späteren Zeitpunkt wurde zudem die Messung der Viskosität für Brij 97 durchgeführt. Der Aufbau des verwendeten Ubbelohde-Viskosimeters ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Probe wird über Rohr C eingefüllt und sammelt sich an dessen unterem Ende in einem Voratsgefäß. Dieses ist über ein U-Rohr mit dem Niveaugefäß (D) verbunden, an das zum einen die Kapillare (I) und zum anderen ein Belüftungsrohr (A) angeschlossen sind. Oberhalb der Kapillare befindet sich das Messgefäß (E). Oberhalb und unterhalb des Messgefäßes befindet sich eine Markierung. Die Probe wird in der Regel durch Anlegen eines Unterdruckes an Rohr B in das Messgefäß gesaugt. Dann wird das Belüftungsrohr geöffnet, sodass der Flüssigkeitsfilm unterhalb der Kapillare abreißt, es entsteht das sogenannte hängende Niveau. Die Probe wird durch die Kapillare ablaufen gelassen und die Zeit gestoppt, die sie benötigt um den Weg zwischen oberer und unterer Markierung des Messgefäßes zurückzulegen.

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs, wurde die Flüssigkeit nicht wie normal üblich durch Anlegen eines Unterdruckes an Rohr B nach oben gesaugt, sondern durch Erzeugen eines Überdruckes an Rohr C in das Messgefäß gedrückt.

Zunächst wurde die Kapillarkonstante bestimmt. Hierzu wurden zunächst mehrere Messungen mit destilliertem Wasser durchgeführt. Die dynamische Viskosität von Wasser beträgt  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (Pascalsekunde, in SI-Einheiten ausgedrückt:  $\text{Ns}/\text{m}^2$ )

Für die Messung wurden rund drei Milliliter Probe benötigt. Die Messung wurde jeweils dreimal wiederholt und der Mittelwert zur Berechnung der Viskosität verwendet. Die dynamische Viskosität berechnet sich aus Kapillarkonstante mal Zeit.

### 4.2.3 Ergebnisse

Die Bestimmung des Volumens ist bei diesem zweiten Versuch genauer als beim vorangegangenen Versuch, da das Volumen der Vials kalibriert wurde und das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser größer ist und somit der Messfehler durch die Höhenmessung sich geringer auswirkt.

#### Auswertung der Reihe mit Brij S20

Für Brij S20 wurden Konzentrationen von  $7,38 \text{ g/L}$  bis  $72,72 \text{ g/L}$  gemessen. Die höchste Konzentration wurde bei der Probe mit knapp 3 % Tensid im Ansatz gefunden. Die Dichten lagen zwischen  $1,11 \text{ g/L}$  und  $1,05 \text{ g/L}$ . Mit steigender Tensidkonzentration im Ansatz nahm die Dichte der leichten Phase ab. Hier wurden nun nicht die Oberflächenspannungen von Probe und Stammlösung verglichen wie in Versuch 1, sondern die Oberflächenspannung wurde mit der Konzentration an Schwefelkohlenstoff in der leichten Phase verglichen. Dies ist nachfolgend in einem Diagramm dargestellt. Die Oberflächenspannung nimmt ab, während die Konzentration steigt und umgekehrt. Die Messwerte dieses Versuchs sind in Abbildung 4.4 tabellarisch aufgeführt.

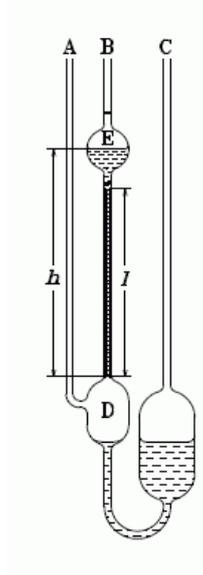


Abbildung 4.3: Ubbelohde-Viskosimeter

Brij S20	fm_surfactant	Dichte [g/L]	Volumen [ml]	Konzentration [g/L]	Masse CS2 [g]	OFS [mN/m]	S = mass CS2/mass surfactant
a1	0,0009	1,107	4,547	7,38	0,03	40,82	1,67
a2	0,0056	1,054	4,187	11,34	0,05	42,11	0,46
a3	0,0089	1,084	4,251	18,90	0,08	41,41	0,44
a4	0,0156	1,046	4,382	27,16	0,13	41,81	0,39
a5	0,0205	1,056	4,403	35,51	0,17	41,26	0,38
a6	0,0271	1,053	4,104	28,69	0,12	40,98	0,22
a7	0,0310	1,063	4,153	72,72	0,31	42,04	0,46
a8	0,0317	1,045	4,960	56,45	0,27	44,22	0,41

Abbildung 4.4: Messergebnisse von Versuch 2: Einstellen der optimalen Tensidkonzentration für Brij S20

Brij 97	fm_ surfactant	Dichte [g/L]	Volumen [ml]	Konzentration [g/L]	Masse CS2 [g]	OFS [mN/m]	S = mass CS2/mass surfactant	Viskosität [m <sup>2</sup> /s]
c2	0,0050	1,049	5,334	110,98	0,57	39,62	5,62	1,21
c3	0,0100	1,061	5,829	240,10	1,39	38,79	6,77	1,23
c4	0,0122	1,074	6,451	279,65	1,73	37,05	6,62	1,86
c5	0,0189	1,071	6,524	557,09	3,45	34,93	8,55	3,04
c7	0,0285	1,092	7,285	893,12	6,29	35,06	10,46	1,32
c8	0,0332	1,081	7,017	786,42	5,80	34,62	8,34	1,43

Abbildung 4.5: Messergebnisse von Versuch 2: Einstellen der optimalen Tensidkonzentration für Brij 97

### Auswertung der Reihe mit Brij97

Für Brij 97 wurden deutlich höhere Konzentrationen als für Brij S20 gefunden. Diese lagen zwischen 110,98 g/L und 893,12 g/L. Auch hier wurde die höchste Konzentration in der Probe mit rund 3 % Tensid im Ansatz gefunden. Die Dichten der leichten Phase lagen zwischen 1,05 g/L und 1,09 g/L also im gleichen Bereich wie die Dichten von Brij S20. Hier war allerdings der Effekt zu beobachten, dass die Dichte mit steigender Tensidkonzentration zunahm. Beim Vergleich von Oberflächenspannung und Gelöst-Konzentration war der Effekt der steigenden Konzentration bei abnehmender Oberflächenspannung deutlicher und eindeutiger ausgeprägt als bei Brij S20. Die Messwerte sind tabellarisch in Abbildung 4.5 verzeichnet.

### 4.2.4 Bewertung der Ergebnisse

Der Verlust der zwei Proben von Brij 97 stellte kein größeres Problem dar, da es sich hier um die Probe 1 mit 0,1 % Tensid und Probe 6 mit 2,5% Tensid handelt, also zum einen nicht um benachbarte Proben und zum anderen sind diese Konzentrationen vergleichbar mit denen aus Versuch 1 (0,2% und 2%) sind.

Trägt man die gemessene Konzentration von gelöstem Schwefelkohlenstoff gegen die Tensidkonzentration auf, wie in Grafik 4.6 und 4.7 dargestellt, lässt sich gut erkennen, dass die maximale Solubilisierung bei der Probe mit knapp 3% Tensid im Ansatz vorliegt. Danach fällt die Kurve wieder. Mehr Tensid hat hier keine zusätzliche lösungsvermittelnde Wirkung. Zu beachten ist, dass die hier ermittelten Werte keinesfalls dem Plaitpoint gleichzusetzen sind. Es lässt sich lediglich aussagen, dass dieser in der Nähe der ermittelten Konzentration liegt. Im Vergleich zu Versuch 1 wurde hier die extrem gute Solubilisierung des Schwefelkohlenstoffs durch Brij 97 nochmals deutlicher. Die gemessenen Höchstkonzentration lag bei Brij 97 um den mehr als den Faktor 10 über der von Brij S20. Nachfolgend sind die Messwerte beider Teilversuche grafisch dargestellt (Abbildungen 4.6 und 4.7).

## 4.3 Versuchsreihe 3: Salinitätsscan

Dieser Versuch sollte den Einfluss von Ionen auf die Wirkung des Tensides beschreiben. Der Versuch war so angelegt wie Versuch 2, wobei jedoch die Konzentration des Tensides auf 3 % gehalten wurde und stattdessen die Konzentration an Calciumchlorid variiert wurde.

### 4.3.1 Versuchsdurchführung

Dieser Versuch wurde ausschließlich mit Brij 97 durchgeführt, Brij S20 schied aufgrund der schlechten Ergebnisse in den letzten Versuchen aus. Für diesen Versuch wurden kleinere Vials verwendet als im Versuch 2, so dass

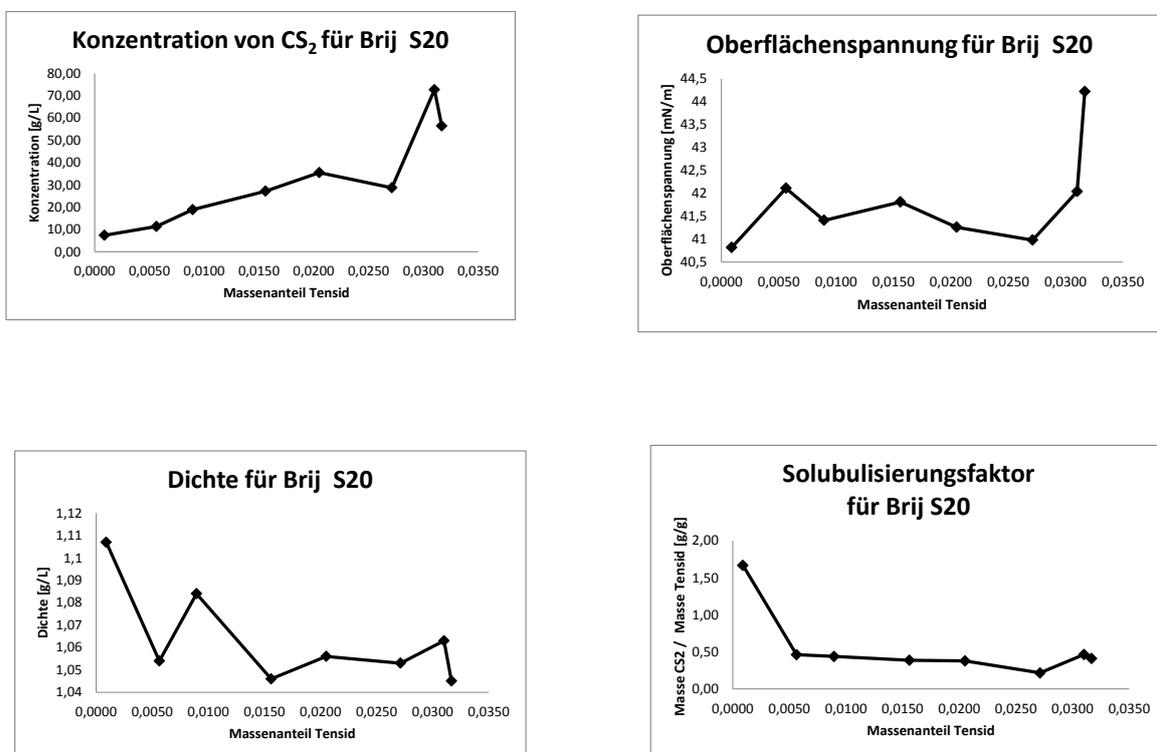


Abbildung 4.6: Verlauf von Konzentration, Oberflächenspannung, Dichte und Solubilisierungspotential über die Konzentration von Brij S20

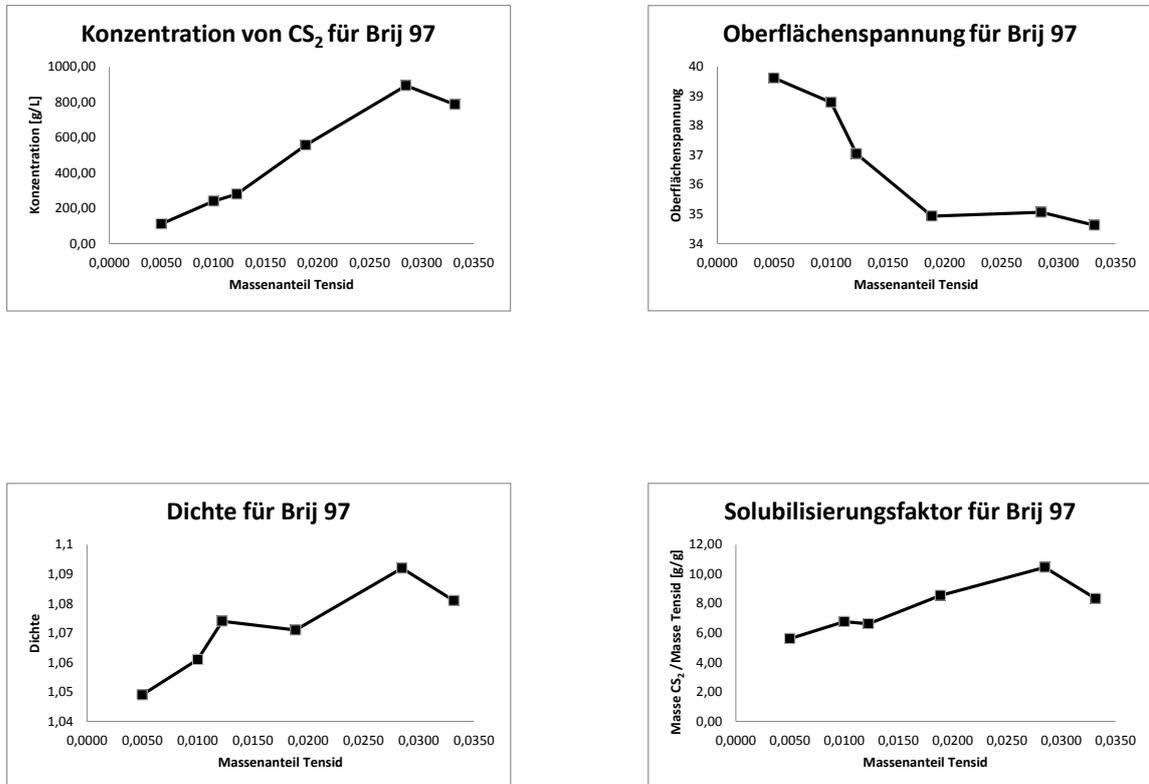


Abbildung 4.7: Verlauf von Konzentration, Oberflächenspannung, Dichte und Solubilisierungspotential über die Konzentration von Brij 97

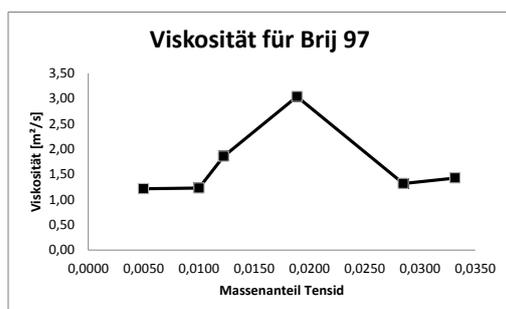


Abbildung 4.8: Verlauf der Viskosität über die Konzentration von Brij 97

diese wiederum kalibriert werden mussten um das Volumen korrekt ermitteln zu können. Zunächst wurde die Konzentration des Salzes in den einzelnen Proben festgelegt. Es wurden acht Proben mit einer Salzkonzentration von 0,1 % bis 3,5 % angesetzt. Die Konzentration des Tensides sollte fix bei 3 % liegen und der Anteil an Schwefelkohlenstoff sollte wieder 50 % betragen. So musste nur noch der Verdünnungsfaktor der Salz- und sowie der Tensidstammlösung berücksichtigt werden und dann durch Differenzbildung von Gesamtvolumen und den übrigen Komponenten der Anteil an zuzugebendem Reinstwasser ermittelt werden. Die Beprobung und Messung erfolgte nach dem bisher üblichen Vorgehen.

#### **Herstellen der Stammlösungen**

Es wurde wieder eine Tensidlösung von Brij 97 mit 10 % Tensidgehalt hergestellt. Calciumchloridlösung musste keine neu angesetzt werden, da noch eine ausreichende Menge aus Versuch 2 vorhanden war.

#### **Batchansätze**

In die acht Vials wurde zuerst die Tensidlösung, dann die Salzlösung und das Wasser zugegeben, die Vials fet verschlossen und über die belüfteten Mininert-Ventile der angefärbte Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Vials wurden nach jeder Zugabe gewogen. Anschließend wurden die Proben durch schütteln vermischt und in das 20 °C warme Wasserbad gestellt.

#### **4.3.2 Probenahme**

Die Proben waren wiederum milchig weiß bis schwach rosa. Gemessen wurde wieder die Phasenhöhe zur Bestimmung des Volumens, die Konzentration an gelöstem Schwefelkohlenstoff in der leichten Phase, die Dichte und die Oberflächenspannung mit den gleichen Methoden wie in den Versuchen zuvor.

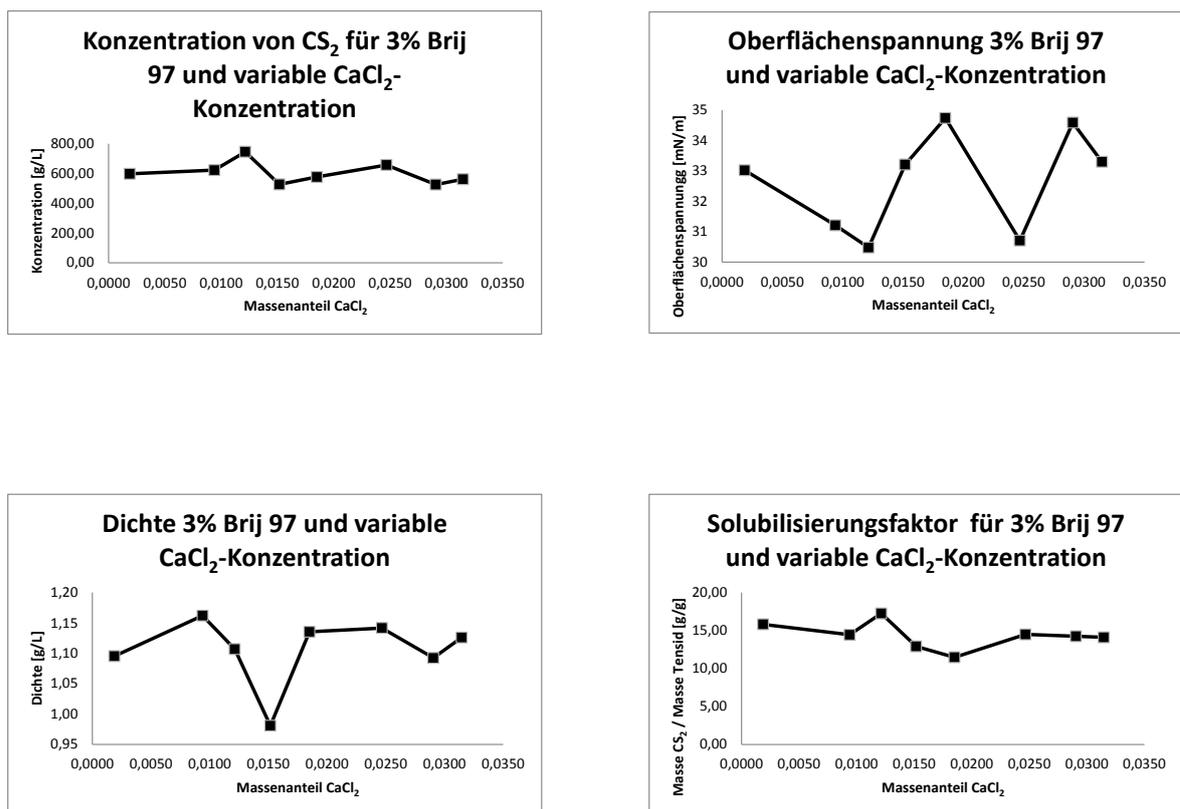
#### **4.3.3 Ergebnisse**

Die gemessenen Konzentrationen lagen zwischen 561,56 g/L und 745,78 g/L, wobei die Konzentration mit steigendem Salzgehalt zunächst anstieg, die Maximalkonzentration bei Probe 4 also 1,2 % Calciumchlorid im Ansatz erreichte und danach wieder abfiel. Die Dichten lagen zwischen 1,09 g/L und 1,16 g/L, der Trend war leicht ansteigend mit der Konzentration. Die Oberflächenspannungen wurden wieder mit der Konzentration an gelöstem Schwefelkohlenstoff verglichen. Zwar ergaben die Messwerte von Oberflächenspannung und Konzentration keine so gleichmäßigen Kurven wie in Versuch 2, die Werte im Vergleich waren aber doch stimmig, also bei niedriger Oberflächenspannung wurde eine hohe Schwefelkohlenstoffkonzentration gemessen, bei hoher Oberflächenspannung eine niedrige.

#### **4.3.4 Bewertung der Ergebnisse**

Insgesamt wurde die solubilisierende Wirkung des Tensides durch das Salz etwas abgeschwächt. Die gemessenen Konzentrationen waren zwar noch immer hoch, jedoch wurden die Höchstwerte aus Versuch 2 nicht erreicht. Dieses Verhalten deckt sich mit Literaturangaben und war so erwartet worden. Die Ungleichmäßigkeiten in der Messung sollten durch einen Wiederholungsversuch überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden. Ein weiterer Effekt wurde durch diesen Versuch allerdings noch nicht berücksichtigt. So ist es möglich, dass zweiwertige Kationen neben der Beeinflussung des Tensids auch einen direkten Einfluss auf den Lösungsvorgang des Tensids haben und selbst als Komplexbildner arbeiten. Dieser Effekt sollte durch einen weiteren Versuch ausgeschlossen werden, bei dem ein Salz mit einwertigen Kationen zum Einsatz kommt.

Probe Nr.	fm_CaCl <sub>2</sub>	Dichte [g/L]	Volumen [ml]	Konzentration [g/L]	Masse CS <sub>2</sub> [g]	OFS [mN/m]	S=m_CS <sub>2</sub> /m_surf
s1	0,0019	1,10	7,98	598,08	4,77	33,02	15,81
s3	0,0094	1,16	6,93	623,03	4,32	31,21	14,44
s4	0,0121	1,11	6,82	745,78	5,08	30,48	17,26
s5	0,0152	0,98	7,30	526,76	3,85	33,21	12,91
s6	0,0185	1,14	5,91	576,95	3,41	34,74	11,47
s7	0,0247	1,14	5,55	656,94	3,65	30,71	14,49
s2	0,0291	1,09	6,79	525,72	3,57	34,59	14,24
s8	0,0315	1,13	7,51	561,56	4,22	33,30	14,11

Abbildung 4.9: Messergebnisse von Versuch 3: Salinitätsscan für Brij 97 mit CaCl<sub>2</sub>Abbildung 4.10: Verlauf von Konzentration, Oberflächenspannung, Dichte und Solubilisierungspotential über die Konzentration von CaCl<sub>2</sub>

# Literaturverzeichnis

- [Ber] Bernd Stefan Aha. Biologisch abbaubare tenside aus nachwachsenden rohstoffen: N-: Synthesen und tensideigenschaften. 1999.
- [D.C04] Jeffrey D.Childs. Improving the extraction of tetrachloroethylene from soil columns using surfactant gradient systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 71 (2004), (71):27–45, 2004.
- [Dre02] I. Drelich. Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pages 3152–3166, 2002.
- [Fal] Ronald W: Falta. Using phase diagrams to predict the performance of cosolvent floods for napl remediation. *Ground Water Monitoting Remediation*, pages 94–102.
- [Hed04] Hedinger. Sicherheitsdatenblatt cs2. 2004.
- [JD] Mike Herbert Jörg Danzer. altlastenforum-tenside\_zur\_in-situ-sanierung.pdf: Stand der technik, planung und implementierung. 2000.
- [Kit66] Ayao Kitahara. Mechanism of solubilization of water in nonpolar solutions of oil-soluble surfactants: Effect of electrolytes. *The Journl of Physical Chemistry*, (11):3394–3398, 1966.
- [Kun96] Hironobu Kunieda. Effect of added salt on the maximum solubilization in an ionic-surfactant microemulsion. *Langmuir*, (24):5795–5799, 1996.
- [Läc] Wolf Lächler. Umweltgeologie.
- [Mem07] Birgit Memminger. *Aufbereitung von Spülwässern bei der hydraulischen In-situ Sanierung*. Oldenbourg Industrieverlag, 2007.
- [Mer11] Merck. Sicherheitsdatenblatt cs2. 2011.
- [Pro] U.S. EPA Technology Innovation Program. Site characterization technologies for dnapl investigations.
- [RC93] James Mercer Robert Cohen. Dnapl site evaluation. 1993.
- [Sab00] David A. Sabatini. Integrated design of surfactant enhanced dnapl remediation: efficient supersolubilization and gradient systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 45 2000. 99–121, pages 99–121, 2000.
- [Sai76] S. Saito. Fällung nichtionogener tenside durch polymersäuren: Zusatzeffekt anorganischer salze und säure. *Colloid and Polymer Science*, (10):882–889, 1976.
- [Sch] Schneider. Physikalische chemie ii: Viskosität.
- [SP04] Chantal St-Pierre. Tce recovery mechanisms using micellar and alcohol solutions: phase diagrams and sand column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 71(1-4):155–192, 2004.
- [ZR00] Meifang Zhou and R. Dean Rhue. Screening commercial surfactants suitable for remediating dnapl source zones by solubilization †. *Environmental Science & Technology*, 34(10):1985–1990, 2000.