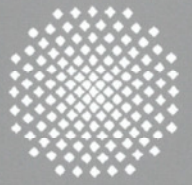
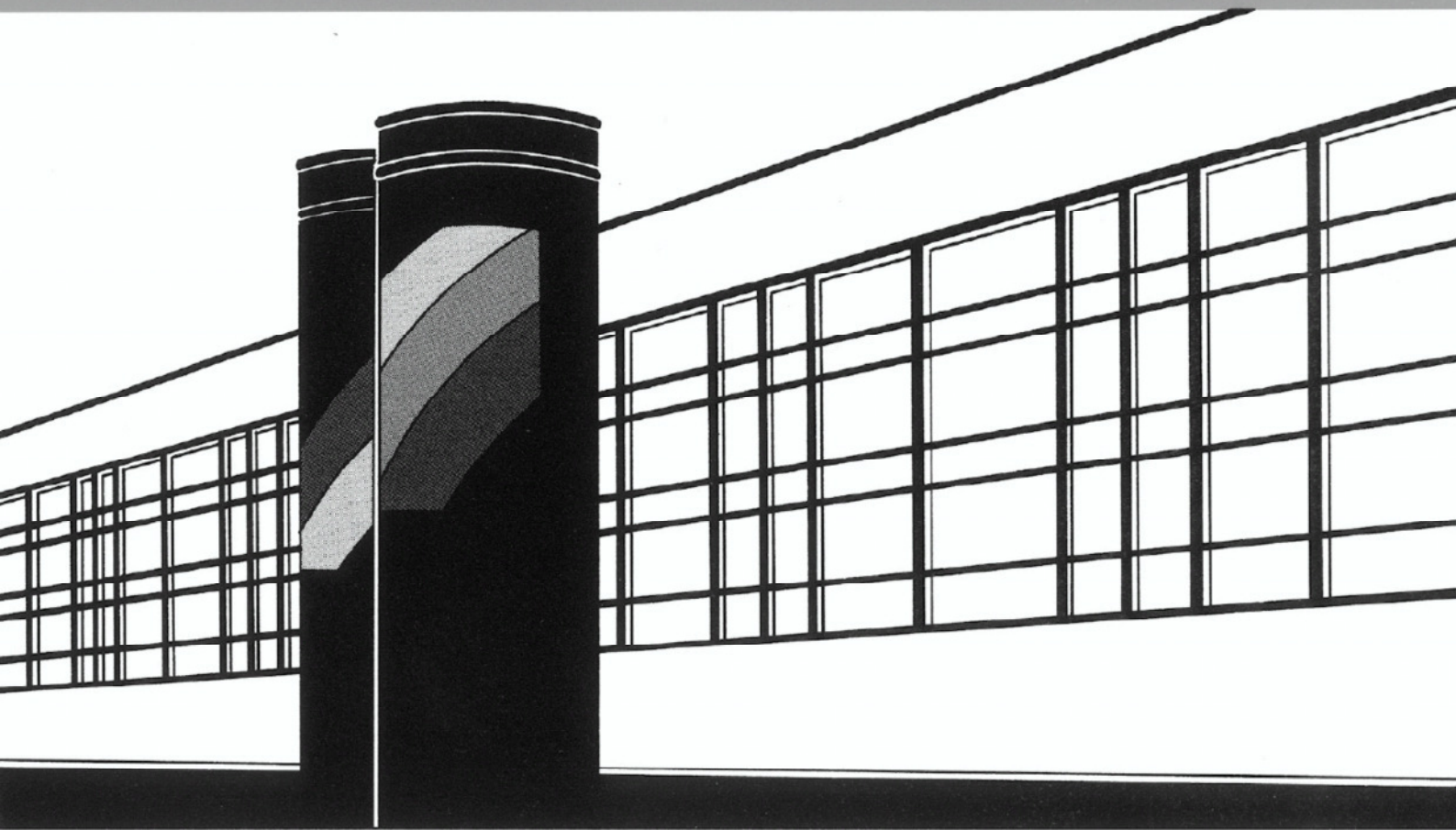


Universität Stuttgart



Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung

Mitteilungen



Heft 227

Philipp Greiner

Alkoholinjektion zur In-situ-Sanierung von
CKW-Schadensherden in Grundwasserleitern:
Charakterisierung der relevanten Prozesse auf
unterschiedlichen Skalen

**Alkoholinjektion zur In-situ-Sanierung von
CKW-Schadensherden in Grundwasserleitern:
Charakterisierung der relevanten Prozesse
auf unterschiedlichen Skalen**

Von der Fakultät Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Philipp Greiner
aus Saarbrücken

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. Rainer Helmig
Mitberichter:	PD. Dr. rer. nat Ulf Mohrlok
Mitberichter:	Prof. Dr. h.c. Dr.-Ing. E.h. Helmut Kobus, Ph.D.

Tag der mündlichen Prüfung: 15.04.2013

Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung
der Universität Stuttgart
2014

Heft 227 Alkoholinjektion zur In-situ-
Sanierung von CKW-Schadens-
herden in Grundwasserleitern:
Charakterisierung der relevanten
Prozesse auf unterschiedlichen
Skalen

von
Dr.-Ing.
Philipp Greiner

Eigenverlag des Instituts für Wasser- und Umweltsystemmodellierung
der Universität Stuttgart

D93 Alkoholinjektion zur In-situ-Sanierung von CKW-Schadensherden in Grundwasserleitern: Charakterisierung der relevanten Prozesse auf unterschiedlichen Skalen

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://www.d-nb.de> abrufbar

Greiner, Philipp:

Alkoholinjektion zur In-situ-Sanierung von CKW-Schadensherden in Grundwasserleitern: Charakterisierung der relevanten Prozesse auf unterschiedlichen Skalen. Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, Universität Stuttgart. - Stuttgart: Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, 2014

(Mitteilungen Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, Universität Stuttgart: H. 227)

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2014

ISBN ISBN 978-3-942036-31-3

NE: Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung <Stuttgart>: Mitteilungen

Gegen Vervielfältigung und Übersetzung bestehen keine Einwände, es wird lediglich um Quellenangabe gebeten.

Herausgegeben 2014 vom Eigenverlag des Instituts für Wasser- und Umweltsystemmodellierung

Druck: Document Center S. Kästl, Ostfildern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung finanzierten Forschungsvorhabens an der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung der Universität Stuttgart.

Herrn Prof. Rainer Helmig danke ich für die Übernahme des Hauptreferats sowie den Anregungen zu meiner Arbeit. Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Helmut Kobus und Herrn PD. Dr. Ulf Mohrlök aus Karlsruhe für die Übernahme der beiden Koreferate danken.

Ein besonderer Dank gilt Jürgen Braun für die zahlreichen interessanten Diskussionen, die fachliche Beratung und Denkanstöße, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hans-Peter Koschitzky danke ich für die fachliche und organisatorische Unterstützung während meiner Zeit am Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung.

Für die zahlreichen klein- und großskaligen Versuche war ich auf eine gute Zusammenarbeit mit den Werkstätten des Institutes angewiesen. Insbesondere die schnelle und unkomplizierte Unterstützung von Jürgen Laich, Henning Eickhoff und Steffen Hägele möchte ich erwähnen. Auch das VEGAS Laborteam hat mich immer tatkräftig in der Person von Norbert Klaas und Tanja Fimpel unterstützt und die riesige Anzahl an Alkoholproben analysiert und ausgewertet.

Meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen danke ich für die schöne Zeit am IWS. Stellvertretend möchte ich Cjestmir de Boer, Simone Mödinger, Sylvia Mackenberg, Beate Kohler, Oliver Trötschler, Cor Hofstee, Angela Winkler, Arne Färber, Holger Class, Karolin Weber und Uwe Hiester nennen. Ein besonderer Dank gilt Johannes Schnieders, der mich bei fast allen meinen Versuchen zu Tag- und Nachtzeiten unterstützt hat. Auch den vielen Hiwis und Diplomanten sei gedankt, insbesondere Laura Torres Corral und Leopold Stadler.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass Sie mich immer bei meinem Werdegang unterstützt und mir die Freiheit gelassen haben, meinen eigenen Weg zu gehen. Zum Schluss möchte ich noch besonders meiner Frau Melanie und meiner Tochter Frida danken, die mir den Rücken freigehalten und mich immer wieder motiviert haben.

Stuttgart, im Januar 2014

Philipp Greiner

Übersicht

Übersicht	I
Inhaltsverzeichnis	II
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	X
Abkürzungsverzeichnis	XII
Verzeichnis häufig verwendeter Formelzeichen	XIV
Abstract	XVII
Kurzfassung	XIX
1 Einleitung	1
2 Hydraulische In-situ Sanierungsverfahren für die gesättigte Bodenzone	9
3 Strömungsmechanische und thermodynamische Grundlagen	17
4 Bestimmung der Eigenschaften von Wasser, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen sowie deren Mischungen	53
5 Experimentelle Untersuchung der Solubilisierung und Mobilisierung von DNAPL während einer Alkoholspülung	133
6 Implementierung der konstitutiven Beziehungen in das Programmsystem MUFTE-UG	165
7 Alkoholspülung im VEGAS Blockmodell	195
8 Zusammenfassung und Ausblick	219
Quellen- und Literaturverzeichnis	225
Anhang	235
Stichwortverzeichnis	243

Inhaltsverzeichnis

Übersicht	I
Inhaltsverzeichnis	II
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	X
Abkürzungsverzeichnis	XII
Verzeichnis häufig verwendeter Formelzeichen	XIV
Abstract	XVII
Kurzfassung	XIX
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Motivation und Zielsetzung	4
1.3 Gliederung der Arbeit	7
2 Hydraulische In-situ Sanierungsverfahren für die gesättigte Bodenzone	9
2.1 Übersicht über hydraulische Sanierungsmaßnahmen	10
2.2 Historie der Alkoholspülung	12
2.3 Einsatz von Alkoholspülungen zur Grundwassersanierung	13
3 Strömungsmechanische und thermodynamische Grundlagen	17
3.1 Grundlagen der Thermodynamik	17
3.1.1 Allgemeine Definitionen und Grundbegriffe	17
3.1.2 Komponenten, Phasen und Phasenübergänge	19
3.1.3 Prinzip der übereinstimmenden Zustände	21
3.2 Betrachtungsskalen	23
3.3 Einphasen-Systeme: Physikalische Grundlagen und Eigenschaften von Fluiden	25
3.3.1 Dichte	26
3.3.2 Volumenkontraktion und Volumendilatation	26
3.3.3 Viskosität	29
3.3.4 Temperatur und Druck im Grundwasserleiter	29
3.3.5 Diffusion	30
3.3.6 Elektrolytische Leitfähigkeit	30
3.3.7 Strömung im Einphasen-System	31
3.4 Mehrphasen-Systeme	35
3.4.1 Grenzfläche und Kapillarität	35
3.4.2 Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung	39
3.4.3 Mehrphasenströmung	43

3.4.4	Phasenübergänge und Zusammensetzung von Phasen (Phasendiagramme)	46
3.5	Zusammenfassung	52
4	Bestimmung der Eigenschaften von Wasser, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen sowie deren Mischungen	53
4.1	Eigenschaften von Wasser	53
4.2	Eigenschaften von chlorierten Kohlenwasserstoffen	54
4.2.1	Eigenschaften von Trichlorethen und Tetrachlorethen	55
4.3	Eigenschaften des Alkoholcocktails als Sanierungslösung	56
4.3.1	Eigenschaften von Alkoholen	56
4.3.2	Zusammensetzung eines Alkoholcocktails	60
4.3.3	Aufstellen von ternären Phasendiagrammen für ausgewählte Alkoholcocktails	61
4.4	Dichte und Volumenkontraktion	70
4.4.1	Messung der Dichte	70
4.4.2	Messung der Dichte mit einem Pyknometer	71
4.4.3	Ansätze zur Abschätzung der Dichte von Flüssigkeiten	73
4.4.4	Volumenkontraktion	81
4.4.5	Ergebnisse und Diskussion	84
4.5	Viskosität	89
4.5.1	Methoden zur Messung der Viskosität	89
4.5.2	Messung der Viskosität mit einem Kapillarviskosimeter	90
4.5.3	Ansätze zur Abschätzung der dynamischen Viskosität	91
4.5.4	Ergebnisse und Diskussion	100
4.6	Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung	107
4.6.1	Methoden zur Messung der Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung	107
4.6.2	Messung der Grenzflächenspannung mit einem Tropfenvolumen- Tensiometer	108
4.6.4	Ansätze zur Abschätzung der Grenzflächenspannung	113
4.6.5	Ergebnisse und Diskussion	117
4.7	Phasenübergänge	120
4.7.1	Messung der Trennfläche und Phasenaufteilung	121
4.7.2	Methoden zum Beschreiben von Phasenzuständen und Phasenübergängen	123
4.7.3	Ansatz zum Beschreiben der Phasenzustände für eine Alkoholspülung	127
4.8	Zusammenfassung	132

5	Experimentelle Untersuchung der Solubilisierung und Mobilisierung von DNAPL während einer Alkoholspülung	133
5.1	Stand der Wissenschaft	133
5.2	Versuchsprogramm	136
5.3	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	137
5.4	Kritische Geschwindigkeit	140
5.4.1	Experimentelle Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit	140
5.4.2	Abschätzung der kritischen Geschwindigkeit	143
5.5	Sanierungsversuche	148
5.5.1	Untersuchung des Mobilisierungsverhaltens und Solubilisierungsverhaltens während einer Alkoholspülung	148
5.5.2	Bedeutung des schwellenden Alkohols für eine schnelle und sichere Sanierung	154
5.5.3	Veränderung der Zusammensetzung des Alkoholcocktails zur Verbesserung der Sanierungseigenschaften und Kostenersparnis	156
5.5.4	Abfolge der Alkoholspülung	162
5.6	Zusammenfassung und Ausblick der Ergebnisse der Säulenversuche	164
6	Implementierung der konstitutiven Beziehungen in das Programmsystem MUFTE-UG	165
6.1	MUFTE-UG	167
6.2	Modellkonzept	168
6.2.1	Konzeptionelles Modell	168
6.2.2	Mathematisches Modell	171
6.2.3	Numerisches Modell	180
6.3	Modellanwendungen	183
6.3.1	Anfangs- und Randbedingungen	183
6.3.2	Modellierung von Säulenversuchen	184
6.3.3	Zusammenfassung und Ergebnisse der numerischen Simulationen	191
6.4	Zusammenfassung	193
7	Alkoholspülung im VEGAS Blockmodell	195
7.1	Stand der Wissenschaft	196
7.2	Aufbau des Blockmodells und Brunnens	198
7.3	Schadstoffeinbau	201
7.4	Planung und Versuchsaufbau	203
7.4.1	Planung	203
7.4.2	Herstellung des Alkoholcocktails und der weiteren Spülflüssigkeiten	203
7.4.3	Rammen des Grundwasserzirkulationsbrunnens	205
7.4.4	Ermittlung der notwendigen Pumpraten	207
7.5	Versuchsdurchführung	208
7.6	Ergebnisse	210
7.7	Zusammenfassung und Ausblick des Alkoholspülungsversuchs	216

8	Zusammenfassung und Ausblick	219
8.1	Auswahl eines zur Sanierung geeigneten Alkoholcocktails	220
8.2	Aufstellen der konstitutiven Beziehungen für eine Alkoholspülung	221
8.3	Anwendbarkeit und Umsetzung der Alkoholspülung für einen realen Sanierungsfall	222
	Quellen- und Literaturverzeichnis	225
	Anhang	235
	Anhang A: Messwerte Grenzflächenspannung	236
	Anhang B: Messwerte quaternäres Phasendiagramm	238
	Anhang C: Säulenversuche	240
	Stichwortverzeichnis	243

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Ausbreitung von Schadstoffen in der Bodenzone in einer mit Glasperlen gefüllten Demonstrationsrinne	2
Abb. 1.2:	Übersicht über die Entwicklung der Sanierungstechnologie am IfH und IWS und die Einordnung der Arbeit (graue Felder)	6
Abb. 3.1:	Partielle molare Volumina von Wasser und Ethanol bei 25°C (nach Atkins, 1990)	28
Abb. 3.2:	Druck auf einen idealen kugelförmigen Tropfen	36
Abb. 3.3:	Kräfte, Spannungen und geometrische Verhältnisse an einem gekrümmten Grenzflächenelement (modifiziert nach Corey, 1994)	37
Abb. 3.4:	Grenzflächenspannung und Benetzungswinkel (modifiziert nach Bear, 1972)	38
Abb. 3.5:	Kapillare Steighöhe für drei Fälle - von links nach rechts: Drainage = Imbibition, Drainage und Imbibition (nach Corey, 1961)	39
Abb. 3.6:	Hysterese in der Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung nach Brooks & Corey (nach Cohen & Mercer, 1993)	41
Abb. 3.7:	Schematische Darstellung der relativen Permeabilitäts-Sättigungs-Beziehung (nach Corey, 1994)	44
Abb. 3.8:	Schematische Darstellung eines ternären Phasendiagramms	47
Abb. 3.9:	Ternäres Phasendiagramm mit Mischungslücke	49
Abb. 3.10:	Quaternäres Phasendiagramm (nach Paufler, 1982)	51
Abb. 4.1:	Strukturformel von Ethanol	57
Abb. 4.2:	Strukturformel eines zweiwertigen Alkohols (links: 1,2-Ethandiol) und eines sekundären Alkohols (rechts: 2-Propanol)	57
Abb. 4.3:	Batchtest zur Bestimmung von binodalen Kurven	62
Abb. 4.4:	Ternäres Phasendiagramm für Wasser, Hexanol und Propanol	64
Abb. 4.5:	Ternäres Phasendiagramm für Wasser, 2-Ethyl-1-hexanol und Propanol	65
Abb. 4.6:	Ternäres Phasendiagramm für Wasser, Nonanol und Propanol	66
Abb. 4.7:	Ternäres Phasendiagramm für Wasser, Biodiesel und Propanol	67
Abb. 4.8:	Pyknometer	71
Abb. 4.9:	Dichteänderung für zwei binäre Mischungen in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration	72
Abb. 4.10:	Vergleich von Messwerten und verschiedenen Abschätzmethoden für die Dichteänderung von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur (p=1013mbar)	76
Abb. 4.11:	Vergleich der Dichte für Messwerte und Abschätzmethoden in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration einer 2-Propanol-Wasser-Mischung	80

Abb. 4.12: Volumenkontraktion für eine Propanol-Wasser-Mischung	81
Abb. 4.13: Temperatur beim Mischen von 2-Propanol und Wasser ($p=1013\text{mbar}$)	82
Abb. 4.14: Volumenkontraktion für ternäre Mischungen aus Wasser (WA), 2-Propanol (IPA) und 1-Hexanol (HEX)	83
Abb. 4.15: Aufbau eines Kapillarviskosimeters	90
Abb. 4.16: Gemessene Daten und berechnete Viskositätswerte nach der Methode von de Guzman (Hexanol, Propanol und PCE) und Yaws (Wasser)	94
Abb. 4.17: Gemessene Daten und berechnete Viskositätswerte nach der Methode von Lewis & Squires	95
Abb. 4.18: Messwerte der dynamischen Viskosität der Fluide 1-Hexanol, 2-Propanol, PCE und Wasser	100
Abb. 4.19: Messwerte der Dichteänderung einer binären Mischung aus 2-Propanol und 1-Hexanol bei 283 K (10°C) und 293 K (20°C)	101
Abb. 4.20: Messwerte der Dichteänderung einer binären Mischung aus Wasser und 2-Propanol bei 283K (10°C) und 293K (20°C)	102
Abb. 4.21: Messwerte und berechnete Viskositäten einer binären Mischung aus Wasser und 2-Propanol bei 10°C	104
Abb. 4.22: Messwerte und nach Teja & Rice berechnete Viskositäten einer binären Mischung aus Wasser und 2-Propanol bei 10°C und 20°C	105
Abb. 4.23: Aufbau des Tropfenvolumen-Tensiometers und Darstellung des Kräftegleichgewichtes an der Kapillarspitze (modifiziert nach Krüss, 1992)	109
Abb. 4.24: Aufbau des Tropfenvolumen-Tensiometers und Detail der Kapillare (rechts)	111
Abb. 4.25: Kräftegleichgewicht an einem LNAPL Tropfen (nach Winkler, 2002 und Hofstee et al., 1997)	116
Abb. 4.26: Grenzflächenspannung zwischen PCE bzw. einer PCE-Hexanol-Mischung und Wasser mit veränderlichem Propanolanteil (Messwerte und berechnete Kurven)	117
Abb. 4.27: Mögliche Phasenaufteilung für die Komponenten Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE	120
Abb. 4.28: Quaternäres Phasendiagramm für Wasser, Propanol, Hexanol und PCE	121
Abb. 4.29: Quaternäres Phasendiagramm für Wasser, Propanol, Hexanol und PCE mit Grenzfläche zwischen dem Ein- und Zweiphasengebiet	122
Abb. 4.30: Aufteilung der Trennfläche des quaternären Phasendiagramms in Binodalkurven in ternären Phasendiagrammen	127
Abb. 4.31: Ternäre Phasendiagramme für einen konstanten Hexanolanteil von 20%	128
Abb. 4.32: Handparameter R und M (Gl. 4.69) in Abhängigkeit des Hexanolanteils (Rauten und Dreiecke sind Messwerte)	129

Abb. 4.33: Messwerte und berechnete Binodalkurve für Wasser, PCE und 2-Propanol mit einem konstanten Hexanolanteil von 20%	130
Abb. 5.1: Aufbau des Säulenversuchsstandes	137
Abb. 5.2: Sieblinien der in Säulenversuchen verwendeten Sande	138
Abb. 5.3: Darstellung der auf einen DNAPL Tropfen wirkenden Kräfte	140
Abb. 5.4: Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R1)	151
Abb. 5.5: Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R3)	151
Abb. 5.6: Darstellung der Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für eine 60cm und ein 120cm lange Säule (Versuch RC1 und R2)	153
Abb. 5.7: Dichteänderung der Phase und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R4)	155
Abb. 5.8: Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R5)	158
Abb. 5.9: Ternäres Phasendiagramm mit möglichen Zusammensetzungen eines Alkoholcocktails (Mischung 1: 54% 2-Propanol / 23% 1-Hexanol / 23% Wasser; Mischung 2: 70/30/0, Mischung 3: 50/15/35, Mischung 4: 55/10/35)	159
Abb. 5.10: Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R6)	160
Abb. 5.11: Dichteänderung der Phase und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch R2 und R8	161
Abb. 5.12: Dichteänderung der Phase und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch R12	163
Abb. 6.1: Mögliche Phasenausbildung der drei Komponenten Wasser, 1-Hexanol und PCE	169
Abb. 6.2: Ternäres Phasendiagramm mit Übergangsbereich für die Phasenaufteilung	174
Abb. 6.3: Umsetzung der Versuchssäule in ein numerisches Modell	184
Abb. 6.4: Vergleich des Schadstofftransports im Säulenexperiment und für die Simulation	185
Abb. 6.5: Dichteänderung und kumulativer Schadstoffaustrag in Versuch RC1 (Symbole) und in der numerischen Simulation (lang gestrichelt)	187
Abb. 6.6: Hexanolkonzentration am Auslauf in Versuch RC1 (Symbole) und in der numerischen Simulation (gestrichelt)	187

Abb. 6.7: Vergleich der Dichteänderung und des Schadstoffaustrages in Versuch R4 (Symbole) und in der numerischen Simulation (lang gestrichelt)	189
Abb. 6.8: Dichteänderung und des Schadstoffaustrags in Versuch R12 (Symbole) und in der numerischen Simulation (lang gestrichelt)	190
Abb. 7.1: Schematischer Schnitt durch das Blockmodell	198
Abb. 7.2: Messharfen und Probennahmestellen am Blockmodell	199
Abb. 7.3: Schematischer Aufbau und Foto des Grundwasserzirkulationsbrunnens	200
Abb. 7.4: Einbau der gefrorenen Schadstoffblöcke	201
Abb. 7.5: Blockmodell mit Schadstoffquelle und Grundwasserzirkulationsbrunnen	205
Abb. 7.6: Messebene 4 mit PCE (schwarz) und TCE (grau) Konzentration in $\mu\text{g/l}$ an den Messstellen 4bD, 4cD, 4bE und 4cE	206
Abb. 7.7: Blick auf das Blockmodell	209
Abb. 7.8: Durchflüsse an Zugabe und Entnahme des GZBs	210
Abb. 7.9: 2-Propanol Konzentration [g/l] im Blockmodell nach 6 Stunden Alkoholspülung	211
Abb. 7.10: 1-Hexanol Konzentration [g/l] im Blockmodell nach 6 Stunden Alkoholspülung	211
Abb. 7.11: 2-Propanol Konzentration [g/l] im Blockmodell nach 14 Stunden Versuchsdauer	212
Abb. 7.12: 1-Hexanol Konzentration [g/l] im Blockmodell nach 14 Stunden Versuchsdauer	212
Abb. 7.13: Zugabe- und Entnahmekonzentrationen von Propanol und Hexanol im GZB	213
Abb. 7.14: PCE Konzentrationen und kumulativer Schadstoffaustrag am Auslauf des GZBs	214

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1:	Messwerte der Leitfähigkeit für Mischungen aus Wasser, 2-Propanol und 1-Hexanol	31
Tab. 4.1:	Eigenschaften von Wasser	54
Tab. 4.2:	Eigenschaften der beiden chlorierten Kohlenwasserstoffe TCE und PCE	55
Tab. 4.3:	Eigenschaften der Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol	58
Tab. 4.4:	Eigenschaften der Alkohole Hexanol, Ethylhexanol, Trimethylhexanol und Biodiesel	59
Tab. 4.5:	Bewertung der lipophilen Bestandteile des Alkoholcocktails	68
Tab. 4.6:	Gegenüberstellung der gemessenen Dichten [g/cm^3] der Einzelstoffe bei 10°C und 20°C mit den Ergebnissen der Abschätzmethoden	85
Tab. 4.7:	Vergleich von berechneten Dichten und Messwerten von quaternären Mischungen ($T = 20^\circ\text{C}$, $p = 1013 \text{ mbar}$)	87
Tab. 4.8:	kritische Zustandsgrößen (Werte aus Reid et al., 1987; Pitzer, 1939)	92
Tab. 4.9:	Siede- und Schmelztemperatur von Hexanol, Propanol, PCE und Wasser	96
Tab. 4.10:	Temperaturbereich für die Berechnungsverfahren von Yaws und de Guzman	96
Tab. 4.11:	Übersicht der Abschätzmethoden M1 bis M4	104
Tab. 4.12:	Zusammensetzung und Eigenschaften der benetzenden Phase 1	110
Tab. 4.13:	Zusammensetzung und Eigenschaften der nicht benetzenden Phase 2	110
Tab. 4.14:	Grenzflächenspannung für eine Wasser-Propanol-Mischung und PCE	112
Tab. 4.15:	Grenzflächenspannung zwischen Wasser und TCE sowie PCE mit und ohne Tracer	119
Tab. 4.16:	Wechselwirkungsparameter für den NRTL Ansatz	131
Tab. 4.17:	Koordinationsparameter für den NRTL Ansatz	131
Tab. 5.1:	Bodenkennwerte der verwendeten Sande	138
Tab. 5.2:	Randbedingungen der Versuche zur Ermittlung der kritischen Geschwindigkeit von TCE und PCE in Mittel- und Grobsand	142
Tab. 5.3:	Kritische Geschwindigkeit für TCE und PCE in Fein-, Mittel- und Grobsand	143
Tab. 5.4:	Berechnete und gemessene kritische Geschwindigkeit für PCE	146
Tab. 5.5:	Berechnete und gemessene kritische Geschwindigkeit für TCE	146
Tab. 5.6:	Randbedingungen der Sanierungsversuche für Feinsand (Geba) und Grobsand (N7)	149
Tab. 5.7:	Randbedingungen eines Sanierungsversuchs in Feinsand (Geba)	154
Tab. 5.8:	Randbedingungen von Sanierungsversuchen mit verschiedenen Alkoholkonzentrationen	157

Tab. 5.9:	Randbedingungen von Sanierungsversuchen für Alkoholspülungen gefolgt von einer Wasserspülung	162
Tab. 6.1:	Parameter nach van Genuchten für Grob- und Feinsand (Winkler 2002)	176
Tab. 6.2:	Nach der Methode von Tyn & Calus berechnete Diffusionskoeffizienten	179
Tab. 6.3:	Eingangsparameter für das numerische Modell	182
Tab. 7.1:	Gemessene Alkoholkonzentrationen in den Lagebehältern B2 und B4	204
Tab. 7.2:	Zugabe, Pumpraten und Spüldauern für die Alkoholspülung mittels GZB	207
Tab. 7.3:	Massenbilanz für die Alkoholspülung im Blockmodell	215

Abkürzungsverzeichnis

ASME	American Society of Mechanical Engineers
BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BC	Brooks-Corey
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CKW	Chlorierter Kohlenwasserstoff
DNAPL	Dense Non Aqueous Phase Liquid
EOR	Enhanced Oil Recovery
GOK	Geländeoberkante
GZB	Grundwasserzirkulationsbrunnen
HBT	Hankinson-Brost-Thomson
HDPE	High Density Polyethylen
HEX	1-Hexanol
IfH	Institut für Hydromechanik, Universität Karlsruhe
IPA	2-Propanol
IWS	Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, Universität Stuttgart (bis zum 28.09.2011 Institut für Wasserbau, Stuttgart)
LNAPL	Light Non Aqueous Phase Liquid
MID	magnetisch induktiver Durchflussmesser
MUFTE	Multiphase Flow, Transport and Energy Model
MUFTE-UG	Multiphase Flow, Transport and Energy Model on Unstructured Grids
NAPL	Non Aqueous Phase Liquid
NRTL	Non-Random Two Liquids
PCE	Tetrachlorethen
PCM	Tetrachlormethan
P&T	Pump and Treat
PTT	Partitioning Tracer Test
PWAB	Projekt Wasser Abfall Boden
RA	Rackett
RE	Reynoldszahl
REV	Representative Elementary Volume
SEAR	Surfactant Enhanced Aquifer Technology
STOMP	Subsurface Transport over Multiple Phases
TCA	Trichlorethan
TCE	Trichlorethen
TrinkwV	Trinkwasserverordnung

UG	Unstructured Grids
UNIFAC	Universal Functional Group Activity Coefficients
UNIQUAC	Universal Quasi-Chemical Activity Coefficient Model
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UTCHEM	University of Texas Chemical Compositional Simulator
VEGAS	Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung, Stuttgart
VG	van Genuchten
VwVwS	Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe
WHG	Wasserhaushaltsgesetz

Verzeichnis häufig verwendeter Formelzeichen

Formelzeichen

Da sich die vorliegende Arbeit mit verschiedenen Fachgebieten wie der Thermodynamik, der Bodenphysik, der Messtechnik und der Modellierung von Mehrphasenströmungen befasst, wurden Doppelbezeichnungen bei den Formelzeichen bewusst akzeptiert, um die in dem jeweiligen Fachgebiet gebräuchlichen Bezeichnungen beizubehalten.

Die Formelzeichen orientieren sich sowohl an der Nomenklatur, die im deutschsprachigen Raum und als auch an der, die im englischsprachigen Raum üblich ist. In der Regel wurden die Formelzeichen entsprechend der Fachliteratur, der sie entnommen wurden, beibehalten.

Formelzeichen für Vektoren sind einmal unterstrichen, Formelzeichen für Matrizen sind doppelt unterstrichen.

Dimension

L	Länge
M	Masse
T	Zeit
Θ	Temperatur
N	Stoffmenge

Variable	physikalische Bedeutung	Dimension
α	Winkel	[-]
α	van Genuchten Parameter	[LT ² /M]
α_{ij}	Koordinationsparameter (NRTL Ansatz)	[-]
β	Skalierungsfaktor nach Parker et al.	[-]
β	Winkel	[-]
δ	Breite des Übergangsbereichs für binodale Kurven	[-]
γ	Winkelverformung	[-]
η	dynamische Viskosität	[M/(LT)]
Θ	Benetzungswinkel	[-]
ϑ	Hagenbach-Korrektion	[T]
λ	Brooks-Corey-Parameter	[-]
μ	chemisches Potential	[L ² M/T ²]
μ	dynamische Viskosität	[M/(LT)]
ν	kinematische Viskosität	[L ² /T]
π	Kreiszahl, Konstante pi (3,142)	[-]
ρ	Dichte	[M/L ³]
σ	Grenzflächenspannung	[M/T ²]

ζ	Verlustbeiwert	[-]
ζ	Wichtungsfaktor des Übergangsbereichs für binodale Kurven	[-]
τ	Schubspannung	[M/(LT ²)]
τ_{ij}	Wechselwirkungsparameter (NRTL Ansatz)	[-]
φ	Volumenanteil	[-]
χ	Molenbruch	[-]
ω	Azentritätsfaktor	[-]
Γ_m	spezifische molare Oberfläche	[L ² /N]
A	Fläche	[L ²]
c	Stoffmengenkonzentration	[N/L ³]
C	Anzahl der Komponenten	[-]
D	Durchmesser	[L]
D	Diffusionskoeffizienten	[L ² /T]
F	Kraft	[M/(LT ²)]
F	Freiheitsgrad	[-]
g	Gravitationskonstante, Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²)	[L/T ²]
\underline{g}	Gravitationsvektor	[L/T ²]
G	Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)	[L ² M/T ²]
G	Wechselwirkungsparameter (Grunberg & Nissan)	[-]
h	Höhe, Wassertiefe	[L]
H	Energiehöhe	[L]
H	Enthalpie	[L ² M/T ²]
J	Teilchenstromdichte, Fluss	[N/(L ² T)]
k_0	intrinsische Permeabilität	[L ²]
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert	[L/T]
K	Konstante	[-]
\underline{K}	Permeabilitätstensor	[L ²]
m	Masse	[M]
m	van Genuchten Parameter	[-]
M	molare Masse, Molmasse	[M/N]
M	Handparameter	[-]
n	Anzahl	[-]
n	Porosität	[-]
n	van Genuchten Parameter	[-]
n	Stoffmenge	[N]
N	Avogadrozahl, Avogardokonstante (6,022 10 ²³ /mol)	[1/N]
N_{Bo}	Bondzahl	[-]
N_{Ca}	Kapillarzahl	[-]
N_T	Total Trapping Number	[-]
p	Druck (pressure)	[M/LT ²]
P	Anzahl der Phasen	[-]
P	Parachor (Macleod & Sugden)	[L ³ /(T ^{1/2} M ^{3/4})]
Q	Durchfluss	[L ³ /T]

r	Radius	[L]
R	universelle Gaskonstante (8,3144 J/(K mol))	[L ² M/(T ² ΘN)]
R	Handparameter	[-]
s	Länge	[L]
S	Entropie	[L ² M/(T ² Θ)]
S	Sättigung	[-]
t	Zeit	[T]
T	Temperatur	[Θ]
U	Energie	[L ² M/T ²]
v	Geschwindigkeit	[L/T]
v	spezifisches Volumen	[L ³ /M]
\underline{v}	Geschwindigkeitsvektor	[L/T]
V	Volumen	[L ³]
x	Länge	[L]
X	Molenbruch	[-]
y	Länge	[L]
z	geodätische Höhe	[L]
Z	Kompressibilitätsfaktor, Kompressionsfaktor	[-]

Indizes, Suffixe

c	kapillar (z.B. Kapillardruck p_c)
c	kritisch (z.B. kritische Temperatur T_c)
e	effektiv
g	gasförmig
ges	gesamt
i	Index für Komponenten
j	Index für Komponenten
l	flüssig (liquid)
m	molar
max	maximal
nw	nicht benetzend (non wetting)
p	Poren (z.B. Porenvolumen V_p)
r	reduziert (z.B. reduzierter Druck p_r)
r	residual
ref	Referenz
s	fest (solid)
w	benetzend (wetting), Wasser

Abstract

Chlorinated hydrocarbons like trichloroethene (TCE) and tetrachloroethene (PCE) have been widely used in industry since the beginning of the 20th century. These DNAPL (dense non aqueous phase liquid) are present in the subsurface because of leakages in tanks or pipes, accidents or illegal dumping. Due to their high density, DNAPL can flow through the unsaturated zone, penetrate the water table and migrate into deep regions of an aquifer. Due to their chemical and physical properties DNAPL can persist in the subsurface as disconnected blobs (residual saturation) and pools on impermeable layers for many decades. In former times the risks of chlorinated hydrocarbons were not known or were often underestimated. Some of these DNAPL are toxic and are suspected to cause cancer and mutations. Although the solubility of DNAPL in water is very limited, it is much higher than drinking water limits in the German 'Trinkwasserverordnung'. Chlorinated hydrocarbons lead to long-term contamination and threaten the groundwater and therefore our drinking water.

In-situ remediation of aquifers contaminated with DNAPL is very challenging due to the physical and chemical properties of this group of contaminants. DNAPL have a density higher than water and are hardly soluble in water. Due to these solubility limitations, conventional pump and treat methods are very ineffective. Alcohols can increase the solubility of chlorinated hydrocarbons but at the same time they reduce the interfacial tension between the water and contaminant phase. Small fractions of alcohols can be sufficient to decrease the interfacial tension enough to pose a potential threat of uncontrolled downward mobilisation of the DNAPL.

In this work, a strategy to remediate aquifers contaminated with chlorinated hydrocarbons by flushing alcohol was developed. For that purpose a suitable mixture of alcohols and water (alcohol cocktail) was produced. Such an alcohol cocktail should contain a lipophilic alcohol and an amphiphilic alcohol. The lipophilic alcohol can penetrate into a DNAPL and increase its volume, hence reducing the DNAPL density. Thereby the lipophilic alcohol is counteracting the risk of an uncontrolled downward migration of the mobilised DNAPL into deeper regions of the aquifer which must be prevented at all costs. The amphiphilic alcohol is necessary to obtain a water-miscible and hydraulically controllable mixture. The alcohols 1-hexanol, 2-ethyl-1-hexanol, 3,5,5-tri-methyl-1-hexanol and biodiesel were chosen as possible lipophilic components and the alcohols methanol, ethanol and 2-propanol as possible amphiphilic components of the alcohol cocktail. The final selection was based upon the investiga-

tion of their mixing behavior, physical properties like density and viscosity, water endangering class, costs and remediation efficiency. The chlorinated hydrocarbons TCE and PCE were chosen as representative contaminants. An alcohol mixture consisting of 54% 2-propanol, 23% 1-hexanol and 23% water fulfills the requirements best. This alcohol cocktail was used for further remediation experiments.

In addition to the suitable alcohol mixture an upward flow gradient produced by the well geometry is necessary to counteract gravitational forces. The minimum upward velocity (critical velocity), necessary to avoid a downward migration, was investigated in column experiments. The critical velocity was measured for different soil materials and contaminants. Besides the experimental determination of the critical velocity, the possibility to estimate the minimal upward flow velocity using dimensionless numbers was investigated. The result was a range of velocities, because most parameters like interfacial tension, density difference, relative permeability and viscosity are a function of time.

To improve the knowledge of the complex multi-phase-multi-component-system and the remediation efficiency of alcohol flushing, a systematic investigation of the parameters like density and volume contraction, viscosity, interfacial tension and phase separation was conducted. Based on this investigation and the collected data, constitutive relationships were obtained and validated. To reach this goal, estimation methods were developed further and new equations were formulated based on the conducted experiments. After developing a conceptual and a mathematical model the constitutive relationships were implemented in the numerical model MUFTE-UG (Multiphase Flow, Transport and Energy Model – Unstructured Grid). To validate the numerical model, column experiments were compared to the simulation results.

The application of all experimental results was an alcohol flushing experiment at technical scale under realistic conditions at the VEGAS research facility. To inject the alcohol cocktail and extract the alcohol-water-contaminant mixture, a groundwater circulation well was rammed into an artificial aquifer. The injected alcohol cocktail solved the DNAPL and around 90% of the contaminant was removed. It was shown in this experiment that alcohol flushing can be a safe, fast and efficient in-situ remediation method for DNAPL contaminated aquifers.

Kurzfassung

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts wurden chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), wie TCE (Trichlorethen) und PCE (Tetrachlorethen), für industrielle Zwecke eingesetzt. CKW gelangten an vielen Standorten durch unsachgemäßen Umgang, durch undichte Behälter und Rohrleitungen oder durch Unfälle in den Untergrund. Aufgrund ihrer hohen Dichte und geringen Viskosität können sie durch die ungesättigte Bodenzone fließen und auch in die gesättigte Zone eindringen. Dort können sich diese „DNAPL“ (Dense Non-Aqueous Phase Liquid) weiter ausbreiten und in residualer Sättigung oder auf schlecht durchlässigen Schichten als DNAPL Pools für viele Jahrzehnte im Untergrund verbleiben. Das Risiko, welches von CKW ausgeht, war früher noch nicht ausreichend bekannt bzw. wurde vielfach unterschätzt. Einige dieser Stoffe sind giftig und stehen in Verdacht, krebserregend und erbgutverändernd zu sein. Obwohl die Wasserlöslichkeit von DNAPL sehr gering ist, ist die Löslichkeit höher als die zulässigen gesetzlichen Grenzwerte in der Trinkwasserverordnung. Aufgrund ihrer Persistenz stellen CKW eine lang andauernde Gefährdung für das Grundwasser und somit auch für unser Trinkwasser dar.

Die In-situ Sanierung von DNAPL Schadensfällen ist eine große Herausforderung. Herkömmliche einfache Spülverfahren wie „Pump and Treat“ können DNAPL aufgrund ihrer hohen Dichte und geringen Wasserlöslichkeit nicht effektiv aus einem Grundwasserleiter entfernen. Durch Alkohole kann die Löslichkeit von CKW in der wässrigen Phase erhöht werden. Alkohole verringern aber auch die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen Phase und der Schadstoffphase. Schon geringe Alkoholmengen können ausreichend sein, um eine unkontrollierte Mobilisierung des DNAPL in tieferliegende, nicht kontaminierte Bereiche eines Grundwasserleiters auszulösen.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Strategie zur In-situ Sanierung von CKW verunreinigten Grundwasserleitern mittels Alkoholspülung entwickelt. Dazu wurde ein Alkoholcocktail hergestellt, der aus einem lipophilen Alkohol, einem amphiphilen Alkohol und Wasser bestand. Der lipophile Alkohol kann in die Schadstoffphase eindringen, dabei das Volumen des DNAPL vergrößern und somit dessen Dichte herabsetzen. Dadurch wird die Gefahr einer unkontrollierten, abwärts gerichteten Verlagerung des Schadstoffes verringert, die unter allen Umständen zu vermeiden ist. Der amphiphile Alkohol ist notwendig, um eine wasserlösliche Mischung zu erzeugen und damit das DNAPL-Alkohol-Wasser-Gemisch hydraulisch kontrollierbar zu machen. Als lipophiler Bestandteil für den Alkoholcocktail kamen die Alkohole

1-Hexanol, 2-Ethyl-1-hexanol, 3,5,5-Tri-methyl-1-hexanol und Biodiesel in die engere Auswahl. Methanol, Ethanol und 2-Propanol kamen in einer Vorauswahl als mögliche amphiphile Komponente des Alkoholcocktails in Frage. Zur endgültigen Auswahl wurden die Mischungseigenschaften, weitere physikalische Eigenschaften wie Dichte und Viskosität, die Wassergefährdungsklasse, der Preis sowie die Sanierungseffizienz untersucht, diskutiert und bewertet. Als repräsentative Schadstoffe wurden die beiden chlorierten Kohlenwasserstoffe TCE und PCE ausgewählt. Für diese beiden DNAPL erfüllte eine Mischung bestehend aus 54% 2-Propanol, 23% 1-Hexanol und 23% Wasser die oben genannten Anforderungen am besten. Dieser Alkoholcocktail wurde für die weiteren Sanierungsversuche eingesetzt.

Zusätzlich zur Dichteverringerung der Schadstoffphase durch den Alkoholcocktail wurde der Einfluss der Strömung als zusätzliche Sicherung untersucht und ausgewertet. Dazu wurde die minimale, aufwärts gerichtete Geschwindigkeit (kritische Geschwindigkeit), die einem Absinken des DNAPL entgegenwirkt, für verschiedene Bodenmaterialien und Schadstoffe in Säulenversuchen ermittelt. Neben der experimentellen Bestimmung wurde diese Mindestgeschwindigkeit auch anhand von dimensionslosen Kennzahlen abgeschätzt. Da ein Großteil der Einflussgrößen wie Grenzflächenspannung, Dichtedifferenz, relative Permeabilität und Viskosität für eine Alkoholspülung zeitabhängig sind, lieferte die Berechnung der kritischen Geschwindigkeit kein exaktes Ergebnis sondern ein Geschwindigkeitsintervall.

Zur Verbesserung des Prozessverständnisses für das komplexe Mehrphasen- / Mehrkomponenten-System und der Steigerung der Sanierungseffizienz der Alkoholspülung wurde eine systematische Untersuchung der Einflussparameter wie Dichte und Volumenkontraktion, Viskosität, Grenzflächenspannung und Phasenaufteilung der Alkoholspülung anhand von klein- und mittelskaligen Versuchen durchgeführt. Die Messreihen für die einzelnen Einflussparameter bildeten die Datengrundlage für die Aufstellung und Verifizierung der konstitutiven Beziehungen. Dazu wurden bereits bestehende Ansätze optimiert und auf Grundlage der durchgeführten Versuche neue Gleichungen entwickelt. Nach der Erstellung eines konzeptionellen und mathematischen Modells konnten die konstitutiven Beziehungen in das numerische Modell MUFTE-UG (Multiphase Flow, Transport and Energy Model – Unstructured Grid) implementiert werden. Die Validierung des Moduls erfolgte durch den Vergleich von Simulationsergebnissen mit durchgeführten Säulenversuchen.

Die entwickelte Technologie wurde in einem Großbehälter der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS) unter realitätsnahen Bedingungen und unter Feldskala erprobt. Zur Zugabe des Alkoholcocktails wurde ein Grundwasserzirkulationsbrunnen in den künstlichen Grundwasserleiter gerammt. Der injizierte Alkoholcocktail durchströmte den kontaminierten Bereich und löste den Schadstoff. Über den Grundwasserzirkulationsbrunnen konnten ca. 90% des Schadstoffes als Alkohol-Wasser-Schadstoffmischung wieder entnommen werden. Dieser durchgeführte Großversuch hat gezeigt, dass diese In-situ Sanierungstechnologie für eine effektive, schnelle und sichere Entfernung von DNAPL Schadensherden geeignet ist.

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Der Erdboden ist der oberste Teil der Erdkruste. Er dient als Lebensraum für Menschen, Tiere und Pflanzen und bildet die Grundlage für unsere Nahrungsmittelproduktion. Darüber hinaus speichert er Niederschlagswasser und mildert als Puffer die Einwirkungen von Säuren und Basen. Der Boden ist als obere Verwitterungsschicht der Lithosphäre ein Teil der ungesättigten Bodenzone, in der die Poren nur teilweise mit Wasser und überwiegend mit Luft gefüllt sind (vgl. BBodSchG, §2). Der Kapillarsaum bildet den Übergang zur gesättigten Zone, deren Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind. In Deutschland wird ein Großteil des Trinkwassers aus dem Grundwasser entnommen. Aufgrund der genannten Funktionen sind sowohl die ungesättigte als auch die gesättigte Zone vor schädlichen Einwirkungen zu schützen. Der Schutz der „Umweltmedien“ Grundwasser und Boden ist in Deutschland im Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und im Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG) geregelt. Im WHG wird beispielsweise der Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser Vorrang vor allen anderen Nutzungen des Wassers eingeräumt. Bedroht werden der Boden und das Grundwasser durch umweltgefährdende Stoffe, die durch den unsachgemäßen Umgang mit Schadstoffen, illegale Ablagerungen aus der Vergangenheit, Unfälle, undichte Leitungssysteme oder Leckagen in Tanks in den Untergrund gelangen können. Dort können Schadstoffe, wie z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), das komplexe Ökosystem erheblich stören bzw. negativ verändern. In der Vergangenheit wurden die negativen Auswirkungen einzelner Inhaltsstoffe unterschätzt oder die Folgen dieser Schadstoffe für die Umwelt und den Menschen waren noch nicht (ausreichend) bekannt.

Die maßgeblichen Kriterien für die Gefahr von Schadstoffen sind deren Toxizität, die Löslichkeit, die Mobilität, die Persistenz, das Schadstoffvolumen bzw. die Konzentration und die Akkumulierbarkeit (Kloke, 1991). Laut Angaben des Umweltbundesamtes gab es im Jahre 2011 ca. 300.000 altlastverdächtige Flächen in Deutschland. Davon waren ca. 100.000 Altablagerungen und 200.000 Altlaststandorte (Umweltbundesamt, 2011). Von allen diesen Flächen geht ein hohes Gefährdungspotential aus, da sie das Grundwasser und damit unser Trinkwasser bedrohen. Zu den am häufigsten im Grundwasser vertretenen Schadstoffen zählen Tetrachlormethan (PCM), Trichlorethan (TCA), Trichlorethen (TCE) und Tetrachlorethen (PCE) (Westrick et al., 1984). Diese Schadstoffe sind toxisch und stehen teilweise im Verdacht, karzinogen (krebserzeugend), mutagen (erbgutverändernd) und teratogen (fruchtschä-

digend) zu sein (New Jersey Department of Health and Senior Services, 2005). Diese Schadstoffe lassen sich unter dem Obergriff NAPL (Non Aqueous Phase Liquid) zusammenfassen. NAPL sind Fluide, die wasserunlöslich sind bzw. nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit haben und daher eine eigene Flüssigphase in einem Grundwasserleiter ausbilden. In Abhängigkeit ihrer Dichte in Bezug auf die Dichte von Wasser können sie in LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquid) und DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid) unterteilt werden. Gelangt ein DNAPL in den Untergrund, kann er aufgrund seiner hohen Dichte durch die ungesättigte Bodenzone fließen, den Grundwasserspiegel durchdringen und in tiefe Bereiche eines Grundwasserleiters vordringen. Dabei hinterlässt er einen Pfad von eingeschlossenen DNAPL Bläschen (Residualsättigung) und kann sich auf relativ undurchlässigen Schichten oder Festgestein in so genannten Pools aufstauen. Sowohl der Schadstoffpool als auch die Residualsättigung stellen eine Altlast und damit eine Gefährdung für unser Trinkwasser dar.

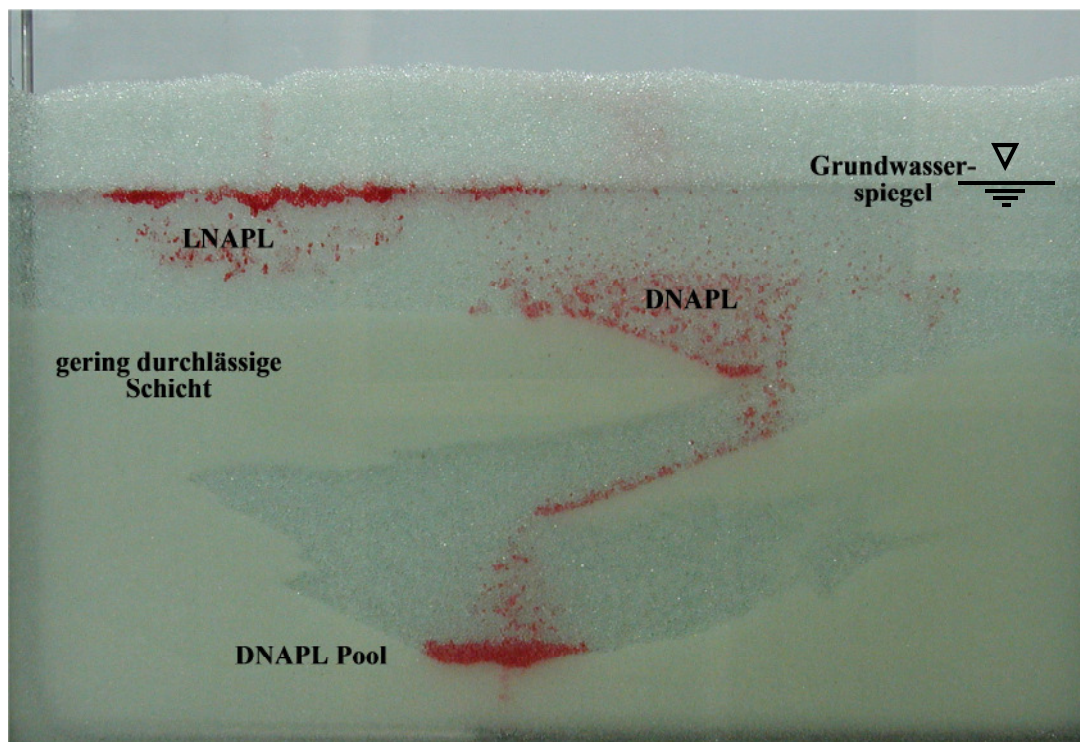


Abb. 1.1: Ausbreitung von Schadstoffen in der Bodenzone in einer mit Glasperlen gefüllten Demonstrationsrinne

Die Ausbreitung eines LNAPL und eines DNAPL ist in einer mit Glasperlen gefüllten Demonstrationsrinne in Abb. 1.1 beispielhaft dargestellt. Der LNAPL „schwimmt“ auf dem Grundwasserspiegel. Durch Grundwasserspiegelschwankungen gelangt er auch in die oberen Bereiche der gesättigten Zone. Im Gegensatz dazu durchdringt der DNAPL den Grundwasserspiegel und breitet sich aufgrund der Gewichtskraft auch in tiefere Bereiche eines Grundwas-

serleiters aus. Seine Ausbreitung ist von der Durchlässigkeit der verschiedenen Bodenschichten abhängig.

Aufgrund ihrer Persistenz können DNAPL über Jahrzehnte im Boden verbleiben, sich mit dem Grundwasser ausbreiten und unsere Trinkwasservorkommen kontinuierlich verunreinigen. Von der eigentlichen Schadstoffquelle kann sich ein sehr langer kontaminierter Bereich, eine Schadstofffahne, ausbilden. Daher muss es das Ziel sein, die Bedrohung, die von der Schadstoffquelle ausgeht, zu beseitigen. Schon die geringen CKW Konzentrationen in einer Schadstofffahne sind ausreichend, wie die Summe des Grenzwertes von TCE und PCE mit 0,01 mg/l in der deutschen Trinkwasserverordnung (TrinkwV) zeigt, unser Trinkwasser zu bedrohen. Neben der direkten Aufnahme der Schadstoffe mit dem Trinkwasser können diese Stoffe auch über den Wirkungspfad Grundwasser-Boden-Nutzpflanze-Mensch den menschlichen Organismus bedrohen.

1.2 Motivation und Zielsetzung

Die Sanierung von DNAPL kontaminierten Grundwasserleitern geht mit zwei wesentlichen Schwierigkeiten, der geringen Wasserlöslichkeit und der Gefahr einer unkontrollierten Mobilisierung des Schadstoffes, einher. Wegen der sehr geringen Wasserlöslichkeit von CKW sind herkömmliche Spülverfahren nicht effizient einsetzbar. Zur Entfernung eines DNAPL Pools wären bei einer reinen „Pump and Treat“-Wasserspülung aufgrund der geringen Löslichkeit riesige Wassermengen notwendig, die durch den Schadensherd gepumpt werden müssten. Dadurch entstünden große Abwassermengen, die aufzubereiten wären, und die Sanierungsdauer könnte sich über Jahrzehnte erstrecken. Außerdem wäre neben dem Einsatz und der Wartung der Pumpen über diesen langen Zeitraum der Energieaufwand bei den Sanierungskosten zu beachten. Auch der Einsatz von Zusatzstoffen in einer Sanierungslösung, welche die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und dem Schadstoff herabsetzen und damit den Schadstoff „verfügbar“ machen, ist nicht ohne weiteres möglich. Da der DNAPL schwerer als Wasser ist, könnte es zu einer unkontrollierten Mobilisierung kommen und der Schadstoff in tiefere Bereiche eines Grundwasserleiters verlagert werden. Dies würde zu einer weiteren Ausbreitung des DNAPL führen, und eine Sanierung wäre weiter erschwert.

Ziel dieser Arbeit war es, eine geeignete In-situ Sanierungstechnologie zur Quellensanierung von DNAPL kontaminierten Grundwasserleitern zu entwickeln, mit der DNAPL Schadensherde sicher und zeitnah entfernt werden können. Beabsichtigt war die Entwicklung einer Sanierungslösung bestehend aus einer Mischung aus einem schwellenden (lipophilen) und einem hydrophilen Alkohol sowie Wasser (Alkoholcocktail), mit der eine Solubilisierung und kontrollierte Mobilisierung des Schadstoffes erreicht werden kann. Geplant wurde, verschiedene Fluide als Bestandteil des Alkoholcocktails zu testen und miteinander zu vergleichen. Bei der Auswahl des Alkoholcocktails sollten vor allem die Mischungs- sowie Strömungseigenschaften (Phasenzusammensetzung, Viskosität, Dichte), die Sanierungseffizienz, die Umweltverträglichkeit der eingesetzten Fluide und der Preis der einzelnen Bestandteile untersucht, ausgewertet und diskutiert werden.

Als Grundlage zur Entwicklung der Sanierungstechnologie war beabsichtigt, aufbauend auf Batchtests und Säulenversuchen die relevanten Prozesse, die während einer Alkoholspülung ablaufen, systematisch zu untersuchen und zu beschreiben. Aus diesen Versuchsdaten sollten Gleichungen entwickelt werden, mit denen es möglich ist, die konstitutiven Beziehungen für Alkoholspülungen aufzustellen. Diese konstitutiven Beziehungen sollten in das numerische

Modell MUFTE-UG implementiert werden und das Modell verifiziert und validiert werden. Um die auf Laborskala gewonnenen Erkenntnisse auf den Technikumsmaßstab zu übertragen (Upscaling) und die erfolgreiche Entwicklung einer feldreifen und einsatzfähigen Sanierungstechnologie zu zeigen, sollte eine Alkoholspülung in einem der großen Versuchscontainer (Blockmodell) in der Versuchseinrichtung für Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS) durchgeführt, ausgewertet und diskutiert werden.

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten, gemeinsamen Projektes des Instituts für Hydromechanik (IfH) der Universität Karlsruhe und des Instituts für Wasserbau (IWS) / VEGAS der Universität Stuttgart entstanden. Ziel des Forschungsprojektes war es, eine Grundwassersanierungstechnologie zur Abreinigung von anthropogen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen hoher Dichte verunreinigten Grundwasserleitern bis zur Technologiereife zu entwickeln. Diese Arbeit umfasst dabei die Entwicklung des Alkoholcocktails. Für die beiden repräsentativ ausgewählten chlorierten Kohlenwasserstoffe TCE und PCE wurden verschiedene Alkohole als möglicher Bestandteil des Alkoholcocktails getestet, verglichen, bewertet und ein geeigneter Alkoholcocktail ausgewählt, der für die Sanierungsversuche eingesetzt wurde. Die Art des Schadstoffaustrages und die Sanierungseffizienz wurden für verschiedene Alkohole und Alkoholkonzentrationen in Säulenversuchen untersucht und ausgewertet. Neben den experimentellen Untersuchungen von Alkoholspülungen wurde auch ein neues numerisches Modul entwickelt, um die komplexen Mehrphasen-Mehrkomponenten-Vorgänge simulieren zu können. Die erfolgreiche Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse konnte in einem großskaligen Versuch unter realitätsnahen Bedingungen gezeigt werden. Die Übersicht des gesamten Forschungsvorhabens ist in Abb. 1.2 dargestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich umgesetzten Schritte der Technologieentwicklung sind in der Abbildung hervorgehoben (grau unterlegt).

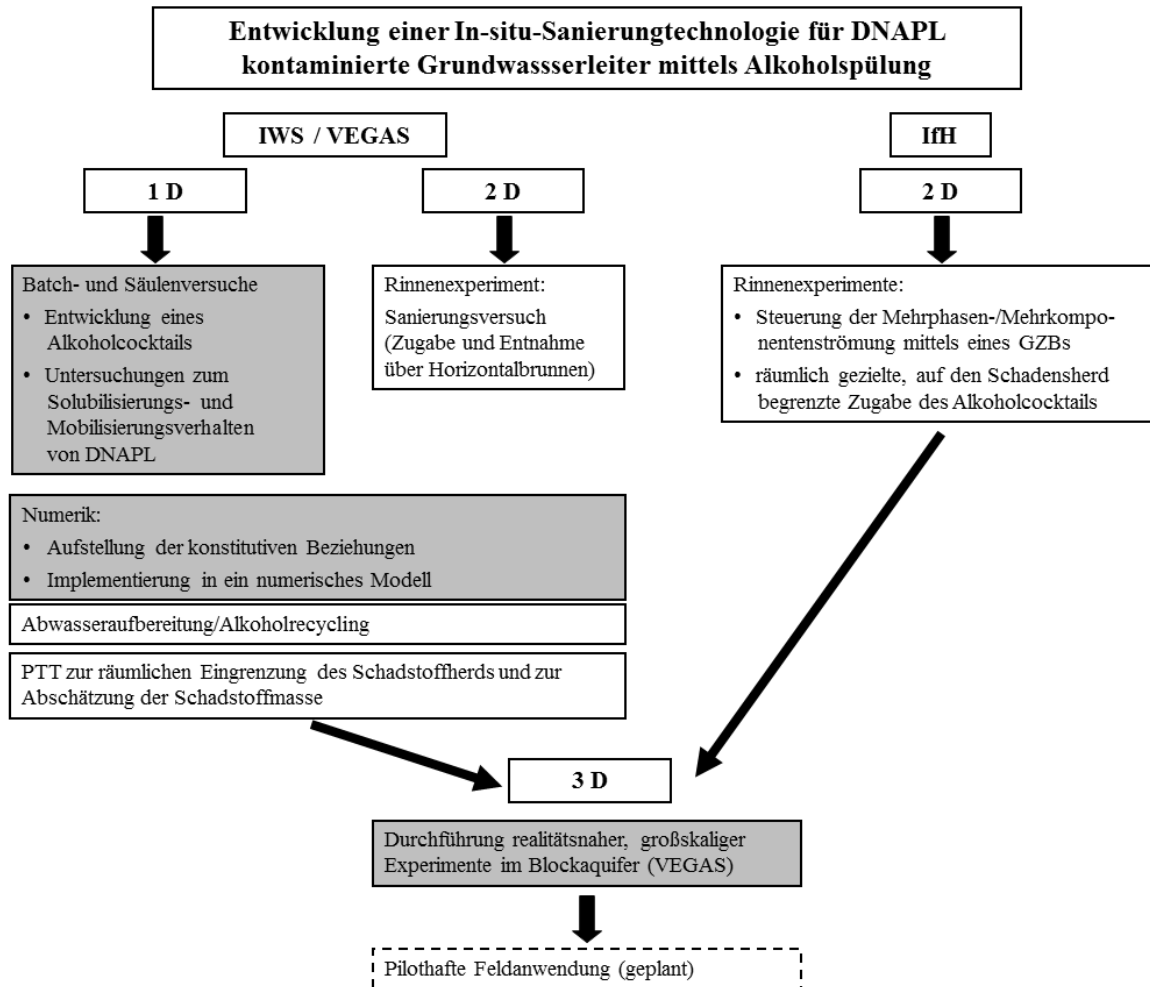


Abb. 1.2: Übersicht über die Entwicklung der Sanierungstechnologie am IfH und IWS und die Einordnung der Arbeit (graue Felder)

Auf Punkte wie die Lokalisierung, Eingrenzung und Abschätzung des Schadstoffvolumens mittels Partitioning Tracer Tests (PTT) und die Abwasseraufbereitung zur Rückgewinnung der eingesetzten Alkohole sowie die räumlich gezielte Zugabe des Alkoholcocktails, die am Institut für Hydromechanik untersucht wurde, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

1.3 Gliederung der Arbeit

Das zweite Kapitel der vorliegenden Arbeit gibt einen kurzen Überblick über hydraulische In-situ Sanierungsverfahren und beschreibt die Historie und den Einsatz von Alkoholspülungen in der gesättigten Zone. Dabei wird sowohl auf durchgeführte Versuche als auch auf die Entwicklung von numerischen Modellen eingegangen. Die thermodynamischen und strömungsmechanischen Grundlagen und Begriffe, die für das Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind, werden im dritten Kapitel definiert und erläutert. Im vierten Kapitel werden die Messmethoden beschrieben und diskutiert, die zum Aufstellen der konstitutiven Beziehungen wie Dichte-, Viskositäts- und Grenzflächenspannungsänderung angewendet wurden. Aufbauend auf der Auswertung dieser Versuchsergebnisse wurden mathematische Ansätze getestet, modifiziert und neu entwickelt, um die Fluideigenschaften und deren Änderung in Abhängigkeit der Phasenzusammensetzungen beschreiben zu können. Das Mobilisierungs- und Solubilisierungsverhalten von DNAPL während einer Alkoholspülung wird im fünften Kapitel beschrieben und diskutiert. Dazu wurden zahlreiche Säulenversuche durchgeführt und ausgewertet, um Aussagen über einzelne Parameter der komplexen Mehrphasen- Mehrkomponenten-Strömung zu erhalten und bewerten zu können. Die Abhängigkeit der Schadstoffaustragsraten von der Filtergeschwindigkeit und der Zusammensetzung des Alkoholcocktails wurde untersucht und diskutiert. Im sechsten Kapitel wird das entwickelte Modellkonzept für das Programmsystem MUFTE-UG (Multiphase Flow, Transport and Energy Model – Unstructured Grid) vorgestellt. Die aufgestellten konstitutiven Beziehungen wurden in MUFTE-UG implementiert. Die Simulation von Säulenversuchen wurde mit Experimenten verglichen und bewertet. Das siebte Kapitel befasst sich mit der Planung, Durchführung und Auswertung eines großskaligen Sanierungsversuches im VEGAS Blockmodell. Das Blockmodell besteht aus Sandblöcken mit unterschiedlicher Durchlässigkeit. Über einen Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB) wurde ein Alkoholcocktail injiziert, der den kontaminierten Bereich durchströmte. Die Entnahme des Alkohol-Schadstoff-Gemisches erfolgte ebenfalls über den GZB. Im achten Kapitel werden das gewonnene Prozessverständnis für das Mehrphasen-Mehrkomponenten-System zusammengefasst, der Einsatz von Alkoholspülungen als Sanierungstechnik für DNAPL kontaminierte Grundwasserleiter bewertet und ein Ausblick über möglichen Forschungsbedarf aufgezeigt und diskutiert.

2 Hydraulische In-situ Sanierungsverfahren für die gesättigte Bodenzone

Sanierungsmaßnahmen lassen sich generell in Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen, Sicherungsmaßnahmen sowie Dekontaminationsmaßnahmen unterteilen. Im Folgenden werden nur Dekontaminationsmaßnahmen betrachtet, d.h. Verfahren, die umweltgefährdende Stoffe im Boden, im Wasser oder in der Luft beseitigen, umwandeln oder verringern. Nach dem Ort der Durchführung lassen sich solche Maßnahmen in In-situ Verfahren, d.h. Maßnahmen, die im Boden selbst ohne Aushub durchgeführt werden, und in Ex-situ Verfahren, d.h. Verfahren, bei denen der verunreinigte Boden erst nach seinem Aushub behandelt wird, unterteilen. Ex-situ Maßnahmen lassen sich weiter in On-site- (Behandlung des verunreinigten Bodens auf dem kontaminierten Grundstück) und Off-site-Maßnahmen (Transport des ausgehoben Bodenmaterials zu einem anderen Ort, wo er behandelt oder abgelagert wird) einteilen.

Sanierungsverfahren lassen sich ebenfalls in funktioneller Hinsicht gliedern. Jeder Sanierungstechnologie liegen physikalische bzw. chemische Prinzipien zu Grunde. Eine Übersicht über die zahlreichen Sanierungsmaßnahmen kann der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden (National Research Council, 2005; Franzius et al., 1998 und DVKW, 1991). Die große Anzahl an Sanierungstechnologien leitet sich aus den unterschiedlichen Anforderungen an die Schadstoffart, Schadstoffmenge, Ausbreitung und räumliche Gegebenheiten des Untergrundes ab. Die Auswahl einer Technologie hängt unter anderem von folgenden Randbedingungen ab:

- Art und Menge des Schadstoffes bzw. des Schadstoffgemisches
- Lage (Tiefe) und Ausbreitung des Schadstoffes
- Schadstoffvorkommen in der ungesättigten und/oder gesättigten Zone
- Hydrogeologische Situation
- Derzeitige und geplante Nutzung des Sanierungsgeländes (Bebauung)
- Zeitdauer und Kosten der Sanierung

Da sich die vorliegende Arbeit mit der Sanierung von DNAPL kontaminierten Grundwasserleitern beschäftigt, wird im Folgenden nur auf Sanierungstechnologien für die gesättigte Bodenzone eingegangen und im Speziellen auf hydraulische Verfahren.

2.1 Übersicht über hydraulische Sanierungsmaßnahmen

Ein bekanntes und weit verbreitetes hydraulisches Sanierungsverfahren bzw. Sicherungsverfahren ist „Pump and Treat“ (Palmer & Fish, 1992). Bei diesem Verfahren wird über einen oder mehrere Brunnen kontaminiertes Grundwasser entnommen und verfahrenstechnisch behandelt. Das gereinigte Wasser wird anschließend in einen Vorfluter eingeleitet oder in den Grundwasserleiter reinfiltrierte. Das Pump and Treat Verfahren ist aber nur für gut wasserlösliche und mobile Schadstoffe sinnvoll einsetzbar. Für DNAPL kontaminierte Grundwasserleiter ist dieses Verfahren nicht geeignet (MacDonald & Kavanaugh, 1994), da diese Schadstoffe nahezu wasserunlöslich sind. Sanierungszeiten würden sich über mehrere Jahrzehnte erstrecken, und die Abwassermengen, die aufbereitet werden müssten, wären riesig. Damit ein hydraulisches Sanierungsverfahren auch für DNAPL einsetzbar ist, muss der Schadstoff durch geeignete Spüllösungen solubilisiert und/oder mobilisiert werden. Während Pump and Treat meist ein reines Entnahmeverfahren ist, werden bei Spülverfahren Zusatzstoffe in den Untergrund infiltriert, um den Schadstoff in der wässrigen Phase zu lösen. Anschließend wird der Schadstoff zusammen mit der Spüllösung dem Grundwasser entnommen und aufbereitet.

Sowohl das Einleiten von Stoffen als auch die Entnahme von Grundwasser sind in Deutschland im Wasserhaushaltsgesetz geregelt. Sie bedürfen einer Erlaubnis bzw. Bewilligung (§§ 8 und 9 WHG, 2009) und sind bei einer Sanierungsplanung zu berücksichtigen. Deshalb ist neben der chemisch-physikalischen Wirksamkeit der Zusatzstoffe auf den oder die Schadstoffe die potentielle Gefährdung des Grundwassers durch die Spülstoffe zu beachten. Es sollten also nur Stoffe der Wassergefährdungsklassen (WGK) „0“ (im Allgemeinen nicht wassergefährdend) und „1“ (schwach wassergefährdend) eingesetzt werden. Als mögliche Zusatzstoffe bzw. Spüllösungen wurden der Einsatz von Tensiden (Danzer & Herbert, 2000; Cowell et al., 2000; Pennell et al., 1996), Mikroemulsionen (Subklew et al., 2004) und Alkoholen (Falta et al., 1999; Lunn & Kueper, 1997; Brandes & Farley, 1992) untersucht und getestet. Auch Kombinationen wie Mischungen aus Tensiden und Alkoholen wurden erforscht (Tien et al., 2000). Im Folgenden werden die Wirkungsweisen dieser verschiedenen Zusatzstoffe kurz erläutert.

- *Tenside*

Tenside sind amphiphile Substanzen, d.h. Tenside haben sowohl einen hydrophilen als auch einen lipophilen Bestandteil. Kommen Tenside mit Wasser und einem NAPL in Kontakt, richten sich die einzelnen Tensidmoleküle so aus, dass der polare (hydrophile) Teil in Richtung des Wassers und der unpolare (lipophile) in Richtung des NAPL ausgerichtet ist. Durch diese Mizellenbildung, d.h. Bildung von wasserlöslichen Molekülverbänden bestehend aus Tensidmolekülen und wasserunlöslichen Schadstoffmolekülen, kommt es zu einer Solubilisierung des Schadstoffes. Durch diese Ausrichtung der Tenside wird die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen und der Schadstoffphase herabgesetzt. Im englischsprachigen Raum wird die Sanierung mit Tensiden häufig als SEAR Technologie (surfactant-enhanced aquifer technology) bezeichnet.

- *Mikroemulsion*

Eine Mikroemulsion ist ein Gemisch aus Wasser und Öl. Ihr Aufbau ist bikontinuierlich, d.h. sie besteht aus mikroskopisch kleinen, ineinander verschlungenen Wasser- und Ölbereichen. Dadurch minimiert die Mikroemulsion die Grenzflächenspannung zwischen NAPL und Wasser und kann leicht lipophile Substanzen aufnehmen (hohe Solubilisierungskapazität). Stabilisiert wird die Mikroemulsion durch eine amphiphile Komponente (Tensid), die speziell auf dieses Gemisch abgestimmt ist.

- *Alkohol*

Durch den Einsatz eines Alkohols wird ebenfalls die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und einem NAPL herabgesetzt. Außerdem wird die Löslichkeitsgrenze des NAPL in der wässrigen Phase erhöht (Solubilisierung). Auf die Eigenschaften von Alkoholen und deren Einsatz als Spüllösung wird in Kap. 4.3 detailliert eingegangen.

Alle genannten Stoffe verringern die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen und der Schadstoffphase und mobilisieren damit den Schadstoff. Diese Mobilisierung ist für einen LNAPL unkritisch, kann bei einem DNAPL aber weitreichende Folgen haben, da der mobilisierte Schadstoff auf Grund der Gravitation unkontrolliert in tiefere, unkontaminierte Bereiche eines Grundwasserleiters vordringen kann. Dadurch vergrößert sich der kontaminierte Bereich, der gereinigt werden muss.

Aus diesem Grund ist es daher unabdingbar, dass bei einer Sanierung nur eine kontrollierte, d.h. eine geplante und gesteuerte Mobilisierung des DNAPL stattfindet. Wenn dies nicht möglich ist, sollten keine Zusatzstoffe eingesetzt werden, die die Grenzflächenspannung herabsetzen können. In den folgenden Kapiteln wird auf den Einsatz von Alkoholen als Spülflüssigkeit eingegangen. Zunächst wird in Kap. 2.2 die Historie der Alkoholspülung beschrieben, gefolgt vom Einsatz von Alkoholen zur Grundwassersanierung (Kap.2.3).

2.2 Historie der Alkoholspülung

Die Prozesse, die im Untergrund bei der Erdölförderung ablaufen, sind denen einer Sanierung von NAPL kontaminierten Grundwasserleitern sehr ähnlich. In der Bodenmatrix befindet sich initial ein Zwei-Phasen-System bestehend aus Grundwasser und dem NAPL Erdöl. Dieses lipophile Fluid soll durch geeignete Verfahren effizient aus dem Untergrund entnommen werden.

Die Erdölförderung kann in drei Phasen untergliedert werden. In der ersten Phase (Primärförderung) wird das Erdöl ohne weitere Maßnahmen, allein durch den Überdruck (Lagerstätten- druck) gewonnen, womit ca. 10% des Erdöls der gesamten Erdöllagerstätte entnommen werden können. Durch die Injektion von Wasser oder Gas wird in der zweiten Phase (Sekundär- förderung) der Austrag auf ca. 20% bis 30% des insgesamt vorhandenen Öls gesteigert werden. Die Erdölphase wird durch Imbibition (vgl. Kap. 3.4.2) aus der Erdöllagerstätte entfernt. Zur Phase drei (Tertiärförderung) zählen Verfahren wie beispielsweise das Einpressen von wässrigen Lösungen viskositäerhörender Stoffe (organische Polymere) und das Einpressen von Kohlenstoffdioxid („CO₂-Fluten“). Auf diese Art und Weise kann der Austrag weiter gesteigert werden, so dass zwischen 30% und 60% des gesamten Erdölvorkommens einer Erdöllagerstätte ausgebeutet werden können (Chakma et al, 1991 und Lake, 1989).

Bereits in den sechziger Jahren wurden Zusatzstoffe wie Tenside und Alkohole von der Erd- ölindustrie getestet (Enhanced Oil Recovery – EOR) und eingesetzt (Lake, 1989, Taber et al., 1961 und Gatlin & Slobod, 1960). Allerdings konnten sich diese Verfahren unter anderem aufgrund der relativ hohen Kosten nicht durchsetzen, da noch ausreichend Erdöllagerstätten vorhanden waren.

Der wesentliche Unterschied zwischen der Erdölförderung und einer Sanierung besteht in der zurückbleibenden NAPL Konzentration im Untergrund. Die derzeit ökonomische Entnahme von Erdöl (sweep efficiency) liegt bei ca. 60%. Das theoretische Sanierungsziel einer Altlast ist hingegen 100%. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist die Dichte von Erdöl, die gewöhnlich zwischen 0,8 bis 0,9 g/cm³ (LNAPL) liegt, wohingegen chlorierte Kohlenwasserstoffe eine Dichte über 1,0 g/cm³ (DNAPL) haben und damit schwerer als das umgebende Grundwasser sind.

2.3 Einsatz von Alkoholspülungen zur Grundwassersanierung

Ende der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde man sich weltweit des Ausmaßes der durch DNAPL verunreinigten Grundwasserleiter bewusst. Zur Sanierung dieser Schadensfälle mussten neue Verfahren entwickelt werden, da chlorierte Kohlenwasserstoffe mit den herkömmlichen In-situ-Sanierungstechnologien nicht effizient entfernt werden konnten. In diesem Zuge wurde auch getestet, in wie weit die für die Enhanced Oil Recovery entwickelte Methode der Alkoholspülung zu Sanierungszwecken adaptiert werden kann. Zahlreiche Wissenschaftler haben den Einsatz von Alkoholen zur Sanierung von NAPL verunreinigten Grundwasserleitern seit dem Beginn der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts untersucht. In diesem Kapitel wird der Stand der Wissenschaft im Bereich der Alkoholspülung zu Sanierungszwecken beschrieben und der notwendige Forschungsbedarf aufgezeigt.

Für Alkoholspülungen wurden überwiegend hydrophile Alkohole mit kurzen Kohlenstoff-Molekülketten wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol eingesetzt (Brandes & Farles, 1993; Lunn & Kueper, 1997; Grubb & Sitar, 1999; Jawitz et al., 2000), da diese in jedem beliebigen Verhältnis mit Wasser mischbar sind und keine separate Phase in einem Grundwasserleiter bilden. Die Solubilisierungskapazität nimmt für hydrophile Alkohole mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen zu (vgl. Kap. 4.3.1). So steigt die Solubilisierungskapazität von Methanol über Ethanol zu 2-Propanol an (Chawla et al., 2001). Mit zunehmender Kettenlänge eines Alkoholmoleküls nimmt der lipophile Charakter, d.h. die Affinität zur NAPL Phase zu. Lipophile, d.h. nicht mit Wasser mischbare Alkohole wurden nur in Mischungen mit hydrophilen Alkoholen oder Tensiden verwendet (Rao et al., 1997; Falta et al., 1999; Tien et al., 2000; Hofstee et al., 2003).

Die hydraulische Kontrolle einer solchen Mischung in einem Grundwasserleiter ist aber schwierig, da es durch Dispersion zu Konzentrationsänderungen und damit einer Aufteilung in mehrere Phasen kommen kann. Da Alkohole eine geringere Dichte als Wasser haben, sind Auftriebseffekte bei einer Alkoholspülung zu berücksichtigen. Grubb und Sitar (1999) untersuchten die Stabilität und Vorhersage von horizontalen Alkoholströmungen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse für eine Feldanwendung hielten sie aber für fraglich. Die meisten Forscher setzen aufwärtsgerichtete Strömungen ein, damit Strömungsrichtung und Auftrieb in dieselbe Richtung wirken. Aber auch dort war die Steuerung schwierig, da unter anderem aufgrund von Viskositätsunterschieden Instabilitäten auftraten (Lunn & Kueper, 1997).

Die durchgeführten Alkoholspülungen wurden sowohl zur Sanierung von LNAPL als auch von DNAPL Schadensfällen eingesetzt. Da Alkohol die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen Phase und der Schadstoffphase herabsetzt, kann es für einen DNAPL zu einer unkontrollierten Mobilisierung, d.h. eine Verlagerung des Schadstoffes in tiefere Bereiche eines Grundwasserleiters kommen (Brandes & Farley, 1993), was bei einem Sanierungsfall immer zu vermeiden ist. Bei einem LNAPL, der eine geringere Dichte als Wasser hat, ist diese Gefahr nicht gegeben. Auf der Hill Air Force in Utah konnte in zwei Feldversuchen in einer Testzelle der erfolgreiche Einsatz von Alkoholspülungen zum Entfernen von LNAPL Mischungen gezeigt werden (Rao et al., 1997; Falta et al., 1999). Bei der Sanierung verschiedener DNAPL Schadensfälle konnte eine unkontrollierte Mobilisierung nicht immer verhindert oder zumindest nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Weiterhin konnte oft nur ein Teil des DNAPL entfernt werden (Brandes & Farley, 1993; Jawitz et al., 2000).

Mit der Modellierung von Alkoholspülungen befassten sich Reitsma & Kueper (1998a und 1998b) und Roeder & Falta (2001). Sie modellierten jeweils eine Zwei-Phasen-drei-Komponenten-Strömung. Die Komponenten waren Wasser, ein Alkohol und ein DNAPL. Beide Modelle lieferten akzeptable Ergebnisse für die Simulation von Säulenversuchen. Sie berücksichtigten aber keinen Massentransport über Phasengrenzen bzw. Mischungseffekte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die durchgeführten Alkoholspülungen gute Ansätze für die Sanierung von DNAPL Schadensfällen lieferten. Bei den meisten Versuchen zeigte sich aber auch, dass noch weiterer Forschungsbedarf besteht, um alle relevanten Prozesse, die während einer Alkoholspülung ablaufen, vorhersagen bzw. steuern zu können. Neben der Auswahl von Alkoholen, die auf den Schadstoff abgestimmt sein müssen, ist die hydraulische Kontrolle der Spülflüssigkeit im Grundwasserleiter sicherzustellen und eine unkontrollierte Mobilisierung des Schadstoffes zu vermeiden.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Technologie entwickelt bei der, im Gegensatz zu einem Großteil der bisherigen Forschung im Bereich der Alkoholspülungen, nicht ein einzelner Alkohol sondern Mischungen bestehend aus einem hydrophilen Alkohol, einem lipophilen Alkohol und Wasser zur Sanierung von DNAPL Schadensfällen eingesetzt wurden. Diverse Alkohole wurden auf ihre Eignung als Bestandteil des Alkoholcocktails getestet. Dabei wurden verschieden Aspekte wie physikalische Eigenschaften, Sanierungseffizienz und Umweltverträglichkeit betrachtet. In kleinskaligen Batchversuchen wurden das Mischungsverhalten dieser ternären Mischungen untersucht und darauf basierend ternäre Phasendiagramme erstellt. In Säulenversuchen wurden die Sanierungseigenschaften sowie die relevanten Prozesse, die während einer Alkoholspülung ablaufen, systematisch untersucht und beschrieben. Für die komplexen Strömungsvorgänge, die während einer Alkoholspülung ablaufen, wurden mathematische Gleichungen weiterentwickelt oder neu aufgestellt. Diese konstitutiven Beziehungen wurden in ein numerisches Modell implementiert, um die Strömungsvorgänge der Zwei-Phasen-vier-Komponenten-Mischung simulieren zu können. In einem finalen Großversuch wurde gezeigt, dass die Entwicklung der Alkoholspülung bis zur Technologiereife erfolgreich umgesetzt wurde und ein sicheres und effizientes Entfernen einer DNAPL Kontamination aus einem Grundwasserleiter möglich ist.

3 Strömungsmechanische und thermodynamische Grundlagen

Dieses Kapitel bildet die wissenschaftliche Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Forschung. Es beschreibt und erläutert die wesentlichen thermodynamischen und strömungsmechanischen Grundlagen, die zur Beschreibung der Mehrkomponenten- und Mehrphasenströmung für eine Alkoholspülung von Bedeutung sind. Grundbegriffe, die zum besseren Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, werden definiert und erläutert.

3.1 Grundlagen der Thermodynamik

3.1.1 Allgemeine Definitionen und Grundbegriffe

Die *Thermodynamik* ist ein Teilgebiet der klassischen Physik, das sich mit Energie, ihren Erscheinungsformen und möglicher Energieumwandlung beschäftigt. Die Thermodynamik ist eine makroskopische Theorie, d.h. sie geht davon aus, dass sich die physikalischen Eigenschaften eines Systems ausreichend genau durch makroskopische *Zustandsgrößen* wie Temperatur T , Stoffmenge n , Entropie S und Enthalpie H beschreiben lassen (Stephan & Mayinger, 1998). Sie beschreibt beispielsweise, warum Prozesse wie chemische Reaktionen spontan ablaufen und andere nicht. Die wesentlichen Aussagen der Thermodynamik lassen sich in den drei Hauptsätzen (bzw. vier Hauptsätzen, wenn man den nullten Hauptsatz mitzählt) der Thermodynamik zusammenfassen (Atkins, 1990; Barrow, 1984).

Unter einem *thermodynamischen System*, kurz auch System genannt, versteht man das Gebilde, dessen thermodynamische Eigenschaften man untersuchen bzw. beschreiben möchte. Ein Beispiel für ein thermodynamisches System ist eine Flüssigkeit oder ein Gemisch mehrerer Flüssigkeiten. Ein System wird als *geschlossen* bezeichnet, wenn die Systemgrenzen undurchlässig für Materie sind, und als *offen*, wenn der Austausch von Materie möglich ist. Sowohl für ein offenes als auch ein geschlossenes System ist ein Austausch von Energie mit der Umgebung möglich. Ein abgeschlossenes System ist unabhängig von Einwirkungen seiner Umgebung (Stephan & Mayinger, 1998). Für ein *abgeschlossenes System* finden weder ein Stoff- noch ein Energieaustausch mit der Umgebung statt.

Ein System hat das Bestreben, sich in Richtung zunehmender Entropie zu bewegen. Die *Entropie* S ist eine extensive Zustandsgröße eines Systems und beschreibt die Unbestimmtheit der mikroskopischen Struktur des betrachteten Systems. Mit der Entropieänderung beschäftigt sich der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Die Entropie ermöglicht die zahlenmäßige Bewertung der Irreversibilität (Cerbe & Wilhelms, 2005).

Die *Enthalpie* H ist ein Maß für die Energie eines makroskopischen Systems. Sie ergibt sich aus der Inneren Energie U und der Volumenarbeit, die sich aus dem Produkt von Druck p und Volumen V zusammensetzt.

$$H = U + pV \quad (3.1)$$

Die *Freie Enthalpie* G (Gibbs-Energie) setzt sich aus der Inneren Energie U , der Volumenarbeit pV und dem negativen Produkt aus absoluter Temperatur T und Entropie S zusammen.

$$G = U + pV - TS \quad (3.2)$$

Jedes System hat bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die Tendenz, sich in Richtung einer niedrigeren Freien Enthalpie zu verändern. Reaktionen laufen demnach freiwillig ab, wenn die Freie Enthalpie abnimmt. Bei reinen Substanzen ist die molare Freie Enthalpie des Systems, d.h. die Freie Enthalpie pro Stoffmenge, gleich dem *chemischen Potential* μ (Atkins, 1990). Das chemische Potential gibt an, wie sich die Freie Enthalpie eines Systems bei der Änderung seiner Zusammensetzung verhält. Das chemische Potential beschreibt die Möglichkeit eines Stoffes, mit anderen Stoffen zu reagieren (chemische Reaktion), sich in einem System zu verteilen (Diffusion) und in einen anderen Zustand überzugehen (Phasenübergang). Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials μ ist durch die folgende Gleichung beschrieben (Gibbs, 1961):

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad (3.3)$$

Bei einer Temperaturerhöhung ∂T nimmt das chemische Potential μ einer reinen Substanz bei konstantem Druck ab. Da die molare Entropie S_m stets positiv ist, ist die Steigung der Funktion $\mu(T)$ stets negativ. Bei jeder Temperatur ist jeweils die Phase (fest, flüssig oder gasförmig) mit dem kleinsten chemischen Potentials μ die stabilste Phase.

Bei einer Druckerhöhung nimmt das chemische Potential einer reinen Substanz zu, wie die Gleichung (3.4) zeigt (Atkins, 1990).

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad (3.4)$$

Die Steigung der Funktion $\mu(T)$ ist positiv und proportional zum molaren Volumen V_m .

Die physikalischen Eigenschaften eines Systems können sich wie beschrieben beispielsweise durch einen Temperatur- oder Druckwechsel verändern. Zustandsänderungen können auch beim Kontakt von verschiedenen Systemen stattfinden. Treten verschiedene Systeme in Kontakt, so finden im Allgemeinen Zustandsänderungen statt, da einige unabhängige Variablen ihre Werte ändern. Der Endzustand eines Austauschprozesses wird als *Gleichgewichtszustand* bezeichnet.

3.1.2 Komponenten, Phasen und Phasenübergänge

Als *Komponente C* versteht man die chemisch unabhängigen Bestandteile eines Systems. Mit den Komponenten lässt sich die Zusammensetzung aller Phasen in einem System beschreiben. Nach der Definition von Gibbs ist eine *Phase* ein Zustand der Materie, in dem sie bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und bezüglich ihres physikalischen Zustandes durch und durch gleichförmig ist (1961). Eine Phase ist über ein größeres Volumen bezogen auf chemische oder physikalische Aspekte *homogen*. Wichtige Phasen sind die Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig, die sich in der Dichte und Ordnung der Moleküle unterscheiden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit flüssigen Phasen. Eine flüssige Phase kann aus einer einzelnen Flüssigkeit oder mehreren vollständig miteinander mischbaren Flüssigkeiten, einer *Mischphase*, gebildet werden.

Eine Mischphase stellt ein *ideales Gemisch* dar, wenn sich bei der isotherm oder isobar geführten Gemischbildung das Volumen, die innere Energie, die Enthalpie und die Wärmekapazität als Summe der jeweiligen Einzelgrößen ergeben. Viele Gase und Flüssigkeiten können als annähernd ideale Gemische behandelt werden. Bei einem *realen System* stellen sich dagegen Mischungseffekte ein. Beispielsweise ändern sich das Volumen (Volumenkontraktion oder Volumendilatation) oder die Enthalpie (Cerbe & Wilhelms, 2005) nicht additiv.

Beispiele für *Phasenübergänge* sind Schmelzen, Sieden und der Zerfall einer Phase in mehrere Phasen (Entmischung). Phasenübergänge sind mit Änderung der Enthalpie und des Volumens verbunden. Ob ein Phasenübergang stattfindet, kann mit der Änderung eines Systems in Richtung zunehmender Entropie erklärt werden.

Bei der *Gleichgewichtsthermodynamik* wird nur das sich einstellende Gleichgewicht bei einem Phasenübergang betrachtet. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, ist eine Frage der *Kinetik*. Sie ist außerhalb der Gleichgewichtsthermodynamik zu betrachten. In Gasen, Flüssigkeiten und flüssigen Lösungen stellt sich das Gleichgewicht meist relativ schnell ein (Atkins, 1990). Zustandsgrößen bleiben konstant, wenn sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Aus der Anzahl der Komponenten ergibt sich, wie viele unabhängige Größen man mindestens braucht, um die Zusammensetzung in allen Phasen des Systems zu beschreiben (Atkins, 1990).

Nach der *Gibbschen Phasenregel* kann die Beziehung zwischen der Varianz (Freiheitsgrade) F , der Anzahl der Komponenten C und der Anzahl der Phasen P eines Systems wie folgt beschrieben werden:

$$F = C - P + 2 \quad (3.5)$$

Demnach besitzt ein Zweikomponentensystem bestehend aus zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten (zwei Phasen) zwei Freiheitsgrade, nämlich den Druck und die Temperatur. Sind die beiden Flüssigkeiten vollständig miteinander mischbar, erhöht sich die Anzahl der Freiheitsgrade auf drei. Zu den beiden oben genannten Zustandsgrößen kommt noch die Zusammensetzung hinzu, die beispielsweise als Molenbruch einer Komponente angegeben werden kann.

Bei einem Dreikomponentensystem bestehend aus Wasser, einem lipophilen Schadstoff und einem amphiphilen Alkohol kann die Anzahl der Freiheitsgrade variieren. Da der amphiphile Alkohol als Lösungsvermittler zwischen Wasser und dem Schadstoff fungiert, bilden sich in Abhängigkeit der einzelnen Konzentrationen der drei Komponenten eine oder zwei Phasen aus. Ein solches System kann drei ($F=3-2+2$) oder vier Freiheitsgrade ($F=3-1+2$) haben. Die maximale Anzahl an Freiheitsgraden ergibt sich bei minimaler Anzahl an Phasen.

Wenn zwischen mehreren Phasen Gleichgewicht herrscht, ist die Anzahl der Möglichkeiten, Variablen unabhängig voneinander zu ändern, nach der Gibbschen Phasenregel begrenzt. Das chemische Potential einer Probe ist überall gleich. Dies gilt sowohl für den Stofftransport zwischen verschiedenen Phasen als auch für den Transport zwischen verschiedenen Stellen innerhalb einer Phase (Atkins, 1990).

Erfolgt die Betrachtung der Strömungsprozesse auf makroskaliger Ebene, erhöht sich die Anzahl der Freiheitsgrade. Da die Summe der Phasensättigungen im porösen Medium gleich eins ist, ergibt sich die Anzahl der Freiheitsgrade zu (Class, 2001):

$$F = C - P + 2 + (P - 1) = C + 1 \quad (3.6)$$

Die Gleichung 3.6 stellt eine Grenzwertbetrachtung der Gleichung 3.5 dar. Setzt man in die Gleichung 3.5 die Anzahl der Phasen P gleich 1, erhält man die Gleichung 3.6, d.h. Gleichung 3.6 gibt die maximal mögliche Anzahl an Freiheitsgraden in Abhängigkeit der vorhandenen Komponenten an. Ein Dreiphasen-Dreikomponentensystem weist demnach vier Freiheitsgrade auf und kann durch vier Gleichungen beschrieben werden. Die Anzahl der Freiheitsgrade ist beispielsweise für ein numerisches Modell von Bedeutung, da durch sie die Anzahl der Primärvariablen festgelegt wird (vgl. Kap. 6.2.3).

Am Übergang von zwei Phasen bildet sich eine *Grenzfläche*. Gewöhnlich werden die Grenzflächen fest-gasförmig und flüssig-gasförmig als *Oberfläche* bezeichnet. Für Atome bzw. Moleküle ist die Grenzfläche energetisch ungünstig, da dort geringere Kohäsionskräfte als im Inneren der Phase vorliegen. Daraus resultiert die Grenzflächenspannung σ (vgl. Kap. 3.4.1).

3.1.3 Prinzip der übereinstimmenden Zustände

Zum Vergleich von Objekten kann es sinnvoll sein, fundamentale Größen auszuwählen und durch den Bezug auf diese Größen relative Skalen aufzustellen. Von van der Waals wurde vorgeschlagen, die Gleichgewichtsbedingungen, die von den zwischenmolekularen Kräften abhängig sind, mit den *kritischen Stoffeigenschaften* in Verbindung zu setzen (van der Waals, 1908 und 1912). Diesen Zusammenhang bezeichnet man als das *Prinzip der übereinstimmenden Zustände*. Das Prinzip dient häufig als Grundlage zur Entwicklung von Abschätzungsverfahren und zum Aufstellen von zwischenmolekularen Zusammenhängen (Atkins, 1990 und Reid et al., 1987). In dieser Arbeit wird das Prinzip der übereinstimmenden Zustände beispielsweise zur Abschätzung der Viskosität von flüssigen Mehrkomponentensystemen herangezogen (vgl. die Methode von Teja und Rice in Kap. 4.5.3).

In der Thermodynamik versteht man unter dem *kritischen Punkt* eines Stoffes den Zustand, in dem sich die Dichte der Gas- und Flüssigphase angeglichen hat. An diesem Punkt ist eine Unterscheidung der beiden Aggregatzustände nicht mehr möglich. Der kritische Punkt wird durch die drei Zustandsgrößen kritische Temperatur T_c , kritischer Druck p_c und kritisches Molvolumen $V_{m,c}$ bzw. kritische Dichte ρ_c festgelegt (vgl. Tab. 4.8).

Der *Kompressibilitätsfaktor* Z , auch Kompressionsfaktor genannt, beschreibt die Abweichung eines realen Stoffes von einem idealen Verhalten. Er ist wie folgt definiert (Reid et al., 1987):

$$Z = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (3.7)$$

mit der Gaskonstanten $R = 8,314472 \text{ J}/(\text{mol K})$

Am kritischen Punkt eines Stoffes spricht man vom *kritischen Kompressionsfaktor* Z_c :

$$Z_c = \frac{p_c \cdot V_c}{R \cdot T_c} \quad (3.8)$$

Für ein ideales Gas ist der Kompressionsfaktor $Z=1$ (Atkins, 1990). Bei niedrigem Druck verhalten sich Gase annähernd ideal, d.h. der Wert des Kompressionsfaktors liegt zwischen null und eins. In diesem Fall überwiegen die anziehenden Kräfte, und das Gas ist leicht komprimierbar. Für hohen Druck ($p > 200 \text{ bar}$) ist der Kompressionsfaktor größer als 1, d.h. das Gas ist schwer zu komprimieren. Es dominieren die abstoßenden Kräfte (Engel & Reid, 2006).

Der *azentrische Faktor* ω , auch als Azentritätsfaktor bezeichnet, ist eine dimensionslose Stoffgröße, die als Maß für die Abweichung eines Moleküls von der Kugelform dient. Weicht ein Molekül nur wenig von der Kugelform ab, so nimmt der Azentritätsfaktor annähernd den Wert null an. Der Azentritätsfaktor wurde ursprünglich von Pitzer (1939) als ein Ausdruck in der Gleichung für den Kompressibilitätsfaktor verwendet. Sofern in der Literatur keine Werte für den Kompressibilitätsfaktor vorliegen, kann dieser aus dem azentrischen Faktor berechnet werden. Zur Abschätzung des azentrischen Faktors ω existieren in der Literatur mehrere Ansätze (Reid et al., 1987; Pitzer, 1955 und Pitzer et al., 1955).

Der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen bei konstanter Temperatur ist von Substanz zu Substanz unterschiedlich. Die Theorie der übereinstimmenden Zustände geht davon aus, dass der Zusammenhang zwischen *reduziertem Druck* p_r und *reduziertem Volumen* V_r für alle Substanzen gleich ist (Reid et al., 1987). Diese Regel kann eine gute Abschätzung sein, allerdings können besonders bei polaren Molekülen auch beträchtliche Abweichungen auftreten (Atkins, 1990).

Als *reduzierte Variable* versteht man das Verhältnis der Variable zu ihrem kritischen Wert:

$$\text{reduzierter Druck:} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad (3.9)$$

$$\text{reduziertes Volumen:} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad (3.10)$$

$$\text{reduzierte Temperatur:} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3.11)$$

Nicht für alle Stoffe und insbesondere nicht für Mehrkomponenten-Systeme existieren in der Literatur Werte für alle chemischen und physikalischen Eigenschaften. Oft ist die Bestimmung bzw. Messung dieser Eigenschaften zeitintensiv und aufwendig. Daher bieten Abschätzmethode eine gute Grundlage, um Eigenschaften, wie z.B. die Viskosität einer Mischung bestehend aus 30 Volumenprozent 1-Hexanol, 50 Volumenprozent 2-Propanol und 20 Volumenprozent PCE, zu bestimmen. Einige Methoden zur Abschätzung von Fluideigenschaften, wie die Methode von Teja und Rice zur Berechnung der Viskosität von Flüssig-Flüssig-Mischungen (vgl. Kap. 4.5.3.2), basieren auf dem beschriebenen Prinzip der übereinstimmenden Zustände.

3.2 Betrachtungsskalen

Die Beschreibung von Strömungs- und Transportvorgängen in einem porösen Medium ist abhängig von der Betrachtungsskala. Man unterscheidet die molekulare Skala ($< 10^{-6}$ m), die Mikro- (10^{-6} bis 10^{-3} m), die Meso- (10^{-3} bis 10^{-1} m), die Makro- (10^{-1} bis 1 m) und die Feldskala (1m bis 10^3 m), wobei die Übergänge fließend sind.

Eine molekulare Betrachtung ist oft schwierig, da experimentelle Untersuchungen zur Beschreibung der einzelnen Einflussparameter messtechnisch sehr aufwendig sind und die Anzahl der Moleküle zu groß ist, um sie einzeln betrachten zu können. Ein einziger Liter Wasser enthält beispielsweise ca. $3,3 \cdot 10^{25}$ H₂O-Moleküle. Diese Zahl verdeutlicht den Rechenaufwand für ein numerisches Modell, das die Prozesse auf Atomebene simuliert. Ein Verständnis der Vorgänge und Fluideigenschaften auf der molekularen Skala ist aber auch für andere Skalen sinnvoll.

Mit Hilfe der *Kontinuumsbetrachtung* wird ein Übergang von der molekularen Ebene zur Mikroskala geschaffen (Bear, 1972). Die Kontinuumsbetrachtung stellt ein wichtiges Konzept in der Strömungsmechanik dar und kann ab der Mikroskala angewendet werden. Durch die Betrachtung eines Kontinuums sind nicht mehr die Eigenschaften eines einzelnen Moleküls von Bedeutung, sondern die einer größeren Anzahl von Molekülen, deren Eigenschaften gemittelt werden. Zur Modellierung des Fließverhaltens sind Kenntnisse über die Struktur und Geometrie der einzelnen Poren notwendig. Für einfache Strömungsverhältnisse und kleine Modellgebiete ist dies ein realisierbarer Ansatz (Class, 2001). Strömungsvorgänge auf der Mikroskala können mit der Navier-Stoke-Gleichung (Galdi, 1994) beschrieben werden.

Die nächst größere Skala ist die Makroskala. Auf der Makroskala können, anders als auf der Mikroskala, lokale Diskontinuitäten nicht mehr betrachtet werden. Die Eigenschaften auf der Makroskala werden innerhalb eines *repräsentativen Elementarvolumens* (REV = representative elementary volume) gemittelt (Helmig, 1997 und Bear, 1972). Die Wahl der Größe des REV ist von entscheidender Bedeutung, da durch den Mittelungsprozess die charakteristischen Eigenschaften eines Modellgebietes verloren gehen können (Class, 2001).

Die Schwankung der Porosität in Abhängigkeit der Größe eines REV wurde von Bear (1972) betrachtet und dargestellt. Die Strömungsvorgänge auf der Makroskala können mit dem Gesetz von Darcy (Bear, 1972) beschrieben werden.

Die Wahl der Skala ist sowohl für ein numerisches Modell als auch für experimentelle Untersuchungen von entscheidender Bedeutung und beeinflusst maßgeblich die Ergebnisse. Es ist stets zu prüfen, ob und wie Erkenntnisse von kleinskaligen Versuchen auf großskalige Versuche übertragen werden können (*Upscaling*).

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden auf der Mesoskala (Batchexperimente), Makroskala (Säulen- und Rinnenversuche) und Feldskala (Alkoholspülung im VEGAS-Blockaquifer) durchgeführt.

Mit den durchgeführten Batchexperimenten wurden die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der verwendeten Fluide, wie deren Viskosität und Mischungsverhalten, untersucht (Kap. 4). Aufbauend auf den gewonnenen Ergebnissen wurden Säulenversuche durchgeführt und ausgewertet. Bei diesen Versuchen lagen einfache Randbedingungen, wie ein homogener Porenraum und eindimensionale Strömungsverhältnisse, vor (Kap. 5), um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten und einzelne Faktoren der Alkoholspülung, wie Ausstragmechanismen und kritische Geschwindigkeit, gezielt untersuchen zu können. Für eine Sanierungstechnologie ist letztendlich neben den Kosten die Funktionalität bzw. Anwendbarkeit entscheidend. Um die Anwendbarkeit der Alkoholspülung für einen realen Sanierungseinsatz auf der Feldskala zu testen, wurde die Sanierung eines DNAPL Schadensherdes in einem VEGAS Großbehälter durchgeführt (Kap. 7). Systemeigenschaften können in Abhängigkeit der Skala unterschiedlich ausgeprägt sein, d.h. die Dominanz von Kräften bzw. Prozessen kann sich mit der Skala ändern. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Alkoholspülungen auf verschiedenen Skalen durchgeführt, ausgewertet und damit die Übertragbarkeit auf andere Skalen untersucht.

3.3 Einphasen-Systeme: Physikalische Grundlagen und Eigenschaften von Fluiden

Der Zustand eines betrachteten Fluidvolumens wird durch *Zustandsgrößen* beschrieben. Der innere thermodynamische Zustand wird durch die Dichte ρ , den Druck p , die Temperatur T (thermische Zustandsgrößen) sowie die innere Energie U , die Enthalpie H und die Entropie S (kalorische Zustandsgrößen) beschrieben. Zwei dieser Zustandsgrößen definieren den inneren thermodynamischen Zustand eines Systems, das nur aus einem Fluid (einer Komponente) besteht (Gibbsche Phasenregel). Der äußere mechanische Zustand wird durch die Höhenkoordinate z und die Geschwindigkeit v beschrieben (Kümmel, 2004). Die Summe aus Geschwindigkeitshöhe $v^2/2g$, Druckhöhe $p/(\rho \cdot g)$ und geodätischer Höhe z einer stationären Strömung ist für eine ideale (verlustfreie) Flüssigkeit konstant und lässt sich mit der Bernoullischen Energiegleichung beschreiben (Batchelor, 1967):

$$\frac{v^2}{2g} + \frac{p}{\rho \cdot g} + z = \text{const} \quad (3.12)$$

3.3.1 Dichte

Die Dichte eines Fluids ist das Verhältnis seiner Masse Δm zu seinem Volumen ΔV :

$$\rho = \frac{\Delta m}{\Delta V} \quad (3.13)$$

Der Kehrwert der Dichte wird als spezifisches Volumen v bezeichnet.

Dichteunterschiede beeinflussen das Fließverhalten von Grundwasser ebenso wie den Transport von Grundwasserkontaminationen maßgeblich. Schon ein Dichteunterschied von 1% zweier mischbarer Fluide ist ausreichend, um die Strömung im Boden zu beeinflussen (Mackay et al., 1985). Die Dichte des hydrophilen Alkohols 2-Propanol ist beispielsweise ca. 20% geringer als die Dichte von Wasser (vgl. Kap. 4.3.1). Der Dichteunterschied zwischen Alkoholen und DNAPL kann sich sogar um den Faktor zwei unterscheiden (z.B. $\rho_{\text{PCE}} \approx 2 \cdot \rho_{\text{IPA}}$).

Mit der Temperatur ändert sich die Dichte von Fluiden. In der Regel nimmt mit steigender Temperatur die Dichte von Flüssigkeiten ab. Wasser stellt dabei eine Ausnahme dar, da es bei 4°C seine größte Dichte hat (Dichteanomalie von Wasser). Da die Temperaturverhältnisse in einem Grundwasserleiter relativ konstant sind, kann die Dichte für eine Alkoholspülung als unabhängig von der Temperatur betrachtet werden (Kap. 3.3.4). Ebenso können die an einer Alkoholspülung beteiligten Fluide als annähernd inkompressibel betrachtet werden, so dass die Dichte auch nicht von den Druckverhältnissen beeinflusst wird (Kap. 3.3.4).

3.3.2 Volumenkontraktion und Volumendilatation

Beim Mischen und Verdünnen von Stoffen treten häufig Volumenänderungen auf, d.h. die Volumina verhalten sich nicht additiv (reale Mischung). Unter *Volumenkontraktion* versteht man, dass beim Mischen mehrerer Flüssigkeiten das Gesamtvolumen kleiner als die Summe der Volumina der einzelnen Komponenten ist. Das Gegenteil, eine *Volumendilatation*, d.h. dass das Gesamtvolumen nach dem Mischen größer als die Summe der einzelnen Volumina ist, kommt eher selten vor.

Ein bekanntes Beispiel für die Volumenkontraktion ist das Mischen von Wasser und Ethanol. Für eine Mischung aus 48 ml Wasser und 52 ml reinem Ethanol ergibt sich nicht das additive Volumen von 100 ml, sondern nur ein Gesamtvolumen von 96,3 ml (Römpp, 2006). Die Volumenkontraktion für Ethanol und Wasser werden im Folgenden näher erläutert und sind auch auf andere Wasser-Alkohol-Mischungen übertragbar. Grund für die Volumenkontraktion ist die Ausbildung schwacher Bindungen zwischen den Flüssigkeiten (Wasserstoff-Brückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte, Hydrat-Bildung). Dadurch können die einzelnen Teilchen der beiden Fluide enger aneinander rücken und einen kleineren Raum einnehmen. Reines Wasser hat eine komplexe Struktur, und die einzelnen Moleküle beeinflussen sich u.a. durch Wasserstoff-Brückenbindungen. Ethanolmoleküle sind im Vergleich zu den Wassermolekülen größer. Beim Kontakt zwischen Wasser und Ethanol werden die Wasserstoffbrücken zum Teil aufgespalten (vgl. Anstieg des partiellen molaren Volumens von Wasser bei einem Molenbruch von ca. 0,05 Ethanol in Abb. 3.1). Je mehr Ethanol vorhanden ist, umso besser passen die kleineren Wassermoleküle zwischen die Ethanolmoleküle, und das Gesamtvolumen wird gegenüber der Summe der Ausgangsvolumina verringert.

Das molare Volumen von Wasser beträgt ca. $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und das von Ethanol ca. $58 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Gibt man allerdings 1 mol Wasser zu einer großen Menge an Ethanol, erhöht sich das Gesamtvolumen nur um 14 cm^3 . Die Größe $14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ heißt *partielles Molvolumen* von Wasser in reinem Ethanol. Das partielle Molvolumen von Ethanol in Wasser beträgt $54 \text{ cm}^3/\text{mol}$. In Abb. 3.1 sind die partiellen Molvolumina von Wasser und Ethanol im gesamten Konzentrationsbereich in Abhängigkeit des Molenbruchs von Ethanol bei 25°C dargestellt (Atkins, 1990). Für beliebige Zusammensetzungen können aus der Abbildung die partiellen Molvolumen abgelesen und das Gesamtvolumen der Mischung berechnet werden. Für das oben erwähnte Beispiel mit 48 ml Wasser und 52 ml Ethanol ergibt sich ein Molenbruch für Ethanol von 0,25. Aus der Abb. 3.1 kann das partielle molare Volumen von Wasser (ca. $17,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$) und Ethanol (ca. $56 \text{ cm}^3/\text{mol}$) abgelesen werden.

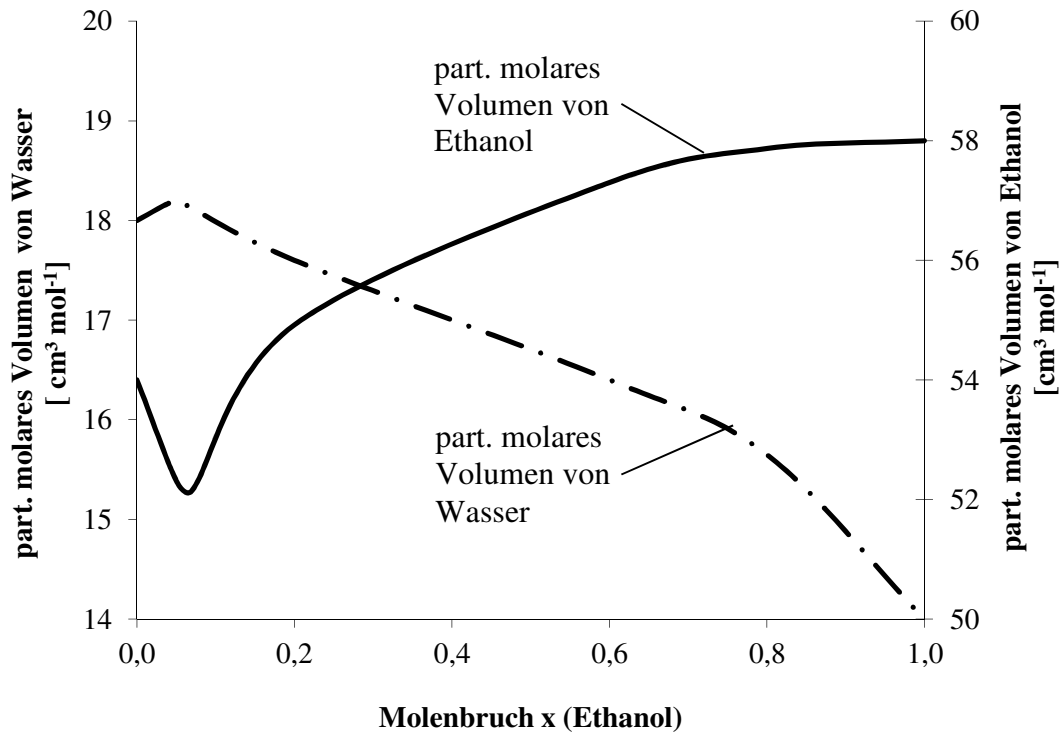


Abb. 3.1: Partielle molare Volumina von Wasser und Ethanol bei 25°C (nach Atkins, 1990)

Das Gesamtvolumen V der Mischung ergibt sich aus der Summe der Stoffmengen n_i und aus den partiellen molaren Volumen V_i der beiden Bestandteile:

$$V = n_{\text{wa}} \cdot V_{\text{wa}} + n_{\text{Alk}} \cdot V_{\text{Alk}} \quad (3.14)$$

Aus der Gleichung 3.14 ergibt sich damit ein Gesamtvolumen von $96,3 \text{ cm}^3$ ($= 17,4 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot 2,67 \text{ mol} + 56 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot 0,89 \text{ mol}$) für unser Beispiel. Aus der Abb. 3.1 ist auch ersichtlich, dass die Volumenkontraktion nicht linear vom Mischungsverhältnis abhängig ist. Die Volumenkontraktion zwischen Wasser und Ethanol zeigt, dass die Dichte einer Mischung bestehend aus Wasser und Alkohol von dem Verhältnis der Komponenten (Konzentration) abhängig ist. Die maximale Veränderung des Volumens einer Mischung liegt aber unter 5% und hat damit nur einen geringen Einfluss auf eine Alkoholspülung (vgl. Kap. 4.4.4).

3.3.3 Viskosität

Die *Viskosität* ist ein Maß für die Zähigkeit eines Fluids. Wirken auf ein Fluidelement an seiner Oberfläche unterschiedliche Geschwindigkeiten, wird es deformiert. Die Deformation wird durch die Schubspannungen an den Begrenzungsflächen hervorgerufen. Die dynamische Viskosität eines Fluids kann als Widerstand angesehen werden, den das Fluidelement seiner Verformung mit der Schergeschwindigkeit entgegensetzt. Den Zusammenhang zwischen der Schergeschwindigkeit v und der Schubspannung liefert das Reibungsgesetz des betrachteten Fluids. Bei den meisten Fluiden (newtonische Fluide) kann bei laminaren Strömungen auf das Newtonsche Gesetz zurückgegriffen werden (Prandtl, 1965):

$$\tau = \mu \cdot \frac{dv}{dy} \quad (3.15)$$

Die *dynamische Viskosität* μ ist der Proportionalitätsfaktor für die Schubspannung τ und Geschwindigkeitsgradient dv/dy . Sie ist primär eine temperaturabhängige Stoffgröße und weniger vom Druck abhängig (Prandtl, 1965). Bei Flüssigkeiten nimmt sie bei konstantem Druck mit zunehmender Temperatur ab, da die zwischenmolekularen Adhäsionskräfte zwischen den einzelnen Flüssigkeitsschichten geringer werden. Dagegen nimmt die Viskosität von Gasen bei konstantem Druck mit steigender Temperatur zu, da der Impulsaustausch zwischen den Molekülen verstärkt wird (Bohl, 1991).

Wird die Viskosität auf die Dichte ρ des Fluids bezogen, spricht man von der *kinematischen Viskosität* ν :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.16)$$

3.3.4 Temperatur und Druck im Grundwasserleiter

Wie bereits erwähnt, ändern sich mit der *Temperatur* von Flüssigkeiten deren Eigenschaften wie Dichte und Viskosität. Grundwasser hat über den Jahresverlauf in Mitteleuropa eine annähernd gleichbleibende Temperatur von 8 bis 12°C. Damit kommt es nur zu sehr geringen Schwankungen. Außerdem laufen jahreszeitlich bedingte Temperaturänderungen nur sehr langsam ab und haben ab einer Tiefe von 10 bis 20 m keinen Einfluss mehr auf die Grundwassertemperatur (Dierschke, 2002).

Der Wasserdruck steigt mit zunehmender Wassertiefe h_w an. Der hydrostatische Druck p ergibt sich nach dem Pascalschen Gesetz aus der Erdbeschleunigung g und der Wassertiefe h_w :

$$p(z) = \rho \cdot g \cdot h_w \quad (3.17)$$

In einem ungespannten Grundwasserleiter nimmt der *hydrostatische Wasserdruck* je 1 m Tiefe um ca. 0,1 bar zu. Den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit v , dem Druck p und der geodätischen Höhe z kann mit der Bernoullischen Energieerhaltungsgleichung formuliert werden (Gleichung 3.12).

3.3.5 Diffusion

Die *Diffusion* beschreibt den Nettostofftransport von Teilchen innerhalb einer Phase von einer Nichtgleichgewichtsverteilung zu einer Gleichgewichtsverteilung infolge der molekularen Teilchenbewegung. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist der Gradient des chemischen Potentials μ die treibende Ursache des Stoffstroms. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz ist der Fluss J proportional zum Konzentrationsgradienten dc/dx mit dem Diffusionskoeffizienten D :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (3.18)$$

Die treibende Kraft für Diffusionsströme sind lokale Konzentrationsunterschiede.

3.3.6 Elektrolytische Leitfähigkeit

Die *elektrolytische Leitfähigkeit* ist ein unspezifisches Maß für die Gesamtkonzentration an Ionen in Wasser. Sie ist von Art und Konzentration der Ionen abhängig. Mit der elektrolytischen Leitfähigkeit können Veränderungen in Gewässern wie versteckte Abwassereinleitung schnell und einfach festgestellt werden. Für eine Alkoholspülung ist die elektrolytische Leitfähigkeit ohne direkte Bedeutung. Zur Messung von Durchflüssen mittels magnetisch induktiver Durchflussmesser (MID) ist allerdings eine Mindestleitfähigkeit des strömenden Fluids notwendig, die bei einer Wasser-Alkohol-Mischung nicht immer vorhanden ist. Die Mindestleitfähigkeit für die verwendeten MID lag bei $5 \mu\text{S/cm}$. Magnetisch induktive Durchflussmesser wurden bei den großskaligen Versuchen im VEGAS Blockmodell eingesetzt (vgl. Kap. 7).

Aus der Tab. 3.1 wird deutlich, dass die elektrolytische Leitfähigkeit für Mischungen aus Wasser und Alkoholen mit steigendem Alkoholgehalt abnimmt. Für Versuche wurde daher dem Alkoholcocktail Salz zugesetzt (Konzentration $c = 0,5 \text{ g/l}$), um die Mindestleitfähigkeit zu garantieren, die für den Einsatz des MID notwendig war.

Tab. 3.1: Messwerte der Leitfähigkeit für Mischungen aus Wasser, 2-Propanol und 1-Hexanol

Leitungswasser % [v/v]	2-Propanol % [v/v]	1-Hexanol % [v/v]	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]
100	0	0	19,3	315
0	100	0	22,7	0
0	0	100	22,9	0
59	41	0	25,9	53,1
40	60	0	21,4	18,5
30	70	0	23,5	7,6
25	59	16	22,1	4,4
23	54	23	20,4	2,3
35	50	15	19,6	5,4

3.3.7 Strömung im Einphasen-System

Da einige in dieser Arbeit verwendete Begriffe in unterschiedlichen Wissenschaftsdisziplinen verschiedene Bedeutung haben und nicht alle hydrogeologischen Begriffe klar abgegrenzt sind, werden im Folgenden einige wesentliche Definitionen wiedergegeben, um Missverständnisse zu vermeiden. In der Bodenkunde bezeichnet das Wort Boden die oberen Dezimeter der stark belebten Erdschicht. Wenn in dieser Arbeit von *Boden* gesprochen wird, ist aber der gesamte Teil der oberen Erdkruste, der sich im Grenzbereich zwischen der Gesteinschicht (Lithosphäre) und der Atmosphäre befindet, gemeint. Das Wasser unterhalb der Erdoberfläche kann in das Bodenwasser der ungesättigten Zone und in das Grundwasser der gesättigten Zone unterteilt werden. In der *ungesättigten Bodenzone* oder *vadosen Zone* sind die Poren überwiegend mit Luft und nur teilweise mit Wasser gefüllt. In der *gesättigten Bodenzone* sind die Hohlräume vollständig mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten gefüllt. Den Übergang zwischen der ungesättigten und der gesättigten Zone bilden der *geschlossene Kapillarraum* (Kapillarsaum) und der *Grundwasserspiegel*. *Grundwasser* ist unterirdisches Wasser,

das Hohlräume der Lithosphäre zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegungsmöglichkeit ausschließlich durch die Schwerkraft bestimmt wird (DIN 4049, Teil 3).

Da sich die vorliegende Arbeit mit der Alkoholspülung in der gesättigten Zone beschäftigt, wird im Folgenden nur auf die Strömungsvorgänge im Grundwasserraum eingegangen. Als *Grundwasserleiter* (Aquifer) wird der Gesteinskörper bezeichnet, der geeignet ist, Grundwasser zu leiten (DIN 4049, Teil 3). Man unterscheidet Poren-, Karst- und Kluftgrundwasserleiter. In Porengrundwasserleitern wird der durchflusswirksame Hohlraumanteil im Locker- oder Festgestein von Poren gebildet, die sich zwischen den Mineralkörnern und den organischen Bestandteilen eines Bodens befinden. Der Hohlraumanteil im Untergrund ist als Porosität n definiert. Die *Porosität* ist der Quotient aus Porenvolumen V_p zu Gesamtvolumen V_{ges} eines betrachteten Bereichs:

$$n = \frac{V_p}{V_{ges}} \quad (3.19)$$

Befinden sich die auf ein Fluidteilchen wirkenden Massen- und Druckkräfte nicht im statischen Gleichgewicht, bewegt sich das Fluidelement. Durch die Bewegung des Fluidelements entstehen zusätzlich Reibungskräfte. In der Fluidodynamik wird das Verhalten der Zustandsgrößen Geschwindigkeit v , Druck p , Dichte ρ und Temperatur T innerhalb eines definierten Strömungsfeldes untersucht. Für die Strömung sind auch die Zustände an den Rändern (Randbedingungen) von entscheidender Bedeutung (Bear, 1972).

Betrachtet man das Korngerüst des Bodens nicht als eigene Phase und ist der Porenraum vollständig mit Wasser gesättigt, hat man es mit einer Einphasenströmung zu tun. Der komplette Porenraum ist mit einer einzigen Phase als Kontinuum gefüllt, und die Sättigung beträgt 100 Prozent.

Für eine laminar schleichende Strömung kann eine Einphasenströmung mit dem Darcy-Gesetz (Darcy, 1856) beschrieben werden.

$$v_f = \frac{Q}{A_0} = -k_f \cdot \frac{dh}{ds} \quad (3.20)$$

Die *Filtergeschwindigkeit* v_f entspricht dem Quotienten aus Durchfluss Q und der Fläche des durchflossenen Gesamtquerschnittes A_0 (Porenraum und Bodenmatrix). Die Filtergeschwindigkeit ist direkt proportional zum hydraulischen Gradienten dh/ds (Gradient der Piezometerhöhen). Der hydraulische Gradient ergibt sich aus der örtlichen Ableitung der Standrohrspiegelhöhe $h(s)$ in der Koordinatenrichtung s .

Der Proportionalitätsfaktor ist der *Durchlässigkeitsbeiwert* k_f . Dieser ist von Boden- und Fluideigenschaften abhängig und kann wie folgt beschrieben werden:

$$k_f = \frac{k_0 \cdot \rho \cdot g}{\mu} \quad (3.21)$$

Die *intrinsische Permeabilität* k_0 ist eine reine Bodenkenngröße. Die Fluideigenschaften sind in der Dichte ρ und der Viskosität μ enthalten. Für eine Einphasenströmung mit Wasser ist der Durchlässigkeitsbeiwert für einen homogenen Grundwasserleiter konstant. Für eine einphasige Alkoholmischung können sich aufgrund von Konzentrationsunterschieden die Dichte und Viskosität ändern. Dadurch variiert der Durchlässigkeitsbeiwert und beeinflusst das Fließverhalten.

Für das Darcy-Gesetz ist ein hinreichend großes Betrachtungsvolumen (Makro- und Feldskala) notwendig, da es nur Aussagen über den Mittelwert der Strömung liefert. Da das Gesetz von der linearen Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit vom hydraulischen Gradienten ausgeht, ist es nur für schleichende Strömungen gültig. Nach Bear (1972) und Scheidegger (1974) ist eine schleichende Strömung durch ihre maximale Reynoldszahl definiert:

$$Re = \frac{d \cdot v_f}{\nu} < 1 \div 10 \quad (3.22)$$

Die dimensionslose Reynoldszahl beschreibt das Verhältnis von Trägheitskräften, gebildet aus dem Produkt einer charakteristischen Länge d des Bodens und der Filtergeschwindigkeit v_f , zu Zähigkeitskräften, die durch die kinematische Viskosität ν repräsentiert werden. Als charakteristische Länge für ein poröses Medium wird häufig der mittlere Korndurchmesser d_{50} (vgl. Abb. 5.2) angesetzt.

Da die Fließgeschwindigkeiten in Porengrundwasserleitern meistens gering sind (maximal wenige Meter pro Tag), gilt das Darcy Gesetz. Für kleine Geschwindigkeiten ist die kinetische Energie vernachlässigbar ($v^2/(2g) \rightarrow 0$), und die Bernoullische Energiegleichung 3.12 kann wie folgt geschrieben werden:

$$H = \frac{p}{\rho \cdot g} + z = \text{const} \quad (3.23)$$

Neben der im Darcy-Gesetz verwendeten Filtergeschwindigkeit werden diverse Geschwindigkeitsbegriffe zur Beschreibung der Strömungsvorgänge in einem Grundwasserleiter verwendet. Dazu gehören die Abstandsgeschwindigkeit (Transport), die Bahngeschwindigkeit und die Porengeschwindigkeit. Die Abstandsgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Quotienten aus Filtergeschwindigkeit und durchflusswirksamem Porenraumanteil. Die Porengeschwindigkeit entspricht der mittleren Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers, und die Bahngeschwindigkeit berücksichtigt die wahre Weglänge beim Durchfließen des Porenraumes. Die Geschwindigkeiten unterscheiden sich damit in den angesetzten Querschnittsflächen und in dem angenommenen Weg, den ein Fluidteilchen zurücklegt (vgl. Bear, 1972). Wenn im Folgenden von Geschwindigkeiten gesprochen wird, ist stets die Filtergeschwindigkeit gemeint, sofern nicht explizit etwas anderes erwähnt wird.

3.4 Mehrphasen-Systeme

Trifft Grundwasser auf ein wasserunlösliches Fluid, wie z.B. Luft oder eine lipophile Schadstoffphase, so bildet sich zwischen den nicht miteinander mischbaren Flüssigkeitsphasen eine Grenzfläche aus. Als Grenzfläche wird im Allgemeinen die Schicht zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Fluiden bezeichnet. Als Sonderfall einer Grenzfläche wird der Übergang zwischen einer festen und gasförmigen Phase bzw. einer flüssigen und gasförmigen Phase als Oberfläche bezeichnet. In der Literatur wird diese Unterscheidung nicht immer ganz konsequent eingehalten. Im Folgenden wird nur noch von Grenzflächen gesprochen. Die gemachten Aussagen gelten aber auch für Oberflächen, da diese wie oben beschrieben den Sonderfall einer Grenzfläche darstellen.

Zur Beschreibung der Strömungsvorgänge in einem Mehrphasen-System müssen sowohl die Vorgänge in den einzelnen Phasen als auch der Austausch zwischen den Phasen beschrieben werden. Die verschiedenen Phasen in einem Grundwasserleiter beeinflussen sich direkt an ihrer Phasengrenze. Außerdem ist das Strömungsverhalten von dem jeweiligen Volumen der Phasen, das sie in einem betrachteten REV einnehmen, abhängig.

3.4.1 Grenzfläche und Kapillarität

Innerhalb einer Flüssigkeit liegen intermolekulare Anziehungskräfte (Kohäsion) vor, die sich gegenseitig aufheben. An der Grenzfläche, die eine sehr dünne Schicht darstellt ($< 10^{-9}$ m), gilt das nicht mehr, und es wirkt eine in das Innere der Flüssigkeit gerichtete Kraft (Bear, 1972). Diese Kraft heißt Kapillarkraft (vgl. Abb. 3.3 und Gleichung 3.30). Tangential zur Grenzfläche greift die *Grenzflächenspannung* σ an. Sie ist der Quotient aus der Kraft, die zur Dehnung der Oberfläche notwendig ist, und der Länge der Randlinie. Daher streben Flüssigkeiten immer an, dass die freie Oberfläche einen Minimalwert annimmt. An der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser bildet sich ein idealer Wassertropfen beispielsweise kugelförmig aus, da die Kugel das geometrische Gebilde mit dem kleinsten Verhältnis von Grenzfläche zu Volumen ist. Andere Kräfte wie die Gravitationskraft wirken aber der Ausbildung der idealen Kugelgestalt entgegen.

Betrachtet man einen kugelförmigen Tropfen eines Fluids mit dem Radius r , so wirkt im inneren der Druck p_i und von außen der Druck p_a . Die Oberfläche der Kugel beträgt $4\pi r^2$ und bildet die Grenzfläche.

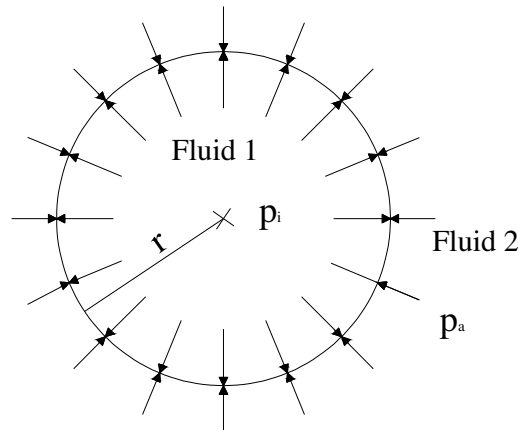


Abb. 3.2: Druck auf einen idealen kugelförmigen Tropfen

Vergrößert man die Grenzfläche einer Kugel mit dem Radius r auf einen Radius $r+dr$ und geht davon aus, dass die infinitesimale Änderung dr^2 vernachlässigbar ist, ergibt sich (Atkins, 1990):

$$d\sigma = 4\pi \cdot (r + dr)^2 - 4\pi r^2 \approx 8\pi r dr \quad (3.24)$$

Bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen ist die Änderung der Freien Energie A gleich der Arbeit, die für die Bildung zusätzlicher Grenzfläche benötigt wird (Atkins, 1990):

$$dA = \sigma d\sigma = \sigma 8\pi r dr \quad (3.25)$$

Aus der Arbeit, die Kraft F mal Weg dr ist, ergibt sich:

$$F = 8\pi \sigma r \quad (3.26)$$

Diese Kraft ist notwendig, um die Grenzfläche um dr zu vergrößern.

Die Drücke auf die Grenzfläche des Tropfens befinden sich im Gleichgewicht, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$4\pi r^2 p_i = 4\pi r^2 p_a + 8\pi \sigma r \quad (3.27)$$

Kürzt man die Gleichung 3.27 mit $4\pi r^2$, erhält man die Laplace Gleichung:

$$p_i = p_a + 2\sigma/r \quad (3.28)$$

Die Laplace Gleichung zeigt, dass auf die Innenseite eines Tropfens immer ein größerer Druck als auf der Außenseite herrscht. Die nach innen gerichtete Druckkraft ergibt sich aus dem äußeren Druck und der Grenzflächenspannung.

Die Druckdifferenz zwischen der Innenseite und Außenseite eines Tropfens ist der Kapillardruck p_c :

$$p_c = p_i - p_a = 2\sigma/r \quad (3.29)$$

Diese Druckdifferenz wird kleiner, wenn der Tropfen größer wird (größerer Radius). Betrachtet man keinen idealen kugelförmigen Tropfen, sondern eine beliebig gekrümmte Fläche, so kann der Kapillardruck über die sich einstellenden Krümmungsradien r_x und r_y des Meniskus beschrieben werden (Corey, 1994):

$$p_c = \frac{dF}{dA} = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_x} + \frac{1}{r_y} \right) \quad (3.30)$$

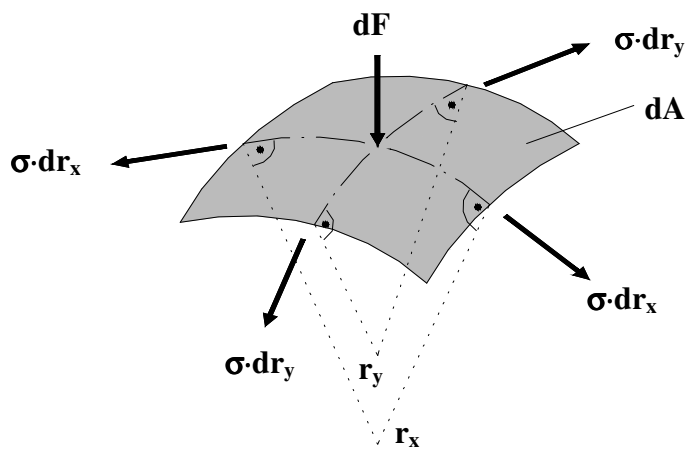


Abb. 3.3: Kräfte, Spannungen und geometrische Verhältnisse an einem gekrümmten Grenzflächenelement (modifiziert nach Corey, 1994)

Die Grenzflächenspannung ist tangential zu der gekrümmten Grenzfläche ausgerichtet. Das bedeutet, dass auf das Fluid auf der konkaven Seite der Krümmung der höhere Druck wirkt.

Bisher wurde die Grenzfläche zweier nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten betrachtet (Zweiphasen-System). Betrachtet man einen Porengrundwasserleiter, kommt noch die Grenzfläche zum Feststoff hinzu. Neben den intermolekularen Kräften innerhalb der Fluide (Kohäsionskräfte) treten zusätzliche Anziehungskräfte durch den Feststoff (Adhäsionskräfte) auf. Wenn zwei nicht miteinander mischbare Fluide auf einen Feststoff treffen, hat normalerweise eines der beiden Fluide eine höhere Affinität zur Feststoffphase. Dieses Fluid wird als *benetzendes Fluid* bezeichnet. Die Benetzungseigenschaften eines Feststoffes können durch die Grenzflächenspannung σ und den Benetzungswinkel α beschrieben werden. Der Benetzungswinkel, auch Kontaktwinkel genannt, nimmt Werte zwischen 0° und 180° an (Abb. 3.4).

Bei einem Benetzungswinkel kleiner 90° spricht man von einem den Feststoff benetzenden Fluid und einem benetzbaren Feststoff, bei einem Randwinkel größer 90° von einem den Feststoff nicht benetzenden Fluid und einem nicht benetzbaren Feststoff (Bear, 1972).

Die Benetzbarkeit eines System aus zwei nicht mit einander mischbaren Phasen wie Wasser und NAPL wird durch die Mineralogie des Bodens, Zusammensetzung der Phasen, Vorkommen von organischer Substanz im Boden oder Tensiden und die Benetzungshistorie beeinflusst (Cohen & Mercer, 1993).

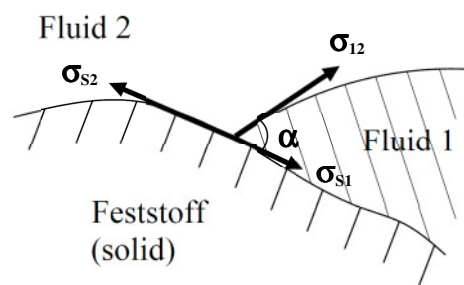


Abb. 3.4: Grenzflächenspannung und Benetzungswinkel (modifiziert nach Bear, 1972)

In Abb. 3.4 sind drei Phasen dargestellt, zwei mobile Phasen, die Fluide 1 (z.B. Wasser) und 2 (z.B. Luft) sowie die Feststoffphase. Im Folgenden wird dieses System aber ebenfalls als Zweiphasen-System bezeichnet und der Feststoff vernachlässigt. Das Fluid 1 ist bezogen auf den Feststoff das benetzende Fluid. Der Spannungsunterschied der Grenzflächenspannungen $\sigma_{S2} - \sigma_{S1}$ wird als Haftspannung bezeichnet. Im Gleichgewicht heben sich die drei Spannungen in Abb. 3.4 auf und sind nach der Gleichung von Young (Scheidegger, 1974) wie folgt definiert:

$$\sigma_{S2} = \sigma_{S1} + \sigma_{12} \cdot \cos \alpha \quad (3.31)$$

Mit der Definition für benetzende Fluide (w: wetting) und nicht benetzende Fluide (nw: non wetting) kann die Gleichung 3.29 wie folgt geschrieben werden.

$$p_c = p_{nw} - p_w = \frac{2 \cdot \sigma_{12} \cos \alpha}{r} \quad (3.32)$$

In der Gleichung 3.32 wird auch der Benetzungswinkel berücksichtigt, der in Gleichung 3.29 vernachlässigt wird (Annahme $\alpha \approx 0$).

3.4.2 Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung

In einem dünnen Rohr kann der Kapillardruck auch über die kapillare Steighöhe dargestellt werden. Der Kapillardruck ergibt sich aus dem Produkt, aus der Dichte der Flüssigkeit ρ , der Erdbeschleunigung g und der Steighöhe h_c (Bear, 1994).

$$p_c = \rho \cdot g \cdot h_c \quad (3.33)$$

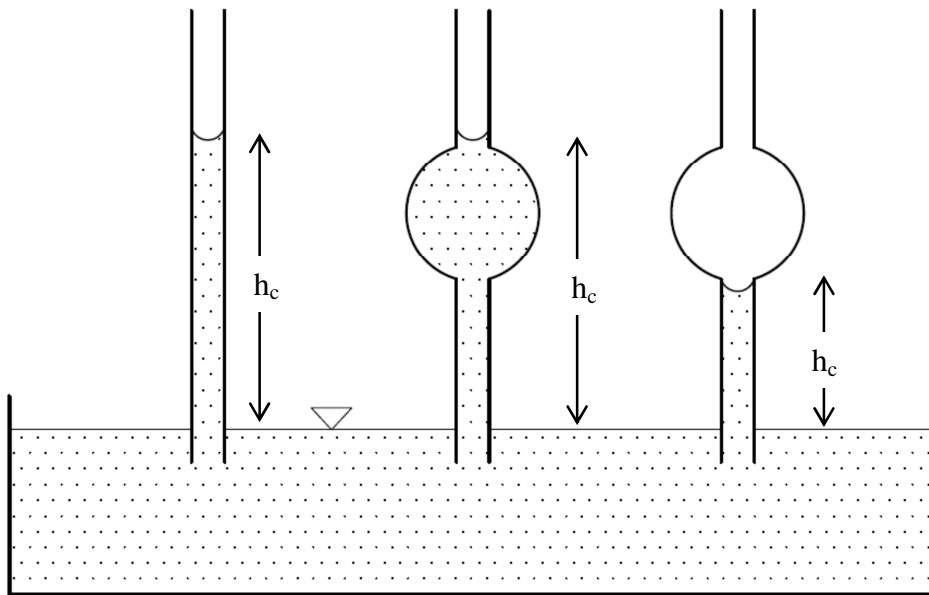


Abb. 3.5: Kapillare Steighöhe für drei Fälle - von links nach rechts: Drainage = Imbibition, Drainage und Imbibition (nach Corey, 1961)

Die kapillare Steighöhe ist in Abb. 3.5 dargestellt. Je dünner eine Kapillare ist, umso größer ist die kapillare Steighöhe, d.h. für einen Grundwasserleiter mit kleineren Porendurchmessern ist aufgrund der kleineren Krümmungsradien der Kapillardruck größer als für einen Grundwasserleiter mit einem weiteren Porenraum (vgl. Gleichung 3.32). Bei der *Drainage* wird das benetzende Fluid durch das nicht benetzende Fluid verdrängt. Der umgekehrte Vorgang ist die *Imbibition*, bei der eine Verdrängung des nicht benetzenden Fluids durch das benetzende Fluid stattfindet. Die mittlere Kapillare in Abb. 3.5 war zunächst mit Wasser gefüllt und wurde anschließend drainiert, d.h. das benetzende Fluid konnte in den Behälter abfließen. In der rechten Kapillare befand sich zunächst Luft, die durch das benetzende Fluid verdrängt wurde. Dabei wirkt die große „Pore“ (größerer Radius) als Barriere, und es stellt sich eine kleinere Steighöhe ein (s. Abb. 3.5 rechts). Der Kapillardruck ist daher für dieselbe Sättigung für die Drainage größer als für die Imbibition (vgl. Abb. 3.6).

Füllen mehrere Phasen den Porenraum eines porösen Mediums, hängt der Kapillardruck auch von den Phasensättigungen ab. Auf die Phasensättigung wird in Kap. 3.4.3 näher eingegangen. Auf makroskaliger Betrachtungsebene kann die Kapillarität mit der Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung beschrieben werden.

$$p_c = p_c(S_w) \quad (3.34)$$

Aufgrund der Komplexität eines natürlichen Porenraums können die einzelnen Poren nicht analytisch beschrieben werden. Brooks & Corey (1964) und van Genuchten (1980) entwickelten empirische Ansätze, um die Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung zu beschreiben.

Nach Brooks & Corey (1964) kann der Kapillardruck p_c aus dem Eindringdruck p_d , der effektiven Sättigung S_e (siehe Gleichung 3.42) und dem Formbeiwert λ , der von der Porengrößenverteilung abhängig ist, berechnet werden. Als Eindringdruck wird der Druck bezeichnet, der zur Verdrängung der benetzenden von der nichtbenetzenden Phase aufgebracht werden muss. Er entspricht dem Kapillardruck der Pore mit dem größten Porendurchmesser.

$$p_c = p_d S_e^{-\frac{1}{\lambda}} \quad \text{für } p_c \geq p_d \quad (3.35)$$

Die Formulierung für den Kapillardruck von van Genuchten (1980) lautet wie folgt:

$$p_c(S_w) = \frac{1}{\alpha} \left(S_e^{\frac{1}{m}} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{für } p_c \geq 0 \quad (3.36)$$

Der Parameter α entspricht dem Eindringdruck, und der Parameter n beschreibt die Porenvolumenverteilung. Der Parameter m kann aus n berechnet werden:

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad (3.37)$$

In Abb. 3.6 ist eine Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung schematisch abgebildet.

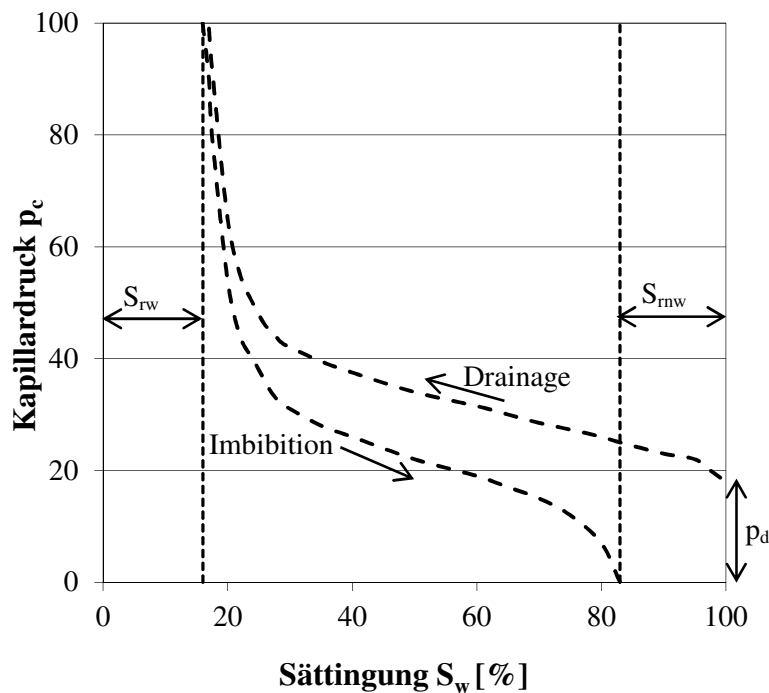


Abb. 3.6: Hysterese in der Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung nach Brooks & Corey (nach Cohen & Mercer, 1993)

Befinden sich zwei Phasen in einem Porengrundwasserleiter, ist eine Phase benetzend und die andere nicht benetzend (vgl. Abb. 3.4). Bei der Drainage verdrängt das nicht benetzende Fluid das benetzende Fluid aus dem Porenraum. Dabei muss zunächst ein Mindestdruck, der so genannte *Eindring- oder Verdrängungsdruck* p_d , überschritten werden, damit eine Abnahme der Sättigung des benetzenden Fluids stattfindet. Bei dem Drainagevorgang befindet sich die benetzende Phase in immer kleineren Poren, und der Kapillardruck steigt an (vgl. Gleichung 3.32). An einem bestimmten Punkt, der von der Porengeometrie des Grundwasserleiters abhängig ist, kann das benetzende Fluid nicht mehr weiter aus dem Porenraum verdrängt werden, und die residuale Sättigung S_{rw} ist erreicht. Auch durch eine weitere Zunahme des Kapillardrucks wird die Sättigung des benetzenden Fluids nicht weiter verringert. Nimmt die Sättigung S_w der benetzenden Phase wieder zu, spricht man von Wiederbewässerung oder Imbibition. Die nicht benetzende Phase wird durch die benetzende Phase verdrängt. Dabei werden zuerst die kleineren und dann die größeren Poren gefüllt. Der Porengrundwasserleiter kann aber nicht mehr vollständig von der benetzenden Phase gefüllt werden, da diskontinuierliche Tröpfchen der nicht benetzenden Phase in den Poren mit großem Durchmesser vorliegen. Die immobile Phase wird als Residualsättigung S_{rnw} bezeichnet. Die benetzende Phase liegt in

einem porösen Medium beim erstmaligen Drainagevorgang mit einer höheren Sättigung vor als bei der Imbibition für den gleichen Kapillardruck. Dieses Verhalten wird *Hysterese* genannt und ist beispielsweise bei Corey (1994) oder Sheta (1999) dargestellt.

Die Übertragbarkeit der Werte einer Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung eines Zweiphasen-Systems auf ein anderes Zweiphasen-System wurde von Parker & Lenhard (1987) untersucht. Unter der Annahme, dass der Kosinus des Benetzungswinkels $\cos \alpha_{ij}$ nicht stark von 1 abweicht, empfehlen sie die Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung über das Verhältnis der Grenzflächenspannungen zu skalieren:

$$\beta = \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{34}} \quad (3.38)$$

In Gleichung 3.38 ist σ_{12} die Grenzflächenspannung eines Zweiphasen-Systems und σ_{34} die des anderen Zweiphasen-Systems.

3.4.3 Mehrphasenströmung

Liegt in der vadosen Zone oder der gesättigten Bodenzone mehr als eine Fluidphase vor, kann der Anteil der einzelnen Phasen in den Poren eines REV durch die jeweilige Sättigung beschrieben werden. Die Sättigung ist das Verhältnis des Volumens V_i der Phase i zum Gesamtvolumen des Porenraums $V_{p,ges}$ in dem betrachteten REV:

$$S_i = \frac{V_i}{V_{p,ges}} \quad (3.39)$$

Da der Porenraum vollständig gefüllt ist, muss die Summe aller Sättigungen 1 ergeben:

$$\sum_{i=1}^n S_i = 1 \quad (3.40)$$

Mit dem erweiterten Darcy-Gesetz kann die Filtergeschwindigkeit jeder einzelner Phase i beschrieben werden. Zahlreiche Versuche, die die Gültigkeit dieses Gesetz belegen, wurden von Scheidegger (1974) zusammengefasst. Das mehrdimensionale, erweiterte Darcy-Gesetz lautet:

$$\underline{v}_i = - \frac{k_{ri}}{\mu_i} \underline{K} \cdot (\text{grad } p_i - \rho_i \underline{g}) \quad (3.41)$$

Der Vektor der Filtergeschwindigkeit \underline{v}_i ergibt sich aus der relativen Permeabilität k_{ri} , der dynamischen Viskosität μ_i , dem Permeabilitätstensor \underline{K} , dem Druckgefälle $\text{grad } p_i$, der Dichte ρ_i der Phase i und dem Gravitationsvektor \underline{g} .

Bei einer Mehrphasenströmung wird der Strömungsvorgang einer Phase durch die andere Phase bzw. die anderen Phasen beeinflusst, da jede Phase einen Teil des Fließquerschnitts einnimmt. Diese Wechselwirkung wird im Darcy Gesetz mit der *relativen Permeabilität* k_{ri} berücksichtigt. Ab einer bestimmten Restsättigung S_{ri} sind einzelne Phasen nicht mehr mobil (Abb. 3.7). Unterhalb dieser Residualsättigung beträgt die relative Permeabilität Null.

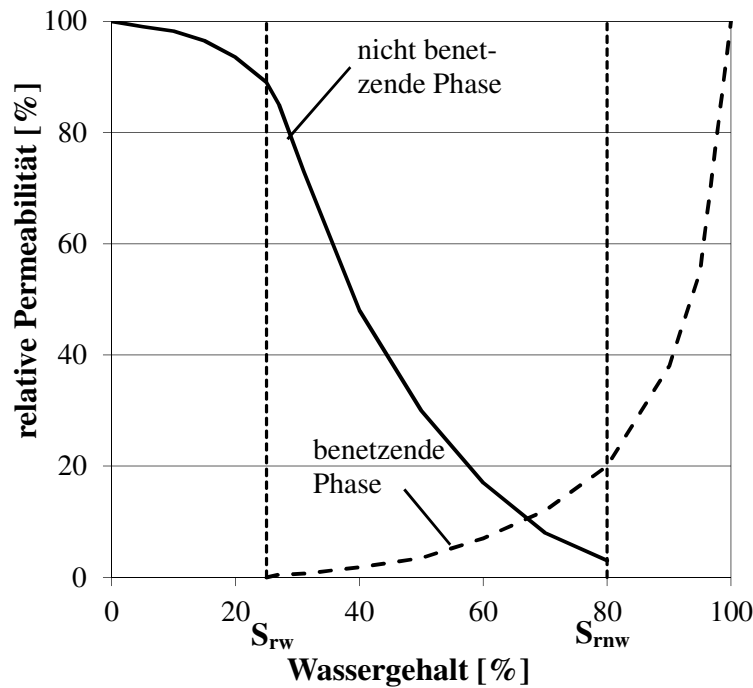


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der relativen Permeabilitäts-Sättigungs-Beziehung (nach Corey, 1994)

Da eine Sättigung der benetzenden Phase in einem porösen Medium unterhalb der Residualsättigung für eine konvektive Strömung von untergeordneter Bedeutung ist, hat Corey (1994) den Begriff der *effektiven Sättigung* S_e eingeführt:

$$S_e = \frac{S_w - S_{rw}}{S_{max} - S_{rw}} \quad S_{rw} \leq S_w \leq 1 \quad (3.42)$$

Dabei ist S_w die im Porenraum vorhandene Sättigung, S_{max} die maximal mögliche und S_{rw} die Residualsättigung des benetzenden Fluids. Die Werte der effektiven Sättigung liegen wie die Werte der Sättigung zwischen 0 und 1. Zur Berechnung der relativen Permeabilität wurde von Brooks & Corey (1964) auf Basis des Porenmodells von Burdine (1953) ein funktionaler Zusammenhang entwickelt. Die relative Permeabilität der benetzenden und nicht-benetzenden Phase lässt sich aus der effektiven Sättigung S_e und dem Kapillardruck p_c berechnen:

$$k_{rw} = S_e^A \left[\frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_e}{[p_c(S_e)]^B}}{\int_0^1 \frac{dS_e}{[p_c(S_e)]^B}} \right]^C \quad (3.43)$$

$$k_{rnw} = S_e^A \left[\frac{\int_{S_e}^1 \frac{dS_e}{[p_c(S_e)]^B}}{\int_0^1 \frac{dS_e}{[p_c(S_e)]^B}} \right]^C \quad (3.44)$$

Brooks & Corey (1964) legten die Exponenten A und B zu 2 und C zu 1 fest. Mualem (1976) modifizierte den Ansatz von Brooks & Corey und bestimmte die Exponenten A zu 0,5, B zu 1 und C zu 2.

Bei den Ansätzen erfolgt eine Integration über alle Poren, die von der betrachteten Phase eingenommen werden. Sofern eine analytisch integrierbare Formulierung der Kapillardruck-Sättigungs-Kurve existiert, erhält man aus den Ansätzen von Burdine bzw. Mualem geschlossene Ausdrücke der Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung (vgl. Kap. 3.4.2).

Aus dem Ansatz von Brooks & Corey ergeben sich die relativen Permeabilitäten zu:

$$k_{rw} = S_e^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \quad (3.45)$$

$$k_{rnw} = (1 - S_e)^2 \left(1 - S_e^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right) \quad (3.46)$$

Aus dem Ansatz von van Genuchten berechnen sich die relativen Permeabilitäten wie folgt:

$$k_{rw} = \sqrt{S_e} \left[1 - (1 - S_e^{1/m})^m \right]^2 \quad (3.47)$$

$$k_{rnw} = (1 - S_e)^{\frac{1}{3}} \left[1 - S_e^{1/m} \right]^{2m} \quad (3.48)$$

3.4.4 Phasenübergänge und Zusammensetzung von Phasen (Phasendiagramme)

3.4.4.1 Einkomponenten-Systeme (singuläre Systeme)

In einem Einkomponentensystem können nach Gleichung 3.5 maximal drei Phasenzustände (fest, flüssig, gasförmig) nebeneinander im Gleichgewicht existieren. Ihr Auftreten ist von Druck und Temperatur abhängig und kann in sogenannten p-T-Diagrammen dargestellt werden (Paufler, 1982). Wenn nur ein Phasenzustand vorhanden ist, können sich Druck und Temperatur unabhängig voneinander verändern (zwei Freiheitsgrade). Damit entspricht eine Phase im Phasendiagramm einer Fläche (Atkins, 1990).

In einem Grundwasserleiter ist der relevante Temperatur- und Druckbereich für eine Alkoholspülung auf ein enges Intervall begrenzt. Die Komponenten Wasser, Alkohole und Schadstoff liegen nur als flüssige Phase vor. Daher wird im Folgenden der Fokus auf den flüssigen Phasenzustand für Ein- und Mehrkomponenten-Systeme gelegt.

3.4.4.2 Zweikomponenten-Systeme (binäre Systeme)

In einem Zweikomponentensystem können die beiden Komponenten komplett miteinander mischbar sein (eine Phase), eine begrenzte Mischbarkeit besitzen (eine oder zwei Phasen) oder nicht miteinander mischbar sein (zwei Phasen). Zur eindeutigen Zustandsbeschreibung wird neben Temperatur und Druck noch eine dritte Variable wie beispielsweise der Molenbruch einer Komponente benötigt (vgl. Kap 3.1.2).

3.4.4.3 Dreikomponenten-Systeme (ternäre Systeme)

In einem Dreikomponentensystem können maximal drei Fluidphasen wie zum Beispiel Wasser, Luft und NAPL vorkommen. Liegen alle drei Komponenten im flüssigen Aggregatzustand vor, sind es in der Regel nur zwei Phasen, eine hydrophile und eine lipophile Phase. Theoretisch sind aber auch drei Phasen bei einer dichtebedingten Schichtung möglich (vgl. Abb. 6.1).

Die Varianz für Dreikomponenten-Systeme beträgt maximal vier, nämlich dann, wenn nur eine Phase vorliegt. Da, wie bereits erwähnt, die Zustandsgrößen Druck und Temperatur im Bereich, in dem eine Alkoholspülung stattfindet, als annähernd konstant angesehen werden können und die Komponenten in flüssiger Form vorliegen ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$), reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade auf zwei.

Die beiden Freiheitsgrade können beispielsweise mit den Molenbrüchen für zwei Komponenten beschrieben werden. Dadurch ist dann auch der Molenbruch der dritten Komponente definiert, da die Summe der Molenbrüche der drei Komponenten eins (100%) ergeben muss.

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (3.49)$$

Zur grafischen Darstellung empfiehlt sich die Verwendung von Dreieckskoordinaten. In einem gleichseitigen Dreieck ist die Summe der Abstände eines Punktes im Innern des Dreiecks zu den Rändern immer gleich der Länge einer Dreiecksseite.

Diese geometrische Beziehung wird zur Darstellung von ternären Mischungen in so genannten ternären Phasendiagrammen, auch Gehaltsdreieck, Konzentrationsdreieck oder Gibbssches Dreieck genannt, angewendet (Abb. 3.8).

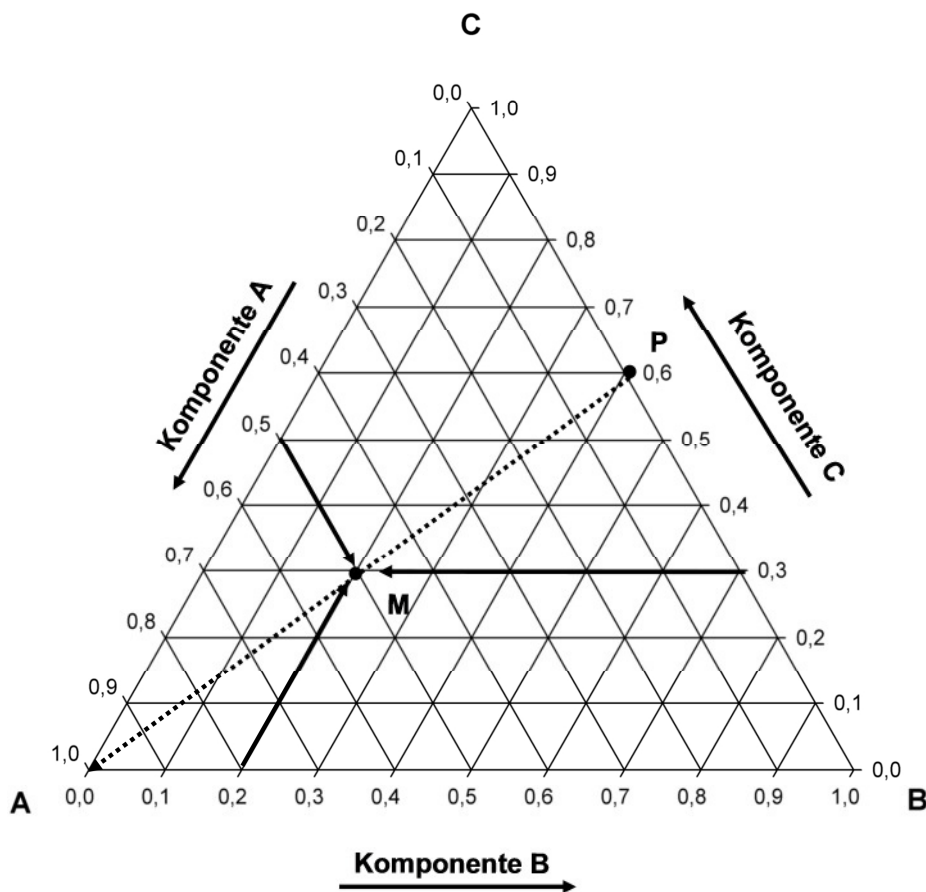


Abb. 3.8: Schematische Darstellung eines ternären Phasendiagramms

Die Eckpunkte des Dreiecks stellen dabei die reinen Komponenten und die Dreiecksseiten binäre Mischungen dar. Jeder Punkt im Innern des Dreiecks besitzt eine eindeutige Zusammensetzung der drei Komponenten. So hat der Punkt M in Abb. 3.8 die Zusammensetzung $x_A=0,5$, $x_B=0,2$ und $x_C=0,3$ (ternäre Mischung) und der Punkt P $x_A=0$, $x_B=0,4$ und $x_C=0,6$ (binäre Mischung).

Geht man von einer beliebigen binären Mischung aus und fügt eine dritte Komponente hinzu, so erhöht sich deren Anteil, das Verhältnis der beiden anderen Komponenten zueinander ändert sich aber nicht (Strahlensatz). Zum Beispiel ist in Abb. 3.8 das Verhältnis der Molenbrüche $x_C/x_B = 1,5$ entlang des Pfeils von Punkt P zum Punkt A immer konstant, während sich der Anteil von x_A ändert. Dieses Verhalten ist für das spätere Verständnis von Mischungsprozessen von entscheidender Bedeutung.

In einem ternären Phasendiagramm sind zahlreiche weitere Zusammenhänge ablesbar. Mischt man zwei ternäre Mischungen unterschiedlicher Konzentrationen (Molenbrüchen) miteinander, so liegt der Mischungspunkt auf der Geraden, die durch die beiden Ausgangskonzentrationen gebildet wird. Die Lage des Mischungspunktes auf dieser Geraden wird durch die Ausgangsvolumina der beiden ternären Mischungen festgelegt (Hebelgesetz).

In Abb. 3.9 ist ein ternäres Phasendiagramm für Flüssigkeiten mit begrenzter Löslichkeit (teilweise mischbar) dargestellt. Man erkennt, dass Flüssigkeiten A und C bzw. B und C in jedem beliebigen Verhältnis vollständig miteinander mischbar sind. Fluid A und B sind nur sehr begrenzt ineinander löslich. Im binären Randsystem (Dreieckseite zwischen A und B) tritt eine Mischungslücke auf.

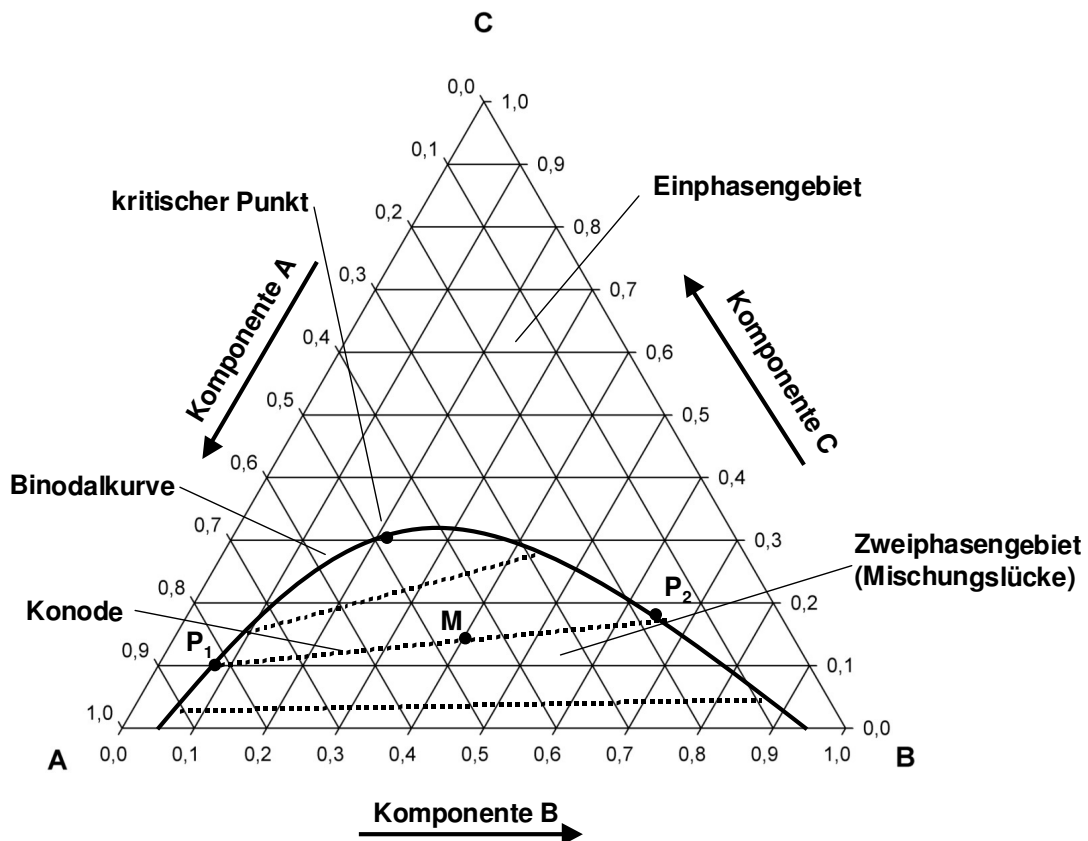


Abb. 3.9: Ternäres Phasendiagramm mit Mischungslücke

Die *Binodalkurve*, auch Binode oder Löslichkeitsgrenze genannt, stellt den Übergang vom Zweiphasen- ins Einphasengebiet und umgekehrt dar. Die einzelnen Punkte der Binodalkurve können durch Titrationsversuche bestimmt werden. Die Bestimmung dieser Punkte wird in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

Für alle Mischungsverhältnisse unterhalb der Binodalkurve liegen zwei getrennte Phasen vor. Auf der Binode liegen die Endpunkte der *Konoden*, die die Zusammensetzungen der beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen einer Mischung im Zweiphasengebiet verbindet. Die ternäre Mischung M bildet, wie in Abb. 3.9 dargestellt, zwei koexistierenden Phasen (Punkt P₁ und P₂). Die Steigung der Konoden ändert sich langsam in Richtung des *kritischen Punktes*. Dort liegt die Konode nur noch als ein Punkt vor, und die ternäre Mischung ist einphasig. Haben die Konoden eine positive Steigung (von links nach rechts) wie in Abb. 3.9, löst sich das Lösungsmittel C bevorzugt in der B-reichen Phase, d.h. der Anteil von C im Punkt P₂ ist größer als im Punkt P₁.

Alle ternären Mischungsverhältnisse, die auf einer Konode liegen (vgl. Punkt M in Abb. 3.9), trennen sich in zwei Phasen, wobei jede Phase immer dieselben Konzentrationen der einzelnen Komponenten aufweist. Lediglich die Volumen der beiden koexistierenden Phasen sind in Abhängigkeit der ternären Ausgangsmischung unterschiedlich. Damit bilden alle ternären Zusammensetzungen auf einer Konode zwei Phasen mit gleicher Grenzflächenspannung.

Zur einfacheren Unterscheidung der verschiedenen Löslichkeitstypen von ternären Mischungen mit ihren Konodenfeldern und ihren Binodalkurven wurden verschiedene Grundtypen festgelegt, die in Schubert (1986) oder Bender und Block (1975) näher beschrieben werden. Man unterscheidet beispielweise Systeme mit geschlossenen Mischungslücken, Systeme mit offener Mischungslücke oder Systeme mit Dreiphasengebieten. Dabei stellt der in Abb. 3.9 abgebildete Grundtyp mit nur einem nicht mischbaren binären Randsystem den am häufigsten auftretenden Fall dar (Sørensen et al., 1979a und 1979b).

3.4.4.4 Vierkomponenten-Systeme (quaternäre Systeme)

In einem Vierkomponenten-System gibt es maximal fünf Freiheitsgrade. Hält man die Zustandsgrößen Druck und Temperatur konstant, sind die Molenbrüche von drei Komponenten ausreichend, um das System zu beschreiben.

Eine graphische Darstellung wird aus geometrischen Gründen schwieriger. Darstellungsmöglichkeiten werden in Paufler (1982) und Zacharov (1966) behandelt. Eine perspektivische Darstellung eines Vierkomponenten-Systems ist in Abb. 3.10 zu sehen (quaternäres Phasendiagramm). Die Eckpunkte des Tetraeders stellen die vier Komponenten A, B, C und D dar. Jeder Punkt im Innern lässt sich durch drei Koordinaten, die parallel zu den Tetraederkanten verlaufen, eindeutig zuordnen. Jede Kantenlänge des Tetraeders ist gleich der Summe der Molenbrüche:

$$\sum_{i=1}^4 x_i = 1 \quad (3.50)$$

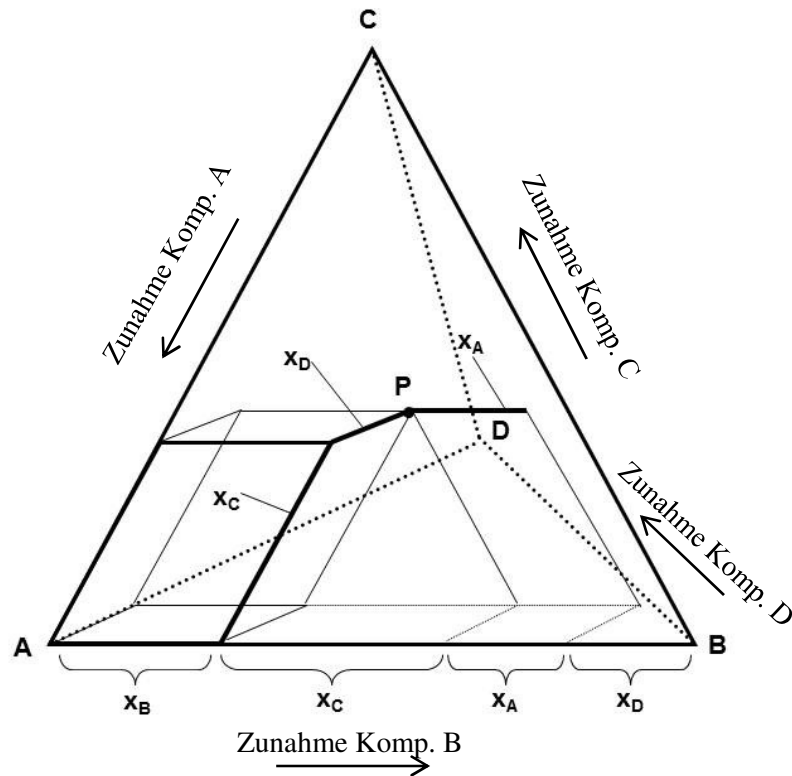


Abb. 3.10: Quaternäres Phasendiagramm (nach Paufler, 1982)

Aus der zweidimensionalen Binodalkurve im ternären Phasendiagramm wird eine dreidimensionale Trennfläche, die den Übergang vom Ein- ins Zweiphasengebiet und umgekehrt beschreibt. Ebenso wie für eine ternäre Mischung sind auch mehr als zwei Phasen möglich. Während die mathematische Beschreibung einer Binodalkurve noch möglich ist, können die komplexen Trennflächen quaternärer Systeme nicht mehr mit einfachen Gleichungen beschrieben werden (Kap. 4.7).

3.5 Zusammenfassung

Alkoholspülungen sind ein komplexes Mehrphasen-Mehrkomponenten-System. Während einer Alkoholspülung findet ein stetiger Austausch zwischen den einzelnen Phasen statt. So ändern sich die Konzentrationen innerhalb einer Phase, und es können Phasenaufteilungen stattfinden bzw. zwei Phasen können sich zu einer Phase vermischen. Daher war es notwendig, sowohl die einzelnen Parameter eines Einphasen-Systems, wie Dichte und Viskosität, zu beschreiben (Kap. 3.3), als auch die Eigenschaften und Wechselwirkungen von Mehrphasen-Systemen (Kap. 3.4). Dabei wurde auf die physikalischen Grundlagen aller relevanten Einflussfaktoren eingegangen und deren mathematische und grafische Beschreibung erläutert.

In diesem Kapitel wurden somit die wesentlichen thermodynamischen und strömungsmechanischen Grundlagen der Arbeit, die die Basis für die im Kapitel 4 beschriebenen Versuche darstellt, definiert, beschrieben und erläutert. Dabei wurden die physikalischen Zusammenhänge erläutert, die für das Verständnis von den in Kapitel 4 aufgeführten Abschätzmethoden notwendig sind.

4 Bestimmung der Eigenschaften von Wasser, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen sowie deren Mischungen

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit dem Einsatz von Alkoholen bzw. Alkoholmischungen zur Reinigung von Grundwasserleitern, die mit chlorierten Kohlenwasserstoffen kontaminiert sind. In diesem Kapitel werden zunächst die Eigenschaften der einzelnen Fluide der an einer Alkoholspülung beteiligten Komponenten beschrieben. Dies sind Wasser, diverse Alkohole und die beiden chlorierten Kohlenwasserstoffe Trichlorethen (TCE) und Tetrachlorethen (PCE). Die beiden DNAPL TCE und PCE wurden als repräsentative Schadstoffe ausgewählt, da sie nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweisen und wesentlich höhere Dichte als Wasser haben. In diesem Kapitel werden die einzelnen Einflussgrößen wie beispielsweise Dichte, Viskosität und Mischungsvorgänge für eine Alkoholspülung beschrieben. Dazu wurden die wesentlichen Parameter sowohl für die einzelnen Stoffe als auch für Mischungen untersucht, gemessen und ausgewertet. Basierend auf dieser Datengrundlage wurden die Versuchsergebnisse mit den Werten von Abschätzmethoden verglichen, bewertet und diskutiert. Dazu mussten die bestehenden Ansätze zur Abschätzung der Parameter weiterentwickelt oder neue mathematische Beziehungen aufgestellt werden. Dadurch konnte das primäre Ziel erreicht werden, für alle relevanten Faktoren und Prozesse des Mehrkomponenten-Mehrphasen-Systems konstitutive Beziehungen aufzustellen. Diese konstitutiven Beziehungen waren notwendig, um sie in ein numerisches Modell zu implementieren und die Alkoholspülvorgänge simulieren zu können.

4.1 Eigenschaften von Wasser

Wasser besteht aus den beiden chemischen Elementen Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O). Im Vergleich zu anderen Fluiden hat Wasser ein paar besondere physikalische Eigenschaften wie die Dichteanomalie. Normalerweise dehnen sich Stoffe mit steigenden Temperaturen aus, d.h. ihre Dichte nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Wasser weist bei 4°C mit ca. 1,0 g/cm³ seine höchste Dichte auf. Sowohl Eis als auch kälteres und wärmeres Wasser haben eine geringere Dichte.

Die wesentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Wasser sind in der Tab. 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1: Eigenschaften von Wasser¹⁾

	Wasser
chemische Formel	H ₂ O
Molare Masse [g/mol]	18,0153
Farbe	farblos
Dichte [g/cm³] (20°C)	0,998
dyn. Viskosität [mPa s] (20°C)	1,00
Schmelzpunkt [°C]	0,00
Siedepunkt [°C] (1013 hPa)	99,97
Dampfdruck [hPa] (20°C)	23,4
Löslichkeit in Wasser [g/l]	löslich
Wassergefährdungsklasse	-

¹⁾ Frimmel, 1986

4.2 Eigenschaften von chlorierten Kohlenwasserstoffen

Chlorierte Kohlenwasserstoffe werden bzw. wurden als Reinigungsmittel und Schädlingsbekämpfungsmittel sowie als synthetische Lösemittel und Weichmacher eingesetzt. Einige CKW zählen zu den besonders gefährlichen Umweltgiften, da sie extrem giftig sind und ihre chemische Stabilität einem Abbau zu weniger toxischen Stoffen entgegensteht. Außerdem wird durch ihre gute Fettlöslichkeit (Lipophilie) die Aufnahme und Speicherung im menschlichen Organismus begünstigt. Ein erheblicher Teil der CKW besitzt darüber hinaus krebserzeugende, erbgutverändernde und fruchtschädigende Eigenschaften (Umweltbundesamt, 1999; Römpp, 2004).

CKW sind eine organische chemische Verbindung, bei der mindestens ein Wasserstoffatom der Kohlenwasserstoffkette durch ein Chloratom ausgetauscht ist. Zu den vollständig chlorierten (perchlorierten) Kohlenwasserstoffen gehört beispielsweise PCE.

Mit zunehmendem Chlorierungsgrad nehmen gewöhnlich die Dichte, der Siedepunkt und die Lipophilie zu, während die Wasserlöslichkeit und die biologische Abbaubarkeit (aerober Abbau) abnehmen (Römpp, 2004).

4.2.1 Eigenschaften von Trichlorethen und Tetrachlorethen

Als repräsentative DNAPL für die Sanierungsversuche wurden die beiden chlorierten Kohlenwasserstoffe Trichlorethen und Tetrachlorethen ausgewählt. TCE wurde als Lösungsmittel in der chemischen Reinigung und zur Kalt- und Heißreinigung und Entfettung von metallischen Werkstücken eingesetzt (Römpp, 2004). PCE fand vor allem als Extraktionsmittel für Fette und Öle, als Abbeizmittel und als Entfettungsmittel für Metalle Verwendung.

Die wesentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden CKW sind in der folgenden Tabelle aufgelistet (Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Eigenschaften der beiden chlorierten Kohlenwasserstoffe TCE und PCE

	Trichlorethen	Tetrachlorethen
Abkürzung, Trivialname	TCE, Tri	PCE, Perchlorethylen, Per
chemische Formel	C_2HCl_3	C_2Cl_4
molare Masse [g/mol] ¹⁾	131,79	165,83
Farbe ¹⁾	farblos	farblos
Dichte [g/cm³] (20°C) ¹⁾	1,46	1,62
dyn. Viskosität [mPa s] (20°C) ¹⁾	0,55	0,9
Schmelzpunkt [°C] ¹⁾	-86	-22
Siedepunkt [°C] (1013 hPa) ¹⁾	87	121
Dampfdruck [hPa] (20°C) ¹⁾	77	19
Löslichkeit in Wasser [g/l] (20°C) ¹⁾	1	0,16
Wassergefährdungsklasse ¹⁾	3	3
Gefährlichkeitsmerkmale ^{1) 2)}	krebserzeugend, reizend, umweltgefährlich, erbgutverändernd	krebserzeugend, umweltgefährlich

¹⁾ chemdat: Merck, 2005

²⁾ Römpp, 2004

4.3 Eigenschaften des Alkoholcocktails als Sanierungslösung

Der optimale Alkohol zur effizienten und sicheren Entfernung eines DNAPL aus einem Grundwasserleiter sollte hydraulisch kontrollierbar sein, den Schadstoff verfügbar machen und ein Absinken des DNAPL verhindern. Ein einzelner Alkohol kann aber nicht alle diese Anforderungen ausreichend erfüllen. Ein hydrophiler Alkohol erhöht die Löslichkeit von CKW in Wasser und mobilisiert den Schadstoff, da er die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen Phase und der Schadstoffphase verringert. Die Mobilisierung führt dabei aber zu einer abwärts gerichteten Verlagerung des Schadstoffes, was man bei einer Sanierung unter allen Umständen vermeiden will. Ein lipophiler Alkohol mindert die Gefahr einer unkontrollierten abwärts gerichteten Mobilisierung, da er eine hohe Affinität zur Schadstoffphase hat und in diese eindringt. Daher werden diese Alkohole oft auch als schwellende Alkohole bezeichnet, da sie das Volumen der Schadstoffphase vergrößern. Durch die Volumenvergrößerung verringert er die Dichte des DNAPL und damit die Dichtedifferenz zum umgebenden Grundwasser. Durch seinen lipophilen Charakter ist er aber wasserunlöslich und nicht im Grundwasser hydraulisch kontrollierbar.

Ziel dieser Arbeit war es einen Alkoholcocktail bestehend aus einem hydrophilen bzw. amphiphilen und einem lipophilen Alkohol herzustellen, der alle genannten Eigenschaften erfüllt. Der hydrophile Alkohol im Alkoholcocktail dient dabei als „Trägerfluid“ für den lipophilen Alkohol und „transportiert“ ihn im Grundwasser. Beim Kontakt des Alkoholcocktails mit der Schadstoffphase wird die Grenzflächenspannung herabgesetzt, der Schadstoff mobilisiert und gleichzeitig die Dichte des DNAPL reduziert, so dass die Gefahr einer unkontrollierten Verlagerung des Schadstoffes minimiert wird. Durch eine aufwärtsgerichtete Strömung kann der DNAPL mittels Solubilisierung und kontrollierter Mobilisierung aus einem Grundwasserleiter entfernt werden.

4.3.1 Eigenschaften von Alkoholen

Alkohole sind organische Verbindungen aus Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O). Charakteristisch ist für Alkohole die funktionelle Gruppe, die Hydroxyl-Gruppe (-OH). Die Hydroxylgruppe ist polar und hydrophil, wohingegen der Alkylrest hydrophob ist.

Nach der Anzahl der im Molekül vorhandenen OH-Gruppen unterscheidet man ein-, zwei- oder mehrwertige Alkohole (Abb. 4.2). Der bekannteste Vertreter der Alkohole ist der „Trinkalkohol“, das Ethanol (Abb. 4.1).

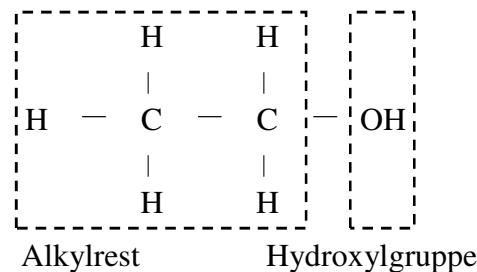


Abb. 4.1: Strukturformel von Ethanol

Ethanol ist ein einwertiger und primärer Alkohol, da das die OH-Gruppe tragende Kohlenstoffatom nur mit einem weiteren C-Atom verbunden ist. Als sekundären Alkohol bezeichnet man Alkohole, bei denen am die Hydroxylgruppe tragende C-Atom zwei organische Reste hängen. Bei tertiären Alkoholen sind alle drei Bindungen des C-Atoms mit der Hydroxylgruppe mit C-Atomen verbunden.

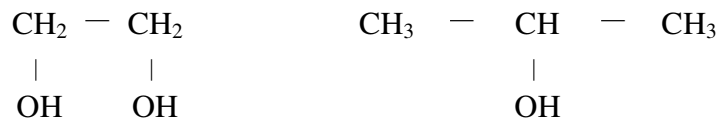


Abb. 4.2: Strukturformel eines zweiwertigen Alkohols (links: 1,2-Ethandiol) und eines sekundären Alkohols (rechts: 2-Propanol)

Die Hydroxylgruppe verleiht einem Alkoholmolekül polare Eigenschaften. Dadurch kommt es zur Bildung von Wasserstoffbrücken, die zu einer Vernetzung mit benachbarten polaren Wassermolekülen führen. Je mehr Hydroxylgruppen ein Alkohol besitzt, desto mehr Wasserstoffbrücken können ausgebildet werden. Daher haben mehrwertige Alkohole durch den höheren Vernetzungsgrad beispielsweise höhere Siedetemperaturen. Die Siedetemperatur erhöht sich auch mit der Länge des Alkylrests, da sich dort van-der-Waals-Kräfte ausbilden.

Mit steigender Anzahl der Hydroxylgruppen nimmt der hydrophile Charakter eines Alkohols zu. Der Wasserlöslichkeit wirkt aber der wasserabweisende, unpolare Alkylrest entgegen. Je länger die Kohlenwasserstoffkette ist, umso geringer ist die Wasserlöslichkeit. Alkanole bis zu einer Kettenlänge von drei Kohlenstoffatomen (Methanol bis Propanol) sind noch in jedem

beliebigen Verhältnis mit Wasser mischbar. Im Gegensatz dazu lösen sich nur noch 5,9 g/l 1-Hexanol (sechs Kohlenstoffatome) bei 20°C in Wasser (Merck, 2005). Alkohole können demnach hydrophil, hydrophob oder auch amphiphil, d.h. in polaren Lösungsmitteln wie auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich, sein. Die Eigenschaften einiger Alkohole sind in Tab. 4.3 und Tab. 4.4 aufgelistet. In der Tab. 4.4 ist auch die Flüssigkeit Biodiesel aufgelistet, die kein Alkohol ist, die aber als möglicher lipophiler Bestandteil des Alkoholcocktails untersucht wurde.

Tab. 4.3: Eigenschaften der Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol ¹⁾

	Methanol	Ethanol	2-Propanol	1-Butanol
Abkürzung, Trivialname	-	-	Isopropanol, IPA	-
Chemische Formel	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CH(OH) CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH
Molare Masse [g/mol]	32,04	46,07	60,1	74,12
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Dichte [g/cm³] (20°C)	0,79	0,79	0,79	0,81
dyn. Viskosität [mPa s] (20°C)	0,597	1,2	2,2	2,95
Schmelzpunkt [°C]	-98	-114,5	-89,5	-89
Siedepunkt [°C] (1013 hPa)	64,5	78,3	82,4	117
Dampfdruck [hPa] (20°C)	128	59	43	6,7 (berechnet)
Löslichkeit in Wasser [g/l] (20°C)	löslich	löslich	löslich	79
Preis [€/l]	-	-	0,70 ²⁾	-
Wassergefährdungsklasse	1	1	1	1

¹⁾ chemdat: Merck, 2005

²⁾ Dr. Wieland GmbH & Co.KG (Angebot für Bestellmenge >1000 l, 2003)

Tab. 4.4: Eigenschaften der Alkohole Hexanol, Ethylhexanol, Trimethylhexanol und Biodiesel

	1-Hexanol	2-Ethyl-1-hexanol	3,5,5-Tri-methyl-1-hexanol	Biodiesel¹⁾
Abkürzung, Trivialname	Hex	-	Nonanol	-
chemische Formel	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	-
Molare Masse [g/mol]	102,18	130,23	144,25 ²⁾	-
Farbe	farblos	farblos	farblos	hellgelb
Dichte [g/cm³] (20°C)	0,82	0,83	0,83 ²⁾	0,88
dyn. Viskosität [mPa s] (20°C)	5,9 ³⁾	10 ³⁾	18 ³⁾	3,5 ³⁾
Schmelzpunkt [°C]	-52	-76	-70 ²⁾	-10
Siedepunkt [°C] (1013 hPa)	157	184	193-202 ²⁾	300
Dampfdruck [hPa] (20°C)	1	0,13	0,09	<1
Löslichkeit in Wasser [g/l]	5,9	1,1	0,45 (25°C)	unlöslich
Preis [€/l]	ca. 3,70 ⁴⁾	ca. 2,20 ⁵⁾	ca. 2,30 ⁶⁾	ca. 0,90 ¹⁾
Wassergefährdungsklasse⁷⁾	1	2	2	1 ¹⁾

¹⁾ kein Alkohol, Sicherheitsdatenblatt connester ME 6020, Oelmühle Leer Connemann (2002)

²⁾ www.gifte.de (2003)

³⁾ Messwert

⁴⁾ Axxence Aromatic GmbH (Angebot für Bestellmenge >1000 l, 2003)

⁵⁾ Merck Eurolab (Angebot für Bestellmenge > 200 l, 2003)

⁶⁾ Geyer (Angebot für Bestellmenge > 200 l, 2003)

⁷⁾ Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS) vom 17.05.1999

4.3.2 Zusammensetzung eines Alkoholcocktails

4.3.2.1 Auswahl der lipophilen Komponente für einen Alkoholcocktail

In Abhängigkeit der Eigenschaften des Schadstoffes bzw. des Schadstoffgemisches muss ein geeigneter lipophiler Alkohol bzw. lipophiles Fluid als Bestandteil des Alkoholcocktails ausgewählt werden. Der lipophile Alkohol muss mit dem Schadstoff mischbar sein und dessen Dichte (Dichte der Mischung) herabsetzen können. Die Vorauswahl kann in kleinskaligen Batchversuchen durchgeführt werden. Mit den aus den Batchversuchen gewonnenen Daten können ternäre Phasendiagramme erstellt werden, in denen die Mischungseigenschaften in Abhängigkeit der Zusammensetzungen (Konzentrationen) dargestellt sind und bewertet werden können.

Für die beiden Schadstoffe TCE und PCE wurden die drei Alkohole 1-Hexanol, 2-Ethyl-1-hexanol und 3,5,5-Tri-methyl-1-hexanol sowie Biodiesel aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie ihres Preises (Tab. 4.4) ausgewählt. Die Bewertung dieser vier Fluide als Komponente des Alkoholcocktails sind in Kap. 4.3.3 dargestellt.

4.3.2.2 Auswahl des hydrophilen Alkohols für einen Alkoholcocktail

Damit der lipophile Alkohol mit dem CKW im Untergrund „reagieren“ kann, muss er zunächst zum Schadensherd „transportiert“ werden. Der hydrophile Alkohol muss zusammen mit dem lipophilen Alkohol eine einphasige und wasserlösliche Mischung bilden. Der wasserlösliche Alkoholcocktail kann in einem Grundwasserleiter über Brunnen hydraulisch kontrolliert und zum Schadensherd gepumpt werden.

Als hydrophile Alkohole kommen die Alkohole Methanol, Ethanol und Propanol in Betracht, da sie komplett wasserlöslich sind. Von diesen drei Alkoholen hat Propanol neben seiner hydrophilen Eigenschaft aufgrund seines Alkylrests bestehend aus drei Kohlenstoffatomen die höchste Lipophilie. Außerdem wird Propanol häufig als Lösungs-, Desinfektions- und Reinigungsmittel verwendet und ist daher kostengünstig in der Anschaffung. Aufgrund seines amphiphilen Charakters und seines Preises wurde 2-Propanol als Bestandteil des Alkoholcocktails ausgewählt.

4.3.2.3 Auswahl der Zusammensetzung eines Alkoholcocktails

Der zur Sanierung eingesetzte Alkoholcocktail setzt sich aus den Bestandteilen lipophiler Alkohol, hydrophiler (amphiphiler) Alkohol und Wasser zusammen. Die Komponente Wasser dient unter anderem dazu, die Kosten des Alkoholcocktails herabzusetzen. Ein weiterer Vorteil von Wasser als Bestandteil des Alkoholcocktails ist, dass die Eigenschaften der Mischung den Eigenschaften von Grundwasser (z.B. Viskosität) ähnlicher werden. Dadurch wird die hydraulische Kontrolle des Alkoholcocktails bei einer Sanierung in einem Grundwasserleiter erleichtert.

In kleinskaligen Versuchen wurden vier ternäre Mischungen bestehend aus 2-Propanol, Wasser und jeweils einer der vier ausgewählten lipophilen Flüssigkeiten (siehe Kap. 4.3.2.1) untersucht. In Titrationsversuchen wurden zunächst die ternären Phasendiagramme erstellt.

4.3.3 Aufstellen von ternären Phasendiagrammen für ausgewählte Alkoholcocktails

Zum Aufstellen von ternären Phasendiagrammen müssen die Konzentrationen einer Mischung bestimmt werden, bei denen eine Änderung der Phasenanzahl stattfindet, d.h. bei denen eine Mischung von einphasig auf zweiphasig oder umgekehrt wechselt.

In 100 ml Erlenmeyerkolben (Enghals mit Schliff aus Duran-Glas) wurden definierte Volumina von zwei der drei Komponenten lipophiler Alkohol, hydrophiler Alkohol und Wasser mittels Vollpipetten zugegeben. Die binären Mischungsverhältnisse wurden so gewählt, dass sich mehr oder wenig äquidistante Punkte auf einer Dreiecksseite des ternären Phasendiagramms ergaben.

Alle ternären Phasendiagramme wurden unter Normaldruck (1013 mbar) und bei Raumtemperatur (20°C) aufgestellt. Diese Temperatur liegt zwar oberhalb der Grundwassertemperatur, war aber von Bedeutung, da die anschließenden Säulen- und Rinnenversuche ebenfalls bei ca. 20°C durchgeführt wurden. Auf die Temperaturabhängigkeit der Binodalkurve wird in Kapitel 4.7.1 näher eingegangen.



Abb. 4.3: Batchtest zur Bestimmung von binodalen Kurven

In Abhängigkeit der Mischbarkeit der beiden Flüssigkeiten lag die Mischung einphasig oder zweiphasig im Erlenmeyerkolben vor. Das Gesamtvolumen der angesetzten Mischungen betrug zwischen 20 und 40 ml. Zu den Mischungen wurden mit einer Pipette 2 ml der dritten Komponente hinzu gegeben. Anschließend wurden die Erlenmeyerkolben verschlossen und geschüttelt. Damit die Mischungen wieder im Gleichgewicht waren, wurden sie für mindestens 12 Stunden stehen gelassen. Sofern sich der Phasenzustand (ein- auf zweiphasig bzw. umgekehrt) nicht geändert hatte, wurden wieder 2 ml von der dritten Komponenten in den Erlenmeyerkolben gefüllt. Im Normalfall wurde der Übergang von zwei zu einer Phase bevorzugt, da man an der Abnahme der zweiten Phasen das Annähern an die Binodalkurve erkennen konnte. In der Nähe der Binodalkurve wurden nur noch kleine Volumina (1 ml oder 0,5 ml) zugegeben. Dadurch konnte die Genauigkeit der Lage der Punkte der Binodalkurve erhöht werden. Zur Kontrolle der Zusammensetzung wurden einzelne Proben anschließend auch noch im Labor analysiert.

Die Bestimmung der exakten Zusammensetzung einzelner Punkte der Binodalkurve gestaltete sich oft als schwierig, da der Übergang von ein- auf zweiphasig und umgekehrt nicht schlagartig stattfindet. Im Bereich der Binodalkurve sind die Mischungen oft trüb oder es bilden sich Schlieren aus. In der Realität kann die Binodalkurve auch ein Übergangsbereich sein, in dem der Phasenwechsel stattfindet.

Bestimmung der Konoden im ternären Phasendiagramm

Wie in Kap. 3.4.4.3 beschrieben geben Konoden die Zusammensetzung von koexistierenden Phasen an. Anfangs- und Endpunkt einer Konode liegen auf der binodalen Kurve. Der eine Punkt liegt links und der andere rechts des kritischen Punktes auf der Binodalkurve (vgl. Abb. 3.9). Die Bestimmung der Zusammensetzung der einzelnen Phasen ist mit einer chemischen Analyse möglich.

Über definierte Volumina wurden die drei Komponenten so vorgelegt, dass sich zwei Phasen (im ternären Phasendiagramm ein Punkt, der sich unterhalb der binodalen Kurve befindet) ausbilden. Diese ternäre Mischung wurde in einen Erlenmeyerkolben gegeben und geschüttelt. Der Erlenmeyerkolben wurde gasdicht verschlossen, und die Probe blieb für mindestens 12 Stunden stehen, damit sich ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht ausbilden konnte. Der Gasraum im Erlenmeyerkolben sollte möglichst klein sein, damit der Anteil der Komponenten in der Gasphase vernachlässigt werden konnte. Aus den beiden Phasen wurden Proben entnommen und analysiert.

Anschließend wurden die beiden Phasen mit einem Scheidetrichter getrennt und ihr Volumen bestimmt. Aus den Analyseergebnissen (Konzentrationen) und den Volumen der beiden Phasen konnte eine Massenbilanz erstellt werden. Dadurch war die Zusammensetzung der beiden Phasen bekannt, und es konnte eine Kontrolle durchgeführt werden, indem die Massenbilanz mit den zugegeben Massen ($= \text{Volumen} \times \text{Dichte}$) verglichen wurde.

In einem ternären Phasendiagramm mit einer Mischungslücke lösen sich zwei Komponenten kaum ineinander, und eine Komponente ist in beiden anderen Fluiden löslich. Anhand der Steigung der Konoden in einem ternären Phasendiagramm erkennt man, zu welcher der beiden anderen Komponenten die Affinität höher ist.

Ternäre Mischung aus 1-Hexanol, 2-Propanol und Wasser

1-Hexanol ist ein Lösemittel für Kohlenwasserstoffe, Schellack, Leinöl, Hormone und viele Harze. Wegen seiner sensorischen Eigenschaften findet es in der Aroma- und Parfümindustrie Verwendung (Römpp, 2004). Die Löslichkeit von 1-Hexanol in Wasser beträgt 5,9 g/l. Hexanol ist schwach wassergefährdend (WGK 1) und hat bei 20°C eine Dichte von 0,82 g/l sowie eine dynamische Viskosität von 5,9 mPa s. Mischungen aus 1-Hexanol, 2-Propanol und Wasser haben einen relativ großen Einphasenbereich. Ab einem 2-Propanol Anteil von ca. 40% (v/v) sind die drei Fluide immer vollständig miteinander mischbar. Eine solche einphasige Mischung ist als Sanierungslösung notwendig, da sie in einem Grundwasserleiter hydraulisch kontrolliert werden kann.

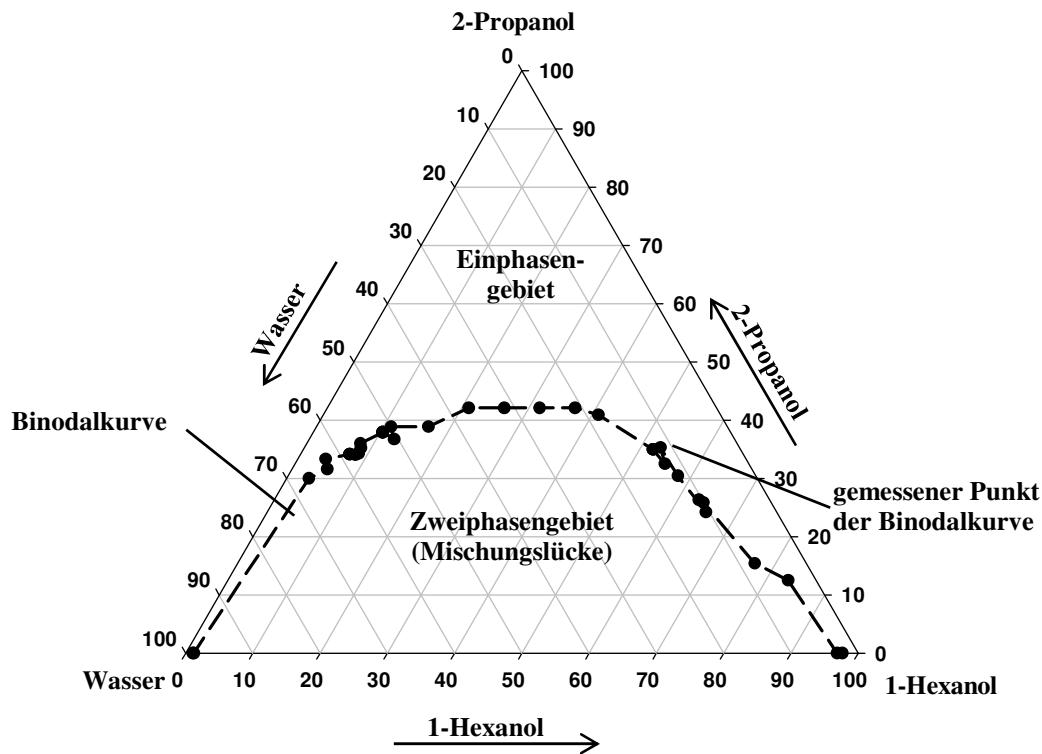


Abb. 4.4: Ternäres Phasendiagramm für Wasser, Hexanol und Propanol

Ternäre Mischungen der drei Fluide Wasser, 2-Propanol und 1-Hexanol sind viskoser als reines Wasser. Gegenüber einer reinen Wasserspülung sind somit höhere Druckgradienten notwendig, um die gleiche Filtergeschwindigkeit zu erreichen (Darcy-Gesetz).

Ternäre Mischung aus 2-Ethyl-1-hexanol, 2-Propanol und Wasser

2-Ethyl-1-hexanol hat von allen höheren Alkoholen die größte wirtschaftliche Bedeutung (Rippen, 2001). Seine Anwendung als „Weichmacher-Alkohol“ reicht zurück bis etwa Mitte der dreißiger Jahre des vorherigen Jahrhunderts. Er wird vorwiegend zur Herstellung von Estern mit Dicarbonsäuren verwendet und ist beispielsweise in Dispersions- und Acryl-Farben enthalten. Die Wasserlöslichkeit von 2-Ethyl-1-hexanol in Wasser beträgt 1,1 g/l. Der Alkohol ist wassergefährdend (WGK 2), hat bei 20°C eine Dichte von 0,83 g/l und eine dynamische Viskosität 10 mPa s. Aufgrund seines großen Einsatzspektrums hat er einen relativ günstigen Preis. Die Mischungslücke im ternären Phasendiagramm ist im Vergleich zu Hexanol größer. Erst ab einem Propanolgehalt von ca. 50% (v/v) bildet sich immer eine einphasige Mischung aus. Da eine höhere 2-Propanol Konzentration notwendig ist, um eine einphasige Mischung sicherzustellen, kommt es für einen Alkoholcocktail bestehend aus den drei Komponenten 2-Ethyl-1-hexanol, 2-Propanol und Wasser schneller zu einer Entmischung als für eine Sanierungslösung mit dem Bestandteil 1-Hexanol.

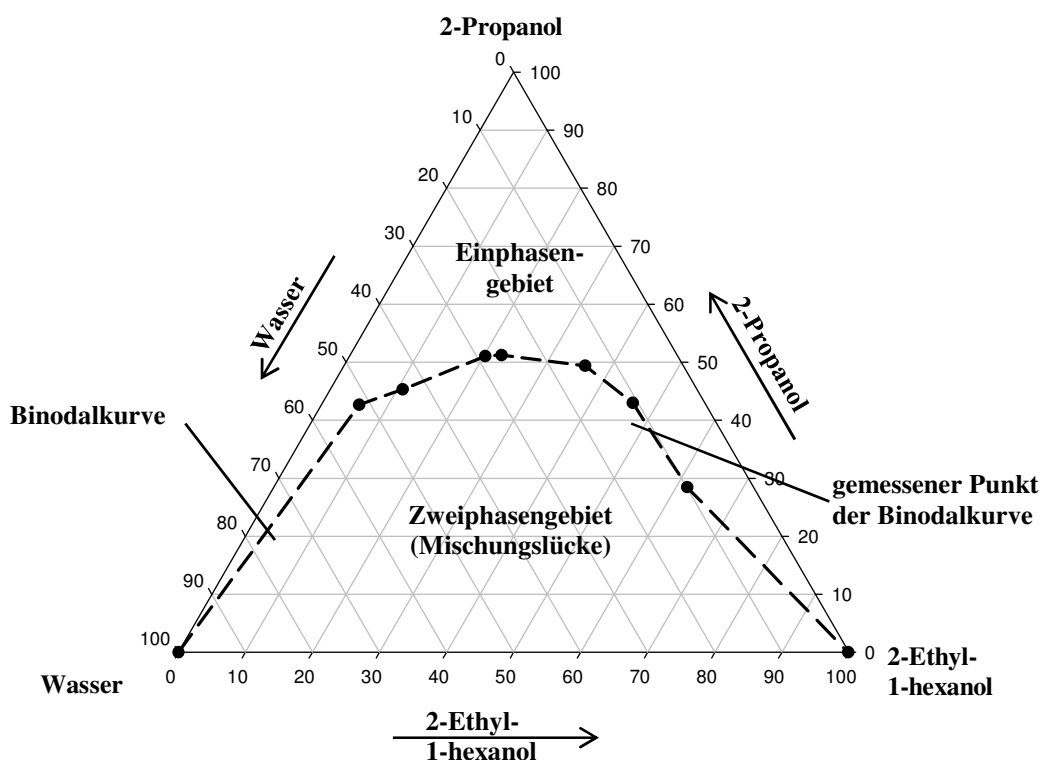


Abb. 4.5: Ternäres Phasendiagramm für Wasser, 2-Ethyl-1-hexanol und Propanol

Die Viskosität von 2-Ethyl-1-hexanol ist ca. zweimal größer als für 1-Hexanol. Damit hat auch eine Sanierungslösung mit dem Bestandteil 2-Ethyl-1-hexanol eine höhere Viskosität als eine Mischung mit 1-Hexanol, und ein größerer Gradient ist zum Erreichen der kritischen Geschwindigkeit (vgl. Kap. 5.4) notwendig.

Ternäre Mischung aus Nonanol, 2-Propanol und Wasser

Nonanol wird zur Herstellung von Seifen, Parfüms und Weichmachern verwendet (Rippen, 2001). Die Wasserlöslichkeit von Nonanol in Wasser ist 0,45 g/l bei 25°C, und die Dichte beträgt 0,83 g/cm³ bei 20°C. Die dynamische Viskosität ist 18 mPa s und damit dreimal so hoch wie von 1-Hexanol. Die Binodalkurve von Nonanol ähnelt dem Verlauf von 2-Ethyl-1-hexanol. Es ist ebenfalls eine 2-Propanol Konzentration von über 50 Volumenprozent notwendig, um eine einphasige Mischung zu erhalten. Obwohl Nonanol nur ca. halb so teuer wie 1-Hexanol ist, spricht gegen eine Verwendung als Bestandteil des Alkoholcocktails die Einordnung in die Wassergefährdungskategorie 2 und seine hohe Viskosität.

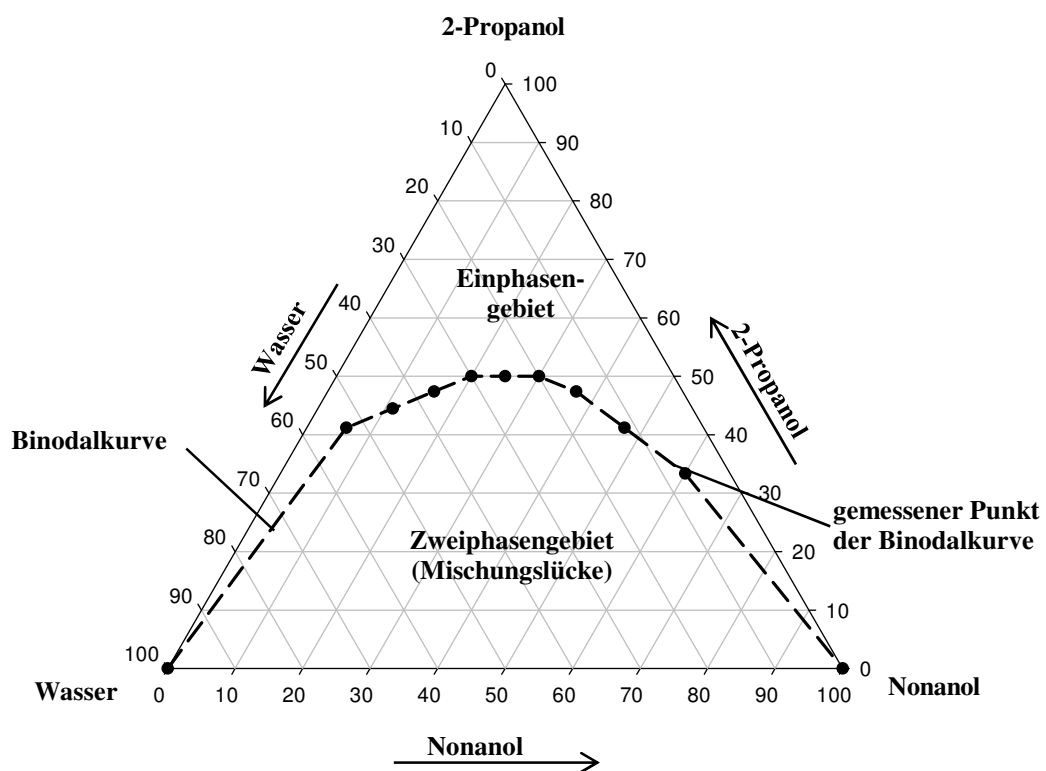


Abb. 4.6: Ternäres Phasendiagramm für Wasser, Nonanol und Propanol

Ternäre Mischung aus Biodiesel, 2-Propanol und Wasser

Biodiesel hat eine Sonderstellung unter den vier getesteten Stoffen, da es kein Alkohol ist. Biodiesel ist ein aus Pflanzenölen hergestellter Fettsäuremethylester, der als Treibstoff im Transportwesen und bei der Energieerzeugung verwendet wird. Die dynamische Viskosität ist mit 3,5 mPa s im Vergleich zu den anderen Fluiden geringer und die Dichte mit 0,88 g/cm³ höher als bei den drei Alkoholen. Aufgrund seiner großen Verfügbarkeit besitzt Biodiesel einen geringen Einkaufspreis und wird umweltfreundlich hergestellt. Diese Eigenschaften waren der Grund, seinen Einsatz als möglichen Bestandteil eines Alkoholcocktails näher zu untersuchen.

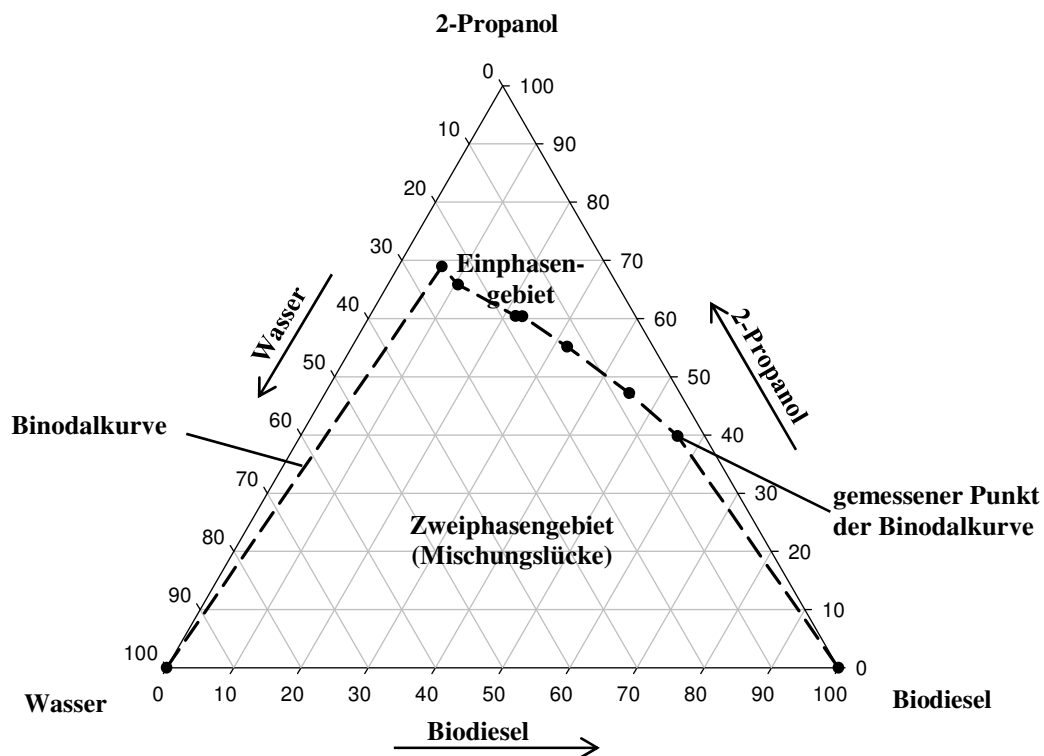


Abb. 4.7: Ternäres Phasendiagramm für Wasser, Biodiesel und Propanol

Im ternären Phasendiagramm ist zu erkennen, dass die Mischung aus Biodiesel, 2-Propanol und Wasser eine große Mischungslücke aufweist (Abb. 4.7). Es sind große Mengen an 2-Propanol notwendig, um ein einphasiges Gemisch zu erzeugen. Außerdem käme es schon bei geringer Wassereinmischung zu einer Aufspaltung der Mischung in zwei Phasen, was zu einem Verlust der hydraulischen Kontrollierbarkeit führen würde.

Durch die höhere Dichte von Biodiesel gegenüber den drei Alkoholen wäre bei einer Sanierung ein größeres Volumen an Biodiesel notwendig, um einen DNAPL in einen LNAPL umzuwandeln.

Auswahl des Alkoholcocktails

In der Tab. 4.5 werden die Eigenschaften der vier Fluide Hexanol, Ethylhexanol, Nonanol und Biodiesel miteinander verglichen. Ihre Eignung als Bestandteil des Alkoholcocktails wird vergleichend bewertet (++ sehr positiv, + positiv, 0 neutral, - negativ und -- sehr negativ).

Je größer der Konzentrationsbereich ist, in dem die ternäre Mischung einphasig vorliegt, umso geringer ist die Gefahr einer Entmischung während einer Alkoholspülung. Ein kleines Zweiphasengebiet im ternären Phasendiagramm wird positiv bewertet. Für einen Alkoholcocktail ist ein lipophiler Alkohol mit geringer Dichte und einer Viskosität ähnlich der von Wasser von Vorteil. Die Dichte eines DNAPL wird umso schneller verringert, je kleiner die Dichte des schwellenden Alkohols ist.

Tab. 4.5: Bewertung der lipophilen Bestandteile des Alkoholcocktails

Fluid	1-Hexanol	2-Ethyl-1-hexanol	Nonanol	Biodiesel
Mischungseigenschaften (Größe des Einphasengebiets)	+	0	0	--
Eigenschaften (Dichte, Viskosität)	0	-	--	-
Umweltverträglichkeit (WGK)	+	-	-	+
Säulenversuch	+	+	/ ¹⁾	/ ¹⁾
Preis	-	0	0	++

¹⁾ kein Sanierungsversuch durchgeführt

Alle vier Flüssigkeiten weisen positive wie negative Eigenschaften auf. Gegen die Verwendung von Nonanol und Ethylhexanol sprechen die hohe Viskosität und die schlechtere Umweltverträglichkeit (WGK 2). Biodiesel kann erst durch die Zugabe von annähernd 70% (v/v) Propanol in eine einphasige, wasserlösliche Mischung umgewandelt werden (vgl. Abb. 4.7). Daher kann nur ein kleiner Volumenanteil von Biodiesel in Propanol gelöst werden. Damit wären bei einer Sanierung große Mengen an Spüllösung notwendig. Die Dichtereduzierung eines DNAPL würde durch die geringe Biodieselskonzentration nur langsam ablaufen, und die Gefahr einer unkontrollierten Mobilisierung wäre größer.

Aufgrund der großen Entmischungsgefahr einer ternären Mischung mit der Komponente Biodiesel wurde dieses Fluid nicht mehr weiter als möglicher Bestandteil der Sanierungslösung berücksichtigt. Die beiden Alkohole Nonanol und Ethylhexanol haben ähnliche Vor- und Nachteile (Größe des Einphasengebietes, Dichte und Preis). Im direkten Vergleich spricht aber die geringere Viskosität für 2-Ethyl-1-hexanol. Daher wurden nur für die beiden ternären Mischungen mit den lipophilen Bestandteilen Hexanol und Ethylhexanol Sanierungsversuche in einer mit Schadstoff in residualer Sättigung gefüllten Säule durchgeführt und deren Sanierungspotential verglichen (vgl. Kap. 5). Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass der Schadstoffaustrag annähernd identisch ist. Trotz des geringeren Preises von Ethylhexanol ist Hexanol aufgrund des größeren Einphasengebietes als Bestandteil des Alkoholcocktails zu bevorzugen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die ternäre Mischung bestehend aus Wasser, 2-Propanol und 1-Hexanol, trotz des relativ hohen Preises von Hexanol, den Anforderungen an eine Sanierungslösung am besten entspricht. Durch den Bestandteil Hexanol, das eine hohe Affinität zur CKW-Schadstoffphase hat, kann die Dichte eines DNAPL schnell reduziert werden. Der amphiphile Alkohol Propanol sorgt dafür, dass die Mischung einphasig ist und erhöht die Löslichkeit des Schadstoffes.

4.4 Dichte und Volumenkontraktion

Die Dichte eines Stoffes gibt das Verhältnis von Masse zum Volumen eines Körpers bzw. eines Fluids an. Sie hängt von der Temperatur und, insbesondere bei Gasen, vom Druck ab. Mit Ausnahme von Wasser, das seine größte Dichte bei 4°C hat (Anomalie des Wassers), vergrößert sich das Volumen eines Fluids mit steigender Temperatur, d.h. die Dichte nimmt mit steigender Temperatur bei konstantem Druck ab (weitere Ausnahmen bei Feststoffen: speziellen Glaskeramiken, z.B. Zerodur®, b-Quarz und gewisse Kohlefaserverbundwerkstoffe).

Im Folgenden werden die Messung der Dichte von Flüssigkeiten und Flüssig-Flüssig-Mischungen sowie Methoden zur rechnerischen Abschätzung der Dichte beschrieben und diskutiert. Für die vier Fluide Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE wurden systematische Messreihen für die Einzelstoffe und deren Mischungen für eine Temperatur von 10°C und 20°C aufgestellt und diese mit berechneten Werten verglichen. Die Abschätzmethode zur Berechnung der Dichte werden im Hinblick auf die Implementierung in ein numerisches Modell miteinander verglichen.

4.4.1 Messung der Dichte

Zahlreiche Messgeräte wie das Aräometer, das Pyknometer oder das Schwingungsmessgerät können zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten verwendet werden. Die Messmethoden unterscheiden sich im Wesentlichen in dem benötigten Probenvolumen, der Genauigkeit des Messergebnisses und den verschiedenen physikalischen Eigenschaften, die zur Messung der Dichte benutzt werden.

Da die Änderung der Dichte in Abhängigkeit diverser Mischungsverhältnisse der Komponenten Wasser, verschiedener Alkohole und PCE untersucht wird, ist eine einfach sowie schnell anzuwendende, aber auch exakte Messmethode notwendig. Die Dichtemessung mit einem Pyknometer erfüllt diese Anforderungen. Sie bietet außerdem den Vorteil, dass wenige Milliliter einer Fluidmischung ausreichen, um die Dichte zu bestimmen. Dies war vor allem für die kleinskaligen Versuche von Bedeutung (vgl. Kap. 5), da dem System nur geringe Probenmengen entnommen werden konnten, so dass das Probenvolumen bezogen auf das Gesamtvolumen vernachlässigbar war.

4.4.2 Messung der Dichte mit einem Pyknometer

Pyknometer sind meist birnenförmige DURAN®-Glasgefäße mit Schliffstopfen, die mit einer Kapillarbohrung versehen sind. Das Innenraumvolumen liegt gewöhnlich zwischen 5 und 50 Milliliter. Pyknometer werden individuell für eine definierte Temperatur, meist 20°C, geeicht. Dabei muss das Innenraumvolumen vom Hersteller auf eine Genauigkeit von 0,001 cm³ bestimmt (Novodirekt, 2005) und auf den Glaskörper dauerhaft eingraviert werden.

Pyknometer sind teilweise zusätzlich mit einem Thermometer versehen. Der Anwendungsbereich, die Eichung und die unterschiedlichen Bauarten sind in der DIN ISO 3507 geregelt.

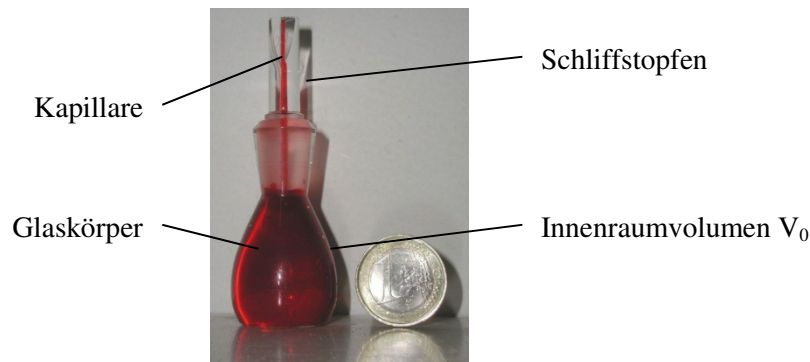


Abb. 4.8: Pyknometer

Zur Bestimmung der Dichte eines Fluides bzw. einer Fluidmischung mit einem Pyknometer muss zunächst die Masse m_0 des leeren Glasgefäßes inklusive Stopfen mittels Wiegen ermittelt werden. Anschließend wird die Messflüssigkeit, die wie das Pyknometer auf 20°C temperiert ist, in das Glasgefäß gefüllt und dieses mit dem Schliffstopfen verschlossen, so dass die Kapillare vollständig und ohne Lufteinschlüsse gefüllt ist. Damit ist das von der Flüssigkeit eingenommene Volumen gleich dem Pyknometerinnenvolumen V_0 . Durch erneutes Wiegen des gefüllten Pyknometers erhält man die Masse m_1 . Die Dichte der Flüssigkeit ρ_{Fl} lässt sich dann wie folgt ermitteln:

$$\rho_{\text{Fl}} = \frac{m_1 - m_0}{V_0} \quad (4.1)$$

Die Ergebnisse der Dichtemessung für die beiden binären Mischungen Wasser/Propanol und PCE/Hexanol, die jeweils in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar sind, werden in Abb. 4.9 dargestellt. Man erkennt, dass die Abnahme der Dichte von PCE bzw. Wasser mit steigendem Alkoholanteil annähernd linear ist. Um den DNAPL PCE in einen LNAPL „zu verwandeln“ ($\rho < 1,0 \text{ g/cm}^3$), ist ein Hexanolanteil von mindestens 78% notwendig. Der Verlauf der Änderung der Dichte der Mischung bestehend aus Wasser und 2-Propanol weicht geringfügig von einer Geraden ab. Diese Abweichung ist in der Volumenkontraktion begründet, die zwischen diesen beiden Flüssigkeiten auftritt und in Kap. 4.4.4 näher beschrieben ist.

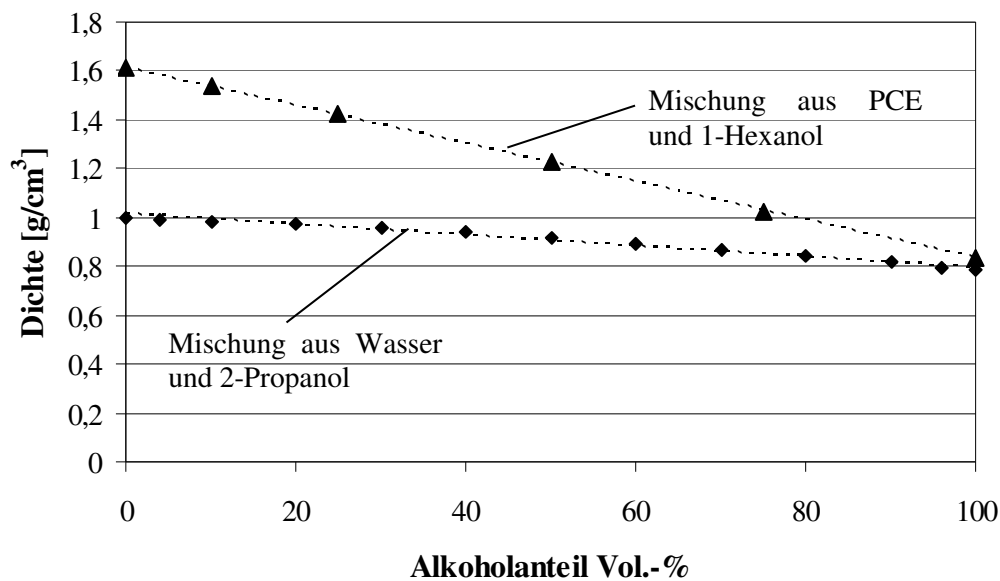


Abb. 4.9: Dichteänderung für zwei binäre Mischungen in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration

Die Ermittlung des Alkoholgehaltes einer binären Mischung kann über die Messung der Dichte erfolgen. Aus der Dichte ρ_{ges} [g/cm³] einer binären Mischung aus Wasser und 2-Propanol lässt sich die Volumenkonzentration ϕ an 2-Propanol beispielsweise wie folgt empirisch abschätzen:

$$\phi_{\text{IPA, Vol}} = -1036\rho_{\text{ges}}^2 + 1390\rho - 354 \quad (4.2)$$

Die Vorteile der Bestimmung des Alkoholgehaltes mittels Dichtemessung gegenüber einer chemischen Analyse sind die schnelle und einfache Anwendung.

4.4.3 Ansätze zur Abschätzung der Dichte von Flüssigkeiten

Zur Abschätzung der Dichte reiner Flüssigkeiten und von Flüssigkeitsmischungen existieren in der Literatur zahlreiche Methoden. Es ist sogar möglich, die Dichte einer reinen Flüssigkeit abzuschätzen, wenn keine Messwerte vorhanden sind. Im Folgenden wird zunächst auf die Abschätzung der Dichte reiner Flüssigkeiten und anschließend auf die Dichte von Mischungen, bestehend aus mehreren Komponenten, eingegangen. Viele Algorithmen zur Berechnung der Dichte von Flüssigkeiten erfolgen über das molare Volumen V_m . Aus dem molaren Volumen kann analog zu Gleichung 4.1 über die molare Masse M die Dichte berechnet werden:

$$\rho = \frac{M}{V_m} \quad (4.3)$$

4.4.3.1 Abschätzung der Dichte reiner Flüssigkeiten

Hankinson-Brost-Thomson (HBT) Technik

Hankinson und Thomson haben 1979 den folgenden Zusammenhang für die Dichte bzw. das molare Volumen einer reinen Flüssigkeit aufgestellt:

$$\frac{V_s}{V^*} = V_R^{(0)} \left(1 - \omega_{\text{SRK}} \cdot V_R^{(\delta)} \right) \quad (4.4)$$

$$\text{mit } V_R^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3} \quad (4.5)$$

$$V_R^{(\delta)} = [e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3] / (T_r - 1,00001) \quad (4.6)$$

$$0,25 < T_r < 0,95$$

Dabei ist das Volumen V^* ein für einen Reinstoff charakteristischer Wert, der nur geringfügig von dessen kritischem Volumen abweicht. Der azentrische Faktor ω_{SRK} beschreibt die Abweichung eines Moleküls von der Kugelform (vgl. Kap. 3.1.3). Für die meisten Stoffe können diese beiden Werte Fachbüchern (Murrieta-Gueva & Rodriguez, 1984; Hankinson & Probst, 1979) entnommen werden. In der Literatur existieren für mehr als 400 Flüssigkeiten Werte.

Die Berechnung der reduzierten Temperatur T_r ist in Kap. 3.1.3 beschrieben. Die Buchstaben a bis h sind Konstanten, die in Reid et al. (1987) aufgelistet sind.

Falls für das Volumen V^* kein Wert existiert, kann er auch mit der folgenden Gleichung abgeschätzt werden:

$$V^* = \frac{RT_c}{p_c} (a + b\omega_{\text{SRK}} + c\omega_{\text{RSK}}^2) \quad (4.7)$$

In der Gleichung 4.7 ist R die universelle Gaskonstante, T_c die kritische Temperatur, p_c der kritische Druck, ω_{SRK} der azentrische Faktor und a bis c sind Konstanten (Reid, 1987). Sofern die Kompressibilität von Flüssigkeiten bei der Abschätzung der Dichte mit der Methode von Hankinson-Brost-Thomson berücksichtigt werden soll, haben Thomson et al. (1982) eine Erweiterung des Berechnungsalgorithmus vorgeschlagen. Dazu werden die Konstanten der taitischen Gleichung angepasst. Auf die Kompressibilität wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen, da sie für eine Alkoholspülung nicht von Bedeutung ist.

Modifizierte Rackett Technik

Eine von Rackett (1970) entwickelte Methode zur Abschätzung des molaren Volumens V_S einer Flüssigkeit wurde von Spencer und Danner (1972) wie folgt modifiziert:

$$V_S = \frac{RT_c}{p_c} Z_{\text{RA}}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (4.8)$$

Zur Berechnung des molaren Volumens V_S werden die Gaskonstante R , die kritische Temperatur T_c und der kritische Druck p_c , die reduzierte Temperatur T_r (vgl. Kap. 3.1.3) sowie der Rackett Kompressibilitätsfaktor Z_{RA} benötigt. Die Werte für den Rackett Kompressibilitätsfaktor sind für jede Flüssigkeit konstant und können Tabellenwerken (Reid, 1987) entnommen werden. Sofern keine Werte vorliegen, können sie auch abgeschätzt werden (Yamada & Gunn, 1973):

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775\omega \quad (4.9)$$

Modifizierte Rackett Technik mit Referenzwert

Sofern ein Wert für die Dichte bei einer Referenztemperatur T^R vorliegt oder gemessen werden kann, ist es sinnvoll, die folgende Form der modifizierten Rackett Gleichung (Reid, 1987) zu verwenden:

$$V_S = V_S^R Z_{RA}^{((1-T_r)^{2/7} - (1-T_r^R)^{2/7})} \quad (4.10)$$

Dabei ist V_S^R das molare Volumen bei der Referenztemperatur T^R .

Dichteabschätzung des Fluids Wasser

Wasser nimmt eine Sonderstellung bei der Abschätzung der Dichte ein, da es bei 4°C seine höchste Dichte hat und sowohl mit steigender als auch fallender Temperatur die Dichte abnimmt. Diese Dichteanomalie wird bei den zuvor beschriebenen Ansätzen nicht berücksichtigt.

Die Dichte von Wasser kann als Funktion von Temperatur und Druck nach der American Society of Mechanical Engineers (ASME, 1967) wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} \rho = V_C \cdot (A_{11} \cdot a_5 \cdot Z^{-5/17} + A_{12} + A_{13} \cdot T_r + A_{14} (T_r)^2 + A_{15} (a_6 - T_r)^{10} + A_{16} (a_7 + (T_r)^{19})^{-1} \\ - (a_8 + (T_r)^{11})^{-1} (A_{17} + 2 \cdot A_{18} \cdot p_r + 3 \cdot A_{19} (p_r)^2) - A_{20} (T_r)^{18} (a_9 + (T_r)^2) (-3(a_{10} + p_r)^{-4} + a_{11}) \\ + 3 \cdot (A_{21} (a_{12} - T_r) (p_r)^2 + 4 \cdot A_{22} (T_r)^{-20} (p_r)^3)^{-1} \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\text{mit } Z = Y + (a_3 \cdot Y^2 - 2 \cdot a_4 \cdot T_r + 2 \cdot a_5 \cdot p_r)^{1/2} \quad (4.12)$$

$$Y = 1 - a_1 (T_r)^2 - a_2 (T_r)^{-6} \quad (4.13)$$

In der Gleichung ist V_c das kritische spezifische Volumen, T_r die reduzierte Temperatur und p_r der reduzierte Druck (vgl. Kap. 3.1.3). Die Buchstaben a_i und A_i sind Konstanten und können der Literatur entnommen werden (ASME, 1967).

Vergleich der Methoden zur Dichteabschätzung von Flüssigkeiten

Zur Abschätzung der Dichte von Flüssigkeiten können sowohl die Methode von Hankinson-Brost-Thomson und als auch die Rackett Gleichung verwendet werden. Sofern ein Referenzwert vorhanden ist, empfiehlt es sich, die modifizierte Rackett Technik mit Referenzwert zu verwenden.

Die Änderung der Dichte des Fluids Wasser mit der Temperatur ist ein Sonderfall wie in Abb. 4.10 zu sehen ist. Die ASME Gleichung bildet die Änderung der Dichte von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur am besten ab. Die Mess- und Literaturwerte stimmen mit dem berechneten Verlauf überein. Außerdem ist in der Gleichung der Einfluss des Drucks enthalten. Die Hankinson-Brost-Thomson Technik und die modifizierte Rackettgleichung mit einem Referenzwert ($T^R = 10^\circ\text{C}$) gibt die Dichteänderung in Abhängigkeit der Temperatur nur unzureichend an, da die Dichteanomalie nicht berücksichtigt wird.

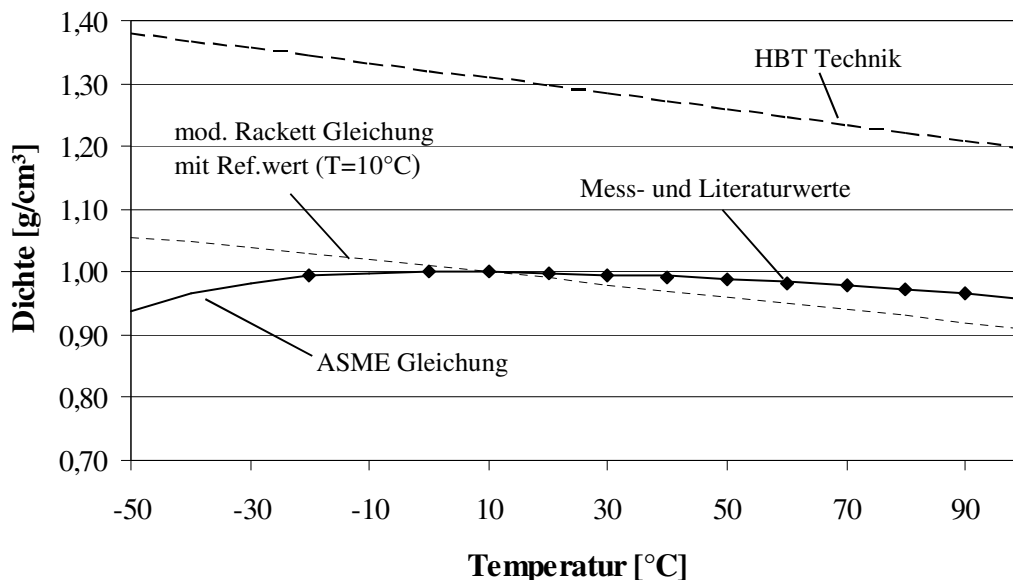


Abb. 4.10: Vergleich von Messwerten und verschiedenen Abschätzmethoden für die Dichteänderung von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur ($p=1013\text{mbar}$)

4.4.3.2 Ansätze zur Abschätzung der Dichte von Flüssig-Flüssig-Mischungen

In diesem Unterkapitel werden zwei Ansätze zur Berechnung der Dichte von Flüssig-Flüssig-Mischungen beschrieben. Mit Hilfe dieser Ansätze kann die Dichte einer Mischung abgeschätzt werden, ohne dass ein Referenzwert für die einzelnen Bestandteile notwendig ist. Des Weiteren kann die Dichte einer Flüssig-Flüssig-Mischung einfach über den Massen-, Volumen- oder Molenbruch berechnet werden.

Hankinson-Brost-Thomson Technik

Eine Abschätzmethode von Flüssig-Flüssig-Mischungen ist die Hankinson-Brost-Thomson (HBT) Technik (Hankinson & Thomson, 1979). Im Folgenden stehen die tief gestellten Buchstaben i und j für die Komponenten i und j , der Buchstabe m für eine Mischung aus den beiden Komponenten. Aus den Molenbrüchen x der beiden Flüssigkeiten können der azentrische Faktor für die Mischung ω_{SRK_m} , das Volumen der Mischung V_m und die kritische Temperatur T_{cm} der Mischung berechnet werden.

$$\omega_{SRK_m} = \sum_{k=i,j} x_k \cdot \omega_{SRK_k} \quad (4.14)$$

$$V_m^* = \frac{1}{4} \left[\sum_{k=i,j} x_k \cdot V_k^* + 3 \left(\sum_{k=i,j} x_k \cdot V_k^{*2/3} \right) \left(\sum_{k=i,j} x_k \cdot V_k^{*1/3} \right) \right] \quad (4.15)$$

$$V_{ij}^* \cdot T_{cij} = (V_i^* \cdot T_{ci} \cdot V_j^* \cdot T_{cj})^{1/2} \quad (4.16)$$

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot V_{ij}^* \cdot T_{cij}}{V_m^*} \quad (4.17)$$

Aus den berechneten Werten für die Mischung der Komponenten i und j kann mit den Gleichungen 4.4 bis 4.6 das molare Volumen V_S der Mischung berechnet werden und daraus mit Gleichung 4.3 die Dichte. Um die Dichte einer Mischung bestehend aus drei oder mehr Flüssigkeiten zu berechnen, wird zuerst die Dichte von zwei Komponenten berechnet. Diese Mischung wird anschließend als eine Flüssigkeit betrachtet (Komponente i), und die Dichte der Flüssig-Flüssig-Mischung kann für eine weitere Flüssigkeit (Komponente j) berechnet werden.

Modifizierte Rackett Technik

Die Berechnung der Dichte von Flüssig-Flüssig-Mischungen ist ebenfalls mit der modifizierten Rackett Technik (Spencer & Danner, 1973) möglich. Die Gleichung 4.18 entspricht der Gleichung 4.8. Der Term aus dem Produkt aus dem Molenbruch x_i und der kritischen Temperatur T_{ci} wird durch den kritischen Druck p_{ci} dividiert und für die einzelnen Bestandteile der Flüssig-Flüssig-Mischung addiert.

$$V_m = R \left(\sum_i \frac{x_i \cdot T_{ci}}{p_{ci}} \right) Z_{RAm}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (4.18)$$

$$Z_{RAm} = \sum_i x_i \cdot Z_{RAi} \quad (4.19)$$

Die reduzierte Temperatur berechnet sich aus der vorhandenen Temperatur und der kritischen Temperatur der Mischung wie folgt:

$$T_r = \frac{T}{T_{cm}} \quad (4.20)$$

Zur Berechnung der pseudo-kritischen Mischtemperatur T_{cm} können die Regeln von Chueh-Prausnitz (Chueh & Prausnitz, 1967 und Tsonopoulos, 1979) verwendet werden (Reid et al., 1987). Aus den kritischen Volumen V_{ci} und V_{cj} , den kritischen Temperaturen T_{ci} und T_{cj} sowie den Molenbrüchen x_i und x_j der Komponenten i und j kann die kritische Temperatur der Mischung T_{cm} berechnet werden.

$$1 - k_{ij} = \frac{8(V_{ci} \cdot V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} \cdot V_{cj}^{1/3})^3} \quad (4.21)$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij})(T_{ci} \cdot T_{cj})^{1/2} \quad (4.22)$$

$$\phi_i = \frac{x_i \cdot V_{ci}}{\sum_i x_i \cdot V_{ci}} \quad (4.23)$$

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j \phi_i \cdot \phi_j \cdot T_{cij} \quad (4.24)$$

Massen-, Molen- und Volumenbruch

Eine einfache Abschätzung der Dichte von Flüssig-Flüssig-Mischungen ist bei bekannten Dichten der einzelnen Komponenten über die Massen-, Molen- oder Volumenbrüche der einzelnen Fluide möglich.

Abschätzung über Massenanteil:

$$\rho_m^{\text{mass}} = \frac{\sum_i m_i \cdot \rho_i}{\sum_i m_i} \quad (4.25)$$

Abschätzung über Molenbruch:

$$\chi_m^{\text{mol}} = \frac{\sum_i \frac{m_i \cdot \rho_i}{M_i}}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}} \quad (4.26)$$

Abschätzung über Volumenanteil:

$$\rho_m^{\text{vol}} = \frac{\sum_i V_i \cdot \rho_i}{\sum_i V_i} \quad (4.27)$$

Vergleich der Methoden zur Dichteabschätzung von Flüssig-Flüssig-Mischungen

Für die binäre Mischung bestehend aus Wasser und 2-Propanol werden die beschriebenen Ansätze miteinander verglichen. Da sowohl die Hankinson-Brost-Thomson Technik (Abweichungen bis zu 30%) als auch die modifizierte Rackett Technik (Abweichungen bis zu 10%) die Dichte von Wasser bei Temperaturen zwischen 10°C und 20°C überschätzen, spiegelt sich dies auch in Mischungen mit hohem Wasseranteil wieder (Abb. 4.11).

Bei einem Propanolanteil von über 40% sind die mit der modifizierten Rackett Gleichung und die über den Molenbruch berechneten Werte für die Dichte annähernd gleich. Die über den Molenbruch berechneten Werte weisen eine maximale Abweichung von 5% auf. Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Werten liefert die über den Massen- und Volumenanteil berechnete Dichte (Abweichung kleiner 2%).

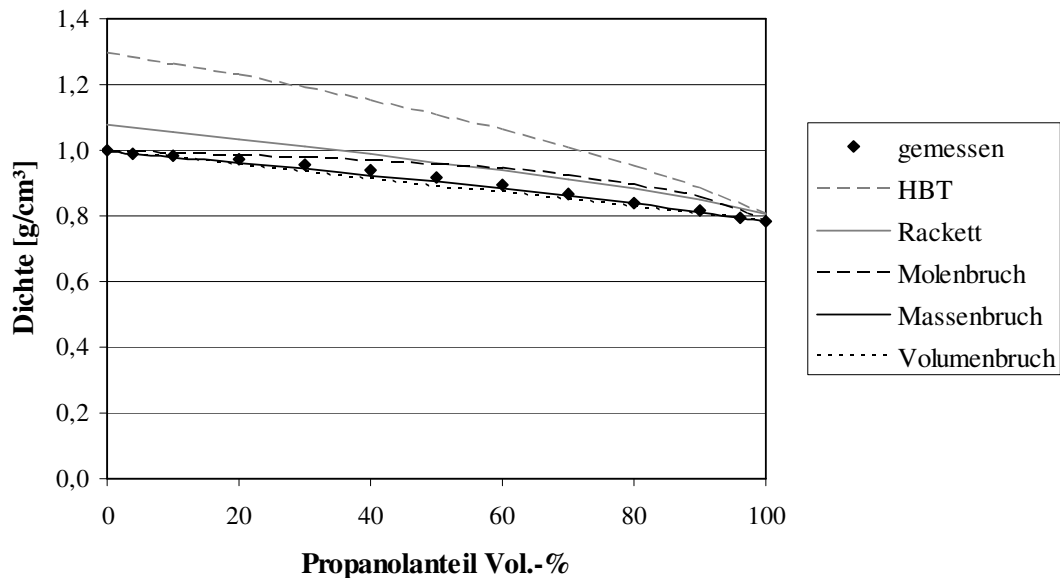


Abb. 4.11: Vergleich der Dichte für Messwerte und Abschätzmethoden in Abhängigkeit der Alkoholkonzentration einer 2-Propanol-Wasser-Mischung

Die für die binäre Mischung aus Wasser und 2-Propanol gemachten Aussagen lassen sich aber weder auf andere binäre Systeme übertragen noch auf ternäre und quaternäre Systeme mit Fluiden, die nur teilweise miteinander mischbar sind.

Bevor in Kap. 4.4.5 die einzelnen Abschätzmethoden im Hinblick auf die Implementierung in ein numerisches Modell diskutiert werden, wird im folgenden Unterkapitel der Einfluss der Volumenkontraktion von Flüssig-Flüssig-Mischungen, die aus einem oder mehreren Alkoholen bestehen, dargestellt und bewertet.

4.4.4 Volumenkontraktion

Beim Mischen von Stoffen tritt häufig eine Volumenänderung auf, d.h. die Volumina verhalten sich nur bei idealen Stoffen additiv. Diese Volumenänderung wirkt sich auf die Dichte einer Fluidmischung aus.

Die Ursache der Volumenkontraktion ist die Bildung schwacher Bindungen zwischen Lösungsmittel und gelösten Komponenten (Wasserstoff-Brückenbindungen, van-der-Waals-Kräfte, Hydrat-Bildung), wodurch die Teilchen enger aneinanderrücken und so ein kleineres Volumen einnehmen (vgl. Kap. 3.3.2).

Um den Effekt der Volumenkontraktion zwischen Wasser und 2-Propanol messen zu können, wurden verschiedene Mischungsverhältnisse dieser beiden Fluide in eine Bürette gefüllt. Die Bürette wurde mit einem Korken verschlossen und geschüttelt. Anschließend wurde das Gesamtvolumen gemessen. Von allen Mischungen wurde die Dichte mit einem Pyknometer bestimmt. Die Ergebnisse der Volumenkontraktion sind in Abb. 4.12 dargestellt.

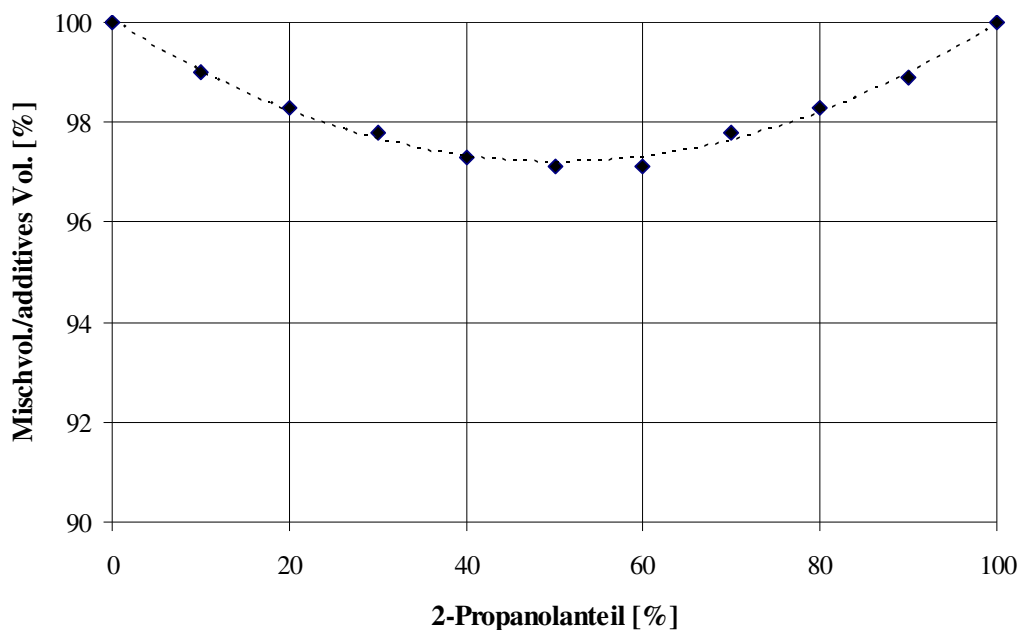


Abb. 4.12: Volumenkontraktion für eine Propanol-Wasser-Mischung

Man erkennt, dass die maximale Volumenkontraktion bei einer Mischung mit einem 2-Propanolanteil zwischen 50% und 60% (v/v) auftritt. Das Mischungsvolumen reduziert sich im Vergleich zum additiven Volumen um 3%.

Der exotherme Prozess der Volumenkontraktion setzt Energie in Form von Wärme frei. Die freigesetzte Energie ist vom Mischungsverhältnis abhängig. Um die Wärmemenge bestimmen zu können, wurde für zwei Versuchsreihen die Erwärmung in Abhängigkeit der Propanolkonzentration gemessen.

Für eine Versuchsreihe wurden die beiden Flüssigkeiten Wasser und Propanol auf die Temperatur $T_1 = 10,5^\circ\text{C}$ und für eine zweite Versuchsreihe auf $T_2 = 27,5^\circ\text{C}$ temperiert. In einen ebenfalls temperierten Erlenmeyerkolben wurde eine definierte Menge des leichteren 2-Propanols gefüllt. Ein definiertes Wasservolumen wurde mittels einer Pipette in den Erlenmeyerkolben zugegeben. Aufgrund der instabilen Dichteschichtung kam es bereits zu einer Durchmischung der Flüssigkeiten. Die beim Mischungsprozess freiwerdende Wärme wurde mit drei Thermometern (GTH 175 Digitalthermometer Mo 1000 von Greisinger electronic, Thermizet B 4001 von Siemens und einem Glasthermometer von Novodirect) gemessen. Mit den drei Thermometern konnte die Temperatur an verschiedenen Stellen in der Mischung gemessen werden. Die Erlenmeyerkolben wurden nach den Temperaturmessungen geschlossen. Die Mischungen wurden geschüttelt, und anschließend wurde wieder die Temperatur gemessen. Die Temperaturen nach dem Schütteln unterschieden sich nur geringfügig von denen der nicht geschüttelten Proben und sind daher auch nicht in Abb. 4.13 dargestellt.

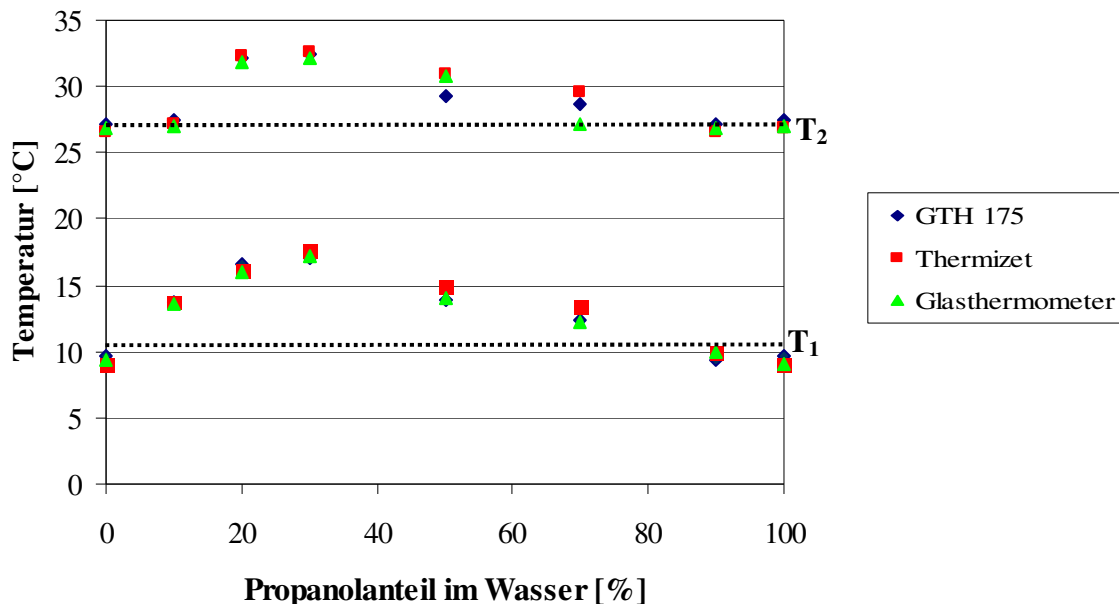


Abb. 4.13: Temperatur beim Mischen von 2-Propanol und Wasser ($p=1013\text{mbar}$)

Die in Form von Wärme freigesetzte Energie beim Mischen von Wasser und 2-Propanol ist nicht unerheblich. Sowohl für eine Ausgangstemperatur von 10,5°C als auch für 27,5°C kommt es bei einem Mischungsverhältnis von 70% (v/v) Wasser und 30% (v/v) 2-Propanol zu einer Temperaturerhöhung um mehr als 5°C (Abb. 4.13).

Beim Mischen der beiden Fluide Wasser und 1-Hexanol wurde kein signifikanter Temperaturanstieg gemessen. Durch die geringe Löslichkeit von 5,8 g/l 1-Hexanol in Wasser bilden sich beim Mischen dieser zwei Stoffe immer zwei Phasen aus, und es finden kaum Mischungseffekte statt. Dadurch ist die Volumenkontraktion wesentlich geringer als zwischen Wasser und 2-Propanol. Die maximale Volumenkontraktion konnte bei Raumtemperatur (20°C) für eine Mischung aus 80% (v/v) Wasser und 20% (v/v) 1-Hexanol mit 0,3% gemessen werden.

Die Messung der Volumenkontraktion wurde für die ternäre Mischung bestehend aus Wasser, 2-Propanol und 1-Hexanol analog der bereits beschriebenen Methode durchgeführt (T=20°C, p = 1013 mbar). Wie nicht anders zu erwarten, war die Volumenkontraktion geringer als bei einer Wasser-Propanol-Mischung. Die Geometrie des 1-Hexanol Moleküls (doppelte Kettenlänge im Vergleich zum 2-Propanol) und der hydrophobe Anteil wirkt der Ausbildung von zusätzlichen Bindungen zwischen Wasser und Alkohol entgegen.

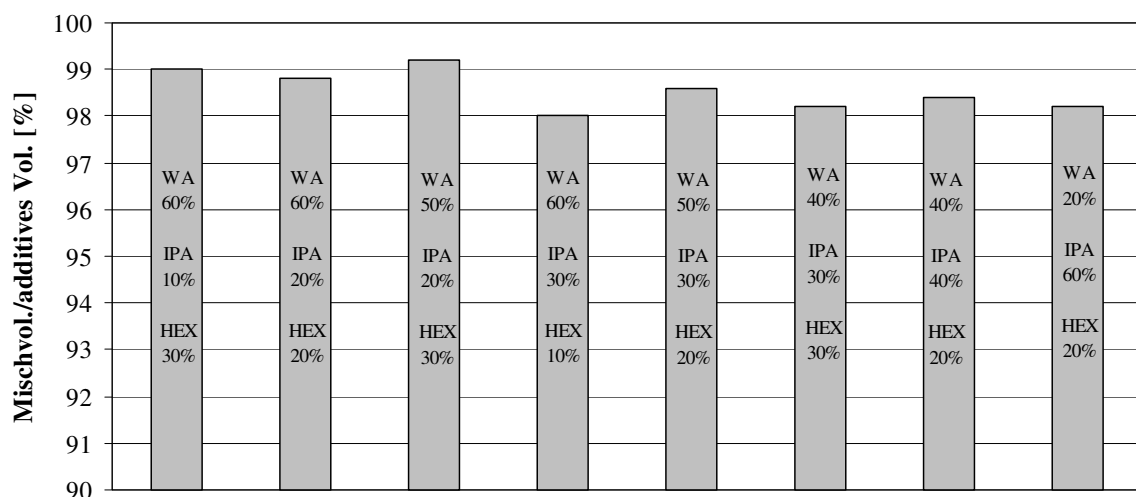


Abb. 4.14: Volumenkontraktion für ternäre Mischungen aus Wasser (WA), 2-Propanol (IPA) und 1-Hexanol (HEX)

Die in Abb. 4.14 dargestellten Volumenkontraktionen der ternären Mischungen sind nach zunehmender 2-Propanol Konzentration sortiert. Die Volumenkontraktion ist im Wesentlichen von dem Verhältnis Wasser zu Propanol abhängig. In Abhängigkeit der Zusammensetzung der ternären Mischung können sich ein oder zwei Phasen ausbilden (vgl. ternäres Phasendiagramm in Abb. 4.4). Daher kann das Verhältnis von Wasser zu Propanol auch für einen höheren Propanolgehalt bezogen auf das Gesamtvolumen der Mischung zu einer geringeren Volumenkontraktion führen, da sich ein Teil des Propanols in der lipophilen, hexanolreichen Phase befindet.

4.4.5 Ergebnisse und Diskussion

Dichteabschätzung einer Flüssigkeit

In Tab. 4.6 werden die bei 10°C und 20°C gemessenen Dichten für Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol, TCE und PCE den nach Kapitel 4.4.3 abgeschätzten Dichten gegenübergestellt. Es fällt auf, dass die größten Abweichungen bei der Methode von Hankinson-Brost-Thomson und der modifizierten Rackett Technik (ohne Referenzwert) auftreten. Diese liegen bei der Abschätzung mit Hankinson-Brost-Thomson für die Dichte von Wasser bei 30% im Vergleich zu der gemessenen Dichte. Alle Ansätze außer die ASME Gleichung berücksichtigen die Dichteanomalie von Wasser nicht, so dass mit abnehmender Temperatur die Dichte überschätzt wird (vgl. Abb. 4.10).

Bei den beiden Methoden ohne Referenzwert liefert die modifizierte Rackett Technik die geringeren Abweichungen. Für alle Fluide außer Wasser sind die Abweichungen maximal 5%.

Die gute Übereinstimmung (Fehler kleiner 1%) mit den nach der modifizierten Rackett Gleichung mit Referenzwert berechneten Dichten ist nicht weiter verwunderlich, da als Referenzdichte die Dichte der Stoffe bei 20°C verwendet wird.

Tab. 4.6: Gegenüberstellung der gemessenen Dichten [g/cm^3] der Einzelstoffe bei 10°C und 20°C mit den Ergebnissen der Abschätzmethoden

	Temp.	Wasser	2-Propanol	1-Hexanol	TCE	PCE
Gemessene Werte	10°C	1,00	0,80	0,83	1,49	1,64
	20°C	1,00	0,79	0,82	1,46	1,62
HBT¹⁾	10°C	1,31	0,82	0,90	1,51	1,73
	20°C	1,30	0,81	0,89	1,50	1,71
mod. Rackett Technik	10°C	1,09	0,82	0,83	1,52	1,73
	20°C	1,08	0,80	0,82	1,51	1,71
mod. Rackett Technik mit Referenzwert²⁾	10°C	1,00	0,80	0,83	1,48	1,64
	20°C	1,00	0,79	0,82	1,46	1,62
ASME Gleichung	10°C	1,00	/	/	/	/
	20°C	1,00	/	/	/	/

¹⁾ Hankinson-Brost-Thomson Technik

²⁾ Referenztemperatur 20°C

Da für die Alkoholspülung nur ein relativ kleines Temperaturintervall (von 5 bis 25°C) von Interesse ist, stellt die Abschätzung mit der modifizierten Rackett Technik mit Referenzwert das beste Ergebnis dar.

Sofern die Dichteänderung von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für ein größeres Temperaturintervall berechnet werden soll, ist die Gleichung von ASME (1967) zu empfehlen. Sie liefert auf der einen Seite exakte Werte, ist aber auf der anderen Seite auch sehr komplex.

Dichteabschätzung von Flüssig-Flüssig-Mischungen

Um die während einer Alkoholspülung auftretenden Änderungen der Dichten der einzelnen Phasen beschreiben zu können, wurden systematische Messreihen für alle vier an der Alkoholspülung beteiligten Komponenten aufgestellt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur ($T = 20^\circ\text{C}$) durchgeführt. Damit liegt man ca. 10°C über der mittleren Jahrestemperatur des Grundwassers in Mitteleuropa, die in etwa 10 m Tiefe $9,5^\circ\text{C}$ beträgt (Dierschke, 2002). Allerdings ist die Dichte für das Temperaturintervall von 10 bis 20°C annähernd gleich (vgl. Tab. 4.6).

Der Aufwand zur Abschätzung der Dichte einer binären Mischung mit der Hankinson-Brost-Thomson Technik und der modifizierten Rackett Technik ist enorm und vergrößert sich mit jeder weiteren Komponente. Zur rechnerischen Abschätzung der Dichte müssen zunächst zusätzliche Größen wie beispielsweise der azentrische Faktor oder kritische Stoffgrößen aus der Literatur entnommen oder berechnet werden. Da die Alkoholspülung in der gesättigten Zone angewendet wird, spielt das Fluid Wasser eine wichtige Rolle. Die Abschätzung der Dichte von Wasser bzw. der wässrigen Phase wird durch die beiden genannten Verfahren nur unzureichend beschrieben. Daher ist eine Anwendung dieser beiden Abschätzmethode z.B. für ein numerisches Modell nur bedingt zu empfehlen. Die genaueste Berechnung der Dichte erfolgt mit dem Ansatz von der American Society of Mechanical Engineers.

In Tab. 4.7 werden für diverse Mischungen der vier Komponenten Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE die gemessenen Dichten mit den über den Molenbruch-, Volumenanteil bzw. Massenanteil berechneten Werten verglichen. Die Angaben in Klammern geben dabei die Abweichung vom gemessenen Wert in Prozent an.

Tab. 4.7: Vergleich von berechneten Dichten und Messwerten von quaternären Mischungen (T = 20°C, p = 1013 mbar)

Zusammensetzung (v/v)	berechnet			gemessen
	Dichte Molenbruch [g/cm ³]	Dichte Volumenanteil [g/cm ³]	Dichte Massenanteil [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]
75% 1-Hexanol, 25% PCE	1,05 (3,70%)	1,02 (0,61%)	1,14 (12,37%)	1,01
25% 1-Hexanol, 75% PCE	1,45 (3,88%)	1,42 (1,08%)	1,50 (9,53%)	1,41
80% Wasser, 20% 2-Propanol	0,99 (1,51%)	0,95 (1,53%)	0,96 (0,78%)	0,97
20% Wasser, 80% 2-Propanol	0,89 (5,51%)	0,83 (1,11%)	0,84 (0,25%)	0,84
20% Wasser, 40% 2-Propanol, 40% 1-Hexanol	0,91 (6,15%)	0,84 (0,57%)	0,85 (0,17%)	0,85
20% Wasser, 70% 2-Propanol, 10% 1-Hexanol	0,91 (6,54%)	0,84 (1,09%)	0,84 (0,27%)	0,85
50% Wasser, 45% 2-Propanol, 5% 1-Hexanol	0,96 (4,03%)	0,89 (2,48%)	0,91 (1,27%)	0,92
8% Wasser, 60% 2-Propanol, 15% 1-Hexanol, 17% PCE	0,94 (0,90%)	0,95 (0,12%)	1,05 (9,90%)	0,95
15% Wasser, 55% 2-Propanol, 20% 1-Hexanol, 10% PCE	0,93 (1,25%)	0,91 (1,06%)	0,98 (5,73%)	0,92
6% Wasser, 36% 2-Propanol, 40% 1-Hexanol, 18% PCE	0,96 (0,07%)	0,96 (0,19%)	1,06 (10,29%)	0,96
5% Wasser, 35% 2-Propanol, 50% 1-Hexanol, 10% PCE	0,91 (1,11%)	0,90 (0,24%)	0,96 (6,45%)	0,90

Die Abschätzung der Dichte über den Volumenanteil liefert die besten Werte. Die Abweichungen lagen bei den gemessenen und berechneten Dichten unter 3%. Auch die Abschätzung der Dichte über die Molenbrüche führt zu guten Ergebnissen, wobei es bei hohen Propanolkonzentrationen zur Überschätzung der Dichte bis zu ca. 7% kommen kann.

Die Berechnung der Dichte mittels Massenanteil kann bei hohen 1-Hexanol und vor allem hohen PCE Anteilen zu einer Überschätzung der Dichte führen, die über 10% liegt.

Zusammenfassung

Die Dichte ist ein wichtiger, die Strömung beeinflussender Faktor. Verschiedene Prozesse bzw. Eigenschaften wie Temperaturänderung, Mischen und Entmischen (Phasenzusammensetzung) oder Volumenkontraktion führen zu einer Änderung der Dichte. Da sich die Dichten der einzelnen, an einer Alkoholspülung beteiligten Komponenten um mehr als den Faktor zwei unterscheiden, ist die Beschreibung der Mischungsprozesse und der sich daraus ergebenden Zusammensetzung der einzelnen Phasen von entscheidender Bedeutung. Aus den Dichten der einzelnen Bestandteile einer flüssigen Phase kann die Dichte mittels Volumen- oder Molenbrüchen ermittelt werden. Die Abschätzung der Dichte mittels Volumenanteilen liefert die besten Ergebnisse. Bei der Verwendung eines numerischen Modells kann aber auch die Verwendung der Molenbrüche zur Dichteabschätzung sinnvoll sein, da beispielsweise eine Umrechnung der Molenbrüche in Volumenbrüche und zurück entfallen kann, wenn die Molenbrüche als Primärvariablen verwendet werden (vgl. Kap. 6.2.3).

Mit der Temperatur ändert sich die Dichte von Flüssigkeiten und damit auch von Flüssig-Flüssig-Mischungen. Betrachtet man allerdings Strömungsvorgänge in einem kleinen Temperaturintervall, so kann die Dichte als näherungsweise konstant angenommen werden.

Das Gesamtvolumen von Flüssig-Flüssig-Mischungen ist nicht additiv, da zwischen Wasser und Alkoholen eine Volumenkontraktion auftreten kann. Durch die Verkleinerung des Volumens vergrößert sich die Dichte. Die Umsetzung der Volumenkontraktion in einem numerischen Modell ist nicht einfach, da es beispielsweise für die Sättigung zu Konvergenzproblemen kommen kann, da sich das Volumen der flüssigen Phase verändert und die Sättigung in einem REV nicht mehr 100% beträgt. Da die maximal gemessene Volumenkontraktion für die eingesetzten Fluide 3% ist, kann sie ohne Probleme vernachlässigt werden. Eine Implementierung in das numerische Modell ist nicht erforderlich.

4.5 Viskosität

Die Viskosität ist ein stark von der Temperatur abhängiger Fluidparameter, der die Zähigkeit von Fluiden beschreibt. Sie ist ein Maß für die innere Reibung, d.h. sie gibt den Widerstand an, der notwendig ist, um Flüssigkeits- oder Gasteilchen gegeneinander zu bewegen. Dieser Widerstand lässt sich durch die Schubspannung τ beschreiben (vgl. Gleichung 3.15).

Zur Bestimmung der kinematischen und dynamischen Viskosität gibt es unterschiedliche Messmethoden für Gase und Flüssigkeiten sowie newtonische und nichtnewtonsiche Fluide, auf die im folgenden Kap. 4.5.1 kurz eingegangen wird.

4.5.1 Methoden zur Messung der Viskosität

Zu den gängigsten Geräten zur Messung der Viskosität zählen das Scheibenschwing-Viskosimeter, das Kapillarviskosimeter (Ubbelohde-Viskosimeter), das Fallkörperviskosimeter und das Rotationsviskosimeter.

Zur Messung der Viskosität von Gasen kann das Scheibenschwing-Viskosimeter verwendet werden. Eine an einem Torsionsfaden aufgehängte Scheibe wird zum Schwingen gebracht und die Dämpfungswirkung des zu prüfenden Gases gemessen. Diese Dämpfungswirkung vergleicht man anschließend mit der eines bekannten Gases (Barczewski, 1999).

Sowohl das Kapillarviskosimeter als auch das Fallkörperviskosimeter können zur Messung der Viskosität von newtonischen Flüssigkeiten eingesetzt werden. Beim Kapillarviskosimeter wird die Viskosität anhand der Zeit gemessen, die ein definiertes Flüssigkeitsvolumen zum Durchfließen einer Kapillare mit definiertem Durchmesser braucht. Das Fallkörperviskosimeter (Kugelfallmethode) beruht auf dem Gesetz von Stokes. Über das Kräftegleichgewicht zwischen Reibungskraft und Gewichtskraft einer in einer Flüssigkeit sinkenden Kugel abzüglich des Auftriebes wird die Viskosität berechnet.

Zur Messung der Viskosität von nichtnewtonsichen Flüssigkeiten eignet sich das Rotationsviskosimeter. Beim Rotationsviskosimeter taucht ein Drehkörper in die Flüssigkeit ein. Aus dem benötigten Drehmoment kann die Viskosität berechnet werden. Dieses Verfahren wird häufig für hochviskose Stoffe eingesetzt. Zur Messung der Viskosität von nichtnewtonschen Fluiden wird die Viskosität für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten gemessen.

Alle an der Alkoholspülung beteiligten Fluide sind newtonisch. Daher wurde für die Messungen der Viskositäten Kapillarviskosimeter verwendet. Das Messverfahren wird im Folgenden näher beschrieben.

4.5.2 Messung der Viskosität mit einem Kapillarviskosimeter

Zur Messung der kinematischen Viskosität wurden Ubbelohde Viskosimeter der Firma Schott Geräte verwendet. Jedes Kapillarviskosimeter ist nur für ein bestimmtes Viskositätsintervall geeignet. Nach einer Messung ist zu überprüfen, ob sich das Ergebnis innerhalb des zulässigen Bereiches befindet. Je geringer die Viskosität eines Fluides ist, desto dünner muss die verwendete Kapillare sein, damit sich die Scherkräfte aufbauen können. Da Verunreinigungen einen großen Einfluss auf die Mantelreibung und damit auf die Messung haben, ist immer sicherzustellen, dass die Kapillare des Viskosimeters nicht verschmutzt ist.

Die wesentlichen Bestandteile des Kapillarviskosimeters sind in Abb. 4.15 dargestellt.

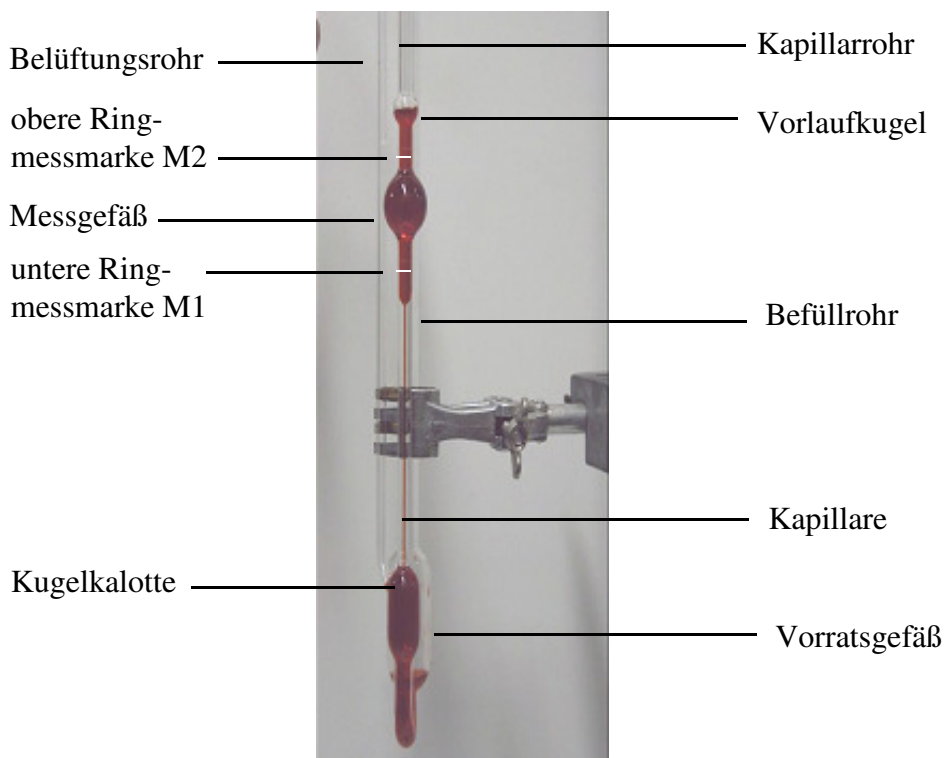


Abb. 4.15: Aufbau eines Kapillarviskosimeters

Das Viskosimeter, insbesondere die Kapillare, muss senkrecht ausgerichtet sein, um größtmögliche Messgenauigkeit zu erreichen. Außerdem sind vor Messbeginn die Temperatur des

Messgeräts sowie die Temperatur der Probe anzugleichen und aufzunehmen. Das Ubbelohde-Viskosimeter soll laut Herstellerangaben in einem Temperaturbereich von 10 bis 30°C verwendet werden.

Zur Messung wird das Belüftungsrohr mit dem Finger geschlossen und die Flüssigkeit bis in die Vorlaufkugel gesaugt, so dass das Fluid oberhalb der Ringmessmarke M2 ist. Wird der Finger vom Belüftungsrohr genommen, reißt die Flüssigkeitssäule am unteren Ende der Kapillare ab und fließt zurück ins Vorratsgefäß. Die Zeitspanne (Durchflusszeit t), die ein festgelegtes Flüssigkeitsvolumen zum Durchströmen der Kapillare benötigt, wird gemessen.

Die kalibrierten Viskosimeter stellen bei richtiger Anwendung eine zuverlässige Messmethode dar. Für die verwendeten Kapillarviskosimeter muss von der gemessenen Durchflusszeit noch ein in Tabellen vertafelter Sekundenbetrag ϑ (Hagenbach-Korrektur) für die verschiedenen Kapillaren abgezogen werden (Schott, Gebrauchsanleitung Ubbelohde Viskosimeter). Die korrigierte Durchflusszeit ergibt durch Multiplikation mit der auf dem Viskosimeter aufgedruckten Konstanten K (ermittelt bei 22°C) unmittelbar die kinematische Viskosität in [mm²/s]:

$$\nu = K \cdot (t - \vartheta) \quad (4.28)$$

Zur Bestimmung der Viskosität der Alkohole, der Schadstoffe und des Wassers sowie diverser Mischungen aus diesen Fluiden wurden Kapillaren vom Typ 0 (0,2 bis 1,2 mm²/s), 0c (0,5 bis 3 mm²/s) und 1c (3 bis 30 mm²/s) verwendet. Die Umrechnung der kinematischen Viskosität in die dynamische Viskosität geschieht mit Gleichung 3.16.

4.5.3 Ansätze zur Abschätzung der dynamischen Viskosität

Die Viskosität einer Flüssigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Für Temperaturen unterhalb der reduzierten Temperaturen von $T_r < 0,7$ ist die Änderung der Viskosität sehr groß. Abschätzungsmethoden liefern für diesen Bereich oft keine gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten (Reid, 1987).

Das Prinzip der übereinstimmenden Zustände (vgl. Kap. 3.1.3) wird häufig als Grundlage zur Entwicklung von Abschätzungsmethoden angewendet. Dabei werden die Gleichgewichtsbedingungen, die von den zwischenmolekularen Kräften abhängig sind, mit den kritischen Stoffeigenschaften in Verbindung gesetzt. Die kritischen Zustandsgrößen der in durchgeführten Versuchen verwendeten Alkohole 2-Propanol, 1-Hexanol, von Wasser sowie den Schadstoffen TCE und PCE sind in Tab. 4.8 aufgelistet.

Tab. 4.8: kritische Zustandsgrößen (Werte aus Reid et al., 1987; Pitzer, 1939)

	Wasser	2-Propanol	1-Hexanol	TCE	PCE
Molgewicht [g/mol]	18,015	60,096	102,177	131,389	165,834
kritische Temperatur T_c [K]	647,3	508,3	611	572	620,2
kritischer Druck p_c [bar]	221,2	47,6	40,5	50,5	47,6
kritisches Molvolumen $V_{m,c}$ [cm³/mol]	57,1	220	381	256	289,6
kritischer Kompressionsfaktor Z_c [-]	0,235	0,248	0,300	0,265	0,25
Azentritätsfaktor ω [-]	0,344	0,665	0,560	0,213	0,23

Da fast alle Näherungsverfahren zur Abschätzung der Viskosität als Temperatureinheit Kelvin verwenden, wird in den meisten Abbildungen und Tabellen dieses Kapitels die Einheit Kelvin verwendet.

4.5.3.1 Abschätzung der Viskosität für einen Einzelstoff (reine Flüssigkeiten)

Eine einfache Form der Abschätzung ist der Ansatz von de Guzman, den dieser 1913 aufgestellt hat (de Guzman, 1915 und O'Loane, 1979). Dieser Ansatz, oft auch als Arrhenius-Andrade-Beziehung bezeichnet, geht davon aus, dass zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt einer Flüssigkeit der natürlich Logarithmus der Viskosität $\ln \mu$ annähernd umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur T ist:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad (4.29)$$

Für viele Fluide findet man in der Literatur vertafelte Werte für die Konstanten A und B (Reid, 1987). Falls für einen Stoff keine Werte in der Literatur vorhanden sind, können die Konstanten durch die Messung von mindestens zwei Wertepaaren, bestehend aus Viskosität bei einer definierten Temperatur, bestimmt werden.

Eine weitere Methode wurde von Vogel (1921) vorgeschlagen, der eine zusätzliche Konstante C zur Abschätzung der Viskosität benutzt, um den temperaturabhängigen Verlauf der Viskosität besser beschreiben zu können:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T + C} \quad (4.30)$$

Der Ansatz von Yaws (Yaws et al., 1976) entspricht der Gleichung von de Guzman mit zwei zusätzlichen Termen. Er schätzt die Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur und mit den stoffspezifischen Konstanten A , B , C und D wie folgt ab:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} + C \cdot T + D \cdot T^2 \quad (4.31)$$

Sofern für die oben genannten Ansätze keine Konstanten vorhanden sind, kann die Methode von Lewis & Squires (1934) angewendet werden. Zur Berechnung der Viskosität muss zunächst die Viskosität μ_{ref} für eine Temperatur T_{ref} bekannt sein oder gemessen werden:

$$\mu^{-0,2661} = \mu_{\text{ref}}^{-0,2661} + \frac{T - T_{\text{ref}}}{233} \quad (4.32)$$

Die Temperaturen T und T_{ref} können entweder in $^{\circ}\text{C}$ oder K ausgedrückt werden. Bei dieser Methode sind aber Abweichungen bis über 15% keine Seltenheit (Reid, 1987).

Zur Abschätzung der Viskosität bei niedrigen Temperaturen (reduzierte Temperatur $T_r < 0,7$) eignet sich die Methode von Orrick und Erbar (1974):

$$\ln \frac{\mu}{\rho \cdot M} = A + \frac{B}{T} \quad (4.33)$$

Zur Berechnung der Viskosität μ in Gleichung 4.33 werden die Dichte ρ der Flüssigkeit, deren Molmasse M , die Temperatur T und die Konstanten A und B benötigt.

In Abb. 4.16 und Abb. 4.17 sind die gemessenen Viskositäten für Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE und die mit den Methoden von Yaws und de Guzman sowie Lewis & Squires berechneten Werte für das Temperaturintervall von -10°C bis 30°C dargestellt. Die Methode von Vogel wird nicht weiter betrachtet, da sie ähnlich dem Ansatz von Yaws ist, aber weniger Anpassungsmöglichkeiten an die Temperaturabhängigkeit der Viskosität aufweist.

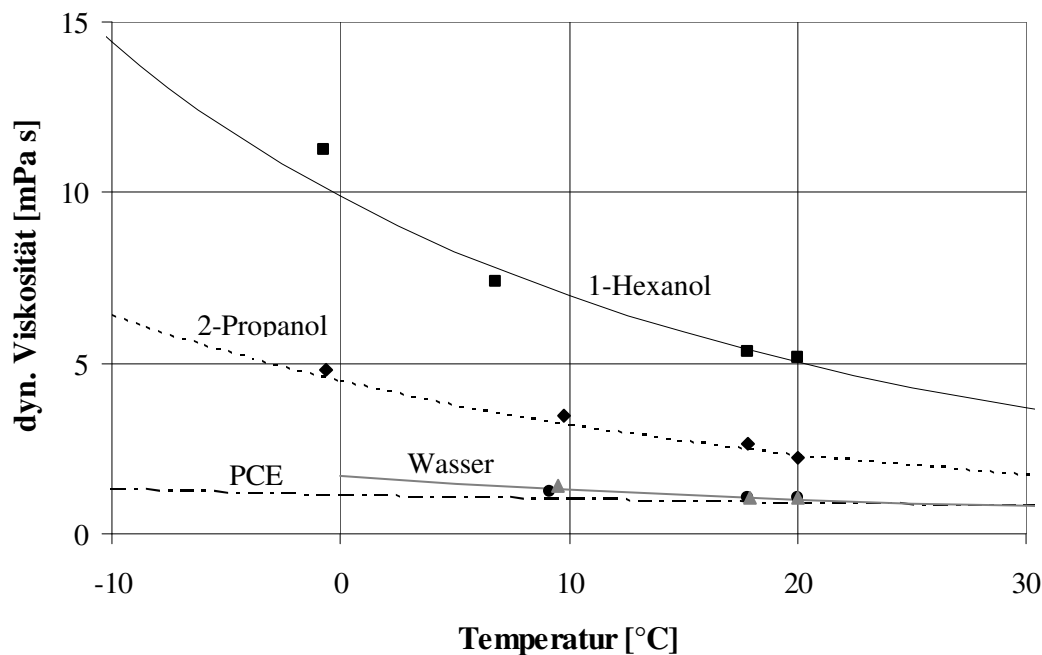


Abb. 4.16: Gemessene Daten und berechnete Viskositätswerte nach der Methode von de Guzman (Hexanol, Propanol und PCE) und Yaws (Wasser)

Die mit den verschiedenen Abschätzmethoden berechneten temperaturabhängigen Verläufe der Viskosität sind für die drei Fluide Wasser, 1-Hexanol und PCE in dem ausgewählten Temperaturbereich, wie in den Abb. 4.16 und Abb. 4.17 dargestellt, ähnlich. Für 2-Propanol ergeben sich mit der Methode von Lewis & Squires für Temperaturen kleiner als 10°C zu geringe Viskositäten.

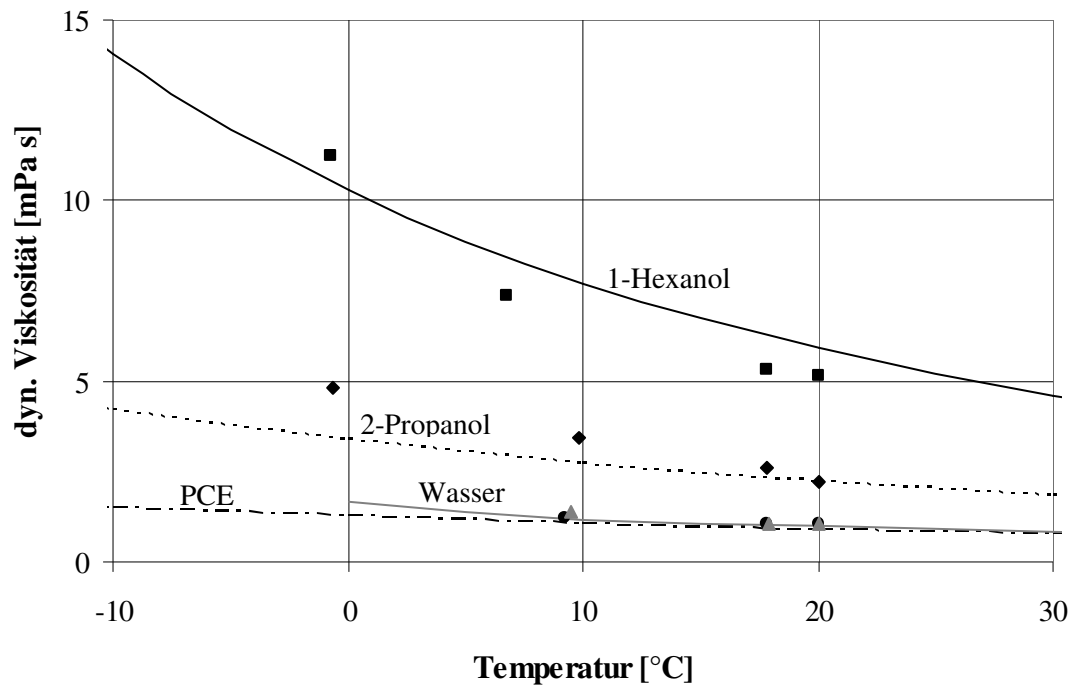


Abb. 4.17: Gemessene Daten und berechnete Viskositätswerte nach der Methode von Lewis & Squires

Die vier Fluide Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE ändern zum Teil ihren Aggregatzustand von flüssig zu fest im Temperaturintervall von 200 bis 350K (vgl. Tab. 4.9). Für einen Feststoff kann keine Viskosität mehr angegeben werden. Der Begriff Viskosität wird nicht für Feststoffe verwendet. Man spricht bei Feststoffen von der Duktilität.

Die Schmelz- und Siedetemperaturen der vier Fluide sind in Tab. 4.9 zusammengefasst.

Tab. 4.9: Siede- und Schmelztemperatur von Hexanol, Propanol, PCE und Wasser

Fluid	Schmelztemperatur[K]	Siedetemperatur [K]
Wasser	273	373
2-Propanol	183,5	355
1-Hexanol	221	430
PCE	251	394

Für tiefe Temperaturen ($T < 250$ K) sind signifikante Unterschiede in den Berechnungen nach de Guzman, Yaws und Lewis & Squires für die Viskositäten der beiden Alkohole vorhanden. Die meisten Abschätzungsmethoden weisen Anwendungsgrenzen auf, die in Tab. 4.10 für die Methode von Yaws bzw. de Guzman dargestellt sind.

Tab. 4.10: Temperaturbereich für die Berechnungsverfahren von Yaws und de Guzman

Fluid	Gleichung	Temperaturbereich
Wasser	Yaws	273 - 643 K
2-Propanol	de Guzman	273 – 363 K
1-Hexanol	de Guzman	293 – 333 K
PCE	de Guzman	273 – 390 K

Neben dem Berechnungsverfahren von Lewis & Squires, das von einem Referenzwert ausgeht, gibt es in der Literatur spezielle Verfahren, die zur Abschätzung der Viskosität für niedrige Temperaturen herangezogen werden können. Methoden wurden unter anderem von Orrick und Erbar (Orrick und Erbar, 1974) sowie van Velzen, Cardozo und Langenkamp (van Velzen et al., 1972) entwickelt.

4.5.3.2 Abschätzung der Viskosität für Flüssig-Flüssig-Mischungen

Methode von Grunberg und Nissan

Mit der Methode von Grunberg und Nissan (1949) kann die Viskosität einer Flüssig-Flüssig-Mischung für niedrige Temperaturen ($T_r < 0,7$) abgeschätzt werden:

$$\ln \mu = \sum_i x_i \cdot \ln \mu_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot G_{ij} \quad (4.34)$$

Der Wechselwirkungsparameter G_{ij} ist sowohl von den Komponenten als auch der Temperatur abhängig. Seine Berechnung und Beispiele können der Literatur (Reid, 1987; Isdale, 1979) entnommen werden.

Die Berechnung von G_{ij} ist für Mischungen mit mehr als zwei Komponenten sehr aufwendig, da für jedes Fluid die maßgebenden, chemisch funktionellen Gruppen bestimmt werden müssen. In Abhängigkeit der funktionellen Gruppen ergibt sich eine Reihenfolge zur Berechnung des Wechselwirkungsparameters. Daher wäre die Implementierung in ein numerisches Modell mit großem Aufwand verbunden. Dieser Ansatz wird des Weiteren nicht zur Berechnung von wässrigen Lösungen empfohlen (Reid, 1987) und daher nicht weiter verfolgt.

Methode von Teja und Rice

Einen weiteren Ansatz zur Abschätzung der Viskosität von Flüssig-Flüssig-Mischungen, der auf dem Prinzip der übereinstimmenden Zustände basiert, lieferten Teja und Rice (1981a und 1981b).

$$\ln(\mu_m \cdot \varepsilon_m) = \ln(\mu \cdot \varepsilon_i)_{\text{ref1}} + \left[\ln(\mu \cdot \varepsilon_i)_{\text{ref2}} - \ln(\mu \cdot \varepsilon_i)_{\text{ref1}} \right] \frac{\omega_m - \omega_{\text{ref1}}}{\omega_{\text{ref2}} - \omega_{\text{ref1}}} \quad (4.35)$$

Die Variablen mit dem Index „ref1“ und „ref2“ bezeichnen zwei Referenzfluide. Die dynamische Viskosität der Mischung μ_m wird aus dem Azentritätsfaktor ω und dem Parameter ε berechnet.

Der Parameter ε muss sowohl für die beiden Referenzfluide als auch für die Mischung bestimmt werden. Er wird aus dem kritischen Volumen V_c , der kritischen Temperatur T_c und der molaren Masse M wie folgt berechnet:

$$\varepsilon_i = \frac{V_{ci}^{2/3}}{(T_{ci} M_i)^{1/2}} \quad (4.36)$$

Zur Berechnung der Parameter der Mischung ω_m , V_{cm} , T_{cm} und M_m können die Gleichungen 4.37 bis 4.42 herangezogen werden.

Kritisches Volumen der Komponenten i und j:

$$V_{cij} = \frac{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3}{8} \quad (4.37)$$

Kritisches Volumen der Mischung:

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j X_i \cdot X_j \cdot V_{cij} \quad (4.38)$$

$$T_{cij} V_{cij} = \psi_{ij} (T_{ci} T_{cj} V_{ci} V_{cj})^{1/2} \quad (4.39)$$

Kritische Temperatur der Mischung:

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j X_i \cdot X_j \cdot T_{cij} \cdot V_{cij}}{V_{cm}} \quad (4.40)$$

Molare Masse der Mischung:

$$M_m = \sum_i X_i M_i \quad (4.41)$$

Azentritätsfaktor der Mischung:

$$\omega_m = \sum_i X_i \omega_i \quad (4.42)$$

Der Wechselwirkungsparameter ψ_{ij} in Gleichung 4.39 muss für jedes Komponentenpaar anhand experimenteller Daten ermittelt werden. Es ist zu beachten, dass die Viskosität der beiden Referenzfluide in Gleichung 4.35 nicht für die vorhandene Temperatur einzusetzen ist, sondern zunächst die Viskosität für eine relative Temperatur bestimmt werden muss.

Diese relative Temperatur ergibt sich zu:

$$T_{rel} = \frac{T \cdot T_{ci}}{T_{cm}} \quad (4.43)$$

Auch wenn die Berechnung der Viskosität μ_m einer Mischung mit zwei beliebigen Referenzfluiden nach Gleichung 4.35 erfolgen kann, ist es sinnvoll, die vorhandenen Komponenten der Mischung als Referenzfluide zu wählen. Dadurch erhält man für eine aus n Komponenten bestehende Mischung folgende Gleichung:

$$\ln(\mu_m \cdot \varepsilon_m) = \sum_i X \cdot \ln(\mu \cdot \varepsilon)_i \quad (4.44)$$

Die Viskosität der Mischung wird aus den Molenbrüchen X , den Viskositäten μ und den Parametern ε der einzelnen Komponenten i für eine relative Temperatur T_{rel} berechnet. Die Berechnungen der dazu erforderlichen Parameter der Mischung erfolgen mit den Gleichungen 4.36 bis 4.44. Löst man die Gleichung 4.44 nach der Viskosität der Mischung μ_m auf, kann man für beliebige Mehrkomponenten Mischungen die Viskosität berechnen:

$$\mu_m = \frac{1}{\varepsilon_m} e^{\sum_i X \cdot \ln(\mu \cdot \varepsilon)_i} \quad (4.45)$$

Allerdings steigert sich mit jeder Komponente der Berechnungsaufwand, da zuerst für zwei Komponenten die Viskosität der Mischung bestimmt werden muss. Anschließend wird die Viskosität für die binäre Mischung und die dritte Komponente usw. berechnet.

4.5.4 Ergebnisse und Diskussion

Bestimmung der Viskosität von Fluiden

In Abb. 4.18 sind Messwerte der dynamischen Viskosität für die vier Fluide Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE für den relevanten Temperaturbereich eines Grundwasserleiters dargestellt.

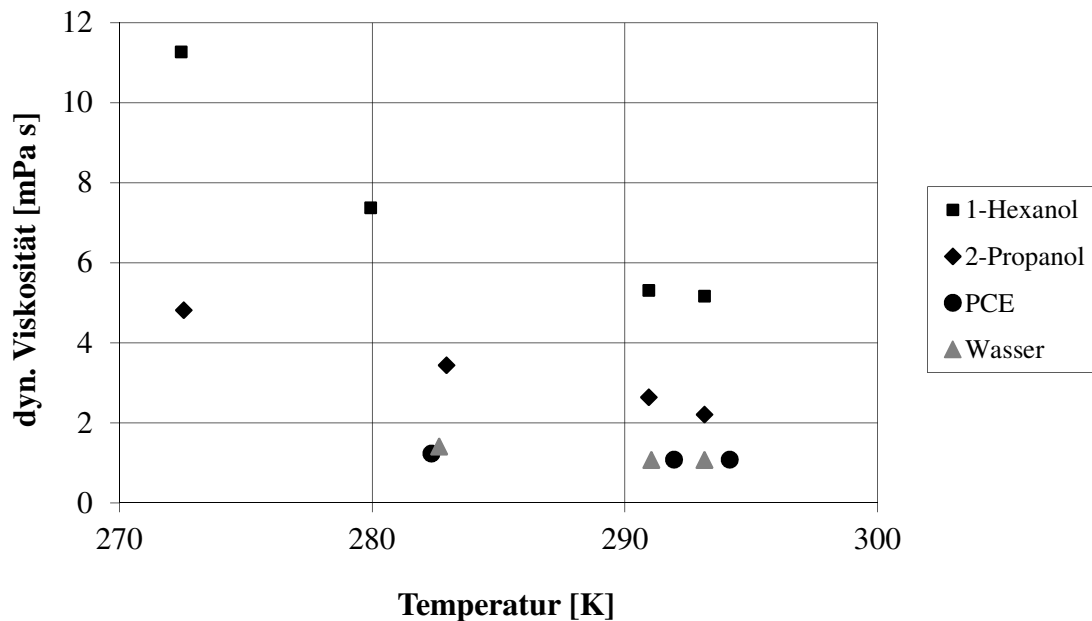


Abb. 4.18: Messwerte der dynamischen Viskosität der Fluide 1-Hexanol, 2-Propanol, PCE und Wasser

Durch eine Verringerung der Temperatur nehmen die intermolekularen Kräfte zu, so dass es zu einer Zunahme der „inneren Reibung“ und damit der Viskosität kommt. Während die Viskositätsänderungen zwischen 273 K und 293 K für Wasser und PCE marginal sind, steigt die Viskosität der beiden Alkohole 2-Propanol und 1-Hexanol mit abnehmender Temperatur merklich an. Die Viskosität des längerkettigen Alkohols 1-Hexanol verdoppelt sich beispielsweise bei einer Temperaturabnahme von 295 K auf 275 K.

In Kapitel 4.5.3 sind in der Abb. 4.16 und der Abb. 4.17 die gemessenen Viskositäten für Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE und die mit den Methoden von Yaws und de Guzman sowie Lewis & Squires berechneten Werte dargestellt. Für das Temperaturintervall von 270 K bis 300 K liefern die Abschätzmethoden ähnlich gute Werte. Es ist zu beachten, dass die Abschätzmethoden Anwendungsgrenzen haben (vgl. Tab. 4.10). Soll die Viskosität für Temperaturen, die stark von 20°C abweichen, bestimmt werden, sind spezielle Methoden heranzuziehen.

Viskosität von flüssigen Mischungen

Zunächst sollen die Änderungen der Viskosität von binären Mischungen betrachtet werden. Bei einer Mischung aus 2-Propanol und 1-Hexanol nimmt die Viskosität mit zunehmendem Propanolanteil ab (Abb. 4.19). Die Abnahme der Viskosität erfolgt dabei nicht linear, da die Viskosität von dem Mischungsverhältnis der beiden unterschiedlichen Moleküle abhängt.

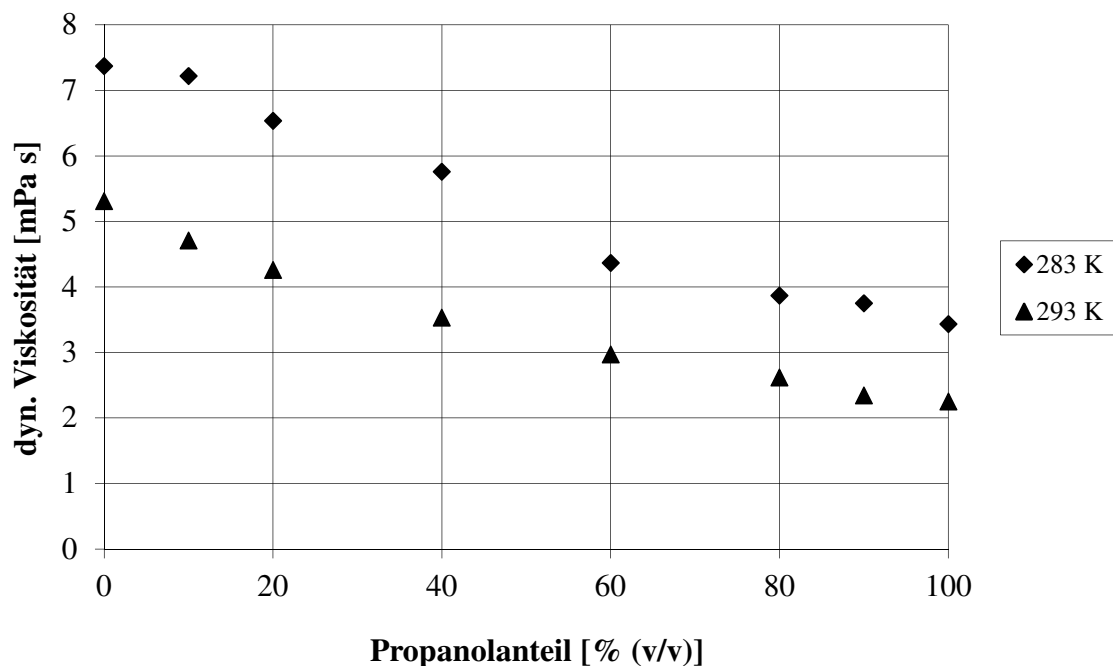


Abb. 4.19: Messwerte der Dichteänderung einer binären Mischung aus 2-Propanol und 1-Hexanol bei 283 K (10°C) und 293 K (20°C)

Eine Mischung bestehend aus Wasser und 2-Propanol kann in Abhängigkeit der Zusammensetzung höhere Viskositäten als die beiden Einzelstoffe haben (Abb. 4.20). Ein Maximum stellt sich bei einem Mischungsverhältnis von ca. 60% (v/v) 2-Propanol und 40% (v/v) Wasser ein. Der Grund für dieses Verhalten liegt in den intermolekularen Wechselwirkungen, welche die Zähigkeit der Mischung erhöhen. Bei den oben genannten Mischungsverhältnissen tritt auch die größte Volumenkontraktion (vgl. Kap 3.3.2 und 4.4.4) auf. Das heißt für dieses Mischungsverhältnis wirken die stärksten intermolekularen Kräfte, so dass das Volumen der Mischung bezogen auf die Summe der Ausgangsvolumina der Einzelstoffe minimal und dadurch die Viskosität maximal wird.

Durch die intermolekularen Kräfte ist die Viskosität einer Mischung bestehend aus 40% (v/v) Wasser und 60% (v/v) 2-Propanol, bei einer Temperatur von 10°C (283 K) in etwa doppelt so hoch wie die Viskosität von 2-Propanol des viskoserer der beiden Fluide. Da die Viskosität das Fließverhalten von Flüssigkeiten in porösen Medien beeinflusst (Darcy-Gesetz), haben die Zusammensetzung und damit die Änderungen der Viskosität einen entscheidenden Einfluss auf das Fließverhalten eines Alkoholcocktails in einem Grundwasserleiter.

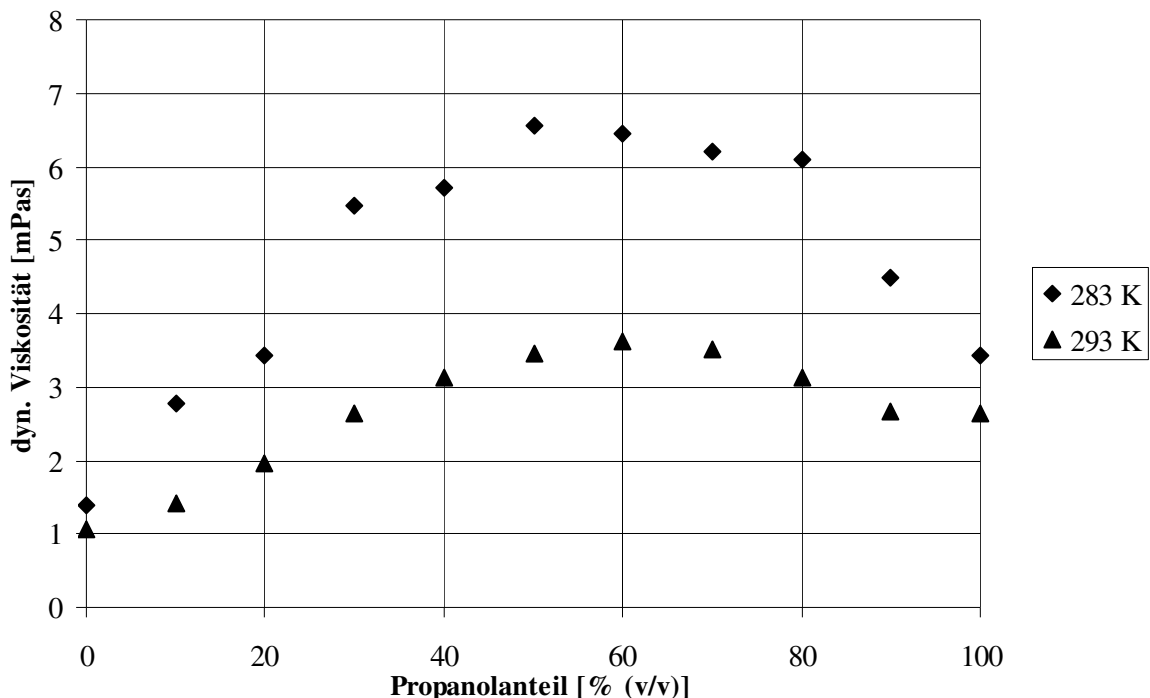


Abb. 4.20: Messwerte der Dichteänderung einer binären Mischung aus Wasser und 2-Propanol bei 283K (10°C) und 293K (20°C)

Die Berechnung der Viskosität von flüssigen Fluidmischungen mit der Methode von Grunberg und Nissan sowie Teja und Rice wurde in Kap. 4.5.3 beschrieben. Für beide Methoden ist es notwendig, auf experimentelle Daten zurückzugreifen, um die Wechselwirkungsparameter in den Gleichungen zu bestimmen. Die Wechselwirkungsparameter werden dabei immer auf binäre Paare in der Mischung bezogen. Für eine quaternäre Mischung müssen demnach sechs binäre Mischungsparameter festgelegt werden.

Die Berechnung des Wechselwirkungsparameters G_{ij} in der Methode von Grunberg und Nissan (vgl. Gleichung 4.34) ist sehr aufwendig und nur schlecht in ein numerisches Modell zu implementieren (Reid, 1987). Ein Berechnungsalgorithmus wurde von Isdale (1985) aufgestellt. Da der Ansatz von Grunberg und Nissan nicht für wässrige Lösungen geeignet (Reid, 1987) und damit zur Simulation einer Grundwassersanierungstechnologie nicht sinnvoll einsetzbar ist, wird im Folgenden nur auf die Methode von Teja und Rice eingegangen.

Bei der Berechnung der Viskosität nach Teja und Rice (Gleichungen 4.35 bis 4.45) wird für jede einzelne Komponente der Mischung ein Viskositätswert bestimmt. Dabei wird die Viskosität nicht für die vorhandene reale Temperatur benötigt, sondern für eine Temperatur, die sich aus der vorhandenen Temperatur, der kritischen Temperatur des Einzelstoffes und der kritischen Temperatur der Mischung berechnen lässt (Gleichung 4.43). Daher war es notwendig Viskositätswerte für Einzelstoffe über ein möglichst breites Temperaturintervall berechnen zu können. Zur Kontrolle ist es daher hilfreich, wenn Messwerte der Viskosität für einen großen Temperaturbereich vorliegen.

Zur Berechnung der Viskosität der Einzelstoffe einer quaternären Mischung wurden verschiedene Abschätzmethoden in den Berechnungsalgorithmus von Teja und Rice eingesetzt und getestet. Um das folgende Beispiel übersichtlich zu gestalten, wurden die Volumina der beiden Komponenten 2-Hexanol und PCE zu Null gesetzt. Die gemessenen Viskositäten der Wasser-Propanol-Mischung bei 10°C wurden mit den berechneten Werten verglichen. Für die Viskositäten der Einzelkomponenten, die in die Berechnung von Teja und Rice eingehen, wurden vier Kombinationen miteinander verglichen (Tab. 4.11).

Tab. 4.11: Übersicht der Abschätzmethoden M1 bis M4

Kombination	Berechnung der Viskosität von Wasser mit der Methode von	Gleichung	Berechnung der Viskosität von 2-Propanol mit der Methode von	Gleichung
M1	Yaws	4.31	de Guzman	4.29
M2	Lewis & Squires	4.32	Lewis & Squires	4.32
M3	Yaws	4.31	Orrick & Erbar	4.33
M4	Lewis & Squires	4.32	de Guzman	4.29

Für die in Tab. 4.11 aufgelisteten Abschätzmethoden sind die gemessenen und berechneten dynamischen Viskositäten in Abb. 4.21 dargestellt. Die größten Abweichungen zwischen den Messwerten und den berechneten Werten ergeben sich für einen Propanolanteil zwischen 30 und 60 Volumenprozent.

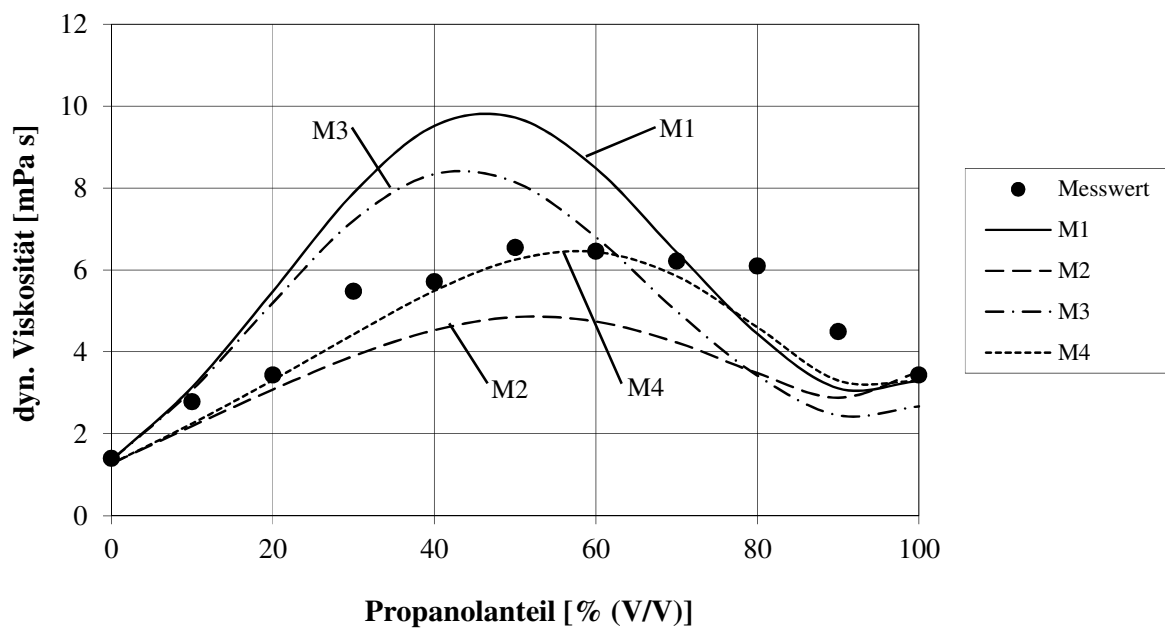


Abb. 4.21: Messwerte und berechnete Viskositäten einer binären Mischung aus Wasser und 2-Propanol bei 10°C

Bei der Berechnung M4 wird die Viskosität von Wasser nach der Methode von Lewis & Squires bestimmt. Die Viskosität von Propanol wird mit der Methode von de Guzman berechnet. Diese Berechnung liefert in diesem Fall das beste Ergebnis.

Neben der Berechnung der Viskositäten der einzelnen Komponenten ist die Bestimmung des Wechselwirkungsparameters bei der Methode von Teja und Rice von entscheidender Bedeutung. Verwendet man den für 10°C bestimmten Wechselwirkungsparameter und berechnet die Viskosität für eine Wasser-Propanol-Mischung bei 20°C, erhöhen sich die Abweichungen zu den Messwerten (Abb. 4.22).

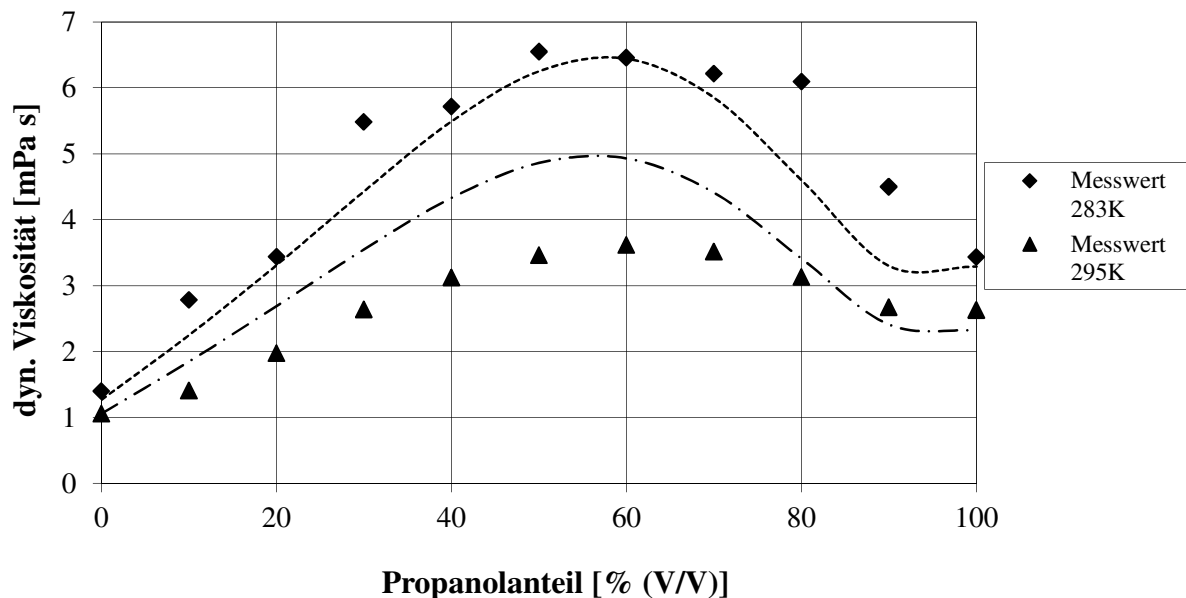


Abb. 4.22: Messwerte und nach Teja & Rice berechnete Viskositäten einer binären Mischung aus Wasser und 2-Propanol bei 10°C und 20°C

Zur Abschätzung der Viskosität von Mehrkomponentenmischungen ist eine ausreichende Zahl an Messwerten notwendig, um die Wechselwirkungsparameter bestimmen zu können und eine Kontrollmöglichkeit zu haben. Bei nicht isothermen Berechnungen ist es notwendig, die Wechselwirkungsparameter als Funktion der Temperatur aufzustellen. Zur Berechnung der Viskositäten der einzelnen Komponenten sind gegebenenfalls für definierte Temperaturintervalle verschiedene Berechnungsverfahren zu verwenden.

Für das numerische Modell wurde zur Berechnung der Viskosität von Flüssig-Flüssig-Mischungen der Algorithmus von Teja & Rice gewählt. Die Berechnung der Viskosität der Komponenten Wasser und PCE erfolgte mit dem Ansatz von Lewis & Squires (Gleichung 4.32). Die Viskosität der Komponenten Propanol und Hexanol wurden mit der Methode von de Guzman (Gleichung 4.29) berechnet. Auf eine temperaturabhängige Anpassung des Wechselwirkungsparameters im Ansatz von Teja & Rice wurde verzichtet, da die in der numerischen Berechnung simulierten Säulenversuche bei konstanter Raumtemperatur (20°C) durchgeführt wurden.

4.6 Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung gibt die Kräfte an, die an der Grenzfläche zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen wirken. Die Phasen können fest, flüssig oder gasförmig sein. Die Oberflächenspannung stellt einen Spezialfall der Grenzflächenspannung dar. Als Oberflächenspannung wird meist die Grenzflächenspannung zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase verstanden.

4.6.1 Methoden zur Messung der Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung

Zur Messung der Grenzflächenspannung bzw. der Oberflächenspannung existieren zahlreiche Verfahren. Zu den Messverfahren gehören unter anderem die folgenden Methoden:

- Ring-Methode
- Bügel-Methode
- Plattenmethode
- Steighöhe in Kapillaren
- Tropfenvolumen-Tensiometer
- Blasendruck-Tensiometer
- Methode des hängenden Tropfens
- Methode des liegenden Tropfens
- Oberflächenwellen
- Kontakt- und Randwinkelmessung

Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Methoden kann der Literatur (Barczewski, 1999 und Harms, 1928) entnommen werden.

Die große Zahl an Messverfahren liegt in den zahlreichen Zusammenhängen in Bezug auf messbare Kräfte oder Effekte der Grenzflächenspannung begründet. Dazu zählen beispielsweise die direkte Kapillarwirkung (Steighöhe), der Dichteunterschied zweier nicht miteinander mischbaren Phasen, die Ober-/Grenzflächengestalt und der Benetzungswinkel. Die Messverfahren lassen sich in statische und dynamische Verfahren untergliedern. Bei den dynamischen Verfahren wird während der Messung permanent neue Oberfläche erzeugt.

Die Grenzfläche kann durch grenzflächenaktive Stoffe wie Alkohole oder Tenside und durch Diffusion (Alterung) verändert werden. Für die vorliegende Arbeit wird ein dynamisches Ver-

fahren ausgewählt. Die Messung der Grenzflächenspannung erfolgt mit einem Tropfenvolumen-Tensiometer. Bei dieser Messmethode kann die Diffusion vernachlässigt werden, da die Messung innerhalb eines kurzen Zeitintervalls erfolgt (McCafferey, 1972 und Sleep & Ma, 1997).

4.6.2 Messung der Grenzflächenspannung mit einem Tropfenvolumen-Tensiometer

Zur Messung der Grenzflächenspannung wurde das Tropfenvolumen-Tensiometer DVT 10 von Krüss verwendet. Die Zugabe erfolgte mit der Präzisionsdosierpumpe von Havard Apparatus Inc. Modell 44. Mit dieser Apparatur können laut Herstellerangaben Grenzflächenspannungen von 0,1 bis 55 mN/m mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,05$ mN/m gemessen werden (rel. Standardabweichung 1%). Das Gerät ist in einem Temperaturbereich von 0°C bis 60°C einsetzbar. Im Folgenden werden der Aufbau und das Messprinzip des Tropfenvolumen-Tensiometers erläutert (s. Abb. 4.23 und Abb. 4.24).

Die benetzende Phase befand sich in einem Messzylinder. Mit einer Spritzenpumpe wurde über eine Präzisionskapillare die zweite, nicht benetzende Phase injiziert. Je nachdem, welche Phase die größere Dichte hatte, musste die Kapillare nach unten oder oben ausgerichtet sein, so dass sich ein Tropfen an Ende der Kapillare ausbilden konnte.

Die Spritzenpumpe injiziert mit einem definierten, konstanten Volumenstrom Q die Flüssigkeit über die Kapillare in die benetzende Phase im Messzylinder. Am Ende der Kapillare bildete sich ein Tropfen aus. Auf den Tropfen, der sich am Ende der Kapillare ausbildete, wirkten zwei entgegengesetzt gerichtete Kräfte, eine haltende Kraft F_h und eine trennende Kraft F_t . Die Kräfte wurden durch die Gewichtskraft bzw. den Auftrieb und die Grenzflächenspannung σ_{ij} zwischen der benetzenden und nicht benetzenden Phase an der Kapillare hervorgerufen. In dem Moment, in dem sich der Tropfen ablöste, hatte sich ein Gleichgewicht eingestellt, aus dem die Grenzflächenspannung berechnet werden konnte.

Über eine Infrarot-Leuchtdiode und eine Fotodiode (s. Abb. 4.23) wurden die Anzahl der Tropfen und die Zeit t , die zur Ausbildung eines Tropfens notwendig war, gemessen.

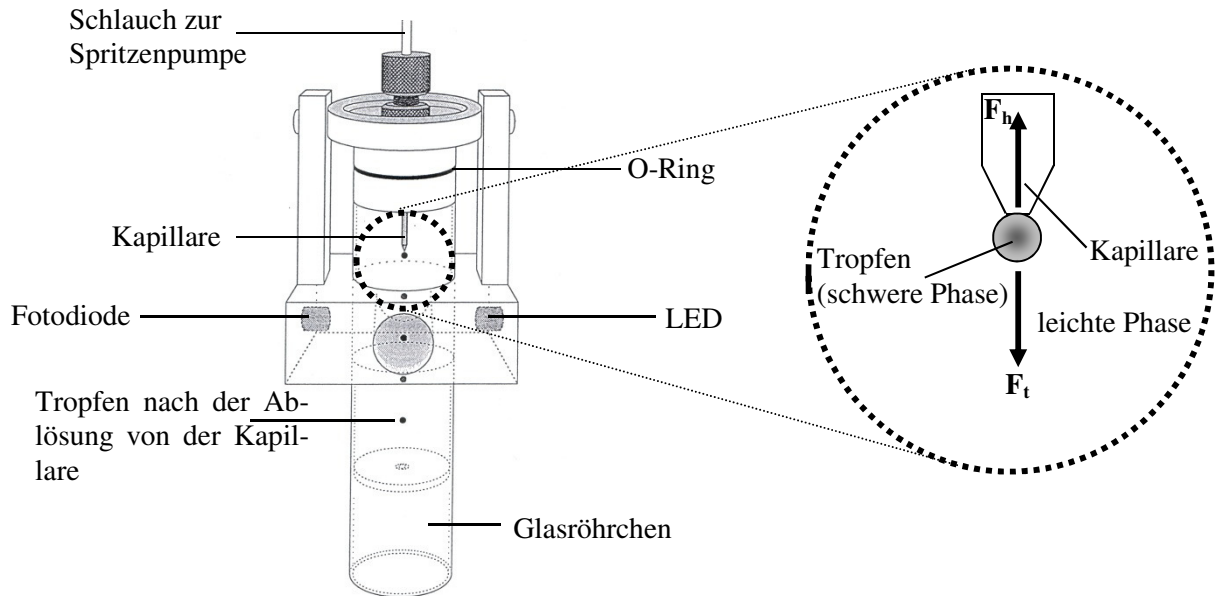


Abb. 4.23: Aufbau des Tropfen-Tensiometers und Darstellung des Kräftegleichgewichtes an der Kapillarspitze (modifiziert nach Krüss, 1992)

Zur Berechnung der beiden Kräfte musste zunächst die Dichte der beiden Phasen (ρ_s : Dichte der schwereren Phase, ρ_l : Dichte der leichteren Phase) mit einem Pyknometer gemessen werden (vgl. Kap. 4.4). Das Tropfenvolumen V_{Tropfen} wurde über den Durchfluss und die Zeitspanne der Tropfenausbildung berechnet. Der Durchmesser der Präzisionskapillare d_{kap} betrug $254 \mu\text{m}$.

$$V_{\text{Tropfen}} = \frac{Q}{t} \quad (4.46)$$

$$F_h = \sigma_{ij} \cdot \pi \cdot d_{\text{kap}} \quad (4.47)$$

$$F_t = V_{\text{Tropfen}} (\rho_s - \rho_l) g \quad (4.48)$$

Mit $F_h = F_t$ ergibt sich die Grenzflächenspannung zu:

$$\sigma_{ij} = \frac{V_{\text{Tropfen}} (\rho_s - \rho_l) g}{\pi \cdot d_{\text{kap}}} \quad (4.49)$$

Vor Beginn der Messungen wurden die beiden Fluidmischungen (Phasen) hergestellt. Die Phase 1 war immer die leichtere, benetzende Fluidmischung bestehend aus deionisiertem Wasser und 2-Propanol und die Phase 2 die schwere, nicht benetzende Fluidmischung bestehend aus PCE und 1-Hexanol. Alle Fluide waren Reinstoffe, damit die Reproduzierbarkeit der Experimente gewährleistet war. Damit erreichten die Grenzflächenspannungen maximale Werte, da schon geringe „Verunreinigungen“ die Grenzflächenspannung senken können.

Von beiden Phasen wurde jeweils die Dichte gemessen ($T = \text{const}$). Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Phase können Tab. 4.12 und Tab. 4.13 entnommen werden. Die benetzende Phase enthielt maximal 50% 2-Propanol, da bei höheren Konzentrationen eine einphasige Mischung vorliegt (siehe quaternäres Phasendiagramm).

Tab. 4.12: Zusammensetzung und Eigenschaften der benetzenden Phase 1

Wasser (v/v) [%]	2-Propanol (v/v) [%]	Temperatur [°C]	Dichte [g/cm³]
100	0	22	1,000
95	5	22	0,995
90	10	22	0,974
75	25	22	0,966
60	40	22	0,936
50	50	22	0,915

Tab. 4.13: Zusammensetzung und Eigenschaften der nicht benetzenden Phase 2

PCE(v/v) [%]	1-Hexanol (v/v) [%]	Temperatur [°C]	Dichte [g/cm³]
100	0	22	1,614
90	10	22	1,535
75	25	22	1,421
50	50	22	1,224
25	75	22	1,025

Die benetzende Phase 1 wurde in das Glasgefäß gefüllt und die Phase 2 mittels der Spritzenpumpe zugegeben. Die Zugabe erfolgte mit einem konstanten Durchfluss von $1 \text{ cm}^3/\text{h}$.

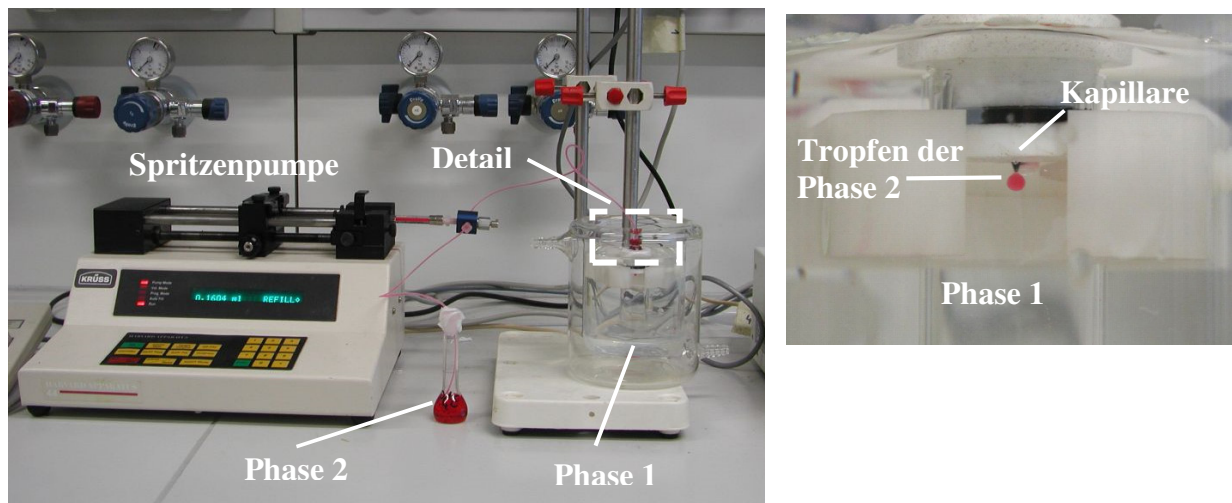


Abb. 4.24: Aufbau des Tropfenvolumen-Tensiometers und Detail der Kapillare (rechts)

Für eine Messreihe wurden jeweils fünf Tropfen injiziert. Die Grenzflächenspannung wurde für jeden dieser fünf Tropfen nach Gleichung 4.49 berechnet. Anschließend wurde der Mittelwert der Grenzflächenspannung gebildet.

Für jede der 30 möglichen Kombinationen, die aus Phase 1 und 2 gebildet werden können, wurden jeweils drei Messreihen aufgestellt. Aus den drei Messreihen wurde das arithmetische Mittel gebildet. Beispielhaft ist für sechs Kombinationen die Grenzflächenspannung in Tab. 4.14 dargestellt. Die Phase 1 besteht aus Wasser mit zunehmendem Propanolanteil. Die nicht benetzende Phase 2 ist reines PCE. Alle Ergebnisse der Messungen der Grenzflächenspannung sind im Anhang A dargestellt.

Tab. 4.14: Grenzflächenspannung für eine Wasser-Propanol-Mischung und PCE

Zusammen- setzung Phase 1 (v/v)	Wasser [%]	100	95	90	75	60	50
	2-Propanol [%]	0	5	10	25	40	50
Zusammen- setzung Phase 2 (v/v)	PCE [%]	100	100	100	100	100	100
Messreihe 1	σ [mN/m]	47,75	22,87	18,81	7,21	2,47	1,37
	rel. Standard- abweichung [%]	1,8	1,7	1,52	2,57	8,7	8,3
Messreihe 2	σ [mN/m]	48,3	23,9	19,36	7,23	2,62	1,33
	rel. Standard- abweichung [%]	2,4	1,2	2,4	5,61	2,5	5,4
Messreihe 3	σ [mN/m]	47,68	23,04	19,27	7,13	2,6	1,14
	rel. Standard- abweichung [%]	1,4	1,0	2,3	7,52	3,9	6,7
arithmetisches Mittel	σ [mN/m]	47,91	23,27	19,15	7,19	2,56	1,28
	rel. Standard- abweichung [%]	1,87	1,30	2,07	5,23	5,03	6,80

Man erkennt, dass die Grenzflächenspannung mit zunehmendem 2-Propanol Gehalt in der wässrigen Phase rapide abnimmt. Dies ist darin begründet, dass sich die Propanolmoleküle an der Grenzfläche zum PCE so anordnen, dass der wasserabweisende Kohlenwasserstoffrest des Alkoholmoleküls in Richtung der Phase 2 und die hydrophile Hydroxylgruppe in Richtung der wässrigen Phase 1 ausgerichtet ist. Da Propanol sowohl in Wasser als auch in PCE löslich ist, kommt es mit zunehmendem Propanolanteil zu Mischungseffekten, und die relative Standardabweichung der Messwerte der Grenzflächenspannung nimmt zu.

4.6.4 Ansätze zur Abschätzung der Grenzflächenspannung

Abschätzung der Oberflächenspannung

Zur Abschätzung der Oberflächenspannung, die die Grenzfläche zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase beschreibt, existieren in der Literatur zahlreiche Ansätze, von denen im Folgenden einige vorgestellt werden.

Der Ansatz von Macleod & Sugden berechnet die Oberflächenspannung σ über die Dichtedifferenz in der flüssigen Phase ρ_l und in der gasförmigen Phase ρ_g und einen stoffabhängigen Parameter P, den sogenannten „Parachor“ (Macleod, 1923; Sugden, 1924a und Sugden, 1924b):

$$\sigma^{1/4} = [P](\rho_l - \rho_g) \quad (4.50)$$

Für nicht polare Flüssigkeiten haben Brock und Bird (Brock & Bird, 1955) aufbauend auf der Grundlage der übereinstimmenden Zustände (vgl. Kap. 3.1.3) folgende Beziehung aufgestellt:

$$\frac{\sigma}{p_c^{2/3} T_c^{1/3}} = (0,132\alpha_c - 0,279)(1 - T_r)^{11/9} \quad (4.51)$$

Die Oberflächenspannung σ wird über den kritischen Druck p_c , die kritische Temperatur T_c und die relative Temperatur T_r berechnet. Der Faktor α_c ist der Riedel Parameter (Riedel, 1954 und Riedel, 1955).

Zur Abschätzung der Oberflächenspannung von polaren Flüssigkeiten haben Hakim et al. (1971) den Stiel Faktor X eingeführt und folgende Gleichungen aufgestellt:

$$\sigma = p_c^{2/3} T_c^{1/3} Q_p \left(\frac{1 - T_r}{0,4} \right)^m \quad (4.52)$$

$$Q_p = 0,1560 + 0,365\omega - 1,754X + 13,57X^2 - 0,506\omega^2 + 1,287\omega X \quad (4.53)$$

$$m = 1,210 + 0,5385\omega - 14,61X - 32,07X^2 - 1,656\omega^2 + 22,03\omega X \quad (4.54)$$

Die Berechnung der Oberflächenspannung erfolgt ebenfalls mit dem kritischen Druck p_c , der kritischen Temperatur T_c und der relativen Temperatur T_r . Die Berechnung der Parameter Q_p und m ist in den Gleichungen (4.53) und (4.54) dargestellt und erfolgt mit dem azentrischen Faktor ω und dem Stiel Faktor X. Die Werte für den Stiel Faktor können über den reduzierten Dampfdruck p_{vpr} für eine reduzierte Temperatur von 0,6 abgeschätzt werden.

$$X = \log p_{\text{vpr}}(0,6) + 1,70\omega + 1,552 \quad (4.55)$$

In der modifizierten Othmer Beziehung wird die Oberflächenspannung σ in Abhängigkeit der Temperatur T beschrieben. Neben der kritischen Temperatur T_c müssen die Konstanten A und n anhand von Messungen bestimmt werden. Für einige Stoffe sind die Konstanten auch vertafelt (Yaws, 1999).

$$\sigma = A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (4.56)$$

Die Macleod-Sugden Korrelation, die Beziehung von Brock und Bird sowie der Ansatz von Hakim sind ohne die Kenntnis von experimentellen Daten anwendbar. In der Regel sind die Abweichungen von der gemessenen Oberflächenspannung kleiner als 5 bis 10% (Reid, 1987). Im Gegensatz zur Methode von Brock und Bird liefert die Beziehung von Hakim bessere Werte für polare Stoffe wie zum Beispiel Alkohole.

Weitere Methoden zur Abschätzung der Oberflächenspannung von reinen Flüssigkeiten wurden von Pelofsky (1966) und Rao (Rao et al., 1968) aufgestellt.

Abschätzung der Grenzflächenspannung von Fluidmischungen

Das Abschätzen der Grenzflächenspannung von Fluidmischungen gestaltet sich schwieriger als von einer einkomponentigen Phase, da im Inneren eines Gemisches meist eine andere Zusammensetzung als an der Grenzfläche vorkommt. Berechnet man die Grenzflächenspannung einer Flüssig-Flüssig-Mischung aus den Grenzflächenspannungen der einzelnen Komponenten entsprechend der Anteile der einzelnen Molenbrüchen, überschätzt man die Grenzflächenspannung meist (Agarwal et al., 1979 und Zihao & Jufu, 1982). Die Techniken, die zur Berechnung der Grenzflächenspannung einer Mischung herangezogen werden, lassen sich in empirische Beziehungen und rein thermodynamischen Ansätze unterteilen (Reid, 1987).

Zur Abschätzung von nicht wässrigen Mischungen existiert zum Beispiel die empirische Macleod-Sugden Beziehung (Reid, 1987). Die Grenzflächenspannung lässt sich anteilig der Molenbrüche in der Flüssigphase x_i und der Molenbrüche in der Gasphase y_i berechnen. In der Gleichung 4.57 ist P wieder der „Parachor“ (vgl. Gleichung 4.50) und ρ_{Lm} die Dichte der flüssigen Mischphase und ρ_{Vm} die Dichte der gasförmigen Mischphase.

$$\sigma_m^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] (\rho_{Lm} \cdot x_i - \rho_{Vm} \cdot y_i) \quad (4.57)$$

Ein thermodynamischer Ansatz für nicht wässrige Mischungen wurde von Sprow-Prausnitz entwickelt. Für ein binäres Gemisch aus den Komponenten A und B kann die Oberflächenspannung σ_m der Mischung über die Molenbrüche x_A und x_B sowie die zugehörigen Oberflächenspannungen σ_A und σ_B berechnet werden (Macleod, 1923 und Reid, 1987).

$$\sigma_m = x_A \cdot \sigma_A + x_B \cdot \sigma_B - \frac{\Gamma_m}{2RT} (\sigma_A - \sigma_B)^2 x_A \cdot x_B \quad (4.58)$$

Da die Addition der beiden anteiligen Oberflächenspannungen, wie bereits erwähnt, zu einer Überschätzung der Oberflächenspannung der Mischung führt, wird die Summe mit einem weiteren Term abgemindert. Dieser Term setzt sich neben den Molenbrüchen und den Oberflächenspannungen der beiden Komponenten aus der gemittelten, spezifischen Oberfläche, der Gaskonstanten R und der Temperatur T zusammen.

Die gemittelte, spezifische molare Oberfläche Γ_m kann aus den Molarvolumen V_{mA} und V_{mB} der Komponenten und der Avogadrozahl N abgeschätzt werden:

$$\Gamma_m = \frac{V_{mA}^{2/3} + V_{mB}^{2/3}}{2} N^{1/3} \quad (4.59)$$

Für die Veränderung der Oberflächenspannung einer Lösung, in der eine Komponente mit der Konzentration c gelöst wird, hat Szyszkowski (1908) eine empirische Gleichung aufgestellt.

$$\sigma_0 - \sigma_c = a \ln(1 + b \cdot c) \quad (4.60)$$

Dabei ist σ_0 die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels und σ_c die Oberflächenspannung für die Lösung mit der Konzentration c. Die beiden Konstanten a und b müssen experimentell bestimmt oder der Literatur entnommen werden.

Meissner und Michaels (1949) haben für wässrige Mischungen die Gleichung von Szyszkowski wie folgt modifiziert:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_w} = 1 - 0,411 \log \left(1 + \frac{x}{a} \right) \quad (4.61)$$

Über den Molenbruch des Fluids x und einer stoffspezifischen Konstante a wird das Verhältnis der Oberflächenspannung σ_m zur Oberflächenspannung von reinem Wasser σ_w berechnet.

Umrechnung Oberflächenspannung in Grenzflächenspannung

Aus dem Kräftegleichgewicht an einem LNAPL Tropfen kann aus den Oberflächenspannungen zwischen Wasser und Luft σ_{WL} sowie LNAPL und Luft σ_{SL} und den Kontaktwinkeln α , β und γ die Grenzflächenspannung σ_{WS} berechnet werden.

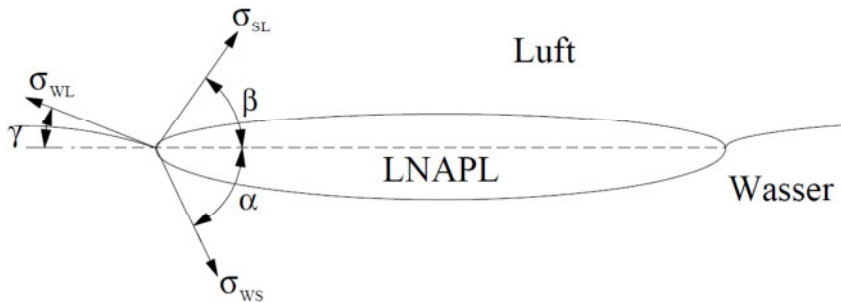


Abb. 4.25: Kräftegleichgewicht an einem LNAPL Tropfen (nach Winkler, 2002 und Hofstee et al., 1997)

$$\sigma_{WS} = \frac{\sigma_{WL} \cdot \cos \gamma - \sigma_{SL} \cdot \cos \beta}{\cos \alpha} \quad (4.62)$$

Da häufig keine Werte für die Kontaktwinkel vorliegen bzw. die Messung der Kontaktwinkel aufwendig ist, schlug Antonoff (Donahue & Bartell, 1951) einen empirischen Ansatz vor, bei dem die Kontaktwinkel vernachlässigt werden (Kontaktwinkel \approx Null). Damit vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\sigma_{WS} = \sigma_{WL} - \sigma_{SL} \quad (4.63)$$

Die Grenzflächenspannung zwischen Wasser-Schadstoff σ_{WS} kann aus der Differenz der Oberflächenspannungen zwischen Wasser-Luft σ_{WL} und Schadstoff-Luft σ_{SL} berechnet werden. Durch die Vernachlässigung der Kontaktwinkel kommt es häufig zu einer Überschätzung der Grenzflächenspannung, die bis 100% betragen kann (Winkler, 2002).

Damit bei der Berechnung der Grenzflächenspannung für beliebige Mischungsverhältnisse der vier Komponenten Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE die Genauigkeit erhöht wird und nicht zunächst die Oberflächenspannungen berechnet und aus diesen Werten die Grenzflächenspannung abgeschätzt wird, wurde aufbauend auf den systematischen Messreihen, die im Kapitel 4.6.2 beschrieben sind, ein empirischer Ansatz zur Abschätzung der Grenzflächenspannung aufgestellt. Dieser Berechnungsansatz wird im folgenden Unterkapitel erläutert.

4.6.5 Ergebnisse und Diskussion

In der Literatur existieren zahlreiche Werte für die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und PCE. Diese Werte sind zum Teil recht unterschiedlich wie die folgenden Beispiele zeigen: 42,3 mN/m (Walker et al., 1998) und 47,5 mN/m (Demond et al., 1993). Der Hauptunterschied liegt in der Reinheit der verwendeten Fluide. Es macht einen Unterschied, ob zur Messung der Grenzflächenspannung deionisiertes Wasser oder Leitungswasser verwendet wird. In Wasser gelöste Stoffe können die Grenzflächenspannung merklich herabsetzen. Ein Maximum erreicht die Grenzflächenspannung unter der Verwendung von deionisiertem Wasser mit ca. 48 mN/m (vgl. Tab. 4.14).

Einen noch größeren Einfluss als gelöste Stoffe im Wasser haben amphiphile Stoffe, da sie sich an der Grenzfläche entsprechend ihres hydrophilen und lipophilen Bereiches ausrichten und damit die Grenzflächenspannung reduzieren.

In Abb. 4.26 ist die Grenzflächenspannung für reines PCE und eine PCE-Hexanol-Mischung (90% PCE und 10% Hexanol) gegenüber einer Mischung aus Wasser mit zunehmendem Propanolanteil aufgetragen.

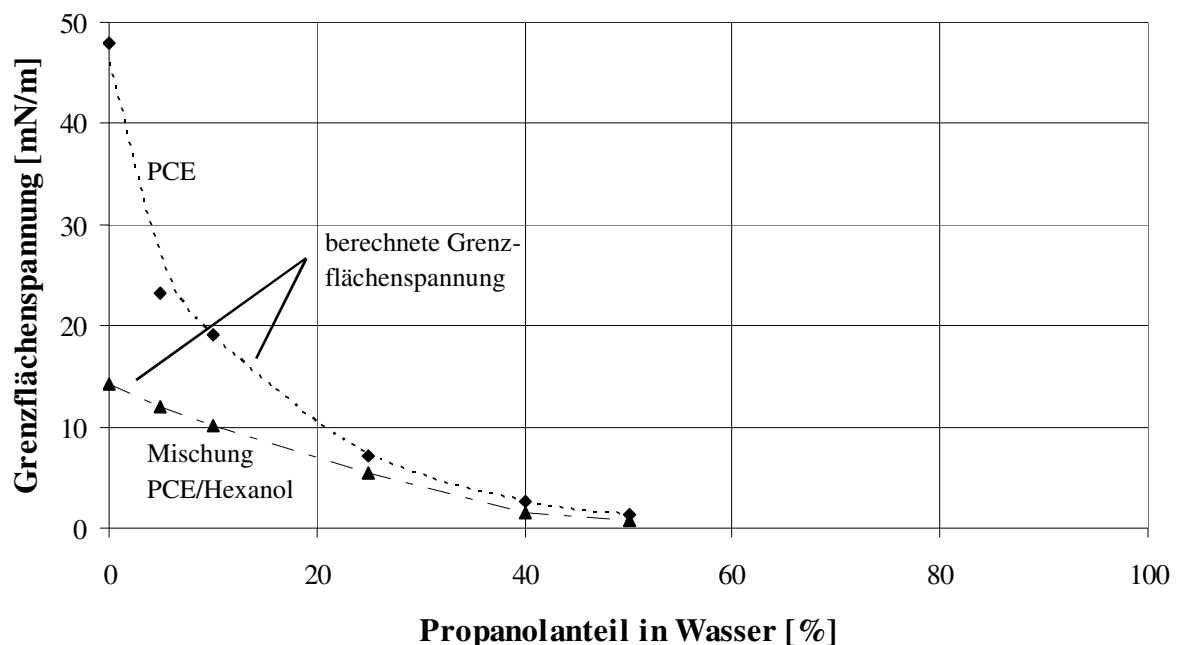


Abb. 4.26: Grenzflächenspannung zwischen PCE bzw. einer PCE-Hexanol-Mischung und Wasser mit veränderlichem Propanolanteil (Messwerte und berechnete Kurven)

Schon zehn Volumenprozent 2-Propanol in der wässrigen Phase sind ausreichend, um die Grenzflächenspannung gegenüber reinem PCE zu halbieren. Dies zeigt, dass schon mit relativ geringen Alkoholkonzentrationen eine Mobilisierung stattfinden kann.

Aufbauend auf den systematischen Messreihen (vgl. Kap. 4.6.2) wurden empirische Gleichungen zur Abschätzung der Grenzflächenspannung aufgestellt. Die Grenzflächenspannung einer Mischung aus Wasser und Propanol gegenüber einer Mischung aus PCE und Hexanol kann über die Zusammensetzung der beiden Mischungen berechnet werden. In den Gleichungen ist V_{IPA} der Volumenanteil 2-Propanol in der wässrigen Phase und V_{HEX} der Volumenanteil in der Schadstoffphase.

$$\sigma = [-5,23 \ln(V_{\text{HEX}}) + 29,84] \cdot e^{((0,0036 - \ln(V_{\text{IPA}})) - 0,0635) \cdot V_{\text{HEX}}} \quad (4.64)$$

Für reines PCE sollte folgende Gleichung verwendet werden:

$$\sigma = 42,2 \cdot e^{(-0,07 \cdot V_{\text{IPA}})} \quad (4.65)$$

Für Säulen- und großskalige Versuche ist es oft sinnvoll, den farblosen Schadstoff anzufärben, damit dessen Solubilisierung oder Mobilisierung während einer Alkoholspülung beobachtet werden kann. Der rote Azofarbstoff Sudan IV in einer Konzentration von 0,06g/l wurde für die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche als Tracer verwendet (siehe Kap. 5 und Kap. 7). Um zu überprüfen, ob dieser Tracer in seiner geringen Konzentration eine Auswirkung auf die Grenzflächenspannung hat, wurde die Grenzflächenspannung zwischen Leitungswasser und TCE sowie PCE mit und ohne Tracer gemessen (Tab. 4.15).

Tab. 4.15: Grenzflächenspannung zwischen Wasser und TCE sowie PCE mit und ohne Tracer

Fluid 1	Fluid 2	Grenzflächenspannung [mN/m]
Leitungswasser	PCE	42,08
Leitungswasser	PCE mit Sudan IV	41,85
Leitungswasser	TCE	34,40
Leitungswasser	TCE mit Sudan IV	33,81

Durch den Tracer wird die Grenzflächenspannung minimal herabgesetzt. Auf das Solubilisierungs- und Mobilisierungsverhalten der Schadstoffe während einer Alkoholspülung ist der Einfluss aber vernachlässigbar.

4.7 Phasenübergänge

Um die komplexen Vorgänge, die während einer Alkoholspülung in einem DNAPL kontaminierten Grundwasserleiter ablaufen, beschreiben zu können, ist das Mischungs- und Entmischungsverhalten von entscheidender Bedeutung. Bei einer beliebigen Mischung der vier Komponenten Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE lassen sich in einem Reagenzglas maximal drei Flüssigphasen erzeugen (vgl. Kap. 6.2.1.1).

Aufgrund der unterschiedlichen Dichten der vier Komponenten „schwimmt“ die leichte nicht wasserlösliche, hexanolreiche Phase oben, in der Mitte befindet sich die wässrige und unten die wasserunlösliche Phase mit PCE in hoher Konzentration. Propanol verteilt sich auf alle drei Phasen.

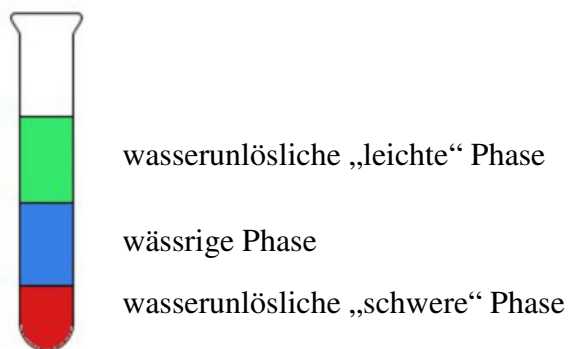


Abb. 4.27: Mögliche Phasenaufteilung für die Komponenten Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE

Diese Schichtung ist aber nur bedingt stabil, da die Phasen ober- und unterhalb der wässrigen Phase lipophil sind und sich miteinander vermischen können. Schüttelt man den Inhalt des Reagenzglases, können sich in Abhängigkeit der Propanolkonzentration ein oder zwei Phasen ausbilden. Das Mischungsverhalten in Abhängigkeit des Propanolanteils kann in Phasendiagrammen dargestellt werden.

Im Folgenden werden die Messung der Phasenaufteilung und Methoden zur Beschreibung der Phasenzusammensetzung und des Mischungsverhaltens dargestellt und beschrieben.

4.7.1 Messung der Trennfläche und Phasenaufteilung

Die Löslichkeitsgrenze von Mischungen bestehend aus vier Komponenten kann experimentell bestimmt werden. Sie wurde für eine Vielzahl von Punkten für die vier Fluide Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE analog der Punkte der Binodalkurve für ternäre Mischungen (vgl. Kap 4.3.3) ermittelt. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind im Anhang B aufgelistet. Zur Kontrolle wurden einzelne Proben zusätzlich im VEGAS Labor analysiert. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 4.28 grafisch dargestellt.

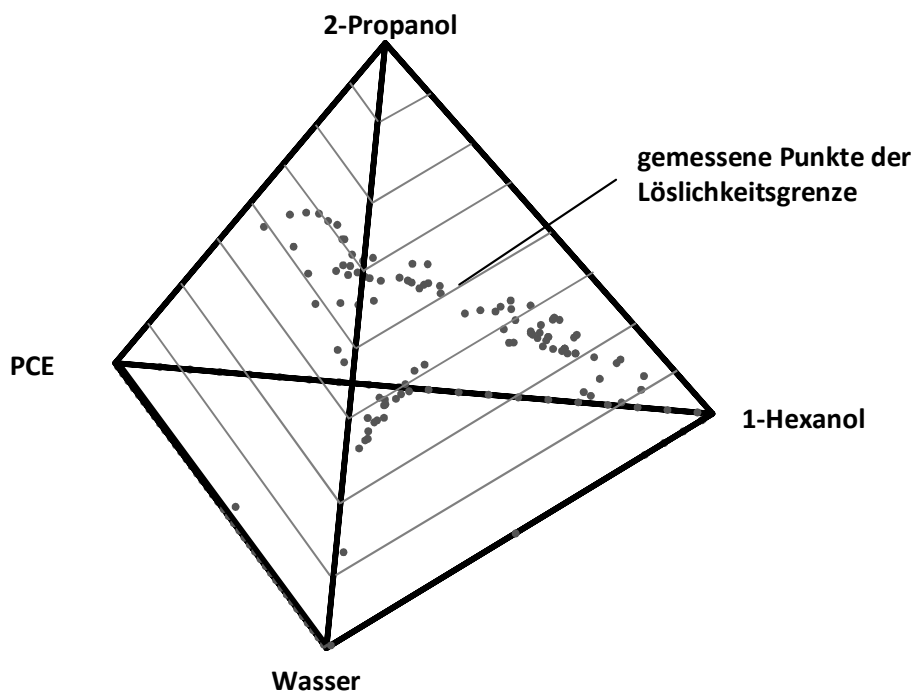


Abb. 4.28: Quaternäres Phasendiagramm für Wasser, Propanol, Hexanol und PCE

Das Mischungsverhalten von quaternären Mischungen kann in einem Tetraeder, dessen vier Eckpunkte die reinen Fluide bilden, dargestellt werden. Die Seitenkanten des Tetraeders stellen binäre und die Dreiecksseiten ternäre Mischungen dar. Jeder Punkt im Inneren des Tetraeders steht für ein bestimmtes quaternäres Mischungsverhältnis.

Anhand von Abb. 4.28 erkennt man, dass zahlreiche Messpunkte notwendig sind, um die Trennfläche zwischen dem Ein- und Zweiphasengebiet beschreiben zu können. Alle Punkte bzw. Mischungsverhältnisse, die unterhalb dieser Trennfläche liegen, bilden zwei Phasen. Der amphiphile Alkohol 2-Propanol stellt für Wasser und die beiden lipophilen Komponenten 1-Hexanol und PCE den „Lösungsvermittler“ dar. Für eine ausreichende Konzentration an 2-Propanol bildet sich immer eine Phase aus. Dies gilt für alle Mischungsverhältnisse, die

oberhalb der Löslichkeitsgrenze in Abb. 4.28 liegen. Mit der Abbildung des Mischungsverhaltens eines Vierkomponenten-Systems erreicht man bereits die Grenze der grafischen Darstellbarkeit. Um sich die Fläche, die die Löslichkeitsgrenze bildet, besser vorstellen zu können, wurde diese über Interpolation der einzelnen Messpunkte in Abb. 4.29 dargestellt.

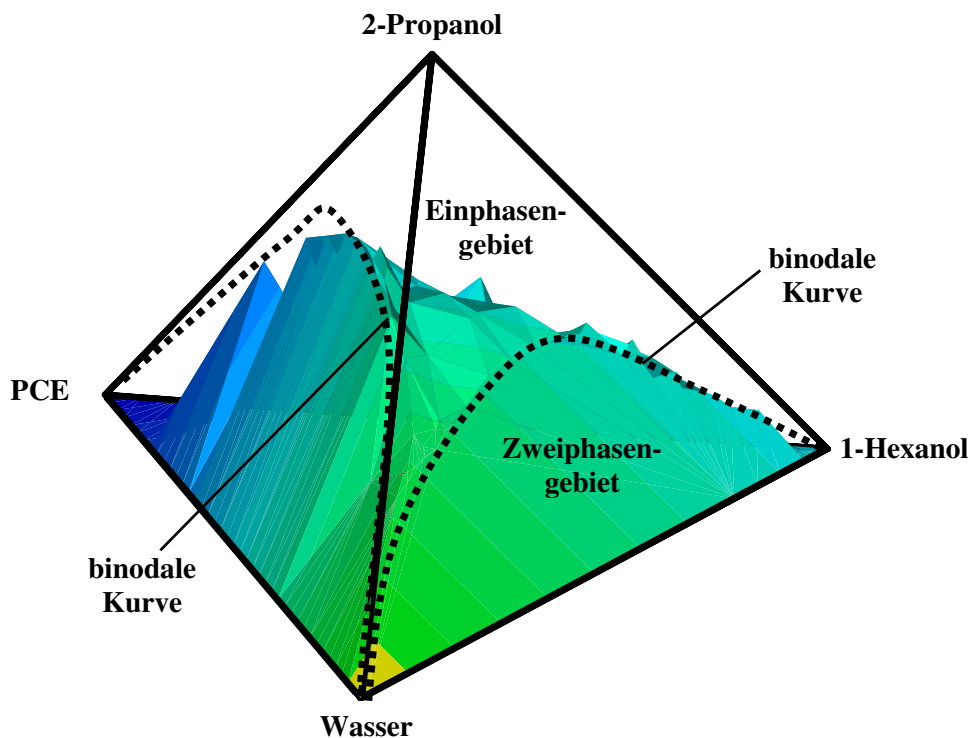


Abb. 4.29: Quaternäres Phasendiagramm für Wasser, Propanol, Hexanol und PCE mit Grenzfläche zwischen dem Ein- und Zweiphasengebiet

Die ternären Randsysteme (Dreiecksflächen des Tetraeders) besitzen für die Fluidmischungen Wasser/ PCE /2-Propanol und Wasser/1-Hexanol/2-Propanol einen Ein- und einen Zweiphasenbereich. Die Mischung Wasser/PCE/1-Hexanol ist immer zweiphasig, wohingegen die Mischung PCE/1-Hexanol/2-Propanol immer einphasig ist.

Wie bereits in Kap. 4.3.3 erwähnt findet der Übergang von einem Zweiphasen- in ein Einphasen-System nicht schlagartig statt, vielmehr gibt es einen Übergangsbereich, in dem der Wechsel stattfindet. Mischungen im Konzentrationsbereich der binodalen Kurve sind oft trüb oder es bilden sich Schlieren aus. Es ist daher schwierig zu entscheiden, ob eine Mischung schon einphasig oder noch zweiphasig vorliegt. Die binodale Kurve stellt einen Mittelwert dieses Übergangsbereiches dar.

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur (20°C) und Normaldruck (1013 mbar) durchgeführt. Damit liegt die Temperatur ca. 10°C über der Temperatur eines Grundwasserleiters in den gemäßigten Breiten. Um die Auswirkung von Temperaturänderungen auf den Phasenwechsel abschätzen zu können, wurden Proben im Kühlraum auf 8°C gekühlt. Die Proben enthielten Mischungen der vier Komponenten, die sich im Konzentrationsbereich des Phasenübergangs befanden. Als Folge der Temperaturänderung war keine Entmischung der Proben zu beobachten. Allerdings nahm die Trübung zahlreicher Proben zu. Damit kann die geringe Temperaturänderung um ca. 10°C auf die Phasenaufteilung vernachlässigt werden. Durch die zunehmende Trübung zeigt sich aber, dass es einen Einfluss gibt, der bei größeren Temperaturänderungen berücksichtigt werden muss.

4.7.2 Methoden zum Beschreiben von Phasenzuständen und Phasenübergängen

4.7.2.1 Empirische Darstellung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

Die Zusammensetzung und der Aufbau von Ein- und Mehrkomponentensystemen kann in Phasendiagrammen dargestellt werden. Für ein einkomponentiges System, das maximal zwei Freiheitsgrade (vgl. Gibbsche Phasenregel in Kap. 3.1.2) besitzt, kann der Aggregatzustand beispielsweise in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur abgebildet werden. Neben dem Druck und der Temperatur (p-T-Diagramme) wird häufig die Phasenzusammensetzung über Volumen und Temperatur (V-T-Diagramme) sowie Druck und Volumen (p-V-Diagramme) aufgetragen (vgl. Paufler, 1982). Die fluide Wasser, Alkohol und chlorierte Kohlenwasserstoffe befinden sich bei Temperaturen, die gewöhnlich in einem Grundwasserleiter vorliegen, im flüssigen Aggregatzustand und schwanken in der Regel nur wenig. Im Folgenden werden daher Phasendiagramme für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte bei konstanter Temperatur und konstantem Druck betrachtet.

Ein Alkoholcocktail, bestehend aus zwei Alkoholen und Wasser, stellt bereits ein Dreikomponentensystem dar. Die Darstellung der Phasen solcher ternärer Mischungen wird in Kap. 3.4.4 beschrieben. Die verschiedenen Typen ternärer Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte sind in der Literatur dargestellt (Sørensen, 1979a und 1979b). Bei Dreistoffsystemen kann es vorteilhaft sein, die Binodalkurve und die Verteilungsgleichgewichte, dargestellt durch die Konode in den ternären Phasendiagrammen, mit getrennten empirischen Ansätzen zu beschreiben (Bender & Bock, 1975). Man bestimmt zunächst in Abhängigkeit der Konzentrationen der drei Komponenten die Anzahl der Phasen. Sofern mehr als eine Phase vorhanden ist, kann dann die Aufteilung im Zweiphasengebiet bestimmt werden.

Für ternäre Systeme, wie sie bei einer Mischung eines hydrophilen, eines lipophilen Alkohols und Wasser vorkommen, schlägt Hlavaty (1972) folgende geschlossene Darstellung der Binodalkurve vor:

$$x_2 = A_1 x_A \ln(x_A) + A_2 x_B \ln(x_B) + A_3 x_A x_B \quad (4.66)$$

$$\text{mit } x_A = \frac{x_1 + 0,5 \cdot x_2 - x_1^0}{x_{11}^0 - x_1^0} \quad (4.67)$$

$$x_B = \frac{x_{11}^0 - x_1 - 0,5 \cdot x_2}{x_{11}^0 - x_1^0} \quad (4.68)$$

Der Molenbruch der Komponente i in der flüssigen Phase wird durch x_i beschrieben. Die Parameter A_i sind für die Löslichkeitswerte des Systems zu bestimmen. Die Löslichkeitskonzentrationen x_{11}^0 und x_1^0 der Komponente 1 an der Mischungslücke des binären Systems 1-2 sind anhand von Versuchen zu ermitteln, d.h. an diesen Stellen ist der Molenbruch von x_2 gleich Null.

Zur Beschreibung des Verteilungsgleichgewichtes, in welchen Konzentrationen beispielsweise die Komponente x_3 in den beiden Phasen x_3' (Molenbruch der Komponente 3 in der Phase 1) und x_3'' (Molenbruch der Komponente 3 in der Phase 2) vorliegt, werden häufig Potenzansätze wie die Gleichung von Hand (Treybal, 1963 und Hand, 1930) verwendet:

$$\frac{x_3''}{x_2''} = M \left(\frac{x_3'}{x_1'} \right)^R \quad (4.69)$$

Die Handparameter M und R können für einige ternäre Mischungen der Literatur entnommen oder müssen experimentell bestimmt werden.

Die Genauigkeit der vorgestellten empirischen Methoden ist von der Anpassung der Konstanten abhängig. Für kleine Konzentrationen von x_3 versagen die Korrelationsgleichungen von Hand wie auch alle anderen Potenzansätze im Allgemeinen. Für das Verteilungsverhältnis $K_3 = x_3'' / x_3'$ ergibt sich kein endlicher Wert. Der Grenzwert ergibt sich entweder zu Null oder Unendlich. Zur Bestimmung der Handparameter können umfangreiche Laborarbeiten erforderlich sein. Da die Messwerte empirisch ausgeglichen werden, ist eine Prüfung auf thermodynamische Konsistenz nicht möglich. Außerdem sind diese empirischen Ansätze nur für Dreikomponentensysteme verwendbar (Bender, 1975).

4.7.2.2 Berechnung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte aus der freien Enthalpie eines Mehrstoffsystems

Neben den empirischen Ansätzen können zur Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten Ansätze, die auf Grundlage der freien Enthalpie entwickelt wurden, verwendet werden. In der Fachliteratur sind zahlreiche Modellansätze beschrieben (Gmehling & Brehm, 1996; Schubert, 1986). Beispiele hierfür sind der Ansatz von Wilson (Wilson, 1964), der NRTL-Ansatz (*non-random two liquids*) von Renon (Renon & Prausnitz, 1968) und das UNIQUAC (*universal quasi-chemical activity coefficient*) Modell (Abrams & Prausnitz, 1975). Die meisten Ansätze versuchen zur Minimierung des Messaufwands der benötigten Parameter auf binäre Systeme zurückzugreifen.

Zur Beschreibung der Phasenaufteilung bei der Alkoholspülung wird in dieser Arbeit der NRTL-Ansatz angewendet. Die Vorteile dieses Ansatzes liegen darin, dass er auch für stark nicht-ideale Mischungen und Systeme mit Mischungslücken benutzt werden kann. Außerdem besitzt er drei Parameter zum Anpassen der Messergebnisse und ist für beliebige Mehrkomponentensysteme zu verwenden. Die nachfolgende Diskussion beschränkt sich daher auf diesen Ansatz.

Der NRTL-Ansatz geht, wie der Name „non random two liquids“ schon sagt, davon aus, dass jedes benachbarte Molekül mit seinem nächsten Nachbarn (Molekül) in Wechselwirkung tritt. Der NRTL-Ansatz verwendet zur Beschreibung der molaren freien Enthalpie eines binären Systems mit den Komponenten i und j die Wechselwirkungsparameter τ_{ij} und τ_{ji} sowie den Koordinationsparameter α_{ij} ($= \alpha_{ji}$):

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot \left[\tau_{21} \cdot \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} \right] \quad (4.70)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot \left[\tau_{12} \cdot \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right] \quad (4.71)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (4.72)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (4.73)$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \cdot \tau_{12} \quad (4.74)$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{21} \cdot \tau_{21} \quad (4.75)$$

Die Aktivitätskoeffizienten γ_i lassen sich aus den Molenbrüchen x_i der Komponenten i , der freien Enthalpien g_{ij} (Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen i und j), der Gaskonstante R und der Temperatur T berechnen.

Der größte Aufwand liegt in der Bestimmung der drei NRTL-Parameter τ_{ij} , τ_{ji} und α_{ij} aus möglichst wenigen Messwerten, so dass die Gleichgewichte der Mehrstoffsysteme zuverlässig vorausgesagt werden können. Die Bestimmung bzw. Berechnung dieser Parameter wird in Cohen & Renon (1970), Guffey & Wehe (1972) und Fänger & Bittrich (1974) beschrieben.

Sofern experimentelle Daten nicht in ausreichendem Umfang zur Verfügung stehen, kann auch auf die Voraussrechnungsmethode UNIFAC (*universal functional group activity coefficients*) zurückgegriffen werden (Gmehling et al., 1980). Die Methode beruht auf dem Gruppenbeitragskonzept, das die Aktivitätskoeffizienten abschätzt. Wie jede Abschätzung birgt auch diese Methode gewisse Einbußen in der Zuverlässigkeit.

4.7.3 Ansatz zum Beschreiben der Phasenzustände für eine Alkoholspülung

4.7.3.1 Beschreibung der Grenzfläche

Anhand der Abb. 4.28 und Abb. 4.29 erkennt man, dass die Grenzfläche zwischen dem Einphasen- und Zweiphasengebiet nicht mehr mit einer einfachen mathematischen Gleichung zu beschreiben ist.

Daher wurde in dieser Arbeit die Trennfläche für das Vier-Komponenten-System Wasser/1-Hexanol/PCE/2-Propanol auf eine endliche Anzahl an Binodalkurven für Drei-Komponenten-Systeme zurückgeführt (Greiner, 2005). Diese Binodalkurven der ternären Systeme können, wie in Kapitel 4.7.2 beschrieben, mit empirischen Ansätzen dargestellt werden.

Das Randsystem (Dreieck), das von den drei Komponenten Wasser, PCE und 2-Propanol gebildet wird, hat einen festen 1-Hexanolanteil (null Prozent). Alle Dreiecke, die parallel zu dieser Randfläche sind, haben ebenfalls einen konstanten 1-Hexanolanteil (Abb. 4.30).

Die Trennfläche kann somit durch eine endliche Zahl binodaler Kurven diskretisiert werden. Zwischen den einzelnen binodalen Kurven kann die Trennfläche durch Interpolation bestimmt werden.

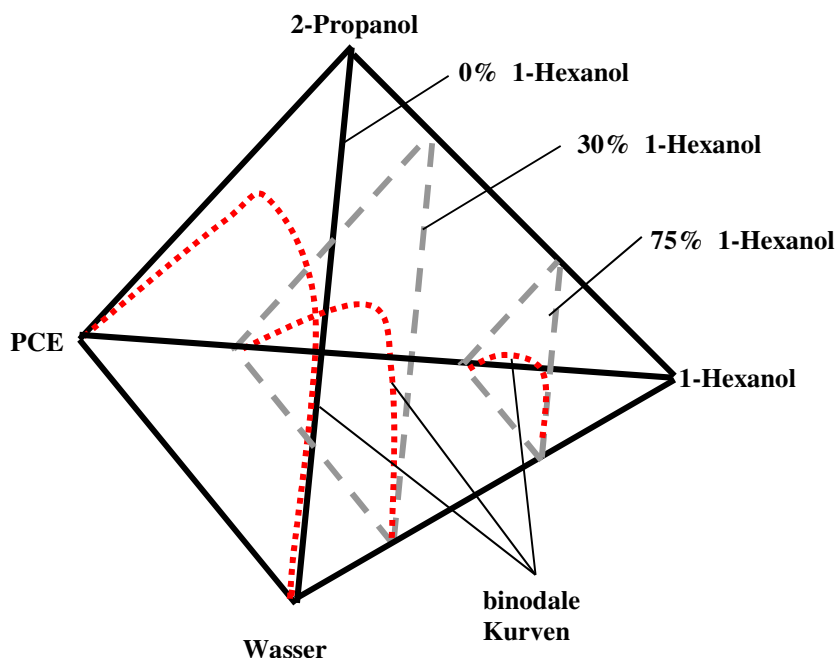


Abb. 4.30: Aufteilung der Trennfläche des quaternären Phasendiagramms in Binodalkurven in ternären Phasendiagrammen

Die Punkte der Trennfläche des quaternären Systems wurden mittels Versuchen in Erlenmeyerkolben bestimmt. Zu einer Mischung bestehend aus Wasser/PCE/1-Hexanol, die immer zwei Phasen ausbildet, wurde in kleinen Schritten (vgl. Kap 4.3.3) so lange 2-Propanol zugegeben bis die Mischung einphasig vorlag. Mit der Propanolzugabe änderte sich die Konzentrationen jeder der vier Komponenten, da sich das Gesamtvolumen vergrößerte. Dadurch war eine direkte Bestimmung eines Punktes der Trennfläche für eine bestimmte Hexanolkonzentration nicht möglich.

Daher wurden die gemessenen Punkte der Trennfläche zu Gruppen mit annähernd gleichen 1-Hexanol Volumenkonzentrationen zusammengefasst. Diese zehn Gruppen hatten einen 1-Hexanolanteil (v/v) von 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% und 75%. Das beispielhafte ternäre Phasendiagramme und die Binodalkurve für einen Hexanolanteil von 20% sind in Abb. 4.31 dargestellt.

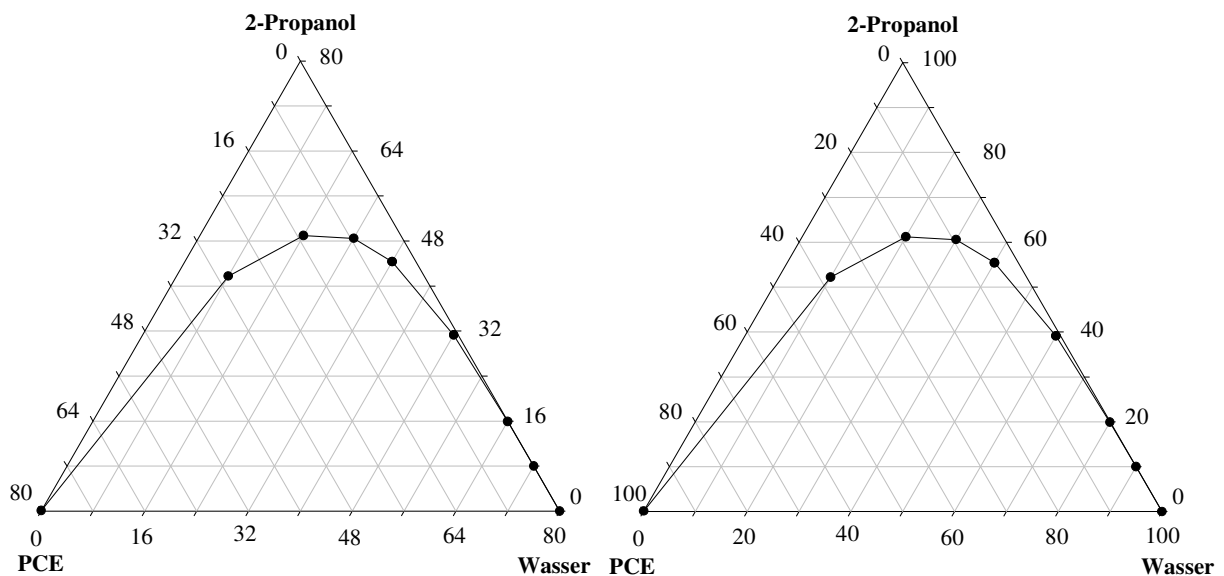


Abb. 4.31: Ternäre Phasendiagramme für einen konstanten Hexanolanteil von 20%

In Abb. 4.31 sind die Konzentrationen im linken ternären Phasendiagramm auf das quaternäre System mit einem konstanten Hexanolanteil von 20 Volumenprozent bezogen. In diesem gleichseitigen Dreieck sind aber die in Kap.3.4.4.3 erläuterten Aussagen für ternäre Phasendiagramme nicht mehr direkt anwendbar, da die Summe der drei Komponenten Wasser, PCE und 2-Propanol nicht mehr 1 (100%) sondern nur 0,8 (80%) ergibt. Daher ist es sinnvoll dieses System wieder auf ein „richtiges ternäres System“ zu überführen, in dem Summe der drei Komponenten 1 ist (rechtes ternäre Phasendiagramm in Abb. 4.31).

Für einen Hexanolanteil x_4 (in Volumenprozent) können die Komponenten wie folgt umgerechnet werden:

$$X_i^{\text{ternär}} = \frac{X_i^{\text{quaternär}}}{1 - \frac{X_4}{100}} \quad (4.76)$$

Diese Umrechnung wurde für alle zehn ternären Phasendiagramme mit konstanten Hexanolanteil durchgeführt und die Parameter der Handgleichung (Gleichung 4.69) für die binodale Kurve ermittelt. Die Parameter M und R sind in Abhängigkeit des Hexanolgehaltes der quaternären Mischung in Abb. 4.32 dargestellt.

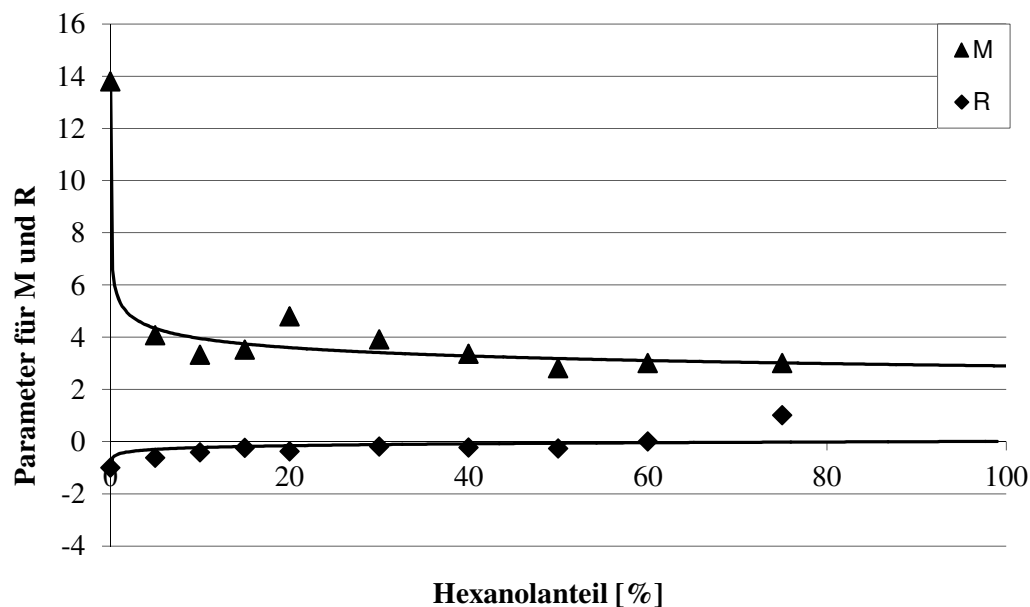


Abb. 4.32: Handparameter R und M (Gl. 4.69) in Abhängigkeit des Hexanolanteils (Rauten und Dreiecke sind Messwerte)

Für eine ternäre Mischung ohne Hexanol ($x_4=0$) wurde der Handparameter R zu 13,8 und der Parameter B zu -1 bestimmt. Zur Berechnung der Handparameter in Abhängigkeit des Hexanolanteils ($x_4>0$) wurden Näherungskurven ermittelt (Abb. 4.32), die wie folgt berechnet werden können:

$$R = 5,1 \cdot x_4^{-0,137} \quad (4.77)$$

$$M = 0,052 \cdot \ln(x_4) - 0,534 \quad (4.78)$$

In Abb. 4.33 sind Messwerte und die nach Gleichung 4.69, 4.77 und 4.78 berechneten Werte einer Binodalkurve für eine Mischung aus Wasser, PCE und 2-Propanol mit einem konstanten 1-Hexanolanteil von 20% dargestellt.

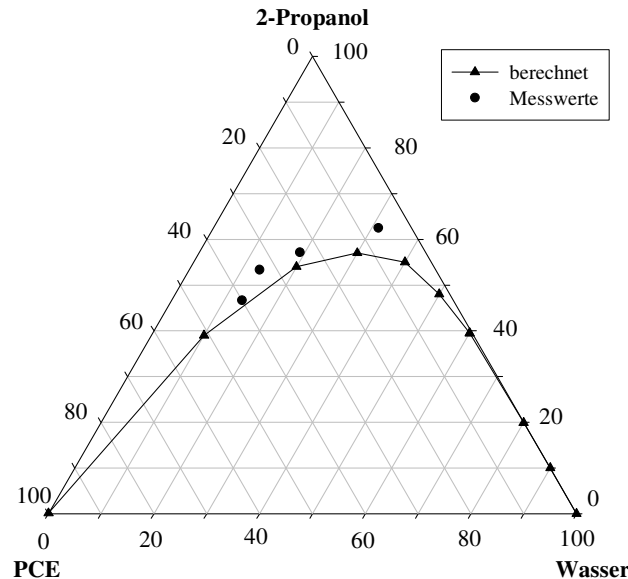


Abb. 4.33: Messwerte und berechnete Binodalkurve für Wasser, PCE und 2-Propanol mit einem konstanten Hexanolanteil von 20%

Ob eine quaternäre Mischung eine oder zwei Phasen ausbildet, kann für ein numerisches Modell in einem Algorithmus beschrieben werden. In Abhängigkeit des Hexanolanteils können die drei anderen Komponenten der quaternären Mischung auf 100% skaliert und die Parameter der Handgleichung berechnet werden (Gleichung 4.79 und 4.80). Aus der Gleichung 4.70 lässt sich die binodale Kurve berechnen. Je nachdem ob die Zusammensetzung der Mischung unter- oder oberhalb der Binodalkurve liegt, ist sie zwei- oder einphasig. Die Beschreibung der Phasenaufteilung im Zweiphasengebiet erfolgt im folgenden Kapitel 4.7.3.2.

4.7.3.2 Beschreibung der Phasenaufteilung

Die Summe aller Molenbrüche x_i in einer Phase j mit k Komponenten ergibt 1:

$$\sum_{i=1}^k x_{ij} = 1 \quad (4.79)$$

Aus dem NRTL Ansatz (vgl. Gleichung 4.70 bis 4.75) lässt sich der Anteil der Komponente i in der Phase j berechnen:

$$x_{ij} = \frac{x_i \cdot e^{-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}}}{\sum_{l=1}^k x_l \cdot e^{-\alpha_{lj} \cdot \tau_{lj}}} \quad (4.80)$$

Aus den experimentellen Ergebnissen für binäre, ternäre und quaternäre Mischungen, die die Phasenaufteilung beschreiben, wurden die Wechselwirkungsparameter τ_{ij} ($\neq \tau_{ji}$) und die Koordinationsparameter α_{ij} ($=\alpha_{ji}$) bestimmt. Diese drei Parameter sind in den Tab. 4.16 und Tab. 4.17 dargestellt. Der Index 1 steht für PCE, 2 für Wasser, 3 für 2-Propanol und 4 für 1-Hexanol.

Tab. 4.16: Wechselwirkungsparameter für den NRTL Ansatz

τ_{12}	τ_{21}	τ_{13}	τ_{31}	τ_{14}	τ_{41}	τ_{23}	τ_{32}	τ_{24}	τ_{42}	τ_{34}	τ_{43}
55	10^2	10^{-6}	10^2	10^{-6}	10^2	14	2	40	30	10^2	10^{-3}

Tab. 4.17: Koordinationsparameter für den NRTL Ansatz

α_{12}	α_{13}	α_{14}	α_{23}	α_{24}	α_{34}
0,21	0,3	0,3	0,3	0,245	0,3

Der Aufwand für die Bestimmung dieser Parameter erfordert zahlreiche Messwerte und ist für Mehrkomponenten-Systeme sehr umfangreich.

Mit den in Kap. 4.7.3 beschriebenen Methoden kann die Bestimmung, ob ein beliebiges Mischungsverhältnis der vier Komponenten Wasser, PCE, 1-Hexanol, 2-Propanol ein- oder zweiphasig ist, erfolgen und gegebenenfalls die Aufteilung der Komponenten in die zwei Phasen beschrieben werden. Die ermittelten Gleichungen können u.a. als konstitutive Beziehungen zur Beschreibung der Phasenaufteilung für ein numerisches Modell verwendet werden.

4.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die für eine Alkoholspülung wesentlichen physikalischen Eigenschaften von Wasser, den chlorierten Kohlenwasserstoffen TCE und PCE sowie den Alkoholen Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 1-Hexanol, 2-Ethyl-1-hexanol und Nonanol beschrieben. Aufbauend auf den Eigenschaften der Alkohole wurde die Auswahl und Zusammensetzung von Alkoholmischungen (Alkoholcocktails), die zur Sanierung von CKW Schadensherden geeignet sind, dargestellt. Herausgefunden wurde, dass ein Alkoholcocktail bestehend aus 2-Propanol, 1-Hexanol und Wasser die Anforderungen an eine Sanierungslösung für die beiden Schadstoffe TCE und PCE am besten erfüllt.

Die Änderung der Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Konzentration wurde systematisch untersucht. Die Phasenübergänge und Zusammensetzung der hydrophilen und lipophilen Phase wurden ebenfalls experimentell ermittelt. Aufbauend auf diesen Versuchsergebnissen wurden Messreihen aufgestellt. Für alle Einflussparameter der Alkoholspülung wurden Abschätzmethoden entwickelt. Dazu wurden einerseits bestehende mathematische Gleichungen weiterentwickelt. Andererseits mussten auch neue Abschätzmethoden, wie zur Beschreibung der Phasenaufteilung der Vier-Komponenten-Systeme, entwickelt werden. Die Abschätzmethoden wurden basierend auf den Messreihen kalibriert, und die Abschätzgenauigkeit der Gleichungen wurde bewertet.

Die Aufstellung dieser konstitutiven Beziehungen stellt die Grundlage für das neu entwickelte Modul für das numerische Modell MUFTE-UG dar, auf das in Kap. 6 näher eingegangen wird.

5 Experimentelle Untersuchung der Solubilisierung und Mobilisierung von DNAPL während einer Alkoholspülung

5.1 Stand der Wissenschaft

Zum Entfernen von DNAPL wurden bisher hauptsächlich einzelne Alkohole oder Alkohol-Wasser-Mischungen eingesetzt. Durch die Alkohole wird die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen Phase und der Schadstoffphase reduziert, und der DNAPL kann mobilisiert werden. Durch amphiphile Alkohole wird die Löslichkeit der lipophilen Schadstoffe in der wässrigen Phase erhöht.

In Batchexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Solubilisierungskapazität von TCE in Alkohol-Wasser-Mischungen von Methanol über Ethanol zu Propanol zunimmt (Chawla et al., 2001). Durch die zunehmende Kettenlänge des Alkoholmoleküls (die Anzahl der Kohlenstoffatome nimmt zu) wird der hydrophobe Alkylrest größer, und die Affinität zur lipophilen Schadstoffphase steigt (vgl. Kap. 4.3.1). Der Alkohol 1-Butanol (vier Kohlenstoffatome) ist nicht mehr unbegrenzt in Wasser löslich, seine Wasserlöslichkeit beträgt nur noch 79 g/l. Durch das hohe Bestreben von Butanol, sich mit der Schadstoffphase zu mischen, kann die Dichte eines DNAPL relativ schnell verringert werden. Ramsburg und Pennell (2002) stellten für die Mischungen Wasser / 1-Butanol / Chlorbenzol und Wasser / 1-Butanol / TCE ternäre Phasendiagramme auf und untersuchten die Umwandlung der beiden DNAPL Chlorbenzol und TCE in einen LNAPL durch die Zugabe von 1-Butanol. Dies ist für Chlorbenzol aufgrund seiner Dichte von 1,11 g/cm³ möglich, für schwere DNAPL wie beispielsweise TCE (Dichte 1,46 g/cm³) müssten aber schon einige Porenvolumen der Butanol-Wasser-Mischungen in einem Grundwasserleiter gespült werden, um die Dichte der Schadstoffphase auf einen Wert von kleiner 1 g/cm³ zu verringern. Da ein Alkohol auch immer die Grenzflächenspannung verringert, ist eine solche Verringerung der Dichte (density-modified-displacement) auch immer mit dem Risiko einer unkontrollierten Verlagerung des Schadstoffes in tiefere, nicht kontaminierte Bereiche eines Grundwasserleiters verbunden.

In Batchexperimenten wurden die ternären Systeme Wasser, Alkohol (2-Propanol bzw. 2-Methyl-2-Propanol) und DNAPL (TCE bzw. PCE) untersucht (Brandes & Farley, 1993). Dabei zeigte sich, dass für eine Alkoholspülung das Mischungsverhalten, das in ternären Phasendiagrammen darstellbar ist, und die Affinität des Alkohols zur Schadstoffphase von entscheidender Bedeutung sind. Von den beiden Alkoholen hat 2-Methyl-2-Propanol das höhere Bestreben in die Schadstoffphase einzudringen und damit die Dichte eines DNAPL zu redu-

zieren. Daher war auch in Säulenversuchen, in denen der Alkohol mit einer aufwärtsgerichteten Strömung den Porenraum durchfloss, der prozentuale Austrag für 2-Methyl-2-Propanol höher als für 2-Propanol. Bei den Säulenversuchen konnte zum Teil aber auch eine abwärts gerichtete Mobilisierung des DNAPL beobachtet werden. In den durchgeführten Säulenversuchen konnte sowohl ein DNAPL Austrag in gelöster Form als auch ein Austrag in einer separaten Schadstoffphase beobachtet werden. Während bei einer Ethanolspülung PCE gelöst in der Alkohol-Wasser-Phase entfernt wird, findet bei einer 1-Propanolspülung zunächst ein Austrag in mobilisierter Form gefolgt von einer Solubilisierung statt (Lunn & Kueper, 1997).

Neben der Mobilisierung und Solubilisierung des Schadstoffes während einer Alkoholspülung sind auch die hydraulische Kontrolle und Steuerung des Alkohols von Bedeutung. Aufgrund der geringeren Dichte von Alkoholen gegenüber Grundwasser spielen Auftriebseffekte bei der hydraulischen Kontrolle eine wichtige Rolle. Außerdem weisen besonders langkettige Alkohole eine dynamische Viskosität auf, die ein Vielfaches von Wasser beträgt. Dies wirkt sich sowohl auf die Durchflussgeschwindigkeit (vgl. Gesetz von Darcy) als auch auf mögliche Instabilitäten (Fingering) einer Alkoholspülung aus. Die horizontale Ausbreitung von Ethanol in einem unkontaminierten, uniformen Porengrundwasserleiter wurde von Grubb & Sitar (1999) in einer Versuchsrinne untersucht. In den Versuchen zeigte sich, dass sich eine schräge Alkoholfront ausbildet. Der Neigungswinkel der Alkoholfront ist von den Fluideigenschaften, den Eigenschaften des porösen Mediums und der Injektionsgeschwindigkeit abhängig. In der Literatur gibt es Gleichungen, mit denen die Ausbreitung der Alkoholfront abgeschätzt werden kann. Diese Abschätzmethoden liefern im Labormaßstab eine gute Übereinstimmung mit den Versuchen. Dass diese Methoden auch für einen heterogenen Grundwasserleiter geeignet sind, darf angezweifelt werden.

Für die meisten Alkoholspülungen (Brandes & Farley, 1993; Lunn & Kueper, 1997 und Tien et al., 2000) wurden aufwärtsgerichtete Strömungen eingesetzt, da dort der Auftrieb und die Strömungsrichtung identisch sind. Aber auch bei aufwärts gerichteten Strömungsverhältnissen kann es zu Instabilitäten kommen, wie Säulenversuche mit einer 1-Propanolspülung zeigten. Bei diesen Versuchen konnte ein starkes Fingering der Schadstoffphase beobachtet werden (Lunn & Kueper, 1997).

Bei den durchgeführten Alkoholspülungen zeigte sich, dass die Auswahl der Alkohole die Austragsprozesse (Mobilisierung und Solubilisierung) wesentlich beeinflusst. Aufgrund der höheren Viskosität und der geringeren Dichte der Alkohole im Vergleich zu Grundwasser stellte die hydraulische Steuerung aufgrund von Auftriebseffekten und Instabilitäten ein Problem dar. Bei allen Versuchen konnte außerdem die Gefahr einer unkontrollierten Mobilisierung der Schadstoffphase nie gänzlich ausgeschlossen bzw. vermieden werden.

5.2 Versuchsprogramm

Im Rahmen eines PWAB (Projekt Wasser Abfall Boden) Forschungsvorhabens wurde in der Forschungseinrichtung VEGAS der Einsatz von Alkoholcocktails zur Sanierung von mit chlorierten Kohlenwasserstoffen verunreinigten Grundwasserleitern in Säulenversuchen untersucht (vgl. Hofstee, 2003 und Anhang C). Die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen waren die Grundlage der nachfolgend beschriebenen Experimente, in deren Rahmen weitergehende wichtige Erkenntnisse erarbeitet wurden.

Das Hauptaugenmerk lag auf der Untersuchung des Mobilisierungs- und Solubilisierungsverhaltens diverser Alkoholmischungen auf die Schadstoffgruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe, die zu den am häufigsten vorkommenden Grundwasserkontaminationen zählen (Westrick et al., 1984). Als repräsentative Vertreter dieser Schadstoffgruppe wurden die beiden DNAPL PCE und TCE ausgewählt und in den Säulenversuchen eingesetzt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Säulenversuche war die Untersuchung des Einflusses der aufwärtsgerichteten Filtergeschwindigkeit, die dem Absinken eines mobilisierten DNAPL entgegenwirkt, auf das Austragsverhalten der Schadstoffe. Zur Untersuchung der Wirkungsweise der Alkohole bei der Abreinigung eines DNAPL wurde ein Säulenversuchsstand geplant und gebaut. Die durchgeführten Säulenversuche, deren Randbedingungen sowie die Versuchsziele werden in diesem Kapitel näher beschrieben und diskutiert. Eine Übersicht über alle Säulenversuche kann den Anhang C entnommen werden.

5.3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der Versuchsstand (Abb. 5.1) bestand aus einer 60 cm langen Glassäule mit einem Innendurchmesser von 6 cm. Am oberen Ende der Säule waren ein Probenahmeventil und zwei getrennt voneinander ansteuerbare Phasenabscheider angeschlossen. Damit der Versuchsstand ein geschlossenes System bildet, waren die Phasenabscheider mit zwei Spülflaschen verbunden. Über zwei Fritten wurde die Gasphase im Acetonitril gelöst, so dass die Schadstoffkonzentration in der Gasphase anschließend analytisch bestimmt und Verdunstungsverluste bilanziert werden konnten.

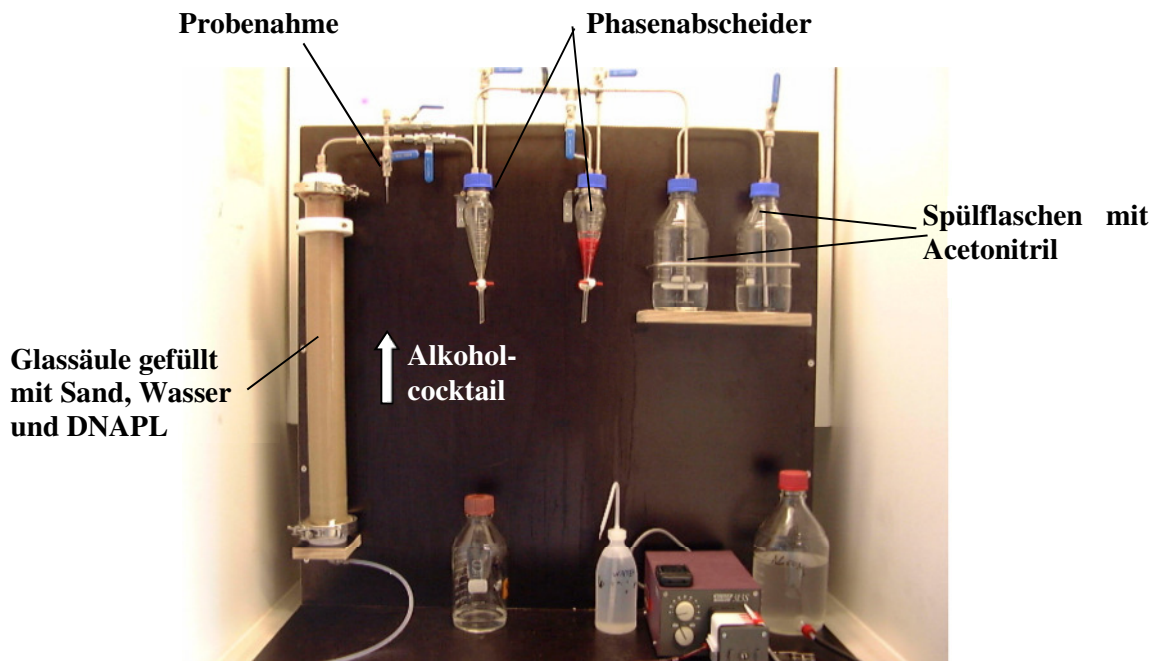


Abb. 5.1: Aufbau des Säulenversuchsstandes

Für die Versuche wurde die Glassäule mit Sand gefüllt, der verdichtet wurde. Anschließend wurde die Säule von unten nach oben mit Kohlenstoffdioxid durchströmt, um die Luft aus dem Porenraum zu verdrängen. Durch eine Wasserspülung von unten nach oben wurde das Kohlenstoffdioxid aus der Säule verdrängt, wobei eventuell eingeschlossene CO_2 -Bläschen im Wasser gelöst und damit eine 100% Wassersättigung erreicht wurde. In die wassergesättigte Säule wurde ein mit dem Tracer Sudan IV ($c = 0,06 \text{ g/l}$) rot gefärbter DNAPL von unten injiziert, bis sich der Schadstoff homogen in der ganzen Säule verteilt hatte. Durch eine anschließende Wasserspülung von oben nach unten wurde der DNAPL soweit aus dem Porenraum verdrängt, bis er nur noch in residualer Sättigung vorlag. Nach dieser Vorbereitung war eine definierte und reproduzierbare Ausgangssituation für die Versuche mit unterschiedlichen Sanden (Abb. 5.2 und Tab. 5.1) und Schadstoffen hergestellt.

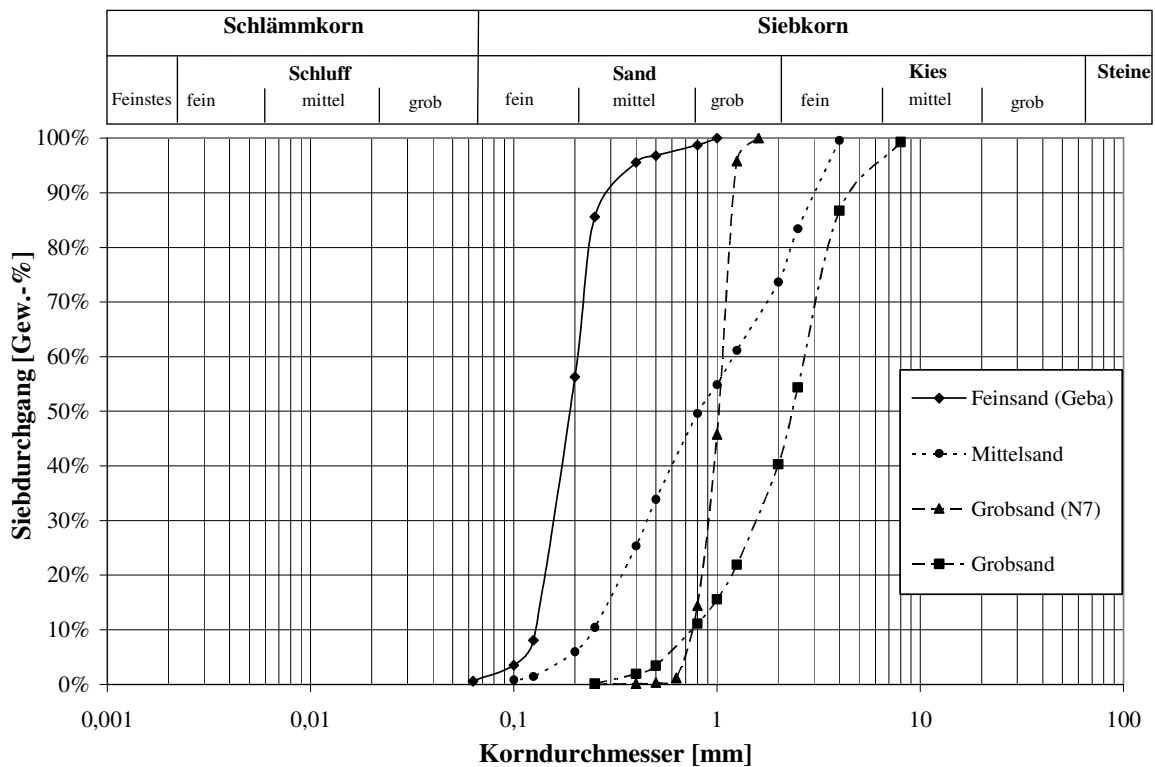


Abb. 5.2: Sieblinien der in Säulenversuchen verwendeten Sande

Tab. 5.1: Bodenkennwerte der verwendeten Sande

Sandart	Korngrößenbereich [mm]	Ungleichförmigkeitszahl	gemessener Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]	Permeabilität [m ²]
Feinsand (Geba)	0,06 – 0,3	1,4	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
Mittelsand	0,1 - 4	4,5	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-11}$
Grobsand (N7)	0,5-1,5	1,5	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$
Grobsand	0,2 - 8	3,5	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-10}$

Zum Durchspülen des Sandes in der Glassäule wurde eine Masterflex Pumpe (8-Kanal-Pumpenkopf, 4 Rollen Novodirect GmbH) verwendet, um eine möglichst konstante Durchflussmenge (constant flux) zu gewährleisten. Die Versuche zur Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit wurden mit gleich bleibender Druckhöhe (constant head) durchgeführt.

Wenn im Folgenden von Alkoholcocktail gesprochen wird, ist immer, sofern nicht explizit eine andere Zusammensetzung erwähnt wird, eine Mischung bestehend aus 54 Volumenprozent 2-Propanol, 23 Volumenprozent 1-Hexanol und 23 Volumenprozent Wasser gemeint. Dieser Alkoholcocktail hat bei 20°C eine Dichte von 0,85 g/cm³ und eine dynamische Viskosität von 3,7 mPa s.

5.4 Kritische Geschwindigkeit

5.4.1 Experimentelle Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit

Eine große Gefahr bei der Sanierung von Grundwasserleitern, die mit DNAPL kontaminiert sind, ist die unkontrollierte Verteilung und Verlagerung des Schadstoffes in tiefere Aquiferbereiche. Eine solche unkontrollierte Mobilisierung stellt ein großes Risiko bei der Sanierung von DNAPL Schadensfällen dar und ist unter allen Umständen zu vermeiden. Im Folgenden wird untersucht, welche Parameter eine solche Mobilisierung beeinflussen und wie die unkontrollierte Verlagerung bei einer Alkoholspülung vermieden werden kann.

Ein in der Bodenmatrix eingeschlossenes NAPL Tröpfchen wird mobilisiert, sobald die Kräfte, die eine Verlagerung des Tropfens auslösen, größer sind als die Kräfte, die den NAPL im Boden halten. Die Gewichtskraft und die Druckkraft, die durch die Strömung ausgelöst wird, versuchen das Tröpfchen zu bewegen. Der Mobilisierung wirkt die Kapillarkraft entgegen (Abb. 5.3). Außer diesen Kräften wirken auch noch weitere Kräfte wie beispielsweise Reibungskräfte. Diese spielen aber im Vergleich zu den drei erst genannten eine untergeordnete Rolle (Pennell et al., 1996) und können somit für diese Betrachtung vernachlässigt werden.

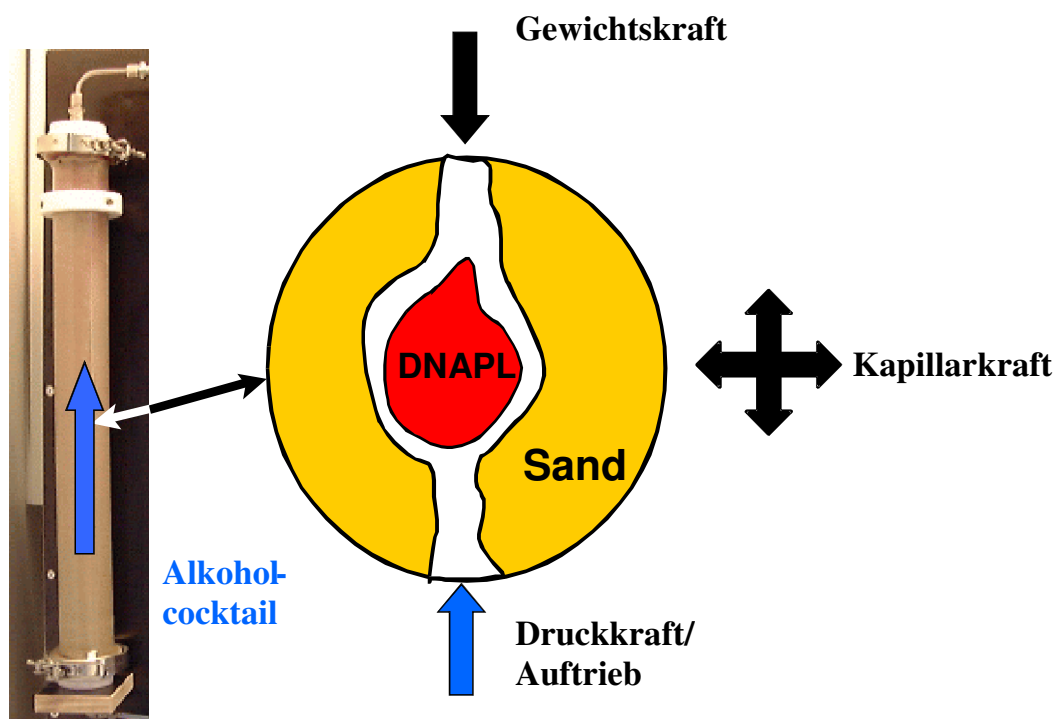


Abb. 5.3: Darstellung der auf einen DNAPL Tropfen wirkenden Kräfte

Die mathematisch exakte Beschreibung der Kräfte ist relativ schwierig, da diese für eine Alkoholspülung sowohl orts- als auch zeitabhängig sind. Außerdem läuft die Änderung der relevanten Einflussparameter dieser Kräfte unterschiedlich schnell ab. Daher wurden zunächst Säulenversuche durchgeführt, um die kritische Geschwindigkeit v_{krit} experimentell zu bestimmen. Als kritische Geschwindigkeit wird die Filtergeschwindigkeit bezeichnet, ab der keine abwärtsgerichtete Mobilisierung des DNAPL mehr beobachtet werden konnte.

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben war die Glassäule zu Versuchsbeginn mit Sand gefüllt, wassergesättigt und enthielt den Schadstoff in residualer Sättigung. Auf einem höhenverstellbaren Laborständer (Hebebühne) befand sich der Alkoholcocktail in einem Vorratsgefäß, das mit dem Einlauf am Fuß der Glassäule verbunden war. So konnte der Alkoholcocktail bei definierten Randbedingungen (constant head) die Glassäule von unten nach oben durchströmen. Der Durchfluss wurde somit über eine annähernd konstante Druckhöhe geregelt. Sobald der Alkoholcocktail auf den Schadstoff traf, wurde dieser durch die Verringerung der Grenzflächenspannung mobilisiert. Da der DNAPL mit Sudan IV rot gefärbt war, konnte die Mobilisierung durch den Zusammenschluss von mehreren kleinen Tropfen zu größeren Tropfen bzw. Fäden beobachtet werden. In Abhängigkeit vom Durchfluss (eingestellte Druckhöhe) fand eine Verlagerung des DNAPL nach unten oder nach oben statt. Wenn der Schadstoff nach unten floss, wurde die Druckhöhe schrittweise so lange erhöht, bis sich der Schadstoff „in der Schwebe“ (Kräftegleichgewicht) befand bzw. gerade aufwärts gerichtet mobilisiert wurde. Im umgekehrten Fall, d.h. bei einer aufwärts gerichteten Verlagerung des DNAPL, wurde die Druckhöhe schrittweise verringert.

Die durch die Druckhöhe definierte, vertikal aufwärts gerichtete Filtergeschwindigkeit in der Säule, bei der gerade kein Absinken des Schadstoffes (unkontrollierte, abwärts gerichtete Mobilisierung) mehr stattfindet, wird als kritische Geschwindigkeit bezeichnet. Für einen uniformen Feinsand und einen uniformen Grobsand (N7) wurde die kritische Geschwindigkeit von Hofstee et al. (2003) bestimmt (siehe Anhang C). In den im Folgenden aufgelisteten, weitergehenden Versuchen wurde die kritische Geschwindigkeit auch für Sande mit einer größeren Ungleichförmigkeitszahl ermittelt und ausgewertet (Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Randbedingungen der Versuche zur Ermittlung der kritischen Geschwindigkeit von TCE und PCE in Mittel- und Grobsand

Nr.	Alkoholcocktail (v/v)	Sand	Porosität	Poren- volumen [cm ³]	Schadstoff Masse [g] Sättigung [-]	Geschwin- digkeit [m/d]
V1	2-Propaonol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Mittel- sand	0,31	525	TCE 160 0,21	variabel
V2	2-Propaonol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Mittel- sand	0,33	560	PCE 264 0,29	variabel
V3	2-Propaonol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Grob- sand	0,38	645	TCE 161 0,18	variabel
V4	2-Propaonol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Grob- sand	0,38	645	PCE 219 0,21	variabel

Die Ergebnisse der Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit werden in Tab. 5.3 gezeigt. Die Dichte von TCE gegenüber PCE ist um ca. 15% geringer (Tab. 4.2). Außerdem ist die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und TCE um mehr als 20% geringer als die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und PCE (Tab. 4.15). Dies sind zwei der wesentlichen Gründe, warum die Werte der kritischen Geschwindigkeit von PCE gegenüber TCE etwas größer sind. Je größer der Durchmesser zwischen einzelnen Poren im Sand ist, umso größer muss auch die Geschwindigkeit der Strömung sein, um einen aufwärts gerichteten Strömungsgradienten zu erzeugen, der ein Absinken des DNAPL verhindert. Die kritische Geschwindigkeit ist vor allem beim Beginn einer Alkoholspülung wichtig. Während einer Alkoholspülung nimmt die Gefahr einer unkontrollierten Mobilisierung ab, da die Dichte des DNAPL durch den schwellenden Alkohol kontinuierlich verringert wird.

Tab. 5.3: Kritische Geschwindigkeit für TCE und PCE in Fein-, Mittel- und Grobsand

Sand	Durchlässigkeits- beiwert ¹⁾		Permeabilität [m ²]	Porosität	Schad- stoff	kritische Ge- schwindigkeit [m/d]
	[m/s]	[m/d]				
Feinsand (Geba) ²⁾	1,4·10 ⁻⁴	12	1,4 10 ⁻¹¹	0,40	TCE	0,25
				0,37	PCE	0,29
Mittelsand	4,3·10 ⁻⁴	37	4,4 10 ⁻¹¹	0,34	TCE	~0,7
				0,34	PCE	~0,7
Grobsand (N7) ²⁾	3,2·10 ⁻³	280	3,3 10 ⁻¹⁰	0,39	TCE	~2,1
				0,39	PCE	~2,3
Grobsand	4,5·10 ⁻³	390	4,6 10 ⁻¹⁰	0,39	TCE	~3,0
				0,38	PCE	~3,1

¹⁾ bezogen auf Wasser

²⁾ Hofstee et al. (2003)

Böden mit einer großen Ungleichförmigkeitszahl haben Poren mit unterschiedlich ausgedehnten Porendurchmessern. Dadurch ist es möglich, dass bei einer Alkoholspülung mit geringen Filtergeschwindigkeiten bzw. nahe der kritischen Geschwindigkeit gleichzeitig eine aufwärts- und abwärts gerichtete Mobilisierung eines DNAPL beobachtet werden kann. Daher ist besonders bei Sanden mit einer höheren Ungleichförmigkeitszahl die kritische Geschwindigkeit kein exakt zu definierender Punkt, sondern eine „Richtgeschwindigkeit“. Die kritische Geschwindigkeit ist ein wichtiger Planungsparameter zur Bestimmung der Mindestdurchflüsse bei einer Alkoholspülung. Sie kann zur Festlegung von Brunnenanordnungen und zur Bestimmung der notwendigen Durchflüsse (Pumpraten) für eine Sanierung mittels Alkoholspülung herangezogen werden.

5.4.2 Abschätzung der kritischen Geschwindigkeit

Für die Mobilisierung eines DNAPL sind im Wesentlichen Kapillarkräfte, Gewichtskräfte (Auftrieb) und Viskositätskräfte verantwortlich.

Pennell et al. haben im Jahr 1996 Versuche in einer 11,5 cm langen Glassäule durchgeführt, um den Einfluss dieser Kräfte auf die Mobilisierung von residualem PCE während einer Tensidspülung zu untersuchen und zu beschreiben.

Sie definierten eine dimensionslose Kennzahl, die „Total Trapping Number N_T “, als Summe der beiden dimensionslosen Kennzahlen Kapillanzahl und Bondzahl. Die Kapillanzahl gibt das Verhältnis von Viskositätskraft (viskose Reibungskraft) zu Kapillarkraft an. Die Bondzahl beschreibt das Verhältnis von Volumenkraft (Auftriebs- bzw. Gewichtskraft) ebenfalls zur Kapillarkraft.

Aus der Herleitung von Penell et al. ergeben sich die Kapillar- und Bondzahl aus der Filtergeschwindigkeit q_w , der Viskosität μ_w , der Erdbeschleunigung g , der Permeabilität k_0 , der relativen Permeabilität k_{rw} , der Grenzflächenspannung $\sigma_{nw,w}$ und dem Benetzungswinkel θ wie folgt:

$$N_{Ca} = \frac{q_w \cdot \mu_w}{\sigma_{nw,w} \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

$$N_{Bo} = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot k_0 \cdot k_{rw}}{\sigma_{nw,w} \cdot \cos \theta} \quad (5.2)$$

Die Total Trapping Number ist Summe der beiden Kennzahlen:

$$N_T = \sqrt{N_{Ca}^2 + 2N_{Ca}N_{Bo} \sin \alpha + N_{Bo}^2} \quad (5.3)$$

Der Winkel α ist der Winkel zwischen der Horizontalen und der Strömungsrichtung.

Für eine vertikal aufwärtsgerichtete Strömung ergibt sich die Total Trapping Number zu:

$$N_T = |N_{Ca} + N_B| \quad (5.4)$$

Die Kapillarkräfte wirken der Mobilisierung eines DNAPL Tropfens entgegen, da sie ihn im Boden „festhalten“. Die Strömungskräfte versuchen den Tropfen in Richtung der Strömung zu mobilisieren. In Abhängigkeit von der Dichte des NAPL Tropfens und des umgebenden Fluids wirkt die Resultierende dieser Kraft, die durch den Dichteunterschied der Phasen hervorgerufen wird, vertikal nach oben (Auftrieb) oder vertikal nach unten. Umso größer die Total Trapping Number wird, desto größer ist die Tendenz, dass eine Mobilisierung stattfindet. Pennell et al. (1996) fanden bei ihren Versuchen heraus, dass die Mobilisierung des residualen PCE bei einer Tensidspülung ab einer Total Trapping Number von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ beginnt. Erreicht die dimensionslose Kennzahl den Wert 10^{-3} , findet eine komplette Verlagerung des PCE statt.

Betrachtet man die einzelnen Parameter der Total Trapping Number, so erkennt man, dass bei einer Tensidspülung im Wesentlichen nur eine Größe, nämlich die Grenzflächenspannung, verändert wird. Bei einer Alkoholspülung verändern sich aufgrund der Affinität der Alkohole zur wässrigen Phase als auch zur Schadstoffphase zusätzlich zur Grenzflächenspannung sowohl die Viskositäten beider Phasen als auch der Dichteunterschied zwischen den Phasen. Die einzelnen Prozesse laufen des Weiteren unterschiedlich schnell ab.

Aus den Gleichungen 5.1 bis 5.4 ergibt sich die Filtergeschwindigkeit für eine vertikal aufwärtsgerichtete Strömung zu (Hofstee, 2003):

$$q_w = \frac{N_T \cdot \sigma - (\rho_N - \rho_w) \cdot g \cdot k_0 \cdot k_{rw}}{\mu_w} \quad (5.5)$$

Betrachtet man die einzelnen Parameter für eine Alkoholspülung mit dem Schadstoff PCE, können sich die Werte in den folgenden Intervallen bewegen:

Grenzflächenspannung σ :	0 bis 48 mN/m
Dichtedifferenz $\Delta\rho$ (20°C):	0 bis 0,8 g/cm ³
Relative Permeabilität k_{rw} :	0 bis 1
Dynamische Viskosität μ (20°C):	1 bis 5 mPa s

Die beiden Parameter Erdbeschleunigung und Permeabilität, die in die Gleichung 5.5 eingehen, sind konstant.

Erdbeschleunigung:	9,81 m/s ²
Permeabilität k_0 :	konstant, abhängig vom Bodenmaterial

Zur Berechnung der kritischen Geschwindigkeit wurde von einer Grenzwertbetrachtung ausgegangen. Zu Beginn einer Alkoholspülung zur Sanierung einer PCE Kontamination ist der Dichteunterschied zwischen der wässrigen Phase und der Schadstoffphase maximal ($\Delta\rho=0,8$ g/cm³). Geht man davon aus, dass die Grenzflächenspannung sofort komplett reduziert wird ($N_T \sigma \rightarrow 0$), die Reduzierung der Dichtedifferenz aber langsamer abläuft und die relative Permeabilität 0,2 beträgt, ergeben sich die in der Tab. 5.4 aufgelisteten kritischen Geschwindigkeiten.

Tab. 5.4: Berechnete und gemessene kritische Geschwindigkeit für PCE

Sand	berechnete Filtergeschwindigkeit [m/d]	experimentell ermittelte kritische Geschwindigkeit [m/d]
Feinsand (Geba)	0,6	0,29 ¹⁾
Mittelsand	1,6	~0,7
Grobsand (N7)	12,2	~2,3 ¹⁾
Grobsand	17,1	~3,1

¹⁾ Hofstee et al. (2003)

In der folgenden Tabelle sind auch die berechneten Geschwindigkeiten für TCE dargestellt.

Tab. 5.5: Berechnete und gemessene kritische Geschwindigkeit für TCE

Sand	berechnete Filtergeschwindigkeit aus N_T [m/d]	kritische Geschwindigkeit [m/d]
Feinsand (Geba)	0,5	0,25 ¹⁾
Mittelsand	1,3	~0,7
Grobsand (N7)	9,6	~2,1 ¹⁾
Grobsand	13,6	~3,0

¹⁾ Hofstee et al. (2003)

Die aus der Total Trapping Number berechnete Filtergeschwindigkeit zu Beginn einer Alkoholspülung ist bis um das Fünffache größer als die in den Versuchen gemessene kritische Geschwindigkeit. Sobald der Alkoholcocktail mit einem DNAPL Tröpfchen in Kontakt kommt, können sich die Konzentrationen in den einzelnen Phasen ändern oder eine Mischphase entstehen. Dadurch ändern sich die Parameter wie Dichte, Viskosität, relative Permeabilität und Grenzflächenspannung, die die kritische Geschwindigkeit beeinflussen. Die Änderung dieser Parameter läuft unterschiedlich schnell ab, so dass eine exakte Berechnung der kritischen Geschwindigkeit nicht möglich ist. Die kritische Geschwindigkeit ist eine zeitabhängige Größe.

Zur Planung einer Sanierung ist daher ein Säulenversuch zur Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit mit realem Bodenmaterial sinnvoll, da eine Berechnung, wie sie im Vorangehenden beschrieben wurde, auf der sicheren Seite liegt und die kritische Geschwindigkeit überschätzt würde. Für einen Sanierungsversuch würden sich mit der berechneten kritischen Geschwindigkeit sehr hohe Pumpraten ergeben, die unwirtschaftlich wären. Bei der Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit für ein Bodenmaterial ist auch die Heterogenität zu berücksichtigen. Je heterogener ein Boden aufgebaut ist, umso größer muss die Filtergeschwindigkeit sein, um in allen Bereichen eines Grundwasserleiters ein Absinken eines DNAPL zu vermeiden.

5.5 Sanierungsversuche

Nachdem im vorherigen Kapitel die Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit beschrieben und erläutert wurde, wird im Folgenden auf die Optimierung des Sanierungsverhaltens von Alkoholspülungen eingegangen. Dabei wurden sowohl die einzelnen Bestandteile, die Konzentration der Alkohole als auch die Abfolge der Alkoholspülung (z.B. eine Alkoholspülung gefolgt von einer Wasserspülung) erforscht und diskutiert. Zur Untersuchung dieser Einflussfaktoren wurden zahlreiche Säulenversuche durchgeführt, deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln dargestellt werden. Bei den meisten Säulenversuchen wurde immer nur ein Parameter (Zusammensetzung des Alkoholcocktails, poröses Medium, Durchfluss) geändert, um die Ergebnisse miteinander vergleichen und bewerten zu können.

5.5.1 Untersuchung des Mobilisierungsverhaltens und Solubilisierungsverhaltens während einer Alkoholspülung

Die Austragsart bzw. der Austragsmechanismus sind für eine Alkoholspülung von entscheidender Bedeutung. Wird bei einer Sanierung der Schadstoff als eigene Phase ausgetragen, kann innerhalb einer relativ kurzen Zeit eine große Schadstoffmasse entfernt werden. Eine Mobilisierung eines DNAPL erhöht aber auch immer die Gefahr einer unkontrollierten Verlagerung des Schadstoffes. Daher ist es wichtig, so lange eine Mobilisierung stattfindet, die kritische Geschwindigkeit im Bereich des mobilisierten Schadstoffes in einem Grundwasser aufrecht zu erhalten. Wird der Schadstoff in gelöster Form aus einem Grundwasserleiter entfernt, sind die Austragsraten geringer, dafür ist aber auch eine unkontrollierte Verlagerung bei richtiger Brunnenanordnung nahezu ausgeschlossen.

In der Tab. 5.6 sind für drei durchgeführte Sanierungsversuche die Randbedingungen aufgelistet. Die Säulen wurden, wie in Kap. 5.3 beschrieben, vorbereitet. Im Feinsand erreichte die residuale Schadstoffsättigung Werte von über 20%. Diese residuale Schadstoffsättigung wirkt zunächst sehr hoch, ist für DNAPL bei homogener Verteilung und kleinen Poren aber keine Seltenheit (Cohen & Mercer, 1993 und Wilson et al. 1990).

Tab. 5.6: Randbedingungen der Sanierungsversuche für Feinsand (Geba) und Grobsand (N7)

Nr.	Alkoholcocktail (v/v)	Sand	Porosität	Porenvolumen [cm ³]	Schadstoff Masse [g] Sättigung [-]	Geschwindigkeit [m/d]
R1	2-Propaonol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Feinsand (Geba)	0,39	662	PCE 262 0,24	1,9
R2 ¹⁾	2-Propaonol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Feinsand (Geba)	0,40	679	PCE 227 0,21	3,5
R3 ²⁾	2-Propaonol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Grobsand (N7)	0,38	645	PCE 160 0,15	10,7

¹⁾ Zwei Glassäulen übereinander und nur die untere war mit PCE in residualer Sättigung gefüllt

²⁾ Nach zwei injizierten Porenvolumen Alkoholcocktail, erfolgte Wasserzugabe

Bei allen Säulenversuchen wurde mit einer Pumpe ab dem Versuchszeitpunkt Null kontinuierlich (constant flux) Alkoholcocktail zugegeben, so dass der Sand in der Säule von unten nach oben mit Alkoholcocktail durchspült wurde. Die Filtergeschwindigkeit im Versuch R1 betrug für den Feinsand ca. 2 m/d und im Versuch R3 für den Grobsand ca. 11 m/d. Die Geschwindigkeiten wurden im Gegensatz zu den Versuchen von Hofstee (2003) so gewählt, dass der Quotient aus Filtergeschwindigkeit und kritischer Geschwindigkeit bei beiden Versuchen ähnlich war (Feinsand: siebenfache kritische Geschwindigkeit und Grobsand N7: fünffache kritische Geschwindigkeit). Am oberen Auslauf der Säule wurde die entnommene Fluidmischung in einem Scheidetrichter gesammelt. Die Proben wurden über ein Intervall, meist 10 Minuten, gesammelt. Anschließend wurden diese Proben analysiert. Sofern mehrere Phasen im Scheidetrichter vorlagen, wurden diese zuerst getrennt und anschließend analysiert. Von allen Phasen wurde außerdem die Dichte mittels Piknometer gemessen.

Zu Beginn der Alkoholspülung wurde zunächst durch den injizierten Alkoholcocktail das Wasser aus dem Porenvolumen des Sandes in der Säule verdrängt. Beim Kontakt des Alkoholcocktails mit dem residualen PCE wurden mehrere Prozesse in Gang gesetzt. Die Alkohole verringerten die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen und der Schadstoffphase. Dadurch wurden die Kapillarkräfte herabgesetzt und der Schadstoff mobilisiert. Da der schwelende Alkohol 1-Hexanol eine hohe Affinität zur organischen Phase hat, drang er in diese ein und vergrößerte deren Volumen bei einer gleichzeitigen Herabsetzung der Dichte.

Durch die aufwärts gerichtete Strömung, deren Filtergeschwindigkeit größer als die kritische Geschwindigkeit war, sowie die Herabsetzung der Dichte des DNAPLs fand trotz der Mobilisierung des Schadstoffs keine abwärtsgerichtete Verlagerung des PCE statt. Der DNAPL wurde am oberen Säulenende aus der Säule gespült. Neben dem Austrag als separate Schadstoffphase wurde auch ein Teil des PCE im Alkoholcocktail gelöst und somit in gelöster Form ausgetragen. Da die Dichte des DNAPL durch den nachströmenden Alkoholcocktail kontinuierlich verringert wurde, konnte der DNAPL sogar in einen LNAPL umgewandelt werden.

Die Veränderung der Dichte und der Schadstoffaustrag sind in den Abb. 5.4 und Abb. 5.5 dargestellt. Es sind jeweils die Dichteänderungen der einzelnen Phasen am Auslauf (linke Ordinate) und der kumulative Schadstoffaustrag (rechte Ordinate) über die gespülten Porenvolumen abgebildet.

Man erkennt, dass die Dichte der aus dem Feinsand (Abb. 5.4) ausgetragenen Schadstoffphase bereits nach 1,5 gespülten Porenvolumen um mehr als 35 % abgenommen hatte und anschließend nur noch eine Mischphase bestehend aus Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE ausgetragen wurde. Ungefähr 70% des PCE wurden in mobilisierter Form (als eigene Phase) und weniger als 10% in solubilisierter Form ausgetragen.

Im Grobsand (Abb. 5.5) dominierten andere Mechanismen des Schadstoffaustrags. Bereits nach einem injizierten Porenvolumen Alkoholcocktail war die Dichte der ausgetragenen nicht benetzenden Phase (überwiegend PCE und Hexanol) kleiner als 1 g/cm^3 . Wie im oben beschriebenen Versuch im Feinsand wurde nach ca. 1,5 Porenvolumen nur noch eine Mischphase am Auslauf beobachtet. Im Unterschied zum Versuch R1 im Feinsand wurde im Grobsand lediglich 15% des PCE in mobilisierter Form und ca. 85% in solubilisierter Form ausgetragen. Dadurch dauerte die Dekontamination auch länger, da kleinere Schadstoffkonzentrationen am Auslauf vorlagen. Trotz der mehr als doppelt so großen Schadstoffmasse im Feinsand konnten innerhalb von 1,5 Porenvolumen gespülten Alkoholcocktails ca. 80% des PCE entfernt werden.

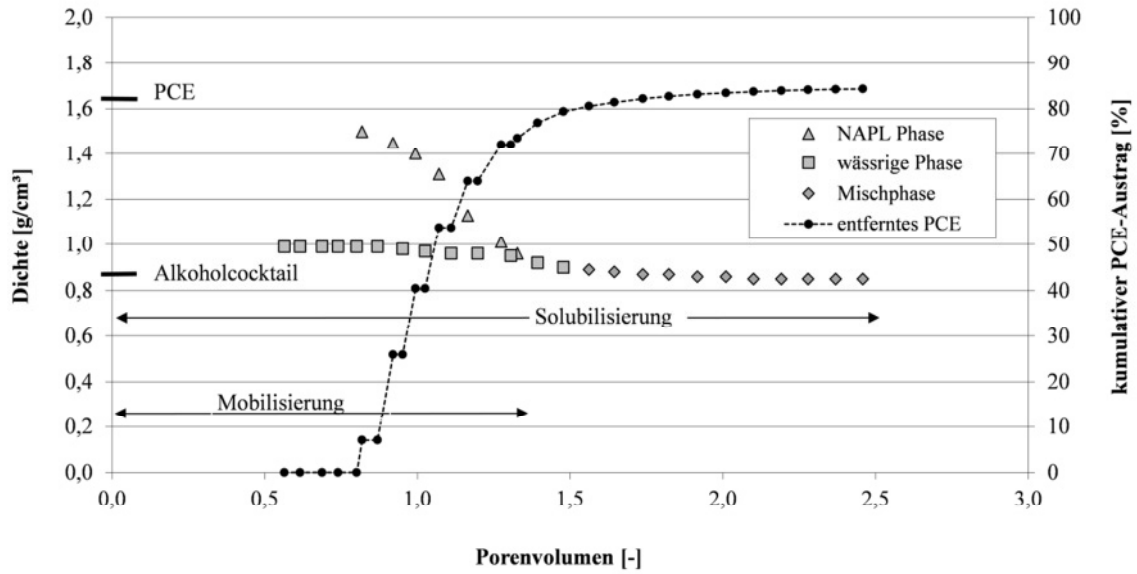


Abb. 5.4: Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R1)

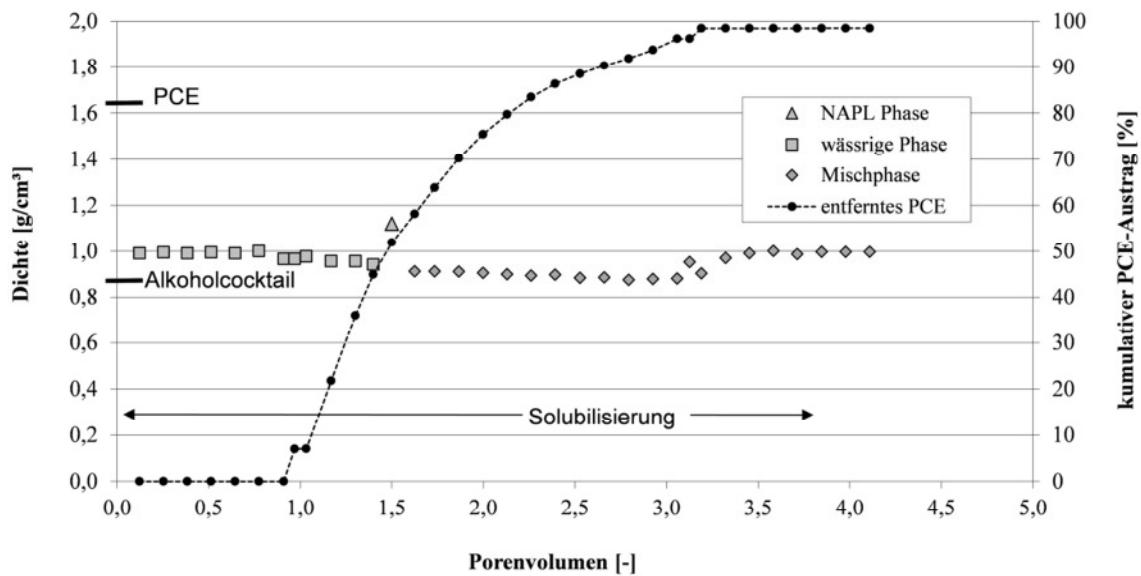


Abb. 5.5: Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R3)

Hofstee et al. (2003) führten ebenfalls je eine Alkoholspülung in Fein- und eine in Grobsand N7 durch. Bei beiden Versuchen betrug die Geschwindigkeit ca. 4 m/d. Damit war das Verhältnis von Filtergeschwindigkeit zu kritischer Geschwindigkeit sehr unterschiedlich (vierzehn für Feinsand und zwei Grobsand N7). Trotzdem konnten bei diesen Versuchen annähernd dieselben Austragsmechanismen (mobilisierter und solubilisierter Schadstoffanteil) beobachtet werden (Hofstee et al., 2003).

In den Versuchen R1 und R3 war das Verhältnis aus Filtergeschwindigkeit und kritischer Geschwindigkeit annähernd gleich. Der hydraulische Gradient unterschied sich etwa um den Faktor drei (hydraulischer Gradient Feinsand: $i = 0,14$; hydraulischer Gradient Grobsand N7: $i = 0,04$). Im Grobsand N7 kam es wie im Feinsand beim Kontakt des Alkoholcocktails mit dem PCE zu einer Herabsetzung der Grenzflächenspannung. Allerdings reichte der Druck auf die DNAPL Tröpfchen bzw. Phase, der sich durch die aufwärtsgerichtete Strömung aufbaut, nicht aus, um die komplette Schadstoffphase in mobilisierter Form aus der Säule „zu schieben“. Der Druck ist neben der Geschwindigkeit der Strömung auch von den Porendurchmessern und der Gewundenheit der Transportwege (Tortuosität) des porösen Mediums abhängig. Im Grobsand drang der schwellende Alkohol 1-Hexanol in die Schadstoffphase ein. Gleichzeitig wurde auch ein Teil des PCE im Alkoholcocktail gelöst. Daher wurde der Großteil des Schadstoffes in diesem Versuch in gelöster Form in einer gemeinsamen Mischphase bestehend aus allen vier beteiligten Komponenten aus dem Sand entfernt. Für die Art des Schadstoffaustrages sind bei gleicher Zusammensetzung des Alkoholcocktails im Wesentlichen zwei Parameter von Bedeutung: der Aufbau (Struktur) des porösen Mediums und der durch die Strömung verursachte Druckgradient. Sofern ein anderer Alkoholcocktail zur Sanierung verwendet wird, können sich die Viskosität und damit die Strömungseigenschaften ändern (vgl. Darcy-Gesetz), und es gibt einen weiteren den Schadstoffaustrag beeinflussenden Faktor.

Ob sich bei einem längeren Kontakt zwischen Alkoholcocktail und PCE die Art des Schadstoffaustrags im Feinsand ändert, wurde im Versuch R2 untersucht. Dazu wurde die 60 cm Glassäule (s. Abb. 5.1) um eine weitere Glassäule auf 120 cm verlängert. Zu Versuchsbeginn waren nur die unteren 60 cm Sand in der Säule mit PCE residual gesättigt. In der oberen Säule befand sich kein PCE, d.h. sie war nicht kontaminiert, sondern nur wassergesättigt. Der durch den Alkoholcocktail solubilisierte und mobilisierte Schadstoff musste zusätzliche 60 cm durch die obere, nicht kontaminierte Säule gespült werden. Damit wurde die Kontaktzeit zwischen Alkoholcocktail und Schadstoff erhöht.

Die Versuchsergebnisse werden mit einem Versuch von Hofstee et al. (2003) verglichen, der mit annähernd denselben Randbedingungen durchgeführt wurde. Die Randbedingungen der Versuche RC 1 bis RC3 sind in Anhang C aufgelistet.

In Abb. 5.6 sind die Änderung der Dichte der organischen und wässrigen Phase für den Versuch RC1 (ausgefüllte Dreiecke, Quadrate und Rauten) und R2 (nicht ausgefüllte Dreiecke, Quadrate und Rauten) im Vergleich aufgetragen. Ein Porenvolumen bezieht sich auch bei der 120 cm langen Säule auf eine 60 cm lange Säule.

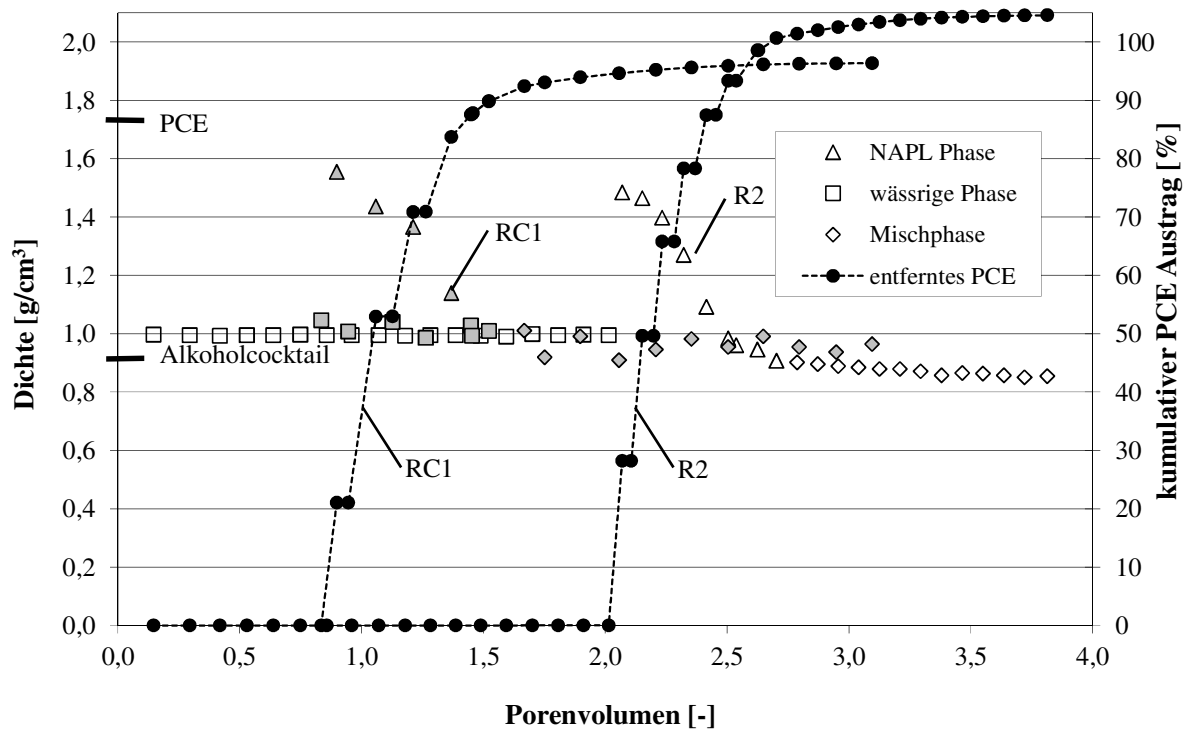


Abb. 5.6: Darstellung der Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für eine 60cm und ein 120cm lange Säule (Versuch RC1 und R2)

Sowohl die Änderung der Dichte als auch der Schadstoffaustrag liefen in beiden Versuchen annähernd parallel ab. In dem Versuch R2 waren alle Messergebnisse nur um ein Porenvolumen verschoben, da die Säule doppelt so lang war.

Die längere Kontaktzeit führte zu keinem wesentlichen Unterschied, und das PCE wurde ebenfalls fast komplett als eigene mobilisierte Phase aus der Säule entfernt. Die Alkoholfront mobilisierte das PCE, und der aufwärts gerichtete Druckgradient war groß genug, damit die Schadstoffphase von der viskoserer Alkoholcocktailphase als separate Phase aus der Säule gespült wurde.

Die vorangehenden Versuche haben gezeigt, dass der Anteil des Schadstoffaustrags in mobilisierter Form mit zunehmenden Porendurchmessern bei vergleichbaren Strömungsverhältnissen (Quotient aus Filtergeschwindigkeit und kritischer Geschwindigkeit) abnahm. Auch wenn der Schadstoffaustrag in mobilisierter Form schneller ablief, konnte das PCE auch im gelösten Zustand schnell und sicher entfernt werden. In allen Versuchen war nach zwei injizierten Porenvolumen Alkoholcocktail mehr als 80% des Schadstoffes wieder entfernt.

5.5.2 Bedeutung des schwellenden Alkohols für eine schnelle und sichere Sanierung

Der Stand der Wissenschaft (siehe Kap. 2.3 und Kap. 5.1) zeigt, dass der Großteil der zur Sanierung von LNAPL als auch DNAPL Schadensfällen durchgeführten Alkoholspülungen nur mit einem Alkohol und nicht mit einem Alkoholgemisch durchgeführt wurde. In wie weit ein zweiter schwellender Alkohol, d.h. ein Alkohol mit einer hohen Affinität zur Schadstoffphase, notwendig ist, soll der im Folgenden beschriebene Versuch R4 zeigen (siehe Tab. 5.7).

Tab. 5.7: Randbedingungen eines Sanierungsversuchs in Feinsand (Geba)

Nr.	Alkoholcocktail (v/v)	Sand	Porosität	Porenvolumen [cm ³]	Schadstoff Masse [g] Sättigung [-]	Geschwindigkeit [m/d]
R4	2-Propanol 60% Wasser 40%	Feinsand (Geba)	0,42	712	PCE 220 0,19	4,0

In Versuch R4 wurde eine Mischung bestehend aus 60% (v/v) 2-Propanol und 40% (v/v) Wasser als Sanierungslösung verwendet. Es war kein zweiter schwellender, lipophiler Alkohol in der Spüllösung vorhanden.

Zu Versuchsbeginn befanden sich 220 g PCE in residualer Sättigung in der Säule, die mit Feinsand gefüllt und wassergesättigt war. Die 2-Propanol-Wasser-Mischung wurde von unten in die Säule gepumpt, so dass die Filtergeschwindigkeit in der Säule während des Versuchs ca. 4 m/d betrug und damit ca. 14-mal größer als die kritische Geschwindigkeit war. In Abb. 5.7 sieht man, dass das PCE nur in gelöster Form aus der Säule ausgetragen wurde. Es war kein mobilisiertes PCE am Auslauf zu beobachten.

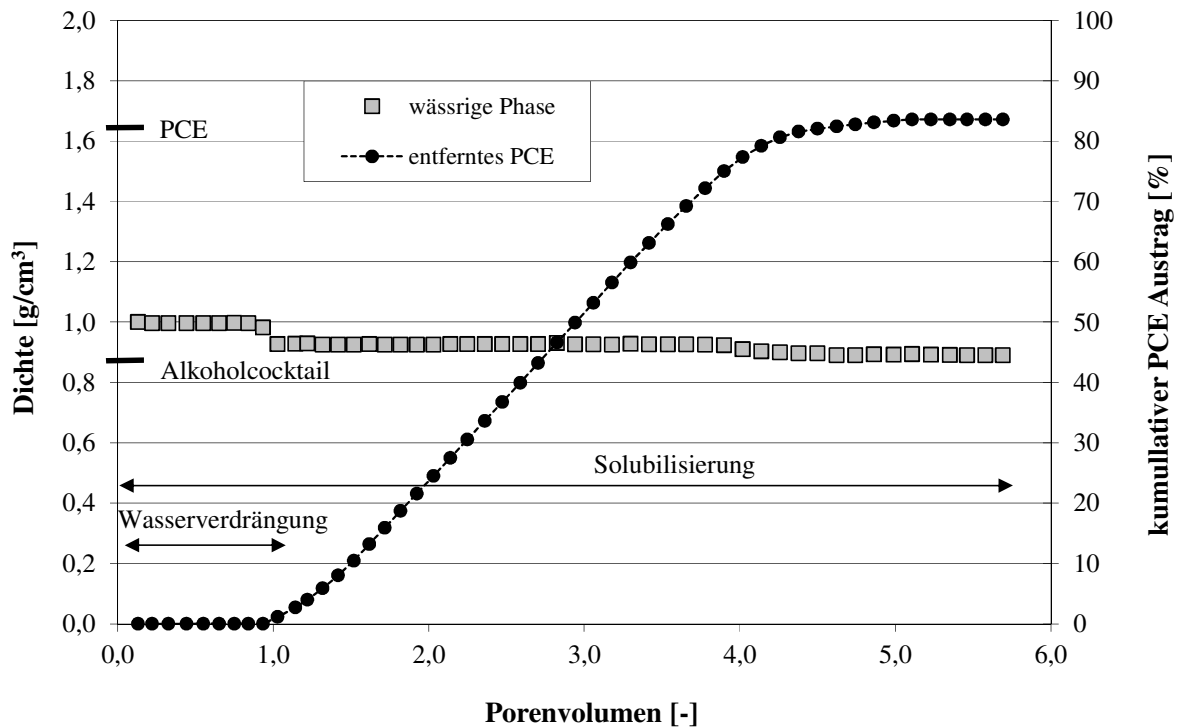


Abb. 5.7: Dichteänderung der Phase und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R4)

Dieser Versuch zeigte den amphiphilen Charakter von 2-Propanol, das sowohl mit Wasser als auch mit PCE in jedem beliebigen Verhältnis vollständig mischbar ist. Das 2-Propanol sorgte dafür, dass bis zu 90 g/l PCE in der wässrigen Phase gelöst werden konnten. Die Löslichkeit von PCE in Wasser beträgt nur 0,16 g/l.

Auf den ersten Blick stellt sich die Frage, warum man einen zweiten schwellenden, nicht wasserlöslichen Alkohol zur Sanierung von DNAPL Schäden verwenden soll. Dazu muss man das Mischungsverhalten und den Schadstoffaustrag näher betrachten. Im Gegensatz zu den Versuchen R1 und R2 wurde in diesem Versuch der Schadstoff nur in gelöster Form aus der Säule gespült, und der Schadstoffaustrag begann erst nach einem injizierten Porenvolumen. Im Versuch R1 beispielsweise konnte schon nach ca. 0,8 injizierten Porenvolumen PCE am Auslauf der Säule gemessen werden. Der Alkoholcocktail führte dazu, dass beim Kontakt mit dem Schadstoff das Hexanol in den DNAPL eindrang und dessen Dichte verringerte. Der nachströmende Alkoholcocktail hatte eine höhere Viskosität als die nicht benetzende Phase (PCE und Hexanol) und „schob“ die Schadstoffphase als mobilisierte Front vor sich aus der Säule.

Im Versuch R4 vermischte sich beim Kontakt der 2-Propanol-Wasser-Mischung mit der nicht benetzenden Phase ein Teil des Propanols mit dem PCE. Dieser Propanolanteil reichte aber nicht aus, dass sich eine mobilisierte, kontinuierliche Phase bilden konnte, die aus der Glas-säule transportiert wurde. Durch das Propanol in der wässrigen Phase konnte aber auch PCE gelöst und so in solubilisierter Form ausgetragen werden. In der Abb. 5.7 ist an der linearen Steigung des Schadstoffaustrags zu erkennen, dass kontinuierlich eine konstante PCE Konzentration in gelöster Form entfernt wurde. Dieser Austrag fand aber nur statt, da die Geschwindigkeit immer oberhalb der kritischen Geschwindigkeit lag und so ein Absinken des Schadstoffes verhindert wurde. Es waren mehr als vier injizierte Porenvolumen notwendig, um 80% des PCE zu entfernen. Im Versuch R3 konnten selbst im Grobsand nach zwei injizierten Porenvolumen mehr als 80% des Schadstoffes ebenfalls in gelöster Form ausgetragen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Entfernen einer DNAPL Kontamination mit einem amphiphilen Alkohol ein großes Risiko birgt. Der Sanierungserfolg ist alleine vom ständigen Einhalten der kritischen Geschwindigkeit abhängig. Durch einen Alkoholcocktail erhält man eine zusätzliche Sicherheit und die Sanierungsdauer wird merklich verkürzt, da der schwellende Alkohol die Dichte der Schadstoffphase schnell verringert und deren Löslichkeit im Alkoholcocktail erhöht.

5.5.3 Veränderung der Zusammensetzung des Alkoholcocktails zur Verbesserung der Sanierungseigenschaften und Kostenersparnis

Ein wesentlicher Kostenfaktor bei der Alkoholspülung ist der Alkohol. Dabei ist der schwellende 1-Hexanol in etwa fünfmal teurer als der amphiphile Alkohol 2-Propanol. Der effiziente Einsatz, d.h. sowohl die Zusammensetzung des Alkoholcocktails als auch das benötigte Volumen an Alkoholcocktail, ist daher entscheidend.

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben wurden diverse Ersatzstoffe für den lipophilen Alkohol 1-Hexanol getestet. Eines dieser Fluide ist 2-Ethyl-1-hexanol, ebenfalls ein lipophiler Alkohol, der als schwellender Alkohol für den Alkoholcocktail verwendet werden könnte. Allerdings ist er noch weniger wasserlöslich als 1-Hexanol. Daher wurde sein Anteil für den hergestellten Alkoholcocktail im Vergleich zu dem bisher verwendeten reduziert. Mit einen Alkoholcocktail bestehend aus 65% (v/v) 2-Propanol, 15 % 2-Ethyl-1-hexanol (v/v) und

20% Wasser (v/v) wurde ein Versuch (Versuch R5 in Tab. 5.8) mit ähnlichen Randbedingungen wie Versuch R2 durchgeführt.

Tab. 5.8: Randbedingungen von Sanierungsversuchen mit verschiedenen Alkoholkonzentrationen

Nr.	Alkoholcocktail (v/v)	Sand	Porosität	Porenvolumen [cm ³]	Schadstoff Masse [g] Sättigung [-]	Geschwindigkeit [m/d]
R5	2-Propanol 65% 2-Ethyl-1-hexanol 15% Wasser 20%	Feinsand (Geba)	0,38	645	PCE 188 0,18	4,0
R6	2-Propanol 70% 1-Hexanol 30%	Feinsand (Geba)	0,40	679	PCE 236 0,21	4,2
R7	2-Propanol 50% 1-Hexanol 15% Wasser 35%	Feinsand (Geba)	0,38	645	PCE 225 0,22	4,0
R8	2-Propanol 55% 1-Hexanol 10% Wasser 35%	Feinsand (Geba)	0,40	679	PCE 192 0,18	3,6
R9	2-Propanol 55% 1-Hexanol 10% Wasser 35%	Grobsand (N7)	0,37	628	PCE 188 0,19	3,8

Die Glassäule war im Versuch R5 mit Geba Feinsand gefüllt, mit Wasser gesättigt und enthielt 188 g PCE in residualer Sättigung. Nach einer Wasserspülung von ca. 2 Porenvolumen wurde zum Zeitpunkt Null mit der Injektion des Alkoholcocktails begonnen, so dass die Säule von unten nach oben durchströmt wurde.

In Abb. 5.8 ist zu erkennen, dass der Schadstoffaustrag und die Dichteänderung des DNAPL wie in Versuch R1 erfolgten. Der Großteil des PCE (ca. 90%) wurde in mobilisierter Form aus dem Sand entfernt.

Von seinen Sanierungseigenschaften wäre 2-Ethyl-1-hexanol somit ebenso wie 1-Hexanol zur Sanierung von DNAPL kontaminierten Grundwasserleitern geeignet. Da der Stoff aber in die Wassergefährdungsklasse 2 (s. Kap 4.3.2.1) eingeordnet ist, sollte er nicht als Bestandteil eines Alkoholcocktails zur Sanierung verwendet werden. Der genannte Nachteil wird auch aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit nicht durch den billigeren Anschaffungspreis gegenüber 1-Hexanol aufgewogen.

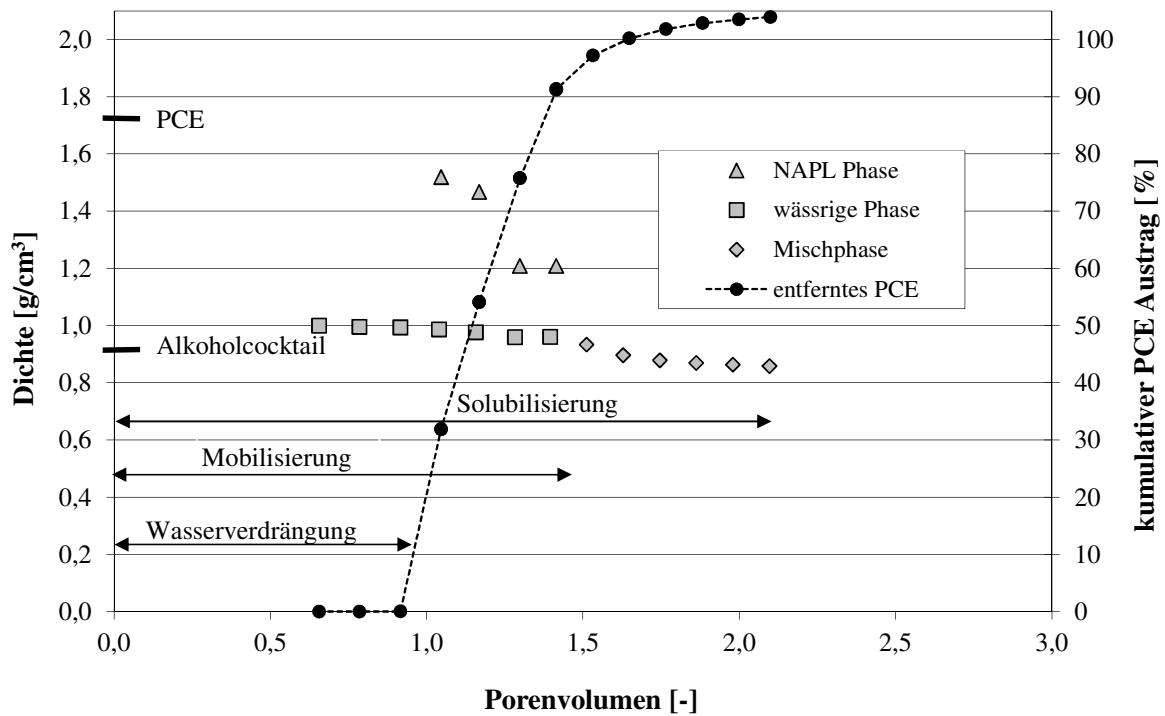


Abb. 5.8: Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R5)

Die Versuche R6 bis R9 wurden mit unterschiedlichen Alkoholkonzentrationen des Alkoholcocktails durchgeführt. In Versuch R6 wurde ein Alkoholcocktail bestehend aus 70 % (v/v) 2-Propanol und 30% (v/v) 1-Hexanol verwendet. Dieser Alkoholcocktail besitzt das gleiche Alkoholverhältnis (hydrophiler Alkohol/schwellender Alkohol = 7/3), das ein Alkoholcocktail mit 54 % 2-Propanol, 23 % 1-Hexanol und 23 % Wasser aufweist. Dadurch ist die Entmischungsfahr, d.h. das Risiko einer Auftrennung in zwei Phasen, geringer, da ein größeres Wasservolumen mit dem Alkoholcocktail gemischt werden kann und die Mischung einphasig bleibt (s. ternäres Phasendiagramm Abb. 5.9).

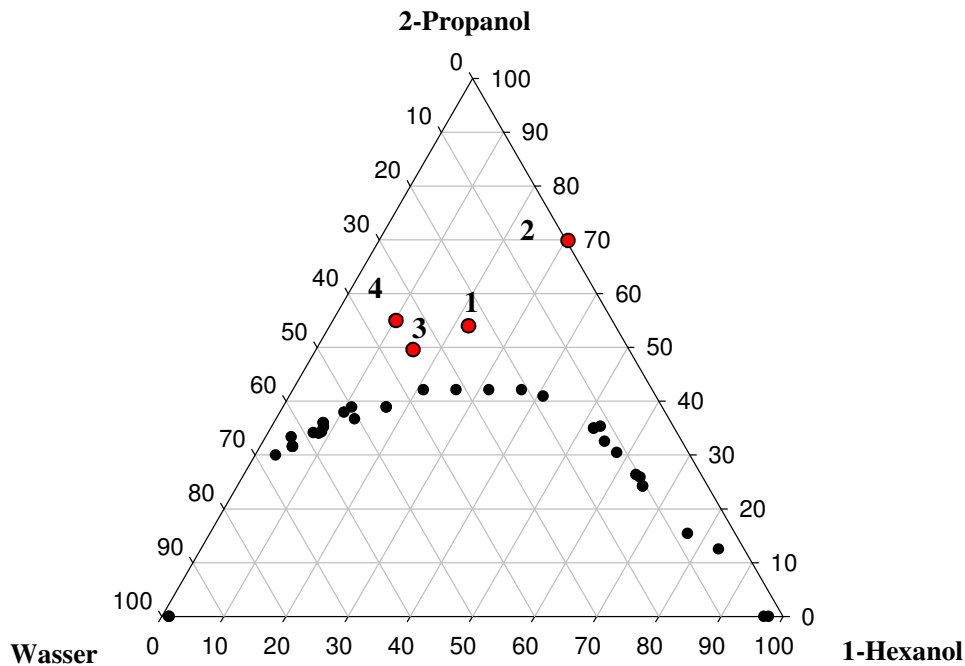


Abb. 5.9: Ternäres Phasendiagramm mit möglichen Zusammensetzungen eines Alkoholcocktails (Mischung 1: 54% 2-Propanol / 23% 1-Hexanol / 23% Wasser; Mischung 2: 70/30/0, Mischung 3: 50/15/35, Mischung 4: 55/10/35)

In den Versuchen R6 bis R9 wurde untersucht, wie sich der Schadstoffaustrag durch den unterschiedlichen Anteil an schwellendem Alkohol ändert. Im Säulenversuch R6, der bis auf die Zusammensetzung des Alkoholcocktails vergleichbar mit Versuch R2 ist, konnte gezeigt werden, dass der Schadstoffaustrag durch Mobilisierung und Solubilisierung annähernd gleich ist. Die Dichte des PCE nahm während der Alkoholspülung etwas schneller ab, da mehr schwellender Alkohol zur Verfügung stand, der die Dichte der Schadstoffphase reduzieren konnte. Daher konnte die Schadstoffphase schnell in mobilisierter Form aus der Säule entfernt werden. Nach ca. 1,4 gespülten Porenvolumen wurde nur noch eine Mischphase aus der Säule ausgetragen (siehe Abb. 5.10).

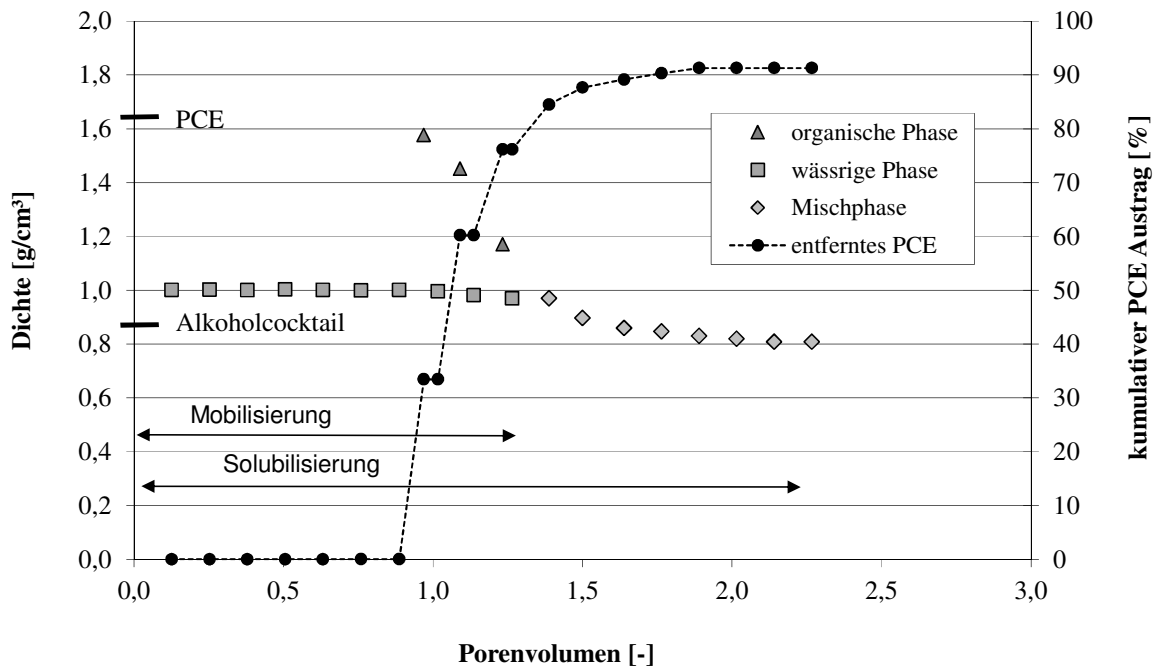


Abb. 5.10: Dichteänderung der Phasen und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch (Versuch R6)

In den Versuchen R7 bis R9 wurde der 1-Hexanolanteil im Alkoholcocktail auf 15% (v/v) bzw. 10% (v/v) verringert. Die Auswirkungen sind exemplarisch für Versuch R8 in Abb. 5.11 dargestellt. Zum direkten Vergleich sind sowohl die Dichteänderung als auch der kumulative Schadstoffaustrag für Versuch R2 (ausgefüllte Symbole) und Versuch R8 (nicht ausgefüllte Symbole) dargestellt.

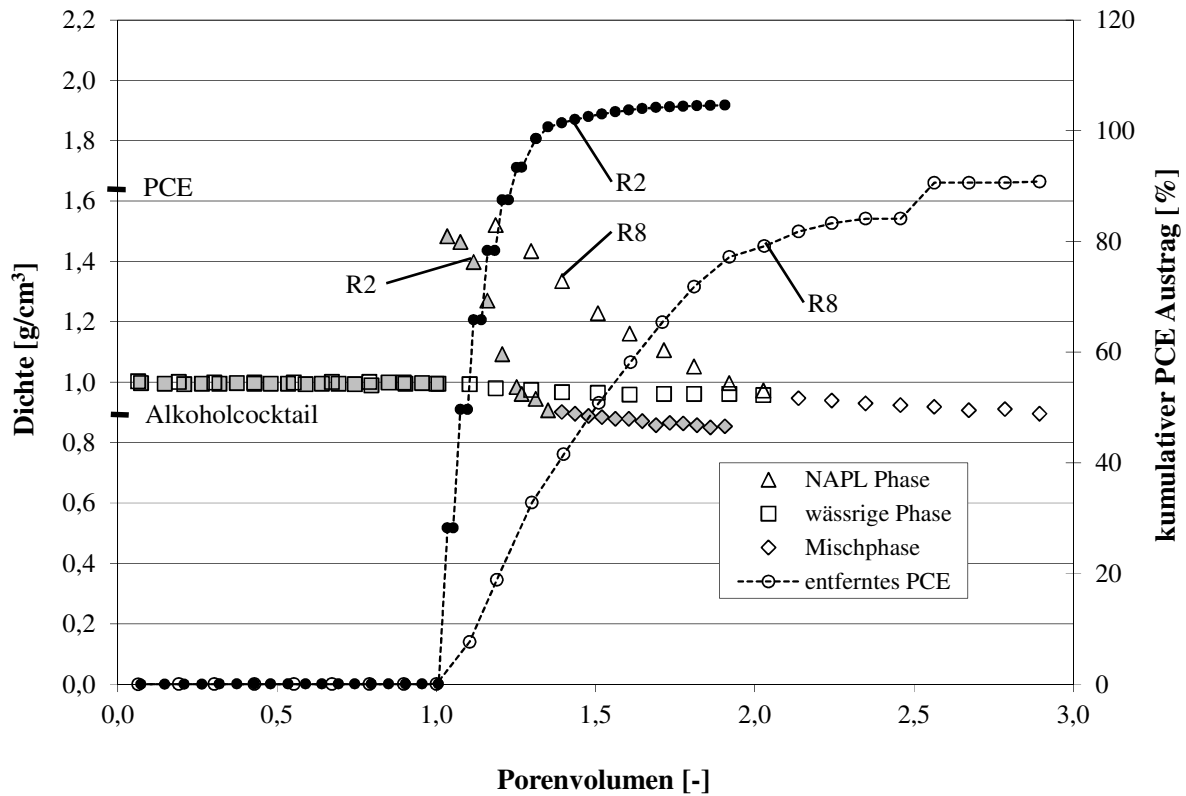


Abb. 5.11: Dichteänderung der Phase und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch R2 und R8

Durch den geringeren 1-Hexanolanteil im Alkoholcocktail nimmt im Versuch R8 die Dichte des ausgetragenen PCE langsamer ab, da weniger schwellender Alkohol im selben Zeitraum in die Schadstoffphase eindringt. Damit wird auch die Gefahr einer unkontrollierten, abwärts gerichteten Mobilisierung größer. Außerdem vergrößert sich die Schadstoffaustragsdauer, und der Anteil an solubilisiert ausgetragenen PCE nimmt zu.

Analoge Ergebnisse wurden auch bei einem Sanierungsexperiment mit Grobsand (Versuch R9) beobachtet. Bei beiden Versuchen mit einem Alkoholcocktail bestehend aus 55% (v/v) 2-Propanol, 10% (v/v) 1-Hexanol und 35% (v/v) Wasser ergab die Massenbilanz einen geringeren Gesamtschadstoffaustrag.

5.5.4 Abfolge der Alkoholspülung

Bei den meisten vorangegangenen Säulenversuchen erfolgte die Alkoholcocktailzugabe bis zum vollständigen Entfernen des PCE. Damit war der Sand in der Säule nach erfolgreicher Abreinigung mit Alkoholcocktail gesättigt. Zur Reduzierung des für eine Sanierung benötigten Alkoholvolumens ist es wichtig, nur so viel Alkoholcocktail zu injizieren, bis der Schadstoff sicher entfernt ist. Außerdem ist es für einen realen Sanierungsfall unumgänglich, möglichst die gesamte eingesetzte Alkoholmenge wieder aus einem Grundwasserleiter zu entnehmen. Daher wurden in den im Folgenden beschriebenen Sanierungsversuchen zuerst Alkoholcocktail und anschließend reines Wasser in die Säule injiziert.

In den Säulenversuchen R3 und R10 bis R12 folgte nach der Zugabe von anderthalb bzw. zwei Porenvolumen Alkoholcocktail eine Wasserspülung. Die Ergebnisse sind beispielhaft für den Versuch R12 in Abb. 5.12 dargestellt. Die Säule war für diesen Versuch mit Grobsand (N7) gefüllt und enthielt 174 g PCE in residueller Sättigung.

Tab. 5.9: Randbedingungen von Sanierungsversuchen für Alkoholspülungen gefolgt von einer Wasserspülung

Nr.	Alkoholcocktail (v/v)	Sand	Porosität	Porenvolumen [cm ³]	Schadstoff Masse [g] Sättigung [-]	Geschwindigkeit [m/d]
R10 ¹⁾	2-Propaonol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Feinsand (Geba)	0,42	713	PCE 212 0,18	4,3
R11 ¹⁾	2-Propaonol 70% 1-Hexanol 30%	Feinsand (Geba)	0,41	679	PCE 235 0,21	1,5
R12 ²⁾	2-Propaonol 50% 1-Hexanol 15% Wasser 35%	Grobsand (N7)	0,41	696	PCE 174 0,16	4,0

¹⁾ Nach anderthalb injizierten Porenvolumen Alkoholcocktail, erfolgte Wasserzugabe

²⁾ Nach zwei injizierten Porenvolumen Alkoholcocktail, erfolgte Wasserzugabe

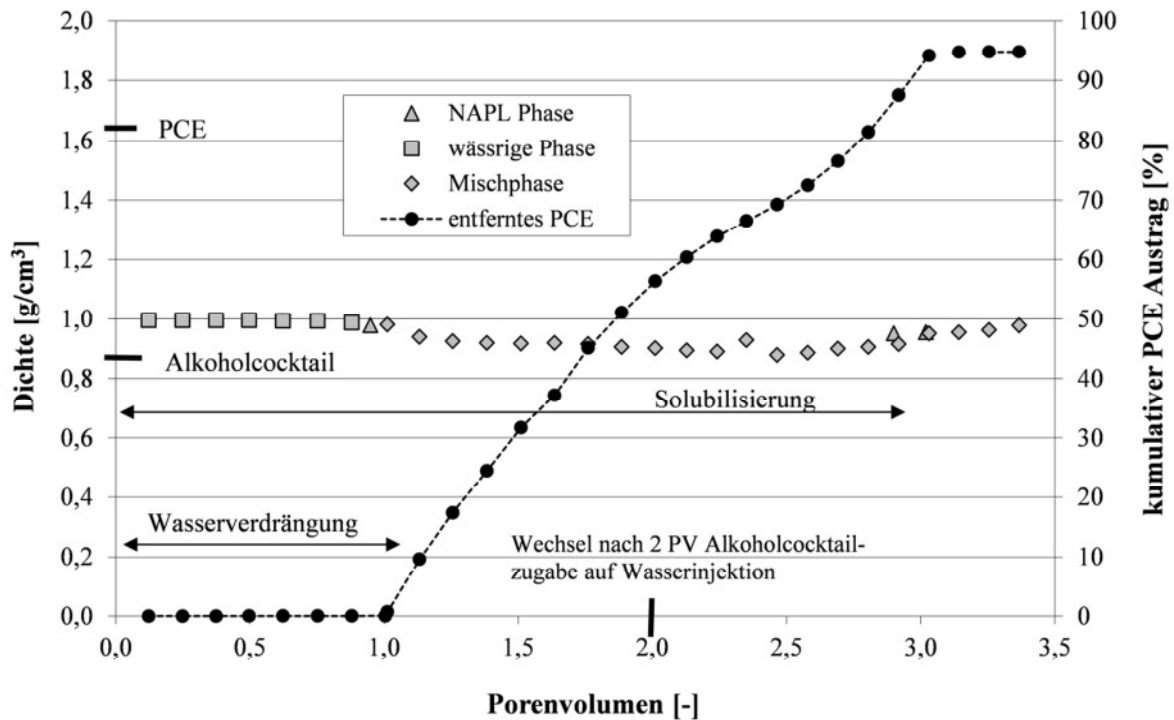


Abb. 5.12: Dichteänderung der Phase und kumulativer Schadstoffaustrag für Säulenversuch R12

Man erkennt, dass der Schadstoff in gelöster Form aus der Säule ausgetragen wird. Nach einem injizierten Porenvolumen Alkoholcocktail wird das PCE mit annähernd konstanter Konzentration aus der Säule ausgetragen. Der Schadstoffaustrag lief ähnlich dem vergleichbaren Versuch R3 ab. Für den Säulenversuch R12 war die Zugabe von zwei Porenvolumen Alkoholcocktail mit anschließender Wasserspülung ausreichend, um das PCE sicher aus dem Sand entfernen zu können. Die anderen Versuche, in denen zuerst mit Alkoholcocktail und dann mit Wasser gespült wurde, zeigten analoge Ergebnisse.

Für die Sanierung einer DNAPL Kontamination mittels Alkoholspülung ist daher immer eine geeignete Spülabfolge sinnvoll. Auf eine Zugabe von Alkoholcocktail kann die Injektion eines hydrophilen Alkohols folgen und zum Abschluss eine Wasserspülung. Der hydrophile Alkohol dient dazu, Reste der benetzenden Phase und insbesondere des lipophilen Alkohols zu lösen und zu entfernen. Mit der abschließenden Wasserspülung soll schließlich noch der hydrophile Alkohol aus dem Porenraum transportiert werden.

5.6 Zusammenfassung und Ausblick der Ergebnisse der Säulenversuche

In den Säulenversuchen wurde gezeigt, dass mit der Auswahl eines geeigneten Alkoholcocktails und einer aufwärts gerichteten Strömung, deren Filtergeschwindigkeit größer als die kritische Geschwindigkeit ist, der Schadstoff PCE sicher, effizient und schnell aus dem Sand entfernt werden kann. Für die Sanierung eines DNAPL Schadensfalles ist sowohl die Auswahl als auch die Konzentration der einzelnen Alkohole von Bedeutung. Für das Entfernen von PCE hat sich eine Zusammensetzung eines Alkoholcocktails bestehend aus 54% 2-Propanol, 23% 1-Hexanol und 23% Wasser als geeignet erwiesen.

Bei einem realen Sanierungsfall im Feld kommt es, z.B. aufgrund von heterogenen Untergrundverhältnissen, in Teilbereichen zur Mobilisierung von Schadstoff und in anderen Teilen zu dessen Solubilisierung. Um eine unkontrollierte Verlagerung des DNAPL zu vermeiden, ist eine aufwärtsgerichtete Mindestgeschwindigkeit, die so genannte kritische Geschwindigkeit, notwendig. Da man den Aufbau des Bodens nur unzureichend im Voraus bestimmen und für eine Sanierung nicht ändern kann, spielen Brunnenanordnung und Pumpraten eine entscheidende Rolle. Über eine geeignete Kontrolle der Strömungsverhältnisse ist zu gewährleisten, dass die vertikal nach oben gerichtete Strömungskomponente größer als die kritische Geschwindigkeit des Bodenmaterials ist. Anhand der Permeabilität des Bodenmaterials kann die kritische Geschwindigkeit abgeschätzt werden. Sie stellt ein wesentliches Planungsinstrument für die Sanierung mittels Alkoholspülung dar. Mit numerischen Modellen können daraufhin Brunnenanordnungen und Pumpraten abgeschätzt werden.

In den Säulenversuchen wurde gezeigt, dass mit maximal vier injizierten Porenvolumen Alkoholcocktail mehr als 90% des Schadstoffes entfernt werden können. Zur Reduzierung des benötigten Alkoholvolumens und zur Entfernung der Alkohole nach erfolgreicher Sanierung ist eine geeignete Abfolge von Alkoholspülungen und einer Wasserspülung sinnvoll. Auf die Planung dieser Spülabfolge bei der Sanierung eines DNAPL Schadenfalls wurde auch in dem Großbehälterexperiment im VEGAS Blockmodell (vgl. Kap.7) eingegangen, wo Alkoholspülungen mit Alkoholcocktails bestehend aus verschiedenen Zusammensetzungen und Konzentrationen erfolgreich eingesetzt wurden.

6 Implementierung der konstitutiven Beziehungen in das Programmsystem MUFTE-UG

Bei komplexen Fragestellungen kann der Einsatz von numerischen Modellen ein sinnvoller Weg sein, um zu fundierten Aussagen zu gelangen. Numerische Strömungsmodelle sind in vielen Fällen ein gutes Instrument, um Veränderungen in einem Grundwasserleiter simulieren, darzustellen und beurteilen zu können. Gegenüber Versuchen und Messungen bieten sie den Vorteil, dass die einzelnen Strömungsparameter an jedem Punkt des Untersuchungsgebietes angezeigt werden können und auch einzelne Strömungsparameter beliebig verändert werden können. Zur Planung einer hydraulischen Sanierung können beispielsweise verschiedene Brunnenanordnungen und Durchflussraten simuliert und ausgewertet werden.

Bevor ein numerisches Modell allerdings für die Simulation des Mehrphasen-Mehrkomponenten-Systems der Alkoholspülung eingesetzt werden kann, sind ein Modellkonzept zu erstellen und die konstitutiven Beziehungen zu implementieren. Anschließend muss das numerische Modell noch validiert und verifiziert werden.

Bisher wurden Simulationen für Alkoholspülungen nur für ternäre Systeme bestehend aus den Komponenten Wasser, Alkohol und DNAPL durchgeführt. Reitsma und Kueper (1998a; 1999b) entwickelten ein Nichtgleichgewichts-Modell für Alkoholspülungen. In ihrem Zwei-Phasen-Drei-Komponenten-Modell können örtliche Ungleichgewichtszustände berücksichtigt und der Austrag von NAPL mittels einer Ein-Komponenten-Alkoholspülung simuliert werden. Roeder und Falta (2001) entwickelten den numerischen Simulator UTCHEM (University of Texas Chemical Compositional Simulator) der Universität von Texas weiter, um Alkoholspülungen in DNAPL kontaminierten Säulen berechnen zu können. Mit UTCHEM können dreidimensionale, Mehrphasen-Mehrkomponenten-Systeme modelliert und simuliert werden. Der numerische Simulator basiert auf der Finiten-Differenz-Methode.

In den beiden genannten numerischen Modellen können nur ein Alkohol oder wasserlösliche Alkoholmischungen berücksichtigt werden. Die Simulation einer Alkoholspülung mit einem Alkoholcocktail stellt ein Mehrphasen-4-Komponenten-System mit einem amphiphilen und einem lipophilen Alkohol dar. Zur Simulation dieser Strömungsvorgänge musste ein neues Modul entwickelt werden, in das die aufgestellten konstitutiven Beziehungen der Alkoholspülung (vgl. Kap. 4.4 bis 4.7) implementiert wurden. Das notwendige Modellkonzept und die wesentlichen Gleichungen werden im Kap. 6.2 beschrieben.

6.1 MUFTE-UG

Der numerische Simulator MUFTE-UG setzt sich aus den Programmsystemen MUFTE (Multiphase Flow, Transport and Energy Model) und UG (Unstructured Grid) zusammen. Das Programmsystem MUFTE wurde gemeinsam von dem Institut für Angewandte Mechanik, Numerische Methoden und Informationsverarbeitung (NMI) an der Technischen Universität Braunschweig und dem Institut für Computeranwendungen III an der Universität Stuttgart entwickelt. Eine ständige Weiterentwicklung findet am Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, Lehrstuhl für Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung der Universität Stuttgart statt. MUFTE umfasst zahlreiche Module, die sich mit unterschiedlichen Problemen der Hydrosystemmodellierung wie beispielsweise nichtisotherme Dreiphasen-Dreikomponenten-Prozesse mit Phasenübergang beschäftigen. In MUFTE sind die konstitutiven Beziehungen, die physikalisch-mathematischen Modelle und Diskretisierungsmethoden eingebettet (Helmig et al., 1998).

UG ist ein umfangreiches Softwarepaket, das Verwaltungsmöglichkeiten von Geometriedaten und -strukturen, Gittergenerierung, Gleichungslöser und Möglichkeiten der grafischen Darstellung zur Verfügung stellt. Es umfasst umfangreiche effiziente Methoden und Techniken zum Bearbeiten und Lösen von partiellen Differentialgleichungen. Entwickelt wurde das Programmsystem am Lehrstuhl Technische Simulation am IWR (Interdisziplinäre Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen) der Universität Heidelberg (Bastian et al., 1997).

Durch die Kombination der beiden Programmteile MUFTE und UG sowie den modularen Aufbau steht dem Anwender ein leistungsfähiges Programmsystem zur Verfügung, das für diverse Simulationen von Mehrphasen-Mehrkomponenten-Strömungen eingesetzt bzw. angepasst werden kann.

6.2 Modellkonzept

Ein wichtiger Schritt zur Simulation von physikalischen Vorgängen, wie einer Alkoholspülung in einem Grundwasserleiter, ist die Erstellung eines geeigneten Modellkonzeptes. Dieses muss die relevanten Prozesse des Hydrosystems abbilden. Hierbei sind sinnvolle Annahmen zu treffen, da ein Modell immer nur ein vereinfachtes Abbild der Realität darstellt.

Der nächste Schritt ist die Umsetzung dieses konzeptionellen Modells in ein mathematisches Modell. Dazu müssen alle relevanten Beziehungen durch mathematische Gleichungen beschrieben werden (Greiner et al., 2004). Anschließend wird, basierend auf dem mathematischen Modell, das numerische Modell erstellt. Die konstitutiven Beziehungen müssen hierzu in numerische Algorithmen überführt und geeignete Randbedingungen festgelegt werden. Der Zusammenhang und die Erstellung von konzeptionellen, mathematischen und numerischen Modellen sind in Class (2001) ausführlich dargestellt und werden in den Kap. 6.2.1 bis 6.2.3 für die Alkoholspülung erläutert.

6.2.1 Konzeptionelles Modell

In diesem Unterkapitel werden die einzelnen Modellannahmen, die zur Implementierung der Alkoholspülvorgänge in das Modell MUFTE-UG notwendig waren, beschrieben und erläutert.

6.2.1.1 Phasen und Komponenten

Bei der Simulation der Alkoholspülung werden die folgenden vier Komponenten berücksichtigt:

- Wasser (hydrophil)
- 2-Propanol (amphiphil)
- 1-Hexanol (lipophil)
- Tetrachlorethen (lipophil)

Diese vier Fluide können aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften maximal drei Phasen ausbilden: eine Wasserphase, eine Schadstoffphase und eine lipophile Alkoholphase. Die drei Phasen sind dabei keine reinen Ein-Komponenten-Phasen, sondern können die anderen Komponenten entsprechend deren Löslichkeit enthalten. Von den vier Komponenten nimmt 2-Propanol eine Sonderstellung ein, da es aufgrund seines amphiphilen Charakters mit allen drei anderen Komponenten in jedem beliebigen Verhältnis mischbar ist.

Die möglichen Phasen von Wasser, 1-Hexanol und PCE sind in Abb. 6.1 in einem Reagenzglas dargestellt. Die drei Komponenten können maximal drei Phasen ausbilden (linkes Bild in Abb. 6.1). Dabei sind die beiden lipophilen Phasen durch die Wasserphase getrennt. Mischt man die drei Phasen, d.h. das Reagenzglas wird geschüttelt, liegen nur noch zwei Phasen vor. In Abhängigkeit der Konzentrationen von 1-Hexanol und PCE kann die lipophile Phase schwerer oder leichter als Wasser sein. Durch die Zugabe von 2-Propanol kann sich in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mischung (vgl. quaternäres Phasendiagramm in Abb. 4.28) sogar nur eine Phase ausbilden.

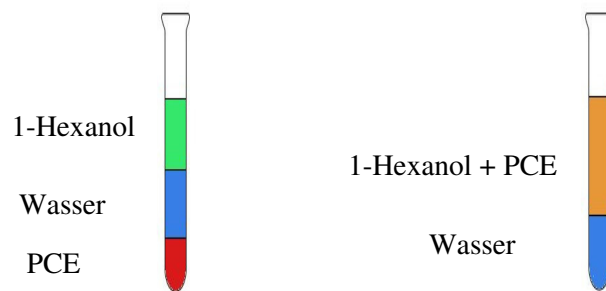


Abb. 6.1: Mögliche Phasenausbildung der drei Komponenten Wasser, 1-Hexanol und PCE

Die Beschreibung der Phasen und Transportvorgänge für die Alkoholspülung erfolgte im numerischen Modell auf der Mesoskala (siehe Kap. 3.2), d.h. die betrachteten Größen der Mikroskala werden über ein repräsentatives Kontrollvolumens REV gemittelt (vgl. Helmig, 1997).

Für das numerische Modell wird davon ausgegangen, dass es bei der Alkoholspülung zu Mischungsprozessen kommt und in einem REV maximal zwei Phasen nebeneinander auftreten. Dabei stellten Wasser bzw. eine Mischung aus Wasser/2-Propanol, die benetzende und PCE, Hexanol oder Mischungen dieser beiden Komponenten, gegebenenfalls auch mit 2-Propanol, die nicht benetzende Phase dar. Die Unterscheidung in Ein- und Zweiphasenbereiche kann über die Trennfläche im quaternären Phasendiagramm bzw. den Binodalkurven im ternären Phasendiagramm (vgl. Kap.4.7) beschrieben werden. Um das numerische Modell zu vereinfachen, wurde die Annahme getroffen, dass zu jedem Zeitpunkt genau zwei Phasen vorliegen. Wenn in Realität nur eine Phase vorlag, wurde der zweiten, nichtbenetzenden Phase im konzeptionellen Modell ein sehr kleines Volumen zugewiesen. Somit war die zweite Phase im Modell für das Hydrosystem vernachlässigbar.

Die Aufteilung der Phasen im Zweiphasengebiet konnte mittels des NRTL Ansatzes beschrieben werden (vgl. Kap. 4.7.2 und 4.7.3). Diese vereinfachte Beschreibung der Phasen und Phasenänderungen brachte jedoch Ungenauigkeiten und Nachteile mit sich. Der NRTL Ansatz geht von einer Gleichgewichtsthermodynamik aus, d.h. in Abhängigkeit der einzelnen Fluidkonzentrationen wird die Phasenaufteilung beschrieben, die sich sofort einstellt. Die Lösungskinetik wird dabei nicht berücksichtigt. Durch die sich schlagartig ändernde Phasenzusammensetzung kann es auch Probleme bei der Formulierung des Kapillardrucks geben. Die Phasenaufteilung und deren Problematik sind in Stadler (2005) erläutert und werden in Kap. 6.2.2.2 beschrieben.

6.2.1.2 Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die verschiedenen Einflussparameter wie Dichte, Viskosität und Phasenübergänge wird in Kap. 4.4 bis 4.7 beschrieben und erläutert. Da es während einer Alkoholspülung nur zu geringen Temperaturänderungen kommt, ist es für die Simulation ausreichend, das System als isotherm zu betrachten.

6.2.1.3 Kapillardruck

Für eine Mehrphasenströmung in einem porösen Medium hat der Kapillardruck eine entscheidende Bedeutung. Er ist abhängig von der Geometrie des Porenraums, der Grenzflächenspannung und der Zusammensetzung der Fluidphasen. In numerischen Modellen wird der Kapillardruck meist als empirische Funktion der Sättigung beschrieben. Durch diese Vereinfachung werden nicht alle im Porenraum ablaufenden Prozesse beschrieben wie z. B. das Hysterese-Verhalten (Class, 2001 und Sheta, 1999).

Während einer Alkoholspülung ändern sich die Phasenzusammensetzungen und die Sättigungen kontinuierlich. Daher wären zahlreiche Kapillardruck-Sättigungskurven zur Beschreibung notwendig. Da hierfür jedoch weder ausreichend Messergebnisse vorlagen und der Aufwand zur Bestimmung der Kapillardruck-Sättigungs-Beziehungen für diverse Phasenzusammensetzungen und diverse poröse Medien zu groß war, mussten sinnvolle Vereinfachungen getroffen werden. Der Kapillardruck wurde für die unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen wie von Lenhard (1994) vorgeschlagen mit Hilfe der Grenzflächenspannung skaliert (vgl. Kap. 3.4.2). Zur Beschreibung der Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung wurde der in MUFTE implementierte Ansatz von van Genuchten (1980) gewählt

6.2.1.4 Relative Permeabilität

Bei einer Mehrphasenströmung ist neben der intrinsischen Permeabilität die relative Permeabilität von entscheidender Bedeutung für die Strömungsverhältnisse. Die relative Permeabilität wird in MUFTE als eine Funktion der effektiven Sättigung und der Bodenparameter nach dem Ansatz von van Genuchten beschrieben (vgl. Gleichung 3.47 und 3.48).

Im Folgenden sind die wesentlichen Modellannahmen nochmals zusammengefasst:

- Isothermes System ($T = 10^\circ\text{C}$)
- gesättigte Zone (keine Gasphase)
- Zweiphasen-Vierkomponenten-System
- immer zwei Phasen vorhanden (gegebenenfalls eine Pseudophase)
- Beschreibung der Phasenaufteilung mit dem NRTL Ansatz
- keine Berücksichtigung der Mischungskinetik (Gleichgewichts-Thermodynamik)
- Kontinuumsbetrachtung (Mittelung von Größen über eine große Anzahl von Molekülen in einem REV)
- Skalierung der Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung über die Grenzflächenspannung

6.2.2 Mathematisches Modell

Die durchgeführten Versuche, die Messergebnisse sowie deren Umsetzung in konstitutive Beziehungen wurden bereits ausführlich in Kap. 4 erläutert. Diese konstitutiven Beziehungen wurden in ein mathematisches Modell überführt und in MUFTE implementiert. Neben den neu entwickelten Gleichungen waren bereits zahlreiche konstitutive Beziehungen in MUFTE implementiert, auf die zurückgegriffen werden konnte.

Die Implementierung der nachfolgend beschriebenen konstitutiven Beziehungen erfolgte im Rahmen der Diplomarbeit von Stadler (2005).

6.2.2.1 Molenbruch und Volumenanteil

Die Zusammensetzung der einzelnen Fluidphasen wurde durch Molenbrüche beschrieben. Der Molenbruch X gibt das Verhältnis der Stoffmenge n einer Komponente bezogen auf die Stoffmenge aller Komponenten in der Phase α an:

$$X_{\alpha}^i = \frac{n_{\alpha}^i}{\sum_{k=1}^4 n_{\alpha}^k} \quad (6.1)$$

Dabei ist X_{α}^i der Molenbruch der Komponente i (Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol oder PCE) in der Phase α (benetzende oder nicht benetzende Phase). Der Gesamtmolenbruch bezieht das Verhältnis der Stoffmenge n auf die beiden möglichen Phasen:

$$X_{\text{ges}}^i = \frac{n^i}{\sum_{\alpha=1}^2 \sum_{k=1}^4 n_{\alpha}^k} \quad (6.2)$$

Für die Summe der Molenbrüche und der Gesamtmolenbrüche gilt:

$$\sum_{i=1}^4 X_{\alpha}^i = \sum_{i=1}^4 X_{\text{ges}}^i = 1 \quad (6.3)$$

Der Volumenanteil Φ_{α}^i ist, analog dem Molenbruch, als Verhältnis aus dem Volumen V_{α}^i in der Phase α bezogen auf das Gesamtvolumen in dieser Phase definiert. Da Mischungseffekte, wie z.B. die Volumenkontraktion (vgl. Kap. 4.4.4 und 4.4.5), für Alkoholspülungen vernachlässigt werden können, gilt:

$$\Phi_{\alpha}^i = \frac{V_{\alpha}^i}{\sum_{k=1}^4 V_{\alpha}^k} \quad (6.4)$$

$$\Phi_{\text{ges}}^i = \frac{V^i}{\sum_{\alpha=1}^2 \sum_{k=1}^4 V_{\alpha}^k} \quad (6.5)$$

Nachdem die ternären Phasendiagramme für Volumenanteile bestimmt wurden, war eine Umrechnung zwischen Volumen V , Stoffmenge n und Masse m notwendig. Die Umrechnung erfolgte über die molare Masse M und die Dichte ρ und ist mit den folgenden Gleichungen möglich:

$$m = n \cdot M \quad (6.6)$$

$$m = \rho \cdot V \quad (6.7)$$

6.2.2.2 Phasenaufteilung

Ob die Bestandteile der quaternären Mischung vollständig miteinander mischbar sind (eine Phase) oder eine Aufteilung in zwei Phasen stattfindet, kann im quaternären Phasendiagramm abgelesen werden. Mischungsverhältnisse, die oberhalb der in Abb. 4.29 dargestellten Trennfläche liegen, sind einphasig, die unterhalb zweiphasig. Da die direkte mathematische Beschreibung der Trennfläche nicht möglich war (vgl. Kap. 4.7), wurde ein neuer Ansatz zur Beschreibung der Trennfläche von quaternären Phasendiagrammen entwickelt, der für die Implementierung in einem numerischen Modell geeignet war. Dazu wurde das quaternäre System in mehrere ternäre Systeme unterteilt. In den ternären Phasendiagrammen war die binodale Kurve, die den Ein- und Zweiphasenbereich voneinander trennt, mit der Gleichung von Hand (1930) beschreibbar:

$$\frac{\varphi^{\text{IPA}}}{\varphi^{\text{WA}}} = M \left(\frac{\varphi^{\text{IPA}}}{\varphi^{\text{PCE}}} \right)^R \quad (6.8)$$

Es wurden Gleichungen aufgestellt, aus denen in Abhängigkeit der Hexanolkonzentrationen die beiden Handparameter R und M berechnet werden können.

$$R = 5,1 \cdot (100 \cdot \varphi_{\text{ges}}^{\text{Hex}})^{-0,137} \quad (6.9)$$

$$M = 0,052 \cdot \ln(100 \cdot \varphi_{\text{ges}}^{\text{Hex}}) - 0,534 \quad (6.10)$$

Sofern eine einphasige Mischung vorlag, wurden die Molenbrüche der zweiten (nicht benetzenden) Phase auf sehr kleine Werte festgesetzt (Pseudophase). Bei einer zweiphasigen Mischung erfolgte die Aufteilung mit dem NRTL Ansatz in eine benetzende und eine nicht benetzende Phase (Kap. 4.7.3). Ausgehend von den Gesamtmolenbrüchen wurde die Aufteilung auf die beiden Phasen beschrieben:

$$X_{\alpha}^i = \frac{X^i \cdot e^{-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}}}{\sum_{l=1}^k X_l \cdot e^{-\alpha_{lj} \cdot \tau_{lj}}} \quad (6.11)$$

Die Gleichung entspricht der Gleichung 4.80 und wurde in Kap. 4.7.3.2 beschrieben.

Diskontinuitäten können in einem numerischen Modell zu Instabilitäten führen. Um dies beim Wechsel vom Einphasen- ins Zweiphasengebiet und umgekehrt zu vermeiden, wurde ein Übergangsbereich eingeführt (vgl. Stadler, 2005), der in Abb. 6.2 dargestellt ist. Dieser Übergangsbereich ist numerisch notwendig, um einen stetigen Übergang bei einer Änderung des Phasenzustandes zu haben. Er berechnet sich aus der Differenz des Volumenanteils von PCE auf der binodalen Kurve und eines gegebenen Volumenanteils $\varphi_{\text{geg}}^{\text{PCE}}$ von PCE in der Pseudophase.

$$\zeta = \frac{100}{\delta} \left(\frac{\varphi^{\text{IPA}}}{\left(\frac{\varphi^{\text{IPA}}}{M \cdot \varphi^{\text{WA}}} \right)^{1/R}} - \varphi_{\text{geg}}^{\text{PCE}} \right) \quad (6.12)$$

In der Gleichung 6.12 gibt δ die Breite des Übergangsbereiches an und ζ ist der Wichtungsfaktor mit dem die Anteile der Komponenten in den beiden Phasen bestimmt werden.

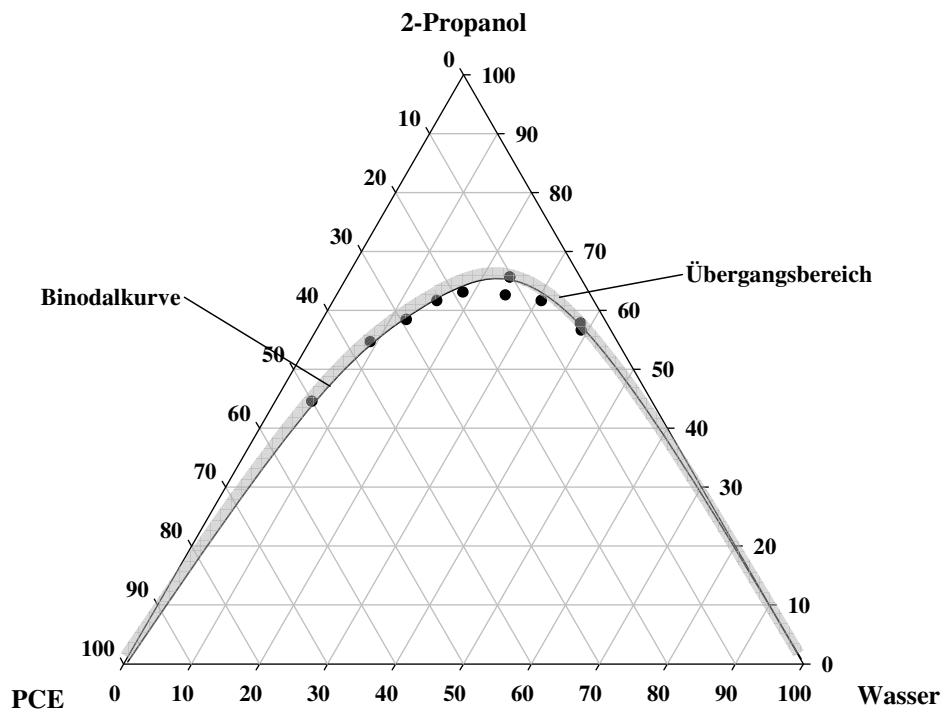


Abb. 6.2: Ternäres Phasendiagramm mit Übergangsbereich für die Phasenaufteilung

6.2.2.3 Sättigung

Die Berechnung der Sättigung in der benetzenden Phase (w: wetting) und in der nicht benetzenden Phase (nw: non wetting) erfolgt über die Phasenaufteilung mit dem NRTL Ansatz (vgl. Kap. 4.7.3.2). Mit diesem Ansatz werden die Molenbrüche für beiden Phasen berechnet.

Dabei ist X_{α}^i der Molenbruch der Komponente i in der Phase α .

Das Volumen V_{α}^i einer Komponente i in einer Phase α ergibt sich aus der Molmasse M^i , der Dichte ρ^i und der Stoffmenge n^i :

$$V_{\alpha}^i = \frac{\chi_{\alpha}^i \cdot M^i}{\rho^i} \cdot \sum_{i=1}^4 n_{\text{ges}}^i \quad (6.13)$$

Damit ergibt sich die Sättigung der benetzende Phase S_w in einem REV zu:

$$S_w = \frac{\sum_{i=1}^4 V_w^i}{\sum_{i=1}^4 (V_w^i + V_{nw}^i)} \quad (6.14)$$

Die Sättigung der nicht benetzenden Phase S_{nw} in einem REV beträgt:

$$S_{nw} = \frac{\sum_{i=1}^4 V_{nw}^i}{\sum_{i=1}^4 (V_w^i + V_{nw}^i)} \quad (6.15)$$

Die Sättigung ist ein wichtiges Maß für die Strömungseigenschaften der beiden Phasen, was sich in der Beeinflussung des Kapillardrucks und der relativen Permeabilität zeigt.

6.2.2.4 Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung

Zur Beschreibung der Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung wurde der bereits in MUFTE-UG implementierte Ansatz von van Genuchten (vgl. Kap. 3.4.2) verwendet. Der Kapillardruck p_c wird dabei in Abhängigkeit der effektiven Sättigung S_e beschrieben:

$$p_c = \frac{1}{\alpha} \left(S_e^{-\frac{1}{m}} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \quad (6.16)$$

Die effektive Sättigung berechnet sich aus der Sättigung der benetzenden Phase S_w wie folgt:

$$S_e = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \quad (6.17)$$

In Gleichung 6.16 sind n , m und α van Genuchten Parameter, wobei m vereinfachend als Funktion von n wie folgt dargestellt werden kann:

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad (6.18)$$

Da sich die Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung sowohl in Abhängigkeit des porösen Mediums als auch mit den Phasenzusammensetzungen ändert, müssten zahlreiche Kurven gemessen und in MUFTE-UG implementiert werden. Leverett (1941) schlug daher eine dimensionslose Form der p_c -S-Beziehung vor, die mittels des Faktors $\sigma / (k_0 \cdot n)^{0,5}$ skaliert wird. Dabei ist σ die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Fluiden, k_0 die intrinsische Permeabilität und n die Porosität des porösen Mediums.

Betrachtet man in einem porösen Medium nur unterschiedliche Fluide bzw. Fluidzusammensetzungen, dann kann die Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung über das Verhältnis der Grenzflächenspannungen skaliert werden (Lenhard & Parker, 1987). Dies geschieht unter der Annahme, dass der Benetzungswinkel nicht stark von Null Grad ($\cos \alpha \approx 1$) abweicht. Damit kann die p_c -S-Beziehung von einem bekannten Zweiphasensystem auf ein anderes Zweiphasensystem über das Verhältnis der Grenzflächenspannungen β übertragen werden (vgl. Gleichung 3.38).

Die Berechnung der Grenzflächenspannung wird in Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung in Kap. 4.6 erläutert. Die zur Simulation der Säulenversuche verwendeten van Genuchten Parameter sind in Tab. 6.1 aufgelistet.

Tab. 6.1: Parameter nach van Genuchten für Grob- und Feinsand (Winkler 2002)

	Grobsand	Feinsand
α [Pa ⁻¹]	1,3463	0,0961
m [-]	0,91174	0,8430
n [-]	11,3396	6,369

6.2.2.5 Relative Permeabilität

Die relative Permeabilität ist ein Maß für die gegenseitige Beeinflussung des Fließverhaltens von mehreren Fluidphasen in einem Mehrphasensystem. Nimmt beispielsweise der Phasenteil des benetzenden Fluids ab, so nimmt auch der ihm zur Verfügung stehende Durchflussquerschnitt ab. In einem porösen Medium kann die relative Permeabilität Werte zwischen Null und Eins annehmen (vgl. Abb. 3.7).

Zur Beschreibung der relativen Permeabilität wurde der bereits in MUFTE-UG implementierte Ansatz von van Genuchten-Mualem gewählt (Gleichung 3.47 und 3.48):

$$k_{rw} = \sqrt{S_e} \cdot \left(1 - \left(1 - S_e^{1/m}\right)^m\right)^2 \quad (6.19)$$

$$k_{mww} = (1 - S_e)^{1/3} \cdot \left(1 - S_e^{1/m}\right)^{2m} \quad (6.20)$$

Mit diesem Ansatz wird die relative Permeabilität in Abhängigkeit der effektiven Sättigung S_e und den Bodenparametern nach van Genuchten beschrieben.

6.2.2.6 Dichte

Auf die Dichteabschätzung von Mischphasen wird in Kap. 4.4 ausführlich eingegangen. Zur numerischen Modellierung wurde die molare Dichte verwendet. Die molare Dichte einer Phase gibt an, wie viel Mol in einem betrachteten Volumen vorhanden sind. Die Berechnung erfolgte über den Molenbruch der Komponente i in der Phase α :

$$\rho_\alpha^{\text{mol}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^4 \left(X_\alpha^i \cdot \left(\frac{M_{\text{mol}}^i}{\rho^i} \right) \right)} \quad (6.21)$$

Mischungseffekte wie Volumenkontraktion liegen für die eingesetzten Komponenten unter drei Prozent (vgl. Kap. 4.4.4) und wurden daher für die Modellierung nicht berücksichtigt.

6.2.2.7 Dynamische Viskosität

Zur Berechnung der dynamischen Viskosität der einzelnen Fluide wird für Wasser und PCE die Methode von Lewis & Squires verwendet und für 2-Propanol und 1-Hexanol der Ansatz von de Guzman.

$$\text{Berechnungsansatz für Wasser: } \mu_{wA} = \frac{e^{\left(\ln \left(1^{(-0,2261)} + \frac{T-293}{233} \right) \right)}}{-0,2661} \quad (6.22)$$

$$\text{Berechnungsansatz für PCE: } \mu_{\text{PCE}} = \frac{e^{\left(\ln\left(0,9^{(-0,2261)} + \frac{T-293}{233}\right)\right)}}{-0,2661} \quad (6.23)$$

$$\text{Berechnungsansatz für 2-Propanol: } \mu_{\text{IPA}} = e^{\left(-8,114 + \frac{2624}{T}\right)} \quad (6.24)$$

$$\text{Berechnungsansatz für 1-Hexanol: } \mu_{\text{HEX}} = e^{\left(-7,651 + \frac{2716}{T}\right)} \quad (6.25)$$

Die Viskosität der Mischung wird für eine Temperatur von 20°C bestimmt. Die Abschätzung erfolgt mit dem Ansatz von Teja und Rice. Die Gleichungen 4.35 bis 4.43 für den Berechnungsalgorithmus der Viskosität werden in Kap. 4.5.3 dargestellt und beschrieben.

6.2.2.8 Diffusion

Die Diffusion ist ein physikalischer Prozess, der zu einer gleichmäßigen Verteilung von Teilchen und somit zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden zweier oder mehrerer Stoffe führt. Der binäre Diffusionskoeffizient D_{AB} gibt an, wie viel des Stoffes A in B diffundiert.

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurden keine Messungen durchgeführt. Die binären Diffusionskoeffizienten wurden für das numerische Modell mit der Methode von Tyn und Calus abgeschätzt (Tyn & Calus, 1975 und Reid et al., 1987) und ergeben sich zu:

$$D_{AB}^{\circ} = 8,93 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{V_A}{V_B^2}\right)^{1/6} \cdot \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{0,6} \frac{T}{\mu_B} \quad (6.26)$$

In der Gleichung ist V_i das molare Volumen der Komponente i und μ_B die Viskosität der Komponente B. Der Parachor P_i der Komponente ist ein Maß für das Molvolumen von Flüssigkeiten bei konstanter Grenzflächenspannung σ . Er wird zur Klärung von Konstitutions- und Bindungsverhältnissen in chemischen Verbindungen verwendet.

$$P_i = V_i \cdot \sigma^{1/4} \quad (6.27)$$

Für isotherme Verhältnisse ergeben sich für die binären Diffusionskoeffizienten Konstanten. Diese sind für eine Temperatur von 10°C in Tab. 6.2 aufgelistet.

Tab. 6.2: Nach der Methode von Tyn & Calus berechnete Diffusionskoeffizienten

	Binärer Diffusionskoeffizient [cm²/s]
D _{WA, IPA}	4,20 · 10 ⁻⁶
D _{WA, HEX}	2,30 · 10 ⁻⁶
D _{WA, PCE}	1,33 · 10 ⁻⁵
D _{IPA, WA}	6,57 · 10 ⁻⁶
D _{IPA, HEX}	1,97 · 10 ⁻⁶
D _{IPA, PCE}	1,14 · 10 ⁻⁵
D _{HEX, WA}	5,14 · 10 ⁻⁶
D _{HEX, IPA}	2,82 · 10 ⁻⁶
D _{HEX, PCE}	8,96 · 10 ⁻⁶
D _{PCE, WA}	5,53 · 10 ⁻⁶
D _{PCE, IPA}	7,34 · 10 ⁻⁶
D _{PCE, HEX}	4,93 · 10 ⁻⁶

Zur Bestimmung der binären Diffusionskoeffizienten wurden weitere Ansätze, wie z.B. die Methode von Hayduk und Minhas (1982) getestet. Die berechneten Diffusionskoeffizienten unterschieden sich kaum von den in Tab. 6.2 aufgelisteten und belegten damit die Plausibilität dieser binären Diffusionskoeffizienten.

Die Diffusionskoeffizienten für Mehrkomponenten-Mischungen können mit dem Ansatz von Perkins und Geankoplis (1969) bestimmt werden:

$$D_{Am}^{\circ} \cdot \mu_m^{0,8} = \sum_{j=1(j \neq A)}^n X_j \cdot D_{Aj}^{\circ} \cdot \mu_j^{0,8} \quad (6.28)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{Am}° ist der Diffusionskoeffizient für einen gelösten Stoff A in einer Mischung m. Der binäre Diffusionskoeffizient D_{Aj}° beschreibt die Diffusion eines gelösten Stoffes A in ein Fluid j. Des Weiteren gehen die Viskosität μ und Molenbruch X in die Berechnung des Diffusionskoeffizienten ein.

In MUFTE-UG wurde der Ansatz von Perkins und Geankoplis zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten für das Mehrkomponenten-System implementiert. Die nach Tyn und Calus abgeschätzten binären Diffusionskoeffizienten wurden als Konstanten hinterlegt. Der Einfluss der Diffusion auf die Strömungsvorgänge während einer Alkoholspülung ist eher gering. Die Diffusion wird im Wesentlichen von der Verwundenheit des Porenraums beeinflusst. Dies wird im numerischen Modell mit der Tortuosität berücksichtigt. Die Tortuosität wird im REV als konstant angenommen.

6.2.3 Numerisches Modell

Mit den in Kap. 6.2.2 dargestellten Gleichungen können die Prozesse, die während einer Alkoholspülung in dem Mehrphasen-Mehrkomponenten-System ablaufen, beschrieben werden. Für ein numerisches Modell müssen diese einzelnen Gleichungen noch mit einander „gekoppelt“ werden. Diese Umsetzung erfolgt im numerischen Modell. Zunächst müssen die Primärvariablen bestimmt werden, aus denen alle anderen Strömungsparameter berechnet werden können. Die Anzahl der Primärvariablen ergibt sich aus der Anzahl der Freiheitsgrade des Systems (vgl. Gibbsche Phasenregel in Kap. 3.1.2). Als Primärvariablen wurden drei Gesamtmolenbrüche $X_{\text{ges}}^{\text{IPA}}$, $X_{\text{ges}}^{\text{HEX}}$ und $X_{\text{ges}}^{\text{PCE}}$ sowie der Druck der nicht benetzenden Phase p_{nw} gewählt.

Durch die Wahl von drei der vier Gesamtmolenbrüche sind alle Gesamtmolenbrüche bekannt:

$$X_{\text{ges}}^{\text{WA}} = 1 - X_{\text{ges}}^{\text{IPA}} - X_{\text{ges}}^{\text{HEX}} - X_{\text{ges}}^{\text{PCE}} \quad (6.29)$$

Aus den vier Primärvariablen lassen sich alle weiteren Parameter berechnen. Zusätzlich existieren noch von den Primärvariablen unabhängige Modellparameter, wie die Permeabilität und die Porosität, die direkt in das Modell eingegeben werden müssen.

Der Vorteil in der Auswahl dieser Primärvariablen lag darin, dass über den NRTL Ansatz direkt alle Phasenzusammensetzungen berechnet werden konnten.

Die Massenbilanzgleichungen stellen die Grundlage für die numerische Modellierung eines Modellgebietes dar. Für jede einzelne Komponente wird eine Bilanzierung der Masse über das Modellgebiet durchgeführt. Weitere Einzelheiten können den Arbeiten von Class (2001) und Helmig (1997) entnommen werden. Für das Zweiphasensystem der Alkoholspülung lautet die Massenbilanzgleichung:

$$\phi \frac{\partial \left(\sum_{\alpha=1}^2 \rho_{\text{mol},\alpha} X_{\alpha}^k S_{\alpha} \right)}{\partial t} - \sum_{\alpha=1}^2 \text{div} \left[\frac{k_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}} \rho_{\text{mol},\alpha} X_{\alpha}^k K (\text{grad} p_{\alpha} - \rho_{\text{mass},\alpha} \mathbf{g}) \right] - \sum_{\alpha=1}^2 \text{div} [D_{\text{pm}}^k \rho_{\text{mol},\alpha} \text{grad} X_{\alpha}^k] - q^k = 0 \quad (6.30)$$

Der erste Teil der Gleichung ist der Speicherterm, der eine Änderung der Masse über die Zeit berücksichtigt. Der zweite Term berücksichtigt die advektiven Massenflüsse (erweiterte Darcy Gleichung) und der dritte die diffusiven Flüsse. Im letzten Term können mögliche Quellen oder Senken im Modellgebiet eingegeben werden. Auf weitere Einzelheiten der Massenbilanzgleichung für die benetzende und die nicht benetzende Phase soll im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Es wird auf die Literatur von Class (2001) und Helmig (1997) verwiesen.

Als weitere Gleichungen für das Modell sind noch die Formulierung für den Druck und die Sättigung notwendig:

$$p_c = p_{\text{nw}} - p_w \quad (6.31)$$

$$S_{\text{nw}} + S_w = 1 \quad (6.32)$$

Zur Lösung der Massenbilanzgleichung müssen für alle Punkte zum Anfangszeitpunkt einer Simulation Startwerte für die Primärvariablen zugewiesen werden. Für die Ränder des betrachteten Modellgebiets sind ebenfalls Werte festzulegen. Als Randbedingungen kommen zwei von MUFTE-UG zur Verfügung gestellte Randbedingungen, die Dirichlet und die Neumann Randbedingung, in Frage. Die Dirichlet-Randbedingung definiert einen absoluten Wert einer Primärvariablen auf dem Rand. Mit der Neumann-Randbedingung kam man einen Gradienten auf dem Rand (z.B. Molenfluss) festlegen.

Die Anfangs- und Randbedingungen werden in Kap. 6.3.1 aufgelistet. In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Eingangsparameter für das numerische Modell zusammengefasst, die vor einer numerischen Simulation festgelegt werden müssen.

Tab. 6.3: Eingangsparameter für das numerische Modell

Eingangsparameter	Anmerkungen
$X_{\text{ges}}^{\text{IPA}}$ (Primärvariable)	Der Gesamtmolenbruch von 2-Propanol muss für das REV zum Anfangszeitpunkt und die Ränder des Modellgebietes festgelegt werden.
1-Hexanol $X_{\text{ges}}^{\text{HEX}}$ (Primärvariable)	Der Gesamtmolenbruch von 1-Hexanol muss für das REV zum Anfangszeitpunkt und die Ränder des Modellgebietes festgelegt werden.
PCE $X_{\text{ges}}^{\text{PCE}}$ (Primärvariable)	Der Gesamtmolenbruch von PCE muss für das REV zum Anfangszeitpunkt und die Ränder des Modellgebietes festgelegt werden.
P_{nw} (Primärvariable)	Druck der nicht benetzenden Phase
n	Porosität
k_0	Intrinsische Permeabilität
n	van Genuchten Parameter
α	van Genuchten Parameter

6.3 Modellanwendungen

Nach der Implementierung des neu erstellten „Alkohol-Moduls“ für MUFTE-UG wurden einige der in Kap. 5 beschriebenen Säulenversuche simuliert. Die Simulation von Säulenversuchen brachte zahlreiche Vorteile. Neben der überschaubaren Geometrie der Säulen waren die Anfangs- und Randbedingungen bekannt und ließen sich gut in einem numerischen Modell umsetzen. Auch die kurzen Versuchsdauern und damit kurzen Simulationszeiten sind von Vorteil. Da der Schadstoff in den Säulenversuchen angefärbt war, konnte die Verlagerung in Abhängigkeit der Versuchsdauer beobachtet und mit den Simulationsergebnissen verglichen werden. Im Folgenden werden die Anfangs- und Randbedingungen für das numerische Modell dargestellt und die Ergebnisse einiger exemplarisch ausgewählter Versuche mit den zugehörigen Simulationsergebnissen verglichen.

6.3.1 Anfangs- und Randbedingungen

Die Umsetzung des zweidimensionalen Modellgebietes (Säule) ist in Abb. 6.3 dargestellt. Die seitlichen Ränder wurden durch eine Neumann-Randbedingung (no flow) festgelegt. Die Zugabe des Alkoholcocktails erfolgte von unten und wurde ebenfalls durch eine Neumann-Randbedingung abgebildet. Die Zuflüsse mussten dafür für jede einzelne der vier Komponenten in [mol/s] angegeben werden. Zur Lösung des numerischen Problems muss mindestens eine Dirichlet-Randbedingung verwendet werden. Somit wurde der obere Rand als Dirichlet-Rand ausgebildet, d.h. für die Primärvariablen wurden Werte vorgegeben. Den drei Molenbrüchen wurden konstante Werte zugewiesen. Der Druck der nicht benetzenden Phase wurde mit dem Atmosphärendruck gleichgesetzt.

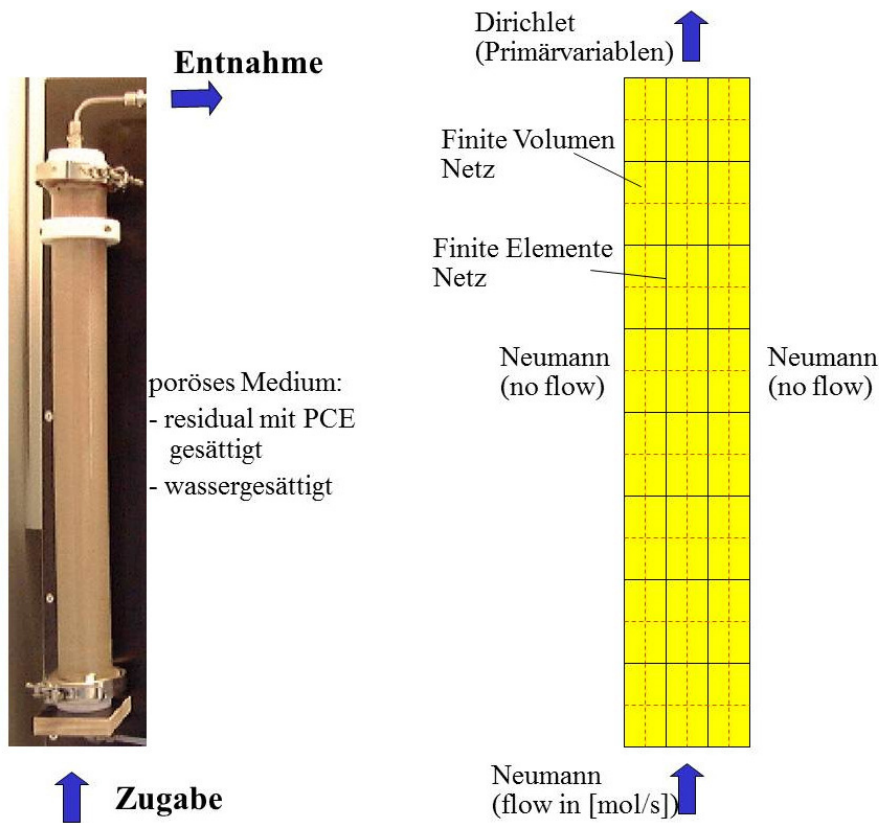


Abb. 6.3: Umsetzung der Versuchssäule in ein numerisches Modell

Zu Versuchsbeginn war der Sand in der Säule residual mit PCE und wassergesättigt. Die Umsetzung dieser Anfangsbedingungen im numerischen Modell erfolgte durch die Zuweisung von Anfangswerten für die Primärvariablen.

6.3.2 Modellierung von Säulenversuchen

Nachfolgend werden vier exemplarisch ausgewählte Simulationen von Säulenversuchen beschrieben und deren Ergebnisse mit den realen Versuchsergebnissen verglichen und bewertet. Die erste Simulation diente im Wesentlichen zur Verifizierung und Validierung des Modells. Die weiteren Simulationen dienten auf der einen Seite zur Validierung, und auf der anderen Seite wurde der Schadstofftransport im Modell und in der Realität miteinander verglichen und bewertet.

6.3.2.1 Modellierung einer reinen Wasserspülung

Zur Verifizierung des Modells wurde eine reine Wasserspülung in der Säule simuliert. Die mit Feinsand und PCE (residuale Sättigung) gefüllte Säule wurde von unten nach oben durchströmt. Es wurden konstant 0,135 mol/s Wasser injiziert. Dies entspricht einer Filtergeschwindigkeit von 3,5 m/d in der Realität.

Da der Schadstoff in residualer Sättigung vorlag, wurden im numerischen Modell, wie nicht anders zu erwarten, nur geringe Schadstoffkonzentrationen am Auslauf beobachtet. Die Schadstoffkonzentrationen lagen dabei unterhalb der Löslichkeitsgrenze von PCE in Wasser. Diese Simulation zeigte, dass die Strömungs- und Transportvorgänge auch für eine reine Wasserspülung mit den zusätzlichen konstitutiven Beziehungen für Alkoholspülungen weiterhin richtig in MUFTE-UG abgebildet wurden.

6.3.2.2 Modellierung einer Alkoholspülung in Feinsand

In Abb. 6.4 ist ein qualitativer Vergleich des Schadstoffaustrags für Versuch RC1 (siehe Anhang C) und der zugehörigen numerischen Simulation dargestellt. Der zeitliche Verlauf des Versuchs und der Simulation ist in den Bildern von links (Beginn der Alkoholspülung) nach rechts dargestellt.

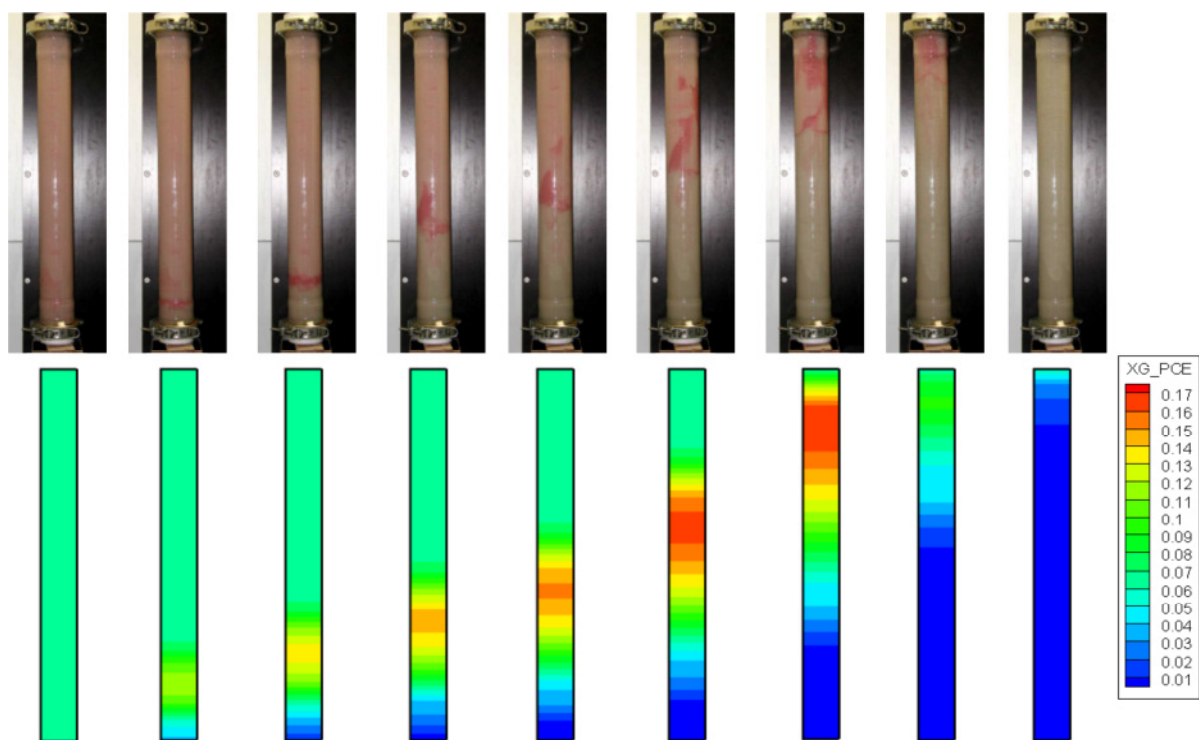


Abb. 6.4: Vergleich des Schadstofftransports im Säulenexperiment und für die Simulation

Die residuale Schadstoffsättigung von 0,26 zu Beginn des Säulenversuchs entsprach einem Gesamtmolenbruch von 0,062 (vgl. Legende in Abb. 6.4). Im Gegensatz zum numerischen Modell war selbst der uniforme Feinsand in der Säule nicht komplett homogen eingebaut. Daher kam es in der Realität zu einer ungleichmäßigen Ausbreitung (Fingering) des mobilisierten PCE in der Säule. Dieser Effekt wurde im numerischen Modell nicht berücksichtigt.

Das Prinzip des Schadstoffaustrags konnte mit der numerischen Simulation trotzdem gut abgebildet werden. Durch die Anreicherung des PCE vor der Alkoholfront wurde die residuale Sättigung der nicht benetzenden Phase überschritten, und der Schadstoff wurde mobilisiert. Da die Geschwindigkeit größer als die kritische Geschwindigkeit war, konnte ein Großteil des PCE als eigene Schadstoffphase aus der Säule entfernt werden. Nur ein geringer Teil wurde gelöst in der benetzenden Phase aus der Säule ausgetragen.

In der Abb. 6.5 sind die Dichten (linke Ordinate) der benetzenden und der nicht benetzenden Phase am Auslauf und der kumulative Schadstoffaustrag (rechte Ordinate) am oberen Säulende in Abhängigkeit der gespülten Porenvolumen dargestellt. Die lang gestrichelten Linien in der Abbildung sind immer die numerisch berechneten Werte aus der Simulation, und die geometrischen Figuren (Dreieck, Quadrat, Raute und Kreis) stammen aus den gemessenen und analysierten Proben des durchgeführten Säulenversuchs.

Die Dichte der nicht benetzenden Schadstoffphase am Auslauf nahm sowohl in der Simulation als auch im Versuch relativ schnell ab, da das Hexanol aus dem Alkoholcocktail in die nicht benetzende Phase eindrang. Nach ca. 1,4 gespülten Porenvolumen Alkoholcocktail im numerischen Modell und nach ca. 1,7 Porenvolumen im Versuch gab es nur noch eine Mischphase, deren Dichte geringer als die Dichte von Wasser war.

In der Simulation konnte ein sprunghafter Anstieg der Dichte am Auslauf in der benetzenden Phase nach einem halben gespülten Porenvolumen beobachtet werden, der nicht abschließend erklärt werden konnte. Auch im Säulenversuch kam es im Auslauf zu einem Anstieg der Dichte in der wässrigen Phase. Durch den Alkoholanteil wurde die Löslichkeit von PCE erhöht, und die Dichte der benetzenden Phase stieg an. Allerdings betrug die Dichtezunahme nur ca. 10 bis 15% und nicht 50% wie im numerischen Modell. Eine Ursache für die sprunghafte Dichteänderung steckt in der der Modellierung der Phasenaufteilung. Der verwendete NRTL Ansatz, der die Phasenaufteilung beschreibt, berücksichtigt keine Durchmischungs- und Lösungsprozesse (Kinetik). Es wird nur der Endzustand der Durchmischung beschrieben (Gleichgewichtsthermodynamik). Der wirkliche Phasenübergang und die Durchmischung sind aber zeitabhängig. Daher laufen die Durchmischungsprozesse im numerischen Modell sprunghaft und damit schneller ab.

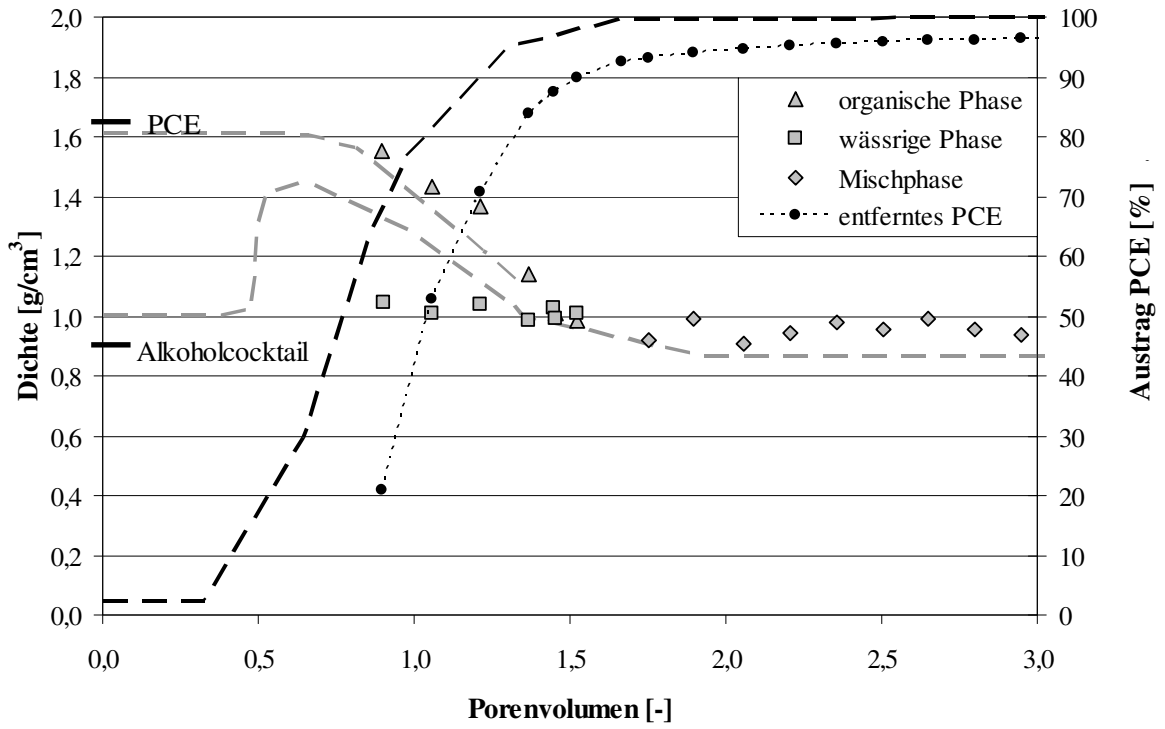


Abb. 6.5: Dichteänderung und kumulativer Schadstoffaustrag in Versuch RC1 (Symbole) und in der numerischen Simulation (lang gestrichelt)

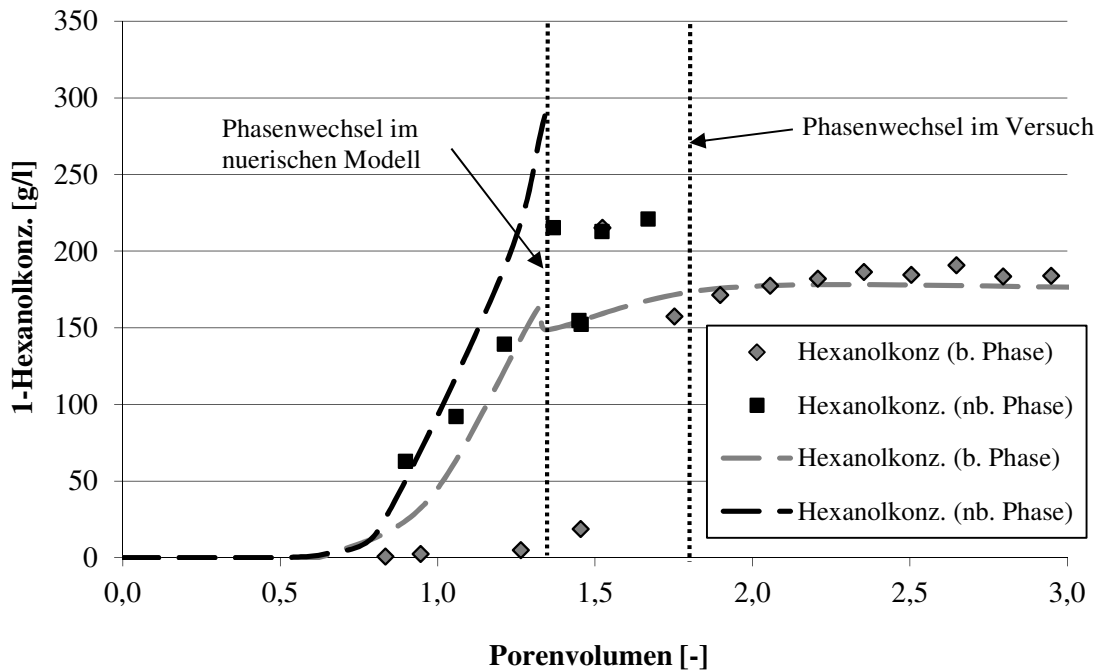


Abb. 6.6: Hexanolkonzentration am Auslauf in Versuch RC1 (Symbole) und in der numerischen Simulation (gestrichelt)

Die Abnahme der Dichte der PCE Phase am Auslauf im numerischen Modell läuft annähernd gleich wie im Säulenversuch (Dreiecke in Abb. 6.5) ab, und die Dichte der Mischphase am Auslauf war etwas geringer als die simulierten Ergebnisse. Diese Eigenschaften konnten mit dem numerischen Modell gut wiedergegeben werden.

Der Schadstoffaustrag (schwarze gestrichelte Linie) verlief in der Simulation schneller als im Säulenversuch (Kreise). Die Kurven des kumulativen Austrags sind aber annähernd parallel, d.h. die prinzipiellen Austragsmechanismen sind richtig simuliert, aber die Zeitskala stimmt nicht überein, was mit der im Modell nicht berücksichtigten Kinetik erklärt werden kann.

Betrachtet man die Hexanolkonzentration in der benetzenden und der nicht benetzenden Phase, wird dieses Verhalten auch sichtbar. In Abb. 6.6 sind die Hexanolkonzentrationen am Auslauf der Säule in der wässrigen bzw. Mischphase (grau) und nichtwässrigen Phase (schwarz) dargestellt. Die Hexanolkonzentrationen in der nicht benetzenden Phase stimmten für die Simulation (schwarz gestrichelte Linie) und den Versuch (Quadrate) annähernd überein. Allerdings findet im Modell der Übergang von zwei Phasen auf eine Phase bereits nach ca. 1,3 gespülten Porenvolumen statt. Im Versuch waren ca. 1,7 gespülte Porenvolumen notwendig, bis nur noch eine Phase am Auslauf beobachtet wurde. Der Unterschied liegt, wie bereits beschrieben, in der Kinetik, die nicht im Modell berücksichtigt wurde.

Die Hexanolkonzentrationen in der nicht benetzenden Phase erreichten bei der Simulation schneller Konzentrationen von 150 g/l und mehr. Dadurch konnte die Dichte der Schadstoffphase schneller verringert und das PCE mobilisiert werden. Im numerischen Modell kam es zu einem beschleunigten Schadstoffaustrag gegenüber der Realität.

6.3.2.3 Propanol-Wasser-Spülung in Feinsand

In Abb. 6.7 werden der Versuch R4 (siehe Tab. 5.7) und die zugehörige Simulation dargestellt. Die linke Ordinate der Abbildung gibt die Dichten am Auslauf der Säule (Versuch: graue Quadrate; grau gestrichelte Linien: Simulation) und die rechte Ordinate den kumulative Schadstoffaustrag (Versuch: schwarze Kreise; schwarz gestrichelte Linie: Simulation) an. In einer mit Feinsand und PCE in residualer Sättigung gefüllten Säule wurde eine Mischung bestehend aus 60% 2-Propanol und 40% Wasser injiziert.

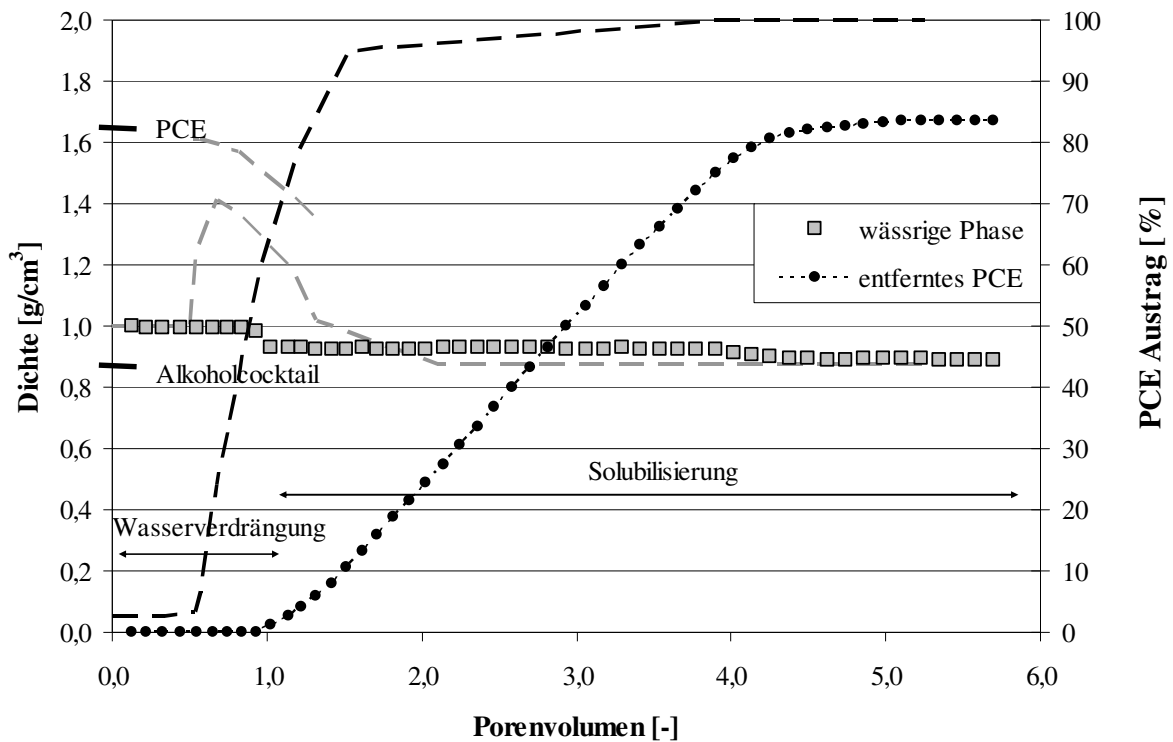


Abb. 6.7: Vergleich der Dichteänderung und des Schadstoffaustrages in Versuch R4 (Symbole) und in der numerischen Simulation (lang gestrichelt)

Im Säulenversuch R4 wurden zu keinem Zeitpunkt zwei Phasen im Auslauf detektiert. Der Schadstoff wurde zu jeder Zeit in gelöster Form ausgetragen (graue Quadrate in Abb. 6.8). In dem numerischen Modell hingegen kam es zeitweise (0,5 bis 1,3 Porenvolumen) zu einem Austrag in zwei Phasen. Der Schadstoff wurde sowohl gelöst in der wässrigen Phase als auch mobilisiert in einer eigenen Phase ausgetragen. Daher kam es in der Simulation zu einem wesentlich schnelleren Schadstoffaustrag als in der Realität.

Ebenso wie bei den anderen Simulationen beruhen die Unterschiede zwischen den Säulenversuchen und den numerischen Ergebnisse in der nicht berücksichtigten Kinetik und dem NRTL Ansatz, der die Aufteilung in zwei Phasen nicht für alle Konzentrationen optimal wiedergibt.

6.3.2.4 Spülung mit Alkoholcocktail in Grobsand

Bei den Säulenversuchen erfolgte bei einer Alkoholspülung in Feinsand, mit einer Geschwindigkeit von 4 m/d, der wesentliche Schadstoffaustrag durch Mobilisierung. Im Grobsand wurde das PCE für dieselbe Strömungsgeschwindigkeit fast komplett in gelöster Form ausgetragen. Wie weit der Schadstoffaustrag für Grobsand in dem numerischen Modell richtig abgebildet wurde, soll die Simulation des Säulenversuchs R12 (siehe Tab. 5.9) zeigen.

In dem Versuch R12 war der Grobsand N7 in der Säule residual mit PCE gesättigt. Die Injektion des Alkoholcocktails erfolgte mit 4 m/d.

In der Abb. 6.8 sind die Dichteänderung und der kumulative Schadstoffaustrag am Auslauf für den Säulenversuch und die zugehörigen numerische Simulation dargestellt. Die linke Ordinate der Abbildung beschreibt die Dichten am Auslauf der Säule (Versuch: graue Quadrate; grau gestrichelte Linien: Simulation) und die rechte Ordinate den kumulative Schadstoffaustrag (Versuch: schwarze Kreise; schwarz gestrichelte Linie: Simulation).

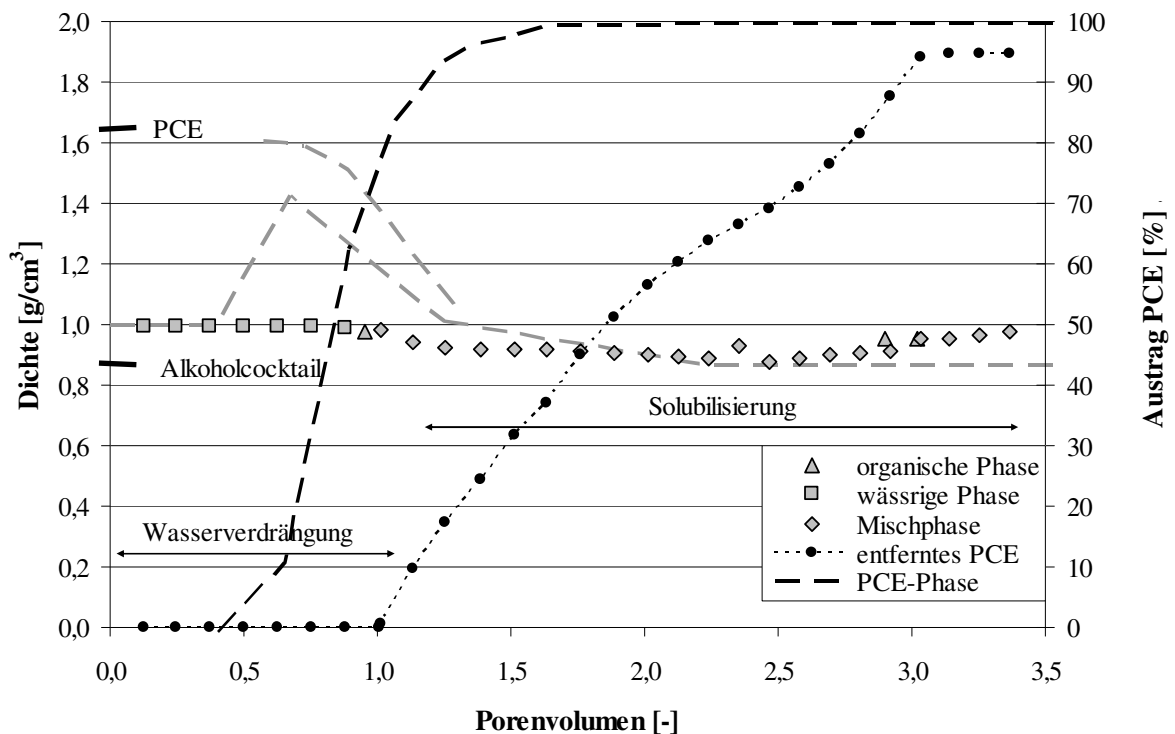


Abb. 6.8: Dichteänderung und des Schadstoffaustrags in Versuch R12 (Symbole) und in der numerischen Simulation (lang gestrichelt)

Im Säulenversuch wurde das PCE zum Großteil in dem Alkoholcocktail gelöst und in solubilisierter Form ausgetragen. Nur vereinzelt konnte eine zweite Phase am Auslauf beobachtet werden (Dreiecke in Abb. 6.8). In der numerischen Simulation gab es zwischen 0,5 bis 1,3 gespülten Porenvolumen zwei Phasen am Auslauf (grau gestrichelte Linien in Abb. 6.8). Dadurch wurde im numerischen Modell ein Großteil des PCE in mobilisierter Form ausgetragen, und der Schadstoff (schwarz gestrichelte Linie in Abb. 6.8) konnte schneller als im Säulenversuch (schwarze Punkte in Abb. 6.8) entfernt werden.

Auch in dieser Simulation war vermutlich die durch den NRTL-Ansatz beschriebene Phasenaufteilung und die fehlende Kinetik der Unterschied zum Säulenversuch.

6.3.3 Zusammenfassung und Ergebnisse der numerischen Simulationen

Für die Prozesse, die während einer Alkoholspülung in einem kontaminierten Grundwasserleiter ablaufen, wurde ein konzeptionelles Modell erstellt. In diesem Modell wurden sinnvolle Abstraktionen gegenüber der Realität festgelegt. Für die Modellierung wurde die Annahme getroffen, dass für eine Alkoholspülung immer zwei Phasen vorliegen. Sofern nur eine einphasige Mischung vorlag, wurde eine zweite Pseudophase mit minimalen Volumen im numerischen Modell eingeführt. Basierend auf dem konzeptionellen Modell wurden für die konstitutiven Beziehungen der Alkoholspülung Berechnungsalgorithmen aufgestellt und in das numerische Programm MUFTE-UG implementiert.

Einige ausgewählte Säulenversuche (vgl. Kap. 5) wurden im numerischen Modell simuliert. Die Ergebnisse dieser Simulationen dienten zur Verifizierung und Validierung des Modells. Für alle durchgeführten Versuche waren die Phasenaufteilungen und die zugehörigen Konzentrationen der einzelnen Komponenten in den Phasen am Auslauf bekannt. Diese Phasenzusammensetzung konnte mit den modellierten Ergebnissen verglichen werden. Für die simulierte Alkoholspülung in Feinsand konnten die komplexen Vorgänge der Alkoholspülung wie Solubilisierung und Mobilisierung der Schadstoffphase gut wiedergegeben werden. Nur die Zeitskala stimmte mit der Realität nicht überein, da der Schadstofftransport schneller als im Säulenversuch erfolgte. Sowohl bei einer simulierten Alkoholspülung mit einer Propanol-Wasser-Mischung als auch bei einer Alkoholspülung mit Alkoholcocktail in einer mit Grobsand gefüllten Säule kam es zu einer Überschätzung des Schadstoffaustrags in der nicht benetzenden Phase gegenüber den Säulenversuchen.

Der Grund für die Unterschiede in den Ergebnissen der numerischen Simulationen und den Säulenversuchen dürfte in der nicht berücksichtigten Lösungskinetik und dem nicht optimalen NRTL Ansatz, mit dem die Phasenaufteilung beschrieben wurde, zu finden sein. Mit diesem Ansatz wird nur der Endzustand eines Durchmischungsprozesses beschrieben. Die zeitabhängige Lösungskinetik wird nicht wiedergegeben. Dadurch erfolgte der Schadstoffaustrag in der Simulation schneller als in den Versuchen. Zur Verbesserung der zeitlichen Verschiebung müssen die Durchmischungsprozesse, die unter anderem vom Aufbau des porösen Mediums beeinflusst werden, im Modell berücksichtigt werden.

Generell bereitet der NRTL Ansatz, besonders bei geringen Konzentrationen, Probleme für das numerische Modell. So konnten bei der Berechnung der Phasenzusammensetzung negative Konzentrationen entstehen oder die Summe der Volumina ergab nicht 100%. Diese Ungenauigkeiten in den Berechnungsansätzen wurden durch entsprechende Abfragen im Modell korrigiert.

Zur Verbesserung der Simulationsergebnisse wird es notwendig sein, den NRTL Ansatz zu verbessern oder eine andere Beschreibung der Phasenaufteilung zu finden. Außerdem sollte die Lösungskinetik implementiert werden, damit die relevanten Prozesse auf der richtigen Zeitskala ablaufen.

6.4 Zusammenfassung

Die in Kap. 4 aufgestellten konstitutiven Beziehungen wurden in das numerische Modell MUFTE-UG implementiert. Dazu wurde ausgehend von einem konzeptionellen Modell ein mathematisches Modell aufgestellt, welches in einem numerischen Modell umgesetzt wurde.

Anhand von Säulenversuchen wurde das neu entwickelte Alkoholmodul verifiziert und validiert. Die Simulationen zeigten, dass die Strömungsvorgänge, die während einer Alkoholspülung ablaufen, simuliert werden können. Unterschiede gab es noch in der Zeitskala, da die Prozesse im numerischen Modell schneller abliefen als in der Realität. Zur weiteren Verbesserung des Moduls ist es notwendig, einzelne Abschätzmethoden zu modifizieren (vgl. Kap. 6.3.3).

7 Alkoholspülung im VEGAS Blockmodell

Aufbauend auf den Säulenversuchen (siehe Kap. 5) und den am Institut für Hydromechanik der Universität Karlsruhe durchgeführten Rinnenversuchen (Heinrich, 2006) wurde mit diesem dreidimensionalen Versuch im VEGAS Blockmodell der nächste Schritt zur Entwicklung der Alkoholspülung zur Feldreife unternommen. Während sich die Säulenversuche in VEGAS mit der Zusammensetzung des Alkoholcocktails, der kritischen Geschwindigkeit und der Solubilisierung sowie der Mobilisierung von DNAPL beschäftigten, wurde am IfH die hydraulische Steuerung des Alkoholcocktails erforscht. Dazu wurde der Einsatz einer zweidimensionalen Wasser-Alkohol-Zirkulation in Rinnenversuchen untersucht und die erfolgreiche Anwendung für eine gezielte in-situ CKW-Sanierung mittels Grundwasserzirkulationsbrunnen gezeigt.

Im Folgenden werden zunächst drei Sanierungen mit Alkohol beschrieben, die auf einer Feldskala mit ähnlicher Größenordnung wie im VEGAS Blockmodell durchgeführt wurden (Kap.7.1). Anschließend werden der Aufbau, die Durchführung und die Ergebnisse des Großversuch im VEGAS Blockmodell dargestellt (Kap. 7.2 bis 7.6). Durch den Einsatz der Alkoholspülung im Blockmodell unter realitätsnahen Bedingungen können die gewonnenen Erkenntnisse zur Planung eines realen Sanierungsfalls verwendet werden.

7.1 Stand der Wissenschaft

Auf der Hill Air Force Base in Utah wurde in den Jahren 1997 (Rao et al.) und 1999 (Falta et al.) jeweils eine Alkoholspülung für LNAPL kontaminierte Bereiche durchgeführt. In einer hydraulisch isolierten Testzelle (4,3 x 3,6 m) befand sich ein sandig-kiesiger Grundwasserleiter unter dem eine Lehmschicht angeordnet war. Die Kontamination entstand durch versickerterte Lösungsmittel und Kerosin in den vierziger und fünfziger Jahren. Über vier vertikale Injektionsbrunnen wurde ein Gemisch aus 70% Ethanol, 12% n-Pentanol und 18% Wasser in den Grundwasserleiter zugegeben. Die Entnahme erfolgte über drei vertikale Extraktionsbrunnen. Insgesamt wurden über 10 Tage ca. 40.000 l (entspricht ca. 9 Porenvolumen) der Alkoholmischung zugegeben, gefolgt von einer Wasserzugabe über 20 Tage. Bei dieser Alkoholspülung konnten über 85% des LNAPL entfernt werden. Bodenproben, die nach der Alkoholspülung genommen wurden, ergaben, dass im oberen Bereich des Aquifers die Schadstoffentnahme über 90% und in den unteren Bereichen über 75% betrug (Rao et al., 1997). Eine Ursache für die geringeren Schadstoffkonzentrationen im oberen Bereich der Testzelle dürfte in der Steuerung der Alkoholmischung (Auftriebseffekte) liegen. Die zweite Alkoholspülung zur Sanierung von LNAPL kontaminierten Grundwasserleitern auf der Hill Air Force Base wurde in einer 5 x 3 m großen Testzelle durchgeführt. In früheren Zeiten waren verschiedene LNAPL (Dekan, Undekan, Naphthalen, Xylol, Toluol, Trimethylbenzol, Ethylbenzol) im Untergrund versickert und hatten den Grundwasserleiter verschmutzt. Zur Sanierung wurde über vier vertikale Injektionsbrunnen eine Mischung bestehend aus 80% tertiärem Butanol, 15% N-Hexanol und 5% Wasser zugegeben. Insgesamt wurden ca. 28.000 l (entspricht ca. 4 Porenvolumen) dieser Alkoholmischung in den Grundwasserleiter injiziert. Die Entnahme erfolgte über vier vertikale Extraktionsbrunnen. Die Schadstoffe wurden sowohl in mobilisierte Form als auch in der Alkoholmischung gelöst aus der Testzelle entfernt. Annähernd 80% des LNAPL wurden auf diese Weise ausgetragen (Falta et al., 1999).

Ein weiterer Pilottest fand in Jacksonville / Florida statt (Jawitz et al., 2000). Das Gelände einer ehemaligen chemischen Reinigung war mit PCE kontaminiert. Der Schadensherd befand sich ca. 3 m unterhalb des Grundwasserspiegels und hatte sich auf eine Fläche von ca. 8 x 9 m ausgebreitet. Die Zugabe von 34.000 l (entspricht 2 Porenvolumen) einer Alkoholmischung, bestehend aus 95% Ethanol und 5% Wasser, erfolgte über drei Injektionsbrunnen und dauerte zwei Tage an. Über sechs Extraktionsbrunnen wurden über 60% des vorhandenen PCE entfernt. Eine unkontrollierte Mobilisierung des DNAPL während der Alkoholspülung konnte nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Nach der Sanierung durchgeführte Messungen von Flüssig- und Bodenproben wiesen aber auf keine wesentlichen Verlagerungen des Schadstoffes hin.

Von den drei beschriebenen Alkoholspülungen wurde nur eine für einen DNAPL Schadensfall durchgeführt. Bei diesem Versuch bestand durch den verwendeten Alkohol Ethanol, der eine größere Affinität zur hydrophilen als zur lipophilen Schadstoffphase hat, die Gefahr einer unkontrollierten Verlagerung des Schadstoffes in unkontaminierte Bereiche des Grundwasserleiters. Außerdem konnte nur ca. 60% des DNAPL entfernt werden.

7.2 Aufbau des Blockmodells und Brunnens

Das Blockmodell ist ein künstlicher Grundwasserleiter (Modellaquifer) mit einer Länge von 9,00 m, einer Breite von 6,00 m und einer Höhe von 4,50 m. Es verdankt seinen Namen dem Aufbau, da es aus Blöcken mit einer Kantenlänge von je 1,50 m besteht. Die einzelnen Quader bestehen aus mittel durchlässigem Sand (dunkelgrau in Abb. 7.1) und gut durchlässigem Sand/Kies (hellgrau in Abb. 7.1). Die Eigenschaften des Mittelsandes und Grobsandes können der Abb. 5.2 und der Tab. 5.1 entnommen werden. Die Durchlässigkeiten der Blöcke unterscheiden sich ca. um den Faktor 10.

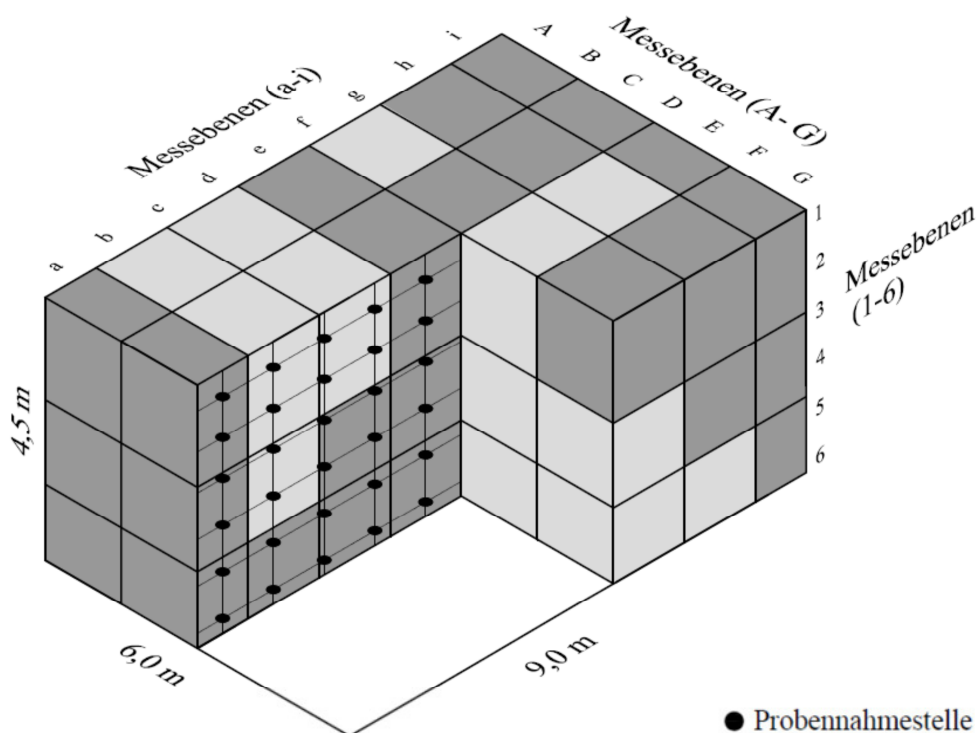


Abb. 7.1: Schematischer Schnitt durch das Blockmodell

Durch die Blockstruktur soll ein „vereinfachter“ heterogener Grundwasserleiter mit bevorzugten Fließwegen abgebildet werden. Blöcke mit weniger durchlässigen Bereichen (kleiner Durchlässigkeitsbeiwert) und kontaminierte Zonen, in denen die Filtergeschwindigkeit aufgrund der relativen Permeabilität verringert wird, beeinflussen die Bahn und den Durchfluss der Strömung. Dadurch kann eine Alkoholspülung unter realitätsnahen Bedingungen durchgeführt werden (Greiner et al., 2006).

Im Blockmodell befinden sich 378 Probennahmestellen in einem 1-Meter-Raster (horizontal und vertikal). Diese sind über Kapillaren an Dreiwegehähne und Messscharfen angeschlossen.

Somit können während der Alkoholspülung sowohl Proben entnommen als auch die Änderung der Druckverhältnisse beobachtet werden. Die Lage der Probennahmestellen sind in der Abb. 7.1 und die Messharfen in Abb. 7.2 dargestellt.



Abb. 7.2: Messharfen und Probennahmestellen am Blockmodell

Zur Zugabe und Entnahme des Alkoholcocktails wurde ein Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB) gebaut. Durch den Grundwasserzirkulationsbrunnen konnte die für die Alkoholspülung notwendige vertikale kritische Geschwindigkeit im Bereich des kontaminierten Bereiches sichergestellt werden. Der Aufbau und die Wirkungsweise sowie die Beschreibung der Strömungs- und Transportvorgänge von Grundwasserzirkulationsbrunnen zur in-situ Grundwassersanierung wurden von Scholz (2000) ausführlich beschrieben.

Der Grundwasserzirkulationsbrunnen bestand aus sechs verschraubbaren HDPE-Rohren (High Density Polyethylen) und einer Metallspitze zum Verdrängen des anstehenden Materials beim Rammen (Abb. 7.3). Der Brunnen hatte eine Gesamtlänge von ca. 4,7 m, eine Wandstärke von 6 mm, einen Innendurchmesser von 78 mm und zwei 30 cm lange Filterbereiche in einem lichten Abstand von 1,70 m.

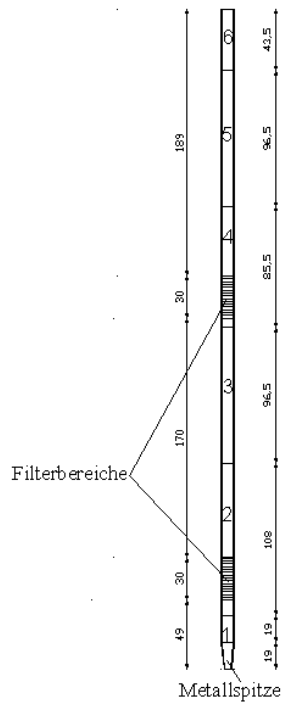


Abb. 7.3: Schematischer Aufbau und Foto des Grundwasserzirkulationsbrunnens

7.3 Schadstoffeinbau

Altlasten entstehen oft über einen langen Zeitraum. Schadstoffe gelangen in den Untergrund und breiten sich aufgrund von Dichteunterschieden, mit der Grundwasserströmung und durch Konzentrationsunterschiede konvektiv und diffusiv aus. Ein DNAPL sinkt aufgrund der Gewichtskraft in einem Grundwasserleiter beispielsweise so lange ab, bis sich Kapillar- und Auftriebskräfte im Gleichgewicht befinden.

Lässt man einen Schadstoff an der Geländeoberkante versickern, lässt sich daher die genaue Ausbreitung eines Schadstoffes nur bedingt vorhersagen. Ziel einer wissenschaftlichen Versuchsauswertung ist unter anderem die Beschreibung des Schadstofftransports und die Erstellung einer Massenbilanz. Dazu muss man die Lage, die Verteilung und die Sättigung des DNAPL zu Versuchsbeginn möglichst genau eingrenzen können.



Abb. 7.4: Einbau der gefrorenen Schadstoffblöcke

Aus den oben genannten Gründen und um eine Gesundheitsgefährdung während des Schadstoffeinbaus zu minimieren (möglichst geringe Schadstoffkonzentration in der Umgebungsluft), wurde eine Schadstoffquelle aus gefrorenen Schadstoffblöcken hergestellt und eingebaut. Insgesamt wurde ein kontaminierter Bereich von einem Volumen von einem Quadratmeter hergestellt. Dieser enthielt 15,36 kg (= 9,5 l) PCE, was einer mittleren Schadstoffsättigung von 3% des Porenraumes entspricht.

Dazu wurden jeweils 17,5 kg Mittelsand mit 2,8 bis 3,0 kg Wasser und 0,32 kg mit Sudan IV rot angefärbtes PCE in Plastikkanistern gemischt. Das Sand-Wasser-Schadstoffgemisch wurde in einer Kühltruhe bzw. einer isolierten Holzkiste mit flüssigem Stickstoff auf -30 bis -40°C herunter gekühlt. Diese tiefen Temperaturen waren notwendig, damit das PCE gefriert (Schmelztemperatur PCE -22°C).

Im Blockmodell wurde der Wasserspiegel von -0,3 m unter Geländeoberkante (GOK) auf -3,5 m abgesenkt. Ein Caisson mit einer Grundrissfläche von 1,50m x 0,70m wurde schrittweise bis auf eine Tiefe von -2,90 unter GOK abgeteuft. Eine 10 cm dicke Schicht aus Mittelsand wurde aufgebracht. Auf diese Schicht wurden die gefrorenen Schadstoffblöcke in vier Schichten gelegt, wobei der Caisson schrittweise wieder gezogen wurde. Jede Schicht bestand aus 2 x 6 Blöcken. Die Zwischenräume wurden mit Mittelsand verfüllt und verdichtet. Der kontaminierte Bereich umfasste ein Volumen von 0,95 m³ (1,5m x 0,7m x 0,9m). Oberhalb der Schadstoffquelle wurde der Boden entsprechend der Blockstruktur wieder eingebaut. Anschließend wurde der Wasserspiegel wiederum auf -0,3 m unter GOK durch die Zugabe von entgastem Wasser angehoben.

7.4 Planung und Versuchsaufbau

7.4.1 Planung

Für einen Versuch dieser Größenordnung war eine gute Planung unabdingbar. Neben dem Versuchsaufbau mussten auch die Messtechnik und die Probenahme vor Versuchsbeginn ausreichend geplant werden. Die Lagerbehälter für die Alkoholmischungen und das entgaste Wasser waren mit den Pumpen durch Rohre und Schläuche mit dem Grundwasserzirkulationsbrunnen verbunden. Alle Leitungen mussten einen ausreichenden Durchfluss für die gesamte Versuchsdauer garantieren. Außerdem war darauf zu achten, dass die Rohre schadstoffbeständig waren und der Explosionsschutz gewährleistet wurde. Für das aufzubereitende Abwasser wurden mehrere Lagerbehälter vorgehalten.

Die Durchflussmenge für die Zugabe und Entnahme wurde kontinuierlich mittels MID gemessen. Die Probenahme und die Messung der Druckverhältnisse im Blockmodell erfolgten nach einem vorgegeben Probenahmeplan.

7.4.2 Herstellung des Alkoholcocktails und der weiteren Spülflüssigkeiten

Vor Versuchsbeginn wurden 5,0 m³ Alkoholcocktail (54% (v/v) 2-Propanol, 23% (v/v) 1-Hexanol, 23% (v/v) Wasser) und 2,4 m³ Wasser/2-Propanol Gemisch (50%/50%) hergestellt. Der Alkoholcocktail wurde mit 500g Salz (NaCl) versetzt (Konzentration von 0,1 g/l), damit der Durchfluss mittels MID gemessen werden konnte (vgl. Kap. 3.3.6).

Die Herstellung und Lagerung des Alkoholcocktails und der Wasser/2-Propanol Mischung erfolgte in den beiden Lagerbehältern B2 und B4 im Keller von VEGAS. Beide Mischungen wurden mittels Pumpen ausreichend durchmischt und beprobt. Die Analyseergebnisse der Alkoholkonzentrationen sind in Tab. 7.1 dargestellt.

Tab. 7.1: Gemessene Alkoholkonzentrationen in den Lagerbehältern B2 und B4

Probe	Komponente	Analyseergebnis [g/l]	Volumenprozent [%]
entnommen aus Behälter B2	2-Propanol	427,35	54
	1-Hexanol	156,95	19
	Wasser ¹⁾	-	27
entnommen aus Behälter B2 nach Zugabe 500g NaCl	2-Propanol	435,76	55
	1-Hexanol	164,23	20
	Wasser ¹⁾	-	25
entnommen aus Behälter B4	2-Propanol	384,67	49
	Wasser ¹⁾	-	51

¹⁾ Der Wasseranteil in der Probe wurde aus den Alkoholkonzentrationen berechnet

7.4.3 Rammen des Grundwasserzirkulationsbrunnens

Der Grundwasserzirkulationsbrunnen wurde zwischen den Messebenen b und c, nahe der Messebene D durch die Sandblöcke in den künstlichen Grundwasserleiter gerammt und durchdrang dabei auch die Schadstoffquelle (siehe Abb. 7.5).

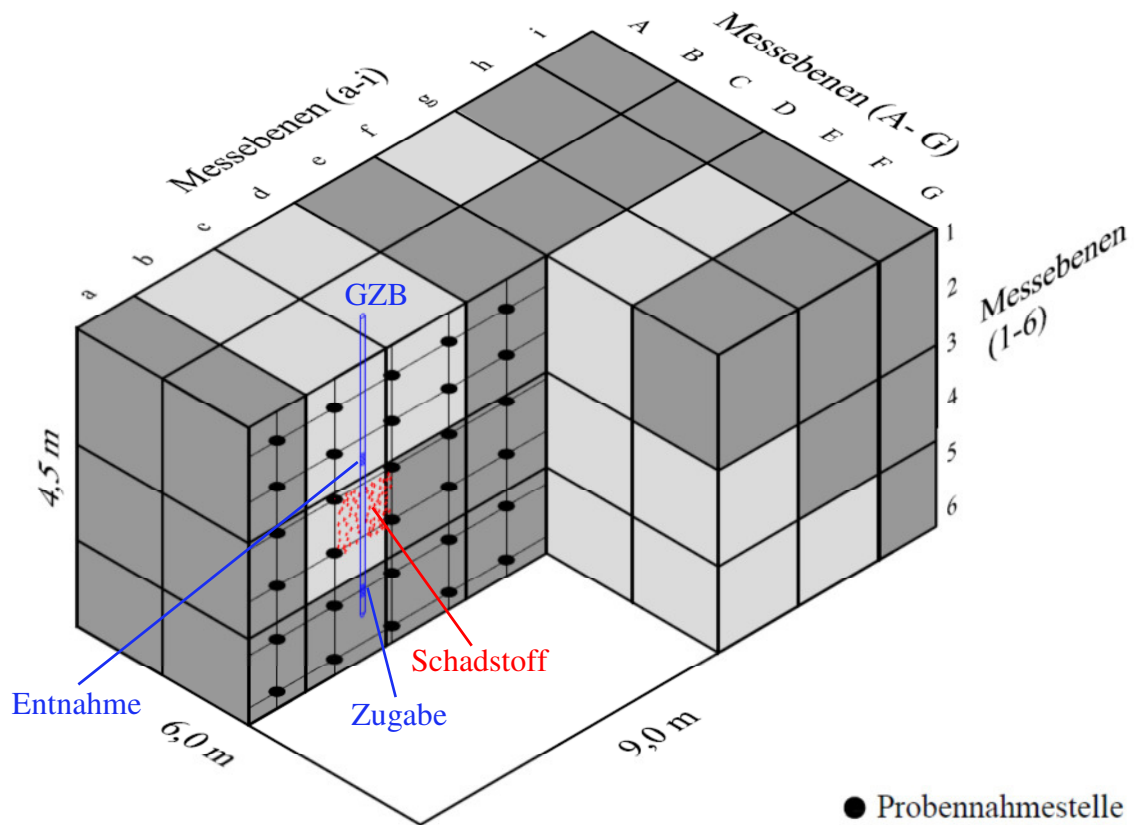


Abb. 7.5: Blockmodell mit Schadstoffquelle und Grundwasserzirkulationsbrunnen

Es wurde bewusst durch den Schadensherd hindurch gerammt, um das notwendige Alkoholcocktailvolumen zu minimieren. Außerdem kann bei einem realen Sanierungsfall auch nicht ausgeschlossen werden, dass ein Brunnen einen kontaminierten Bereich durchdringt.

Während des Rammens des GZBs wurden Bodenproben entnommen und analysiert. Die PCE Konzentrationen betragen bis zu 700 mg je kg Boden. Vor und nach dem Rammen wurden im Bereich der Schadstoffquelle Flüssigproben aus den Messstellen entnommen und untersucht. Die Analyseergebnisse nach dem Rammen des GZBs sind beispielhaft für die horizontale Messebene 4 in Abb. 7.6 dargestellt. Die Maximalwerte für PCE wurden an der Messstelle 4cD mit ca. 5 mg/l gemessen.

Neben PCE konnten auch TCE Konzentrationen gemessen werden. Im Blockmodell hatte vermutlich bereits ein anaerober Abbau von PCE zu TCE durch reduktive Dechlorierung stattgefunden (LfU, 1991 und Vogel & Mc Carty, 1985).

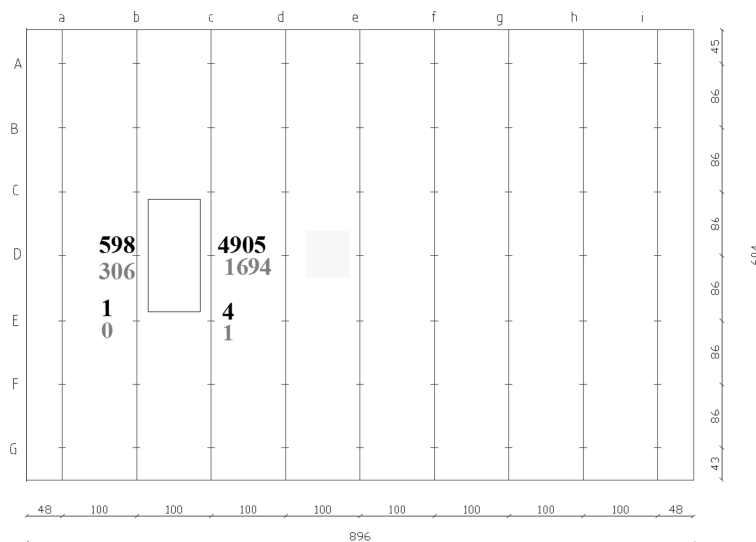


Abb. 7.6: Messebene 4 mit PCE (schwarz) und TCE (grau) Konzentration in µg/l an den Messstellen 4bD, 4cD, 4bE und 4cE

7.4.4 Ermittlung der notwendigen Pumpraten

Zur Bestimmung der Pumpraten am Zugabe- und Entnahmefilter des GZBs wurde das Programm UTCHEM (University of Texas Chemical Compositional Simulator) verwendet. Zur Bestimmung der Durchflüsse wurde eine Injektionsflüssigkeit mit der gleichen Viskosität und Dichte wie der Alkoholcocktail definiert. Die Pumpraten wurden so gewählt, dass der komplette kontaminierte Bereich mit Alkohol durchspült und an den relevanten Stellen die kritische Geschwindigkeit (aufwärtsgerichtete Strömungskomponente, die ein Absinken des DNAPL verhindert) nicht unterschritten wurde (vgl. Kap. 5.4). Daraus und aus den Erkenntnissen bereits durchgeführter Versuche ergaben sich die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Pumpraten.

Tab. 7.2: Zugabe, Pumpraten und Spüldauern für die Alkoholspülung mittels GZB

Zugabe von	Pumprate [l/h]	Spüldauer [h]
Alkoholcocktail	540	8
Wasser/Propanol	330	6
Wasser	330	12

Für den Alkoholcocktail war die größte Pumprate notwendig, da besonders zu Beginn einer Alkoholspülung die kritische Geschwindigkeit in den kontaminierten Bereichen eines Aquifers nicht unterschritten werden sollte. Anschließend wurde die Pumprate von 540 l/h auf 330 l/h reduziert, da man davon ausgehen konnte, dass ein Großteil des DNAPL entfernt war oder zumindest dessen Dichte durch den schwellenden Alkohol 1-Hexanol wesentlich reduziert wurde.

7.5 Versuchsdurchführung

Mit den vorgegebenen Spüldauern ergab sich eine Versuchsdauer von 26 Stunden. Innerhalb der ersten acht Stunden wurde über den unteren Filterbereich des GZB kontinuierlich Alkoholcocktail zugegeben. Über den oberen Filterbereich wurde mit derselben Pumprate Flüssigkeit (Wasser bzw. ein Alkohol/Wasser/Schadstoff-Gemisch) aus dem künstlichen Grundwasserleiter entnommen. Durch das 2-Propanol im Alkoholcocktail bildete das 1-Hexanol eine wasserlösliche Phase, die hydraulisch kontrolliert werden konnte. Sobald der Alkohol den Schadstoff erreichte, wurde dessen Grenzflächenspannung reduziert und der Schadstoff mobilisiert. Die Gefahr einer unkontrollierten Mobilisierung des DNAPL wurde durch das in die Schadstoffphase eindringende Hexanol (schwellender Alkohol) verringert, da die Dichte des DNAPL herabgesetzt wurde. Auch die aufwärtsgerichtete Strömung, die größer als die kritische Geschwindigkeit war, wirkte einem möglichen Absinken entgegen.

In Bereichen der Randstromröhren des Alkoholcocktails kam es durch Dispersion zu Wassereinemischungen in den Alkoholcocktail, und es konnten sich zwei Phasen ausbilden. Dadurch konnte Hexanol bzw. eine Mischung aus Hexanol und PCE im Blockmodell zurückbleiben. Um diese lipophile Phase zu entfernen, wurde nach acht Stunden eine Mischung aus Wasser und Propanol in das Blockmodell injiziert. Das Propanol sollte das noch im Aquifer vorhandene 1-Hexanol und den Schadstoff lösen. Die anschließende zwölfstündige Wasserspülung hatte die Aufgabe, einen Großteil des 2-Propanols wieder aus dem Blockmodell zu entfernen.

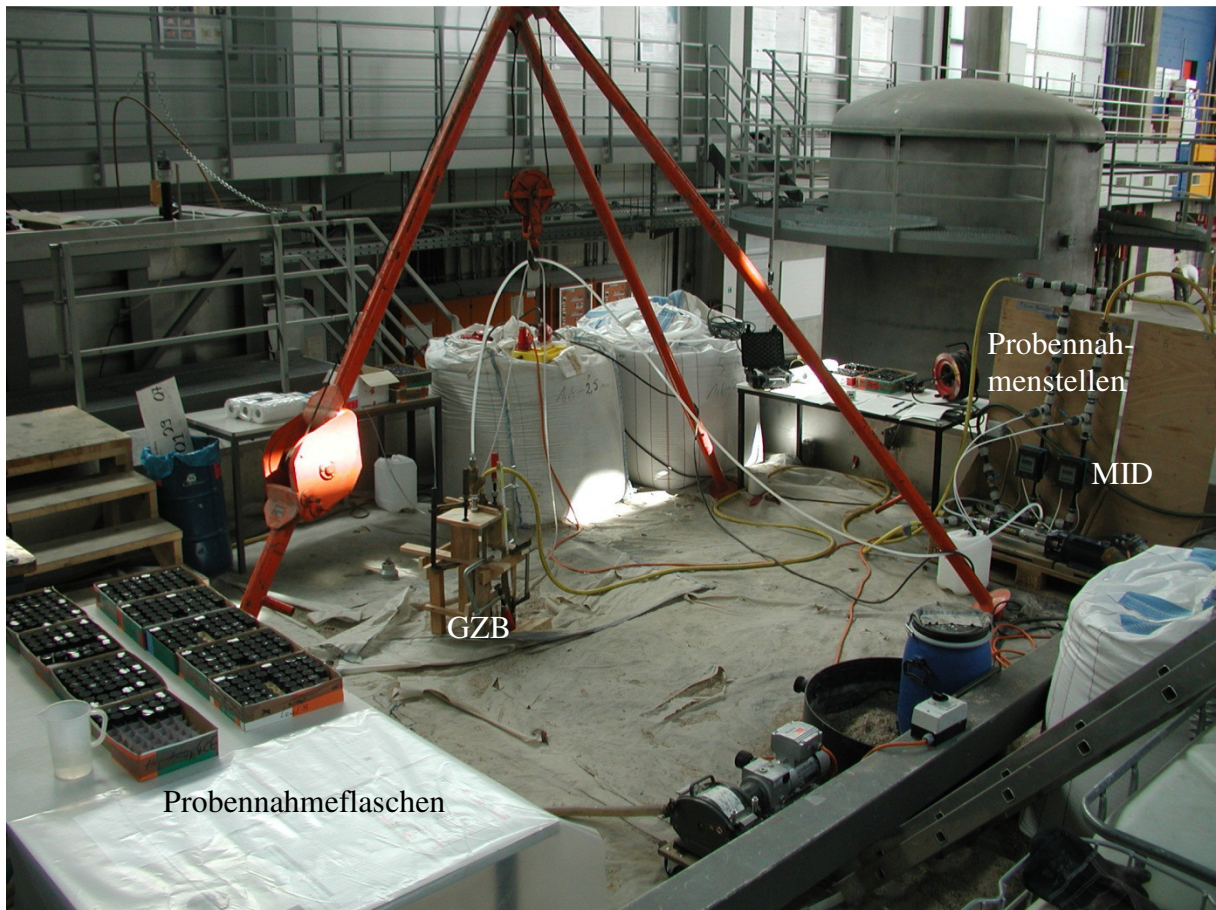


Abb. 7.7: Blick auf das Blockmodell

In der Abb. 7.7 sind das Blockmodell und die Leitungsführung zum Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB) zu sehen. Im rechten Bereich der Abbildung sind die Probennahmestellen für die Zugabe und Entnahme einschließlich des magnetisch induktiven Durchflussmessers (MID) dargestellt.

7.6 Ergebnisse

Die geplanten Zugabe- und Entnahmedurchflüsse (Tab. 7.2) konnten während des Versuchs nicht immer konstant gehalten werden. An der Entnahme des GZBs fiel aufgrund von Schaumbildung die Pumprate mehrmals ab (Abb. 7.8).

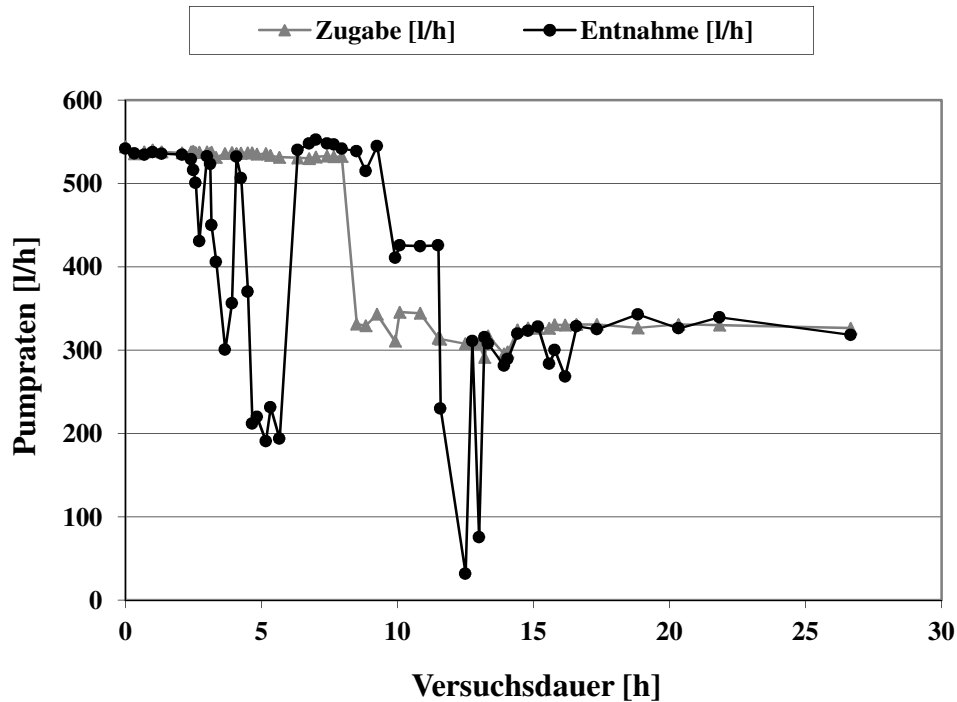


Abb. 7.8: Durchflüsse an Zugabe und Entnahme des GZBs

Trotz der schwankenden Durchflüsse am Auslauf konnte der Alkoholcocktail den gesamten kontaminierten Bereich durchspülen. In der Abb. 7.9 sind die 2-Propanolkonzentrationen und in Abb. 7.10 die 1-Hexanolkonzentrationen im Blockmodell nach sechs Stunden Versuchsdauer dargestellt. Man erkennt, dass sich der Alkohol annähernd gleichmäßig um den Grundwasserzirkulationsbrunnen verteilt und sich im Mittel eine Propanol Konzentration von ca. 400 g/l und eine Hexanolkonzentration von ca. 150 g/l eingestellt hatte. Diese Konzentrationen entsprachen der Zusammensetzung des Alkoholcocktails zu Versuchsbeginn. Dies belegte, dass es zu keiner wesentlichen Entmischung des Alkoholcocktails kam.

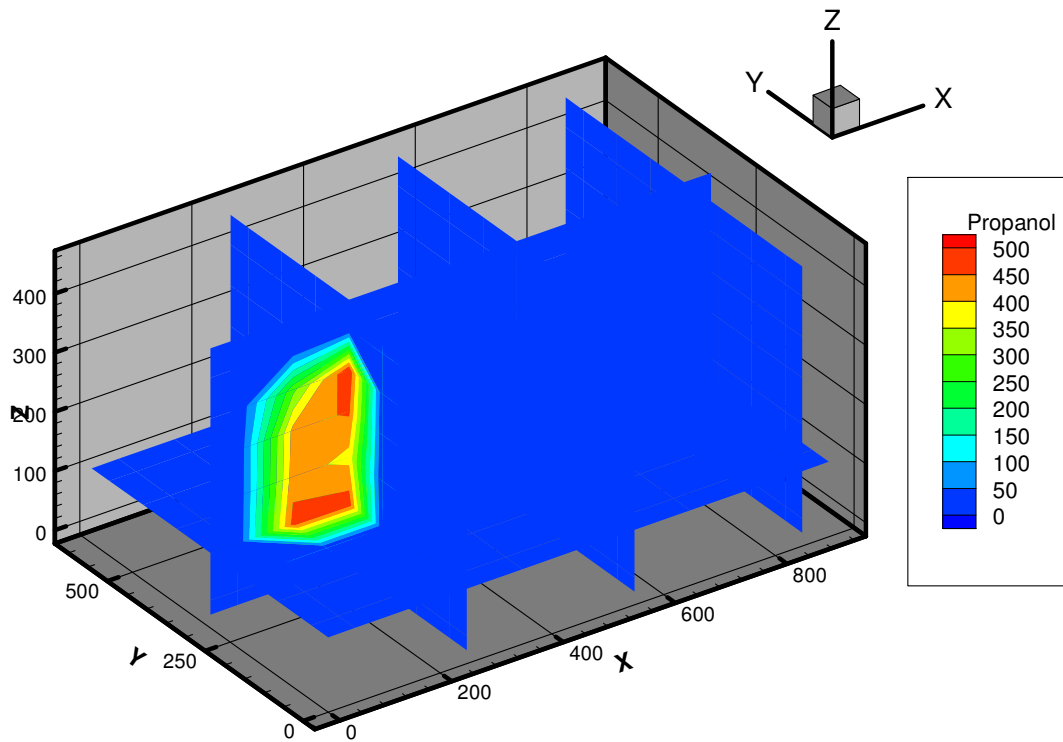


Abb. 7.9: 2-Propanol Konzentration [g/l] im Blockmodell nach 6 Stunden Alkoholspülung

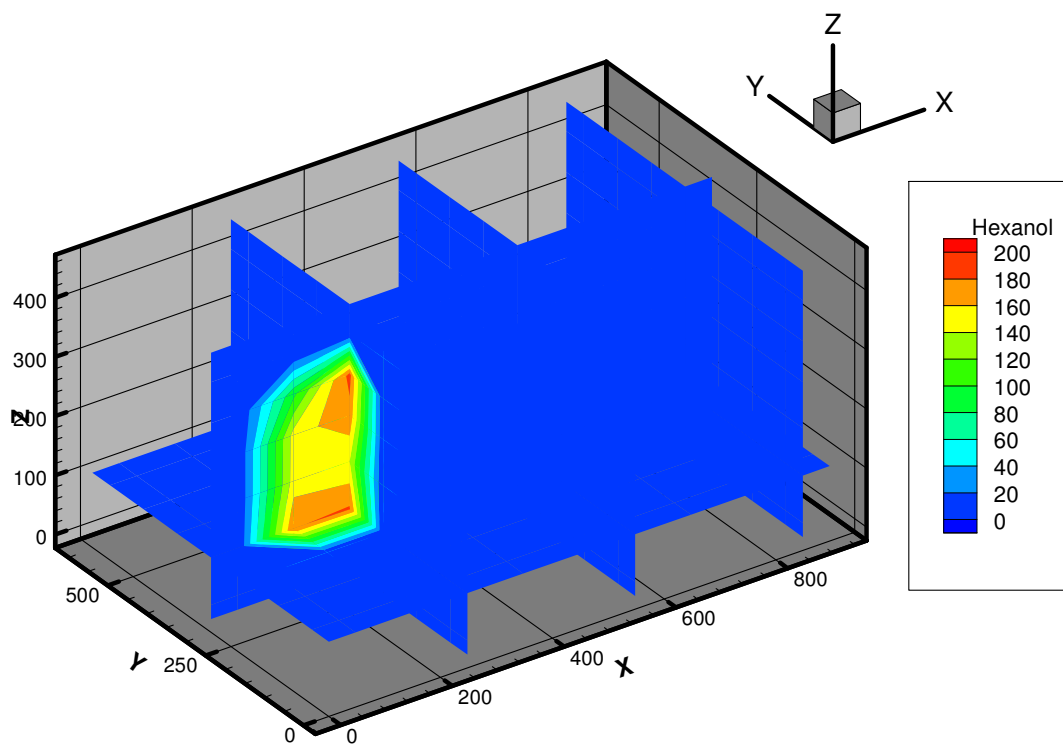


Abb. 7.10: 1-Hexanol Konzentration [g/l] im Blockmodell nach 6 Stunden Alkoholspülung

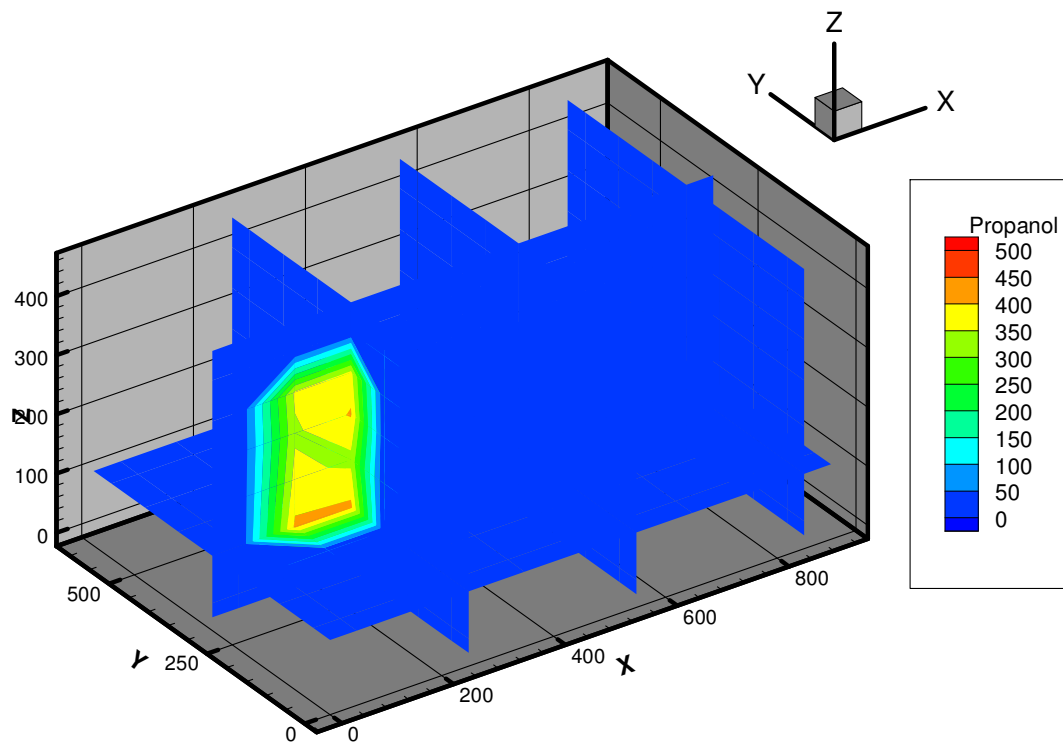


Abb. 7.11: 2-Propanol Konzentration [g/l] im Blockmodell nach 14 Stunden Versuchsdauer

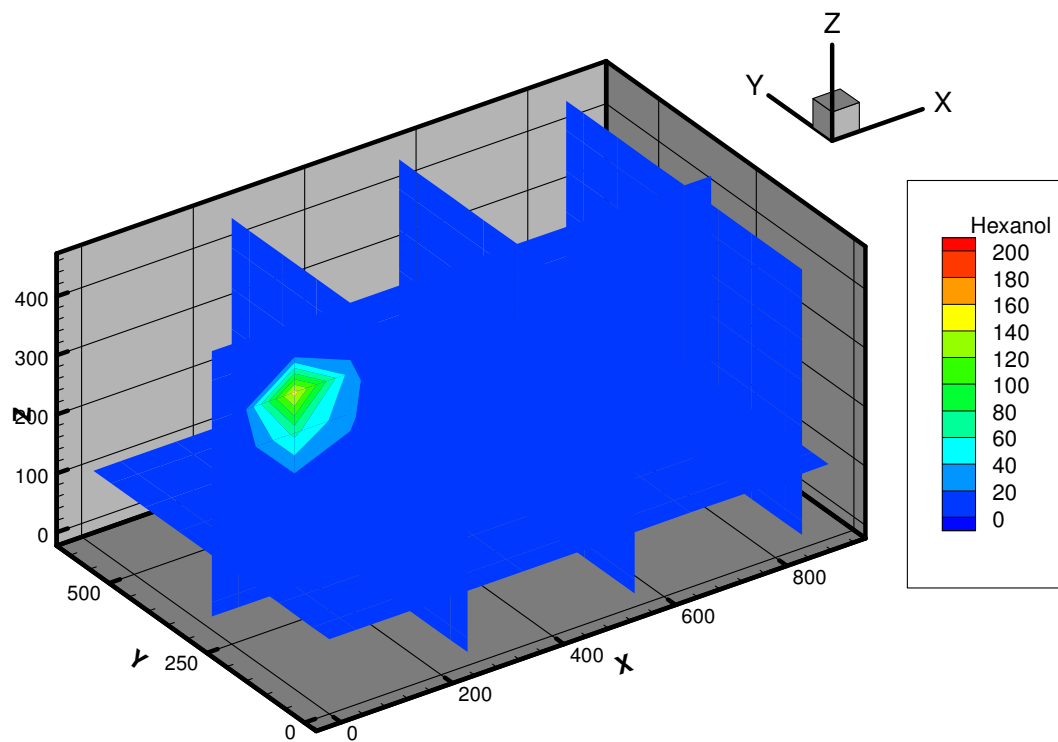


Abb. 7.12: 1-Hexanol Konzentration [g/l] im Blockmodell nach 14 Stunden Versuchsdauer

Nach acht Stunden Versuchsdauer erfolgte die Injektion einer Mischung bestehend aus 50% 2-Propanol und 50% Wasser. In der Abb. 7.11, die die Propanolkonzentration nach 14 Stunden Versuchsdauer zeigt, sieht man, dass die Propanolkonzentration mit ca. 400 g/l annähernd konstant geblieben war. In Abb. 7.12 ist der Rückgang der Hexanolkonzentration im Blockmodell zu sehen. Der verbliebene Hexanolanteil bewegt sich in Richtung des Entnahmefilters des Grundwasserzirkulationsbrunnens.

Neben der Messung der Alkoholkonzentrationen an den Probennahmestellen des Blockmodells wurde auch die Propanol- und Hexanolkonzentration an der Zugabe und der Entnahme im GZB analysiert. In Abb. 7.13 sind die Konzentrationen der beiden Alkohole dargestellt.

Beim Durchströmen des Blockmodells löste sich Schadstoff im Alkoholcocktail und es kam zu Wassereinmischungen in geringem Umfang. Daher konnten am Auslauf im Vergleich zur Zugabe Alkoholkonzentrationen gemessen werden, die auf ca. 85% der Injektionskonzentrationen abgesunken waren. Eine wesentliche Entmischung des Alkoholcocktails wurde nicht beobachtet, da die 2-Propanol Konzentration immer noch ausreichend für eine einphasige Mischung war (vgl. ternäres Phasendiagramm in Abb. 4.4).

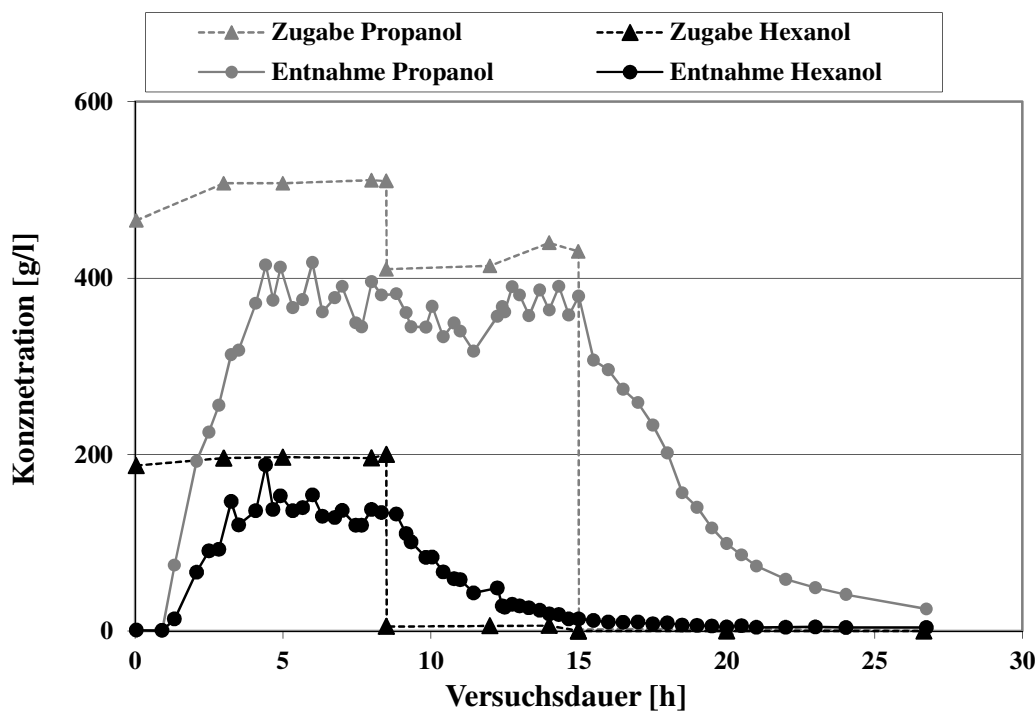


Abb. 7.13: Zugabe- und Entnahmekonzentrationen von Propanol und Hexanol im GZB

Insgesamt wurden 15,36 kg PCE in das Blockmodell eingebaut. Beim Rammen des GZBs wurden ca. 1 kg PCE in Form von Flüssigproben und Bodenproben entnommen. Zu Versuchsbeginn befanden sich somit ca. 14,4 kg PCE im Blockmodell.

Der Schadstoff wurde in diesem Versuch nur in gelöster Form ausgetragen. Die PCE Konzentrationen und der kumulative Schadstoffaustrag sind in Abb. 7.14 dargestellt. Es konnten maximale PCE Konzentrationen von ca. 5 g/l gemessen werden. Diese Konzentrationen sind ca. dreißigmal höher als die maximale Löslichkeit von PCE in Wasser, was das Potential des eingesetzten Alkoholcocktails verdeutlicht. Insgesamt konnte ca. 90% des PCE durch die Alkoholspülung wieder aus dem Blockmodell entfernt werden. In nach dem Versuch genommenen Wasserproben an den Probennahmestellen konnte kein PCE mehr gemessen werden. Allerdings wurden in den Bodenproben ebenso wie in den Wasserproben im Bereich des GZBs noch PCE in geringen Konzentrationen nachgewiesen.

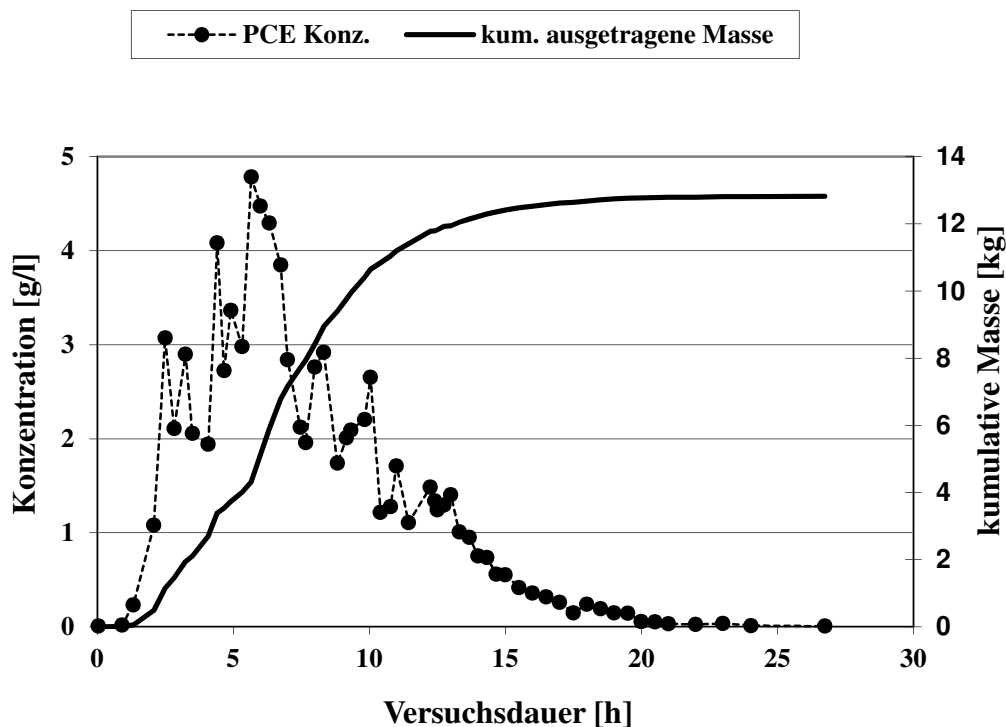


Abb. 7.14: PCE Konzentrationen und kumulativer Schadstoffaustrag am Auslauf des GZBs

In Tab. 7.3 ist die Massenbilanz für die Alkoholspülung abgebildet. Während des Versuchs konnten ca. 90% des zugegebenen Propanols und ca. 80% des zugegebenen Hexanols wieder durch den GZB entnommen werden.

Tab. 7.3: Massenbilanz für die Alkoholspülung im Blockmodell

	2-Propanol	1-Hexanol	Wasser	PCE
Zugabe [l]	3432	880	6288	8,86
Entnahme [l]	3019	697	/	7,91
Wiederentnahme [%]	88	79	/	89

7.7 Zusammenfassung und Ausblick des Alkoholspülungsversuchs

Die im VEGAS Blockmodell durchgeführte Alkoholspülung stellte einen weiteren wichtigen Schritt in der Entwicklung dieser Sanierungstechnologie dar. Die Technologie wurde von Batch über Säulenversuche bis zum dreidimensionalen Großversuch im VEGAS Blockmodell erfolgreich „hochskaliert“.

Im Großversuch konnte die Alkoholzugabe und Entnahme gut gesteuert werden, so dass über 80% der Alkohole und annähernd 90% des PCEs schnell und sicher wieder aus dem Blockmodell entfernt wurden. Eine abwärts gerichtete, unkontrollierte Verlagerung des DNAPL wurde dabei nicht beobachtet. Das PCE wurde gelöst im Alkoholcocktail mit Konzentrationen bis zu 5 g/l ausgetragen. Diese Konzentrationen zeigten die hohe Solubilisierungskapazität des Alkoholcocktails für diesen DNAPL.

Das Einbringen eines GZB in den künstlichen Grundwasserleiter durch Rammen und das Durchdringen des Schadensherds war möglich. Allerdings sollte bei einem Feldeinsatz kein HDPE Brunnenrohr verwendet werden. Da insbesondere die Schraubverbindungen den mechanischen Beanspruchungen beim Rammen keine ausreichende Stabilität entgegensetzen können, empfiehlt sich die Verwendung von Edelstahl. Beim Rammen konnte keine Verlagerung des Schadensherdes beobachtet werden. Auf die Gefahr der Verlagerung einer Kontamination beim Rammen ist aber zu achten. Besonders beim Durchdringen schwerdurchlässiger Schichten, auf denen sich ein DNAPL Pool befinden könnte, ist eine potentielle unkontrollierte Mobilisierung möglich. Diese Gefahr kann aber nie gänzlich ausgeschlossen werden, da die genaue Schadstoffverteilung im Untergrund nicht bekannt ist und immer nur abgeschätzt werden kann.

Bei der Alkoholspülung zeigte sich, dass aufgrund der Schaumbildung am Auslauf die Pump-raten nicht konstant gehalten werden konnten. Hier sind technische Verbesserungen und die Auswahl geeigneter Pumpen notwendig.

Durch die Optimierung der Spüldauern kann der Schadstoffaustrag vermutlich noch gesteigert werden. So ließe sich durch ein längeres Spülintervall mit Wasser/Propanol noch mehr Hexanol und PCE entfernen. Die reine Wasserspülung sollte ebenfalls verlängert werden, um möglichst viel Propanol zu entfernen. Durch die zurückgebliebenen Alkohole in einem Grundwasserleiter wird das mikrobiologische Wachstum angeregt, wodurch es zu einer Verringerung der Durchlässigkeit des Grundwasserleiters kommen kann. Der mikrobiologische Abbau der im Grundwasserleiter verbliebenen Alkohole wird in Mohrlok et al. (2005) näher beschrieben. Ziel einer Alkoholspülung muss es sein, möglichst das gesamte Volumen des Schadstoffes zu entfernen, da auch schon kleine Restsättigungen ausreichend sind, das Grundwasser weiterhin zu verschmutzen. Auch der eingesetzte Alkohol muss nahezu wieder vollständig aus dem Grundwasserleiter entnommen werden, da die Sanierungstechnologie von behördlicher Seite sonst keine Genehmigung erhält.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die zuvor aus klein- und mittelskaligen Versuchen gewonnen Erkenntnisse erfolgreich in diesem Versuch umgesetzt werden konnten und eine effiziente Sanierung der DNAPL Kontamination möglich war. Den nächsten Schritt in der Technologieanwendung stellt ein Feldversuch für einen realen Schadensfall dar.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zielsetzung dieser Arbeit war die Entwicklung einer innovativen Sanierungstechnologie zum sicheren und effizienten Entfernen von DNAPL Kontaminationen aus der gesättigten Bodenzone mittels einer Alkoholspülung. Im Rahmen dieser Dissertation wurden die wesentlichen Erkenntnisse erforscht, bewertet und diskutiert, die für das Prozessverständnis der komplexen Mehrphasen-Mehrkomponenten-Strömung der Alkoholspülung von Bedeutung sind. Dazu wurden die chemischen und physikalischen Grundlagen untersucht, beschrieben und ausgewertet. Für alle relevanten Parameter wurden die konstitutiven Beziehungen erarbeitet und in das numerische Modell MUFTE-UG implementiert.

Um die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf einen realen Sanierungsfall im Feld sicherzustellen, wurde beginnend mit kleinskaligen Batchversuchen über Säulenversuche bis hin zu einem Großversuch im VEGAS Blockmodell die Sanierungseffizienz von Alkoholspülungen bewiesen. Für eine effiziente Alkoholspülung ist es wichtig, dass die Randbedingungen immer auf den entsprechenden Sanierungsfall abgestimmt sind. Daher sind einerseits die Anordnung der Brunnen und die Pumpraten, die die Strömungsverhältnisse im Grundwasserleiter steuern, von Bedeutung. Sie müssen sicherstellen, dass die aufwärtsgerichtete Strömungsgeschwindigkeit im kontaminierten Bereich immer größer als die kritische Geschwindigkeit ist und so eine unkontrollierte Verlagerung des Schadstoffes vermieden wird. Andererseits muss aber auch ein geeigneter Alkoholcocktail ausgewählt werden, der auf den DNAPL abgestimmt ist.

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und die sich daraus ergebenden Schlussfolgerungen dargestellt.

8.1 Auswahl eines zur Sanierung geeigneten Alkoholcocktails

Die wesentlichen Kriterien zur Auswahl der Bestandteile eines Alkoholcocktails, der zur Sanierung von DNAPL kontaminierten Grundwasserleitern geeignet ist, sind die Mischungseigenschaften (Größe des Einphasengebiets), die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Viskosität, die Umweltverträglichkeit (WGK) und der Preis. Dazu wurden verschiedene amphiphile und lipophile Alkohole in Batchtests untersucht und als Bestandteil eines Alkoholcocktails getestet und bewertet. Für die beiden chlorierten Kohlenwasserstoffe TCE und PCE lieferte eine ternäre Mischung bestehend aus 54% 2-Propanol, 23% 1-Hexanol und 23% Wasser die besten Ergebnisse.

Die oben genannten Kriterien und der im Folgenden beschriebene Algorithmus können für die Auswahl der Bestandteile eines Alkoholcocktails, der zur Quellensanierung für beliebige Schadstoffe und Schadstoffgemische (DNAPL) geeignet ist, eingesetzt werden. Zunächst ist die Löslichkeit der Komponenten Alkohol, Schadstoff und Wasser zu untersuchen. Insbesondere die Affinität des lipophilen Alkohols zur Schadstoffphase sollte hoch sein, damit die Dichte des DNAPL bei einer Sanierung schnell reduziert wird. Zur Festlegung der Konzentrationen des Alkoholcocktails sollte ein ternäres Phasendiagramm mit mindestens sechs bis acht Punkten der binodalen Kurve für die beiden Alkohole und Wasser, wie in Kap. 4.3.3 beschrieben, erstellt werden. Im ternären Phasendiagramm kann ein Alkoholcocktail ausgewählt werden, der eine einphasige, hydrophile Zusammensetzung besitzen muss. Dieser Alkoholcocktail sollte in einem Säulenversuch mit realem kontaminiertem Bodenmaterial getestet werden, um das Sanierungsverhalten und die notwendige Mindestgeschwindigkeit (kritische Geschwindigkeit) beurteilen zu können, die eine unkontrollierte, abwärts gerichtete Verlagerung des Schadstoffes verhindert.

8.2 Aufstellen der konstitutiven Beziehungen für eine Alkoholspülung

Um eine Sanierungstechnologie für DNAPL Schadensfälle zu entwickeln, ist ein gutes Prozessverständnis notwendig. Daher wurden für die relevanten Parameter der an einer Alkoholspülung beteiligten Komponenten systematische Messreihen aufgestellt und ausgewertet. Aufbauend auf dieser Datengrundlage wurden die Versuchsergebnisse mit den Ergebnissen mathematischer Ansätze zur Abschätzung der Fluideigenschaften wie Dichte, Viskosität, Grenzflächenspannung und Phasenzusammensetzung verglichen. Sofern die Abschätzmethoden keine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen lieferten oder keine geeigneten Ansätze vorhanden waren, wurden eigene empirische Gleichungen aufgestellt. Für alle relevanten Einflussgrößen wurden in dieser Arbeit konstitutive Beziehungen entwickelt und in das numerische Modell MUFTE-UG implementiert. Anschließend wurden mit dem numerischen Modell Alkoholspülungsversuche mit den gleichen Randbedingungen wie in den durchgeführten Säulenversuchen simuliert. Die wesentlichen Strömungsprozesse stimmten im Modell und in der Realität überein. Allerdings unterschieden sich die Zeitskalen, da die simulierten Prozesse im Modell schneller abliefen als in der Realität. Der Grund hierfür liegt darin, dass die implementierten Gleichungen nur die Gleichgewichtsthermodynamik, d.h. den Endzustand eines Prozesses, betrachten. Um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen ist es notwendig, die Kinetik wie z.B. das Aufschwellen eines DNAPL durch einen lipophilen Alkohol und die Mischungsprozesse in MUFTE zu berücksichtigen. Auch der implementierte NRTL-Ansatz zur Beschreibung der Phasenaufteilung lieferte nicht immer optimale Ergebnisse. Besonders für Phasen mit geringen Konzentrationen einzelner Komponenten könnte er noch verbessert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie die konstitutiven Beziehungen für die vier Fluide Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE aufgestellt werden können. Dieses Vorgehen lässt sich auch auf andere quaternäre Systeme übertragen. Für viele Einflussgrößen existieren in der Fachliteratur auch Abschätzmethoden, die ohne Referenzwerte auskommen. Diese können allerdings zu großen Abweichungen von der Realität führen. Daher sollten die Ergebnisse der Abschätzmethoden mit Literatur- oder Messwerten auf Plausibilität überprüft werden, bevor sie in ein numerisches Modell implementiert werden.

8.3 Anwendbarkeit und Umsetzung der Alkoholspülung für einen realen Sanierungsfall

Ein weiterer wichtiger Punkt dieser Arbeit war die Beurteilung des Einsatzes von Alkoholspülungen zur Sanierung von DNAPL Kontaminationen. Sowohl in Säulenversuchen als auch im Großversuch unter „realen Bedingungen“ im VEGAS Blockmodell konnte die prinzipielle Eignung der Alkoholspülung als Quellensanierung für DNAPL Kontaminationen nachgewiesen werden. Dabei wurden mehr als 90% des Schadstoffes innerhalb weniger injizierter Porenvolumen sicher entfernt. Sofern die kritische Geschwindigkeit eingehalten wurde, konnte kein unkontrolliertes Absinken des DNAPL beobachtet werden.

Ein wesentlicher Kostenfaktor der Alkoholspülung ist das Volumen des benötigten Alkoholcocktails. Für einen realen Sanierungsfall sind daher die Optimierung der Durchflüsse und der Spüldauer sowie die Rückgewinnung des Alkohols wichtig. Zu Beginn einer Alkoholspülung sind die Durchflüsse so zu wählen, dass in alle Bereichen des Untergrundes, in denen sich Schadstoff befinden kann, die kritische Geschwindigkeit nicht unterschritten wird. Da sich während einer Alkoholspülung die Dichte des DNAPL durch den in die Schadstoffphase eindringenden lipophilen Alkohols kontinuierlich verringert, können die Durchflüsse sukzessive reduziert werden. Daher ist die kritische Geschwindigkeit und damit die Injektionsrate für eine Alkoholspülung nicht als Konstante, sondern als zeitabhängige Größe zu sehen. Die kritische Geschwindigkeit kann in Säulenversuchen experimentell bestimmt werden. Auf das Recycling des Alkoholcocktails wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen. Es wird auf Mohrlök et al. (2005) verwiesen.

Für den Feldeinsatz einer Alkoholspülung sind auch die rechtlichen Aspekte wie z.B. das Wasserhaushaltsgesetz zu beachten. Die Einleitung von Alkoholcocktail in einen Grundwasserleiter bedarf in Deutschland der Erlaubnis. Für eine Alkoholspülung ist immer eine geeignete Brunnenanordnung notwendig, mit der die kritische Geschwindigkeit sichergestellt werden kann. Außerdem muss eine Abstromsicherung vorhanden sein, um eine unkontrollierte Ausbreitung des Alkoholcocktails und des Schadstoffes im Grundwasserleiter zu vermeiden.

Mögliche Brunnenanordnungen und Durchflüsse können mit einem numerischen Modell simuliert werden. Die Pumpraten der einzelnen Brunnen sind so zu wählen, dass die kritische Geschwindigkeit nicht unterschritten wird, bis das durchströmte Porenvolumen einmal ausgetauscht wurde. Anschließend können Alkoholkonzentration und Pumprate reduziert werden.

Die Alkoholspülung ist eine In-situ Sanierungstechnologie, die eine sichere Reinigung von CKW-Schadstoffen in Aquiferen mit einem Durchlässigkeitsbeiwert von mehr als 10^{-5} bis 10^{-6} m/s erlaubt. Eine ökonomische Anwendung ist von der Auswahl der Alkohole und der Zusammensetzung des Cocktails abhängig. Mindestens ebenso wichtig ist dabei die genaue Erkundung des Schadenherdes.

Quellen- und Literaturverzeichnis

Abrams, A., 1975: „The influence of fluid viscosity, interfacial tension and flow viscosity on residual oil saturation left by waterflood”, Journal Society of Petroleum Engineers, Vol. 15, No. 5, 437-447.

Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M., 1975: „Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems”, AIChE Journal 21, 116-128.

Agarwal, D. K.; Gopal, R.; Agarwal, S., 1979: „Surface tensions of binary liquid mixtures of some polar and nonpolar liquids with dimethyl sulfoxide”, J. Chem. Eng. Data, 24 (3), 181-183.

Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe – VwVwS) vom 17. Mai 1999, (BAnz. Nr. 98 a vom 29.05.1999), zuletzt geändert am 27.07.2005 (BAnz. Nr. 142a vom 30.07.2005).

American Society of Mechanical Engineers (Hrsg.), 1967: „Thermodynamic and transport properties of steam”, United Engineering Center, New York.

Annable, M.; Sillan, R., 1999: „DNAPL flushing with alcohol”, GroundWater Currents, No. 32, 1-2.

Atkins, P. W., 2001: „Physikalische Chemie“, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

Barczewski, B., 1999: „Messtechnik I“, Skript, Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, Lehrstuhl für Hydraulik und Grundwasser, Stuttgart.

Barrow, G. M., 1984: „Physikalische Chemie“, 6. Auflage, Bohmann/Vieweg Verlag, Wien, Braunschweig, Wiesbaden.

Bastian, P.; Birken, K.; Lang, S.; Johannsen, K.; Neuß, N.; Rentz-Reichert, H.; Wieners, C., 1997: „UG -A flexible software toolbox for solving partial differential equations.“ Computing and Visualization in Science 1, 27-40.

Batchelor, G. K., 1967: „An introduction to fluid dynamics”, Cambridge Mathematical Library series, Cambridge University Press.

Bear, J., 1972: „Dynamics of fluids in porous media (Dover Books on Physics & Chemistry)“, Dover Publications.

Bear, J., 1972: „Dynamics of fluids in porous media“, Elsevier, New York.

Bear, J., 1979: „Hydraulics of groundwater“, McGraw-Hill Book Co., New York.

Bender, E.; Block, U., 1975: „Thermodynamische Berechnung der Flüssig-Flüssig-Extraktion.“, Verfahrenstechnik 9 (1975) 3, 106-111.

Bohl, W., 1991: „Technische Strömungslehre“, 9. Auflage, Vogel Verlag, Würzburg.

Brandes, D.; Farley, K. J., 1992: „Importance of phase behavior in remediation of dense nonaqueous phase liquid (DNAPL) contaminated aquifers by alcohol flooding”, Proceedings, Spectrum 92, The Nuclear and Hazardous Waste Management Topical Meeting, 23-27, Boise, Idaho.

Brandes, D.; Farley, K. J., 1993: „Importance of phase behavior on the removal of residual DNAPLs from porous media by alcohol flooding”, Water Environ. Res., 65, 869-878.

Brock, J. R.; Bird, R. B., 1955: „Surface tension and the principle of corresponding states“, AIChE Journal 1, 174-177.

- Brooks, R. H.; Corey, A. T., 1964: „Hydraulic properties of porous media“, Hydrological Papers, Colorado State University, 3.
- Burdine, N. T., 1953: „Relative permeability calculations from pore-size distribution data“, Trans. AIME, 198, 71-77.
- Cerbe, G.; Wilhelms, G., 2005: „Technische Thermodynamik - Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen“, 14., neu bearb. Auflage, Hanser Fachbuchverlag, München, Wien.
- Chakma, A.; Islam, M. R., Berruiti, F., 1991: „Enhanced oil recovery“, AIChE symposium series, American Institute of Chemical Engineers, New York, Vol. 87, No. 280.
- Chawla R. C.; Doura K. F.; McKay D., 2001.: „Effect of alcohol cosolvents on the aqueous solubility of trichloroethylene“, Proceedings of the 2001 Conference on Environmental Research, Kansas State University, Manhattan, Kansas, 52-66.
- ChemDAT – Die Merck Chemie Datenbank, 2005, CD-Rom, Darmstadt.
- Chueh, P. L.; Prausnitz, J. M., 1967: „Vapor-liquid equilibria at high pressures: Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures“, AIChE J., 13, 1099–1107.
- Class, H., 2001: „Theorie und numerische Modellierung nichtisothermer Mehrphasenprozesse in NAPL-kontaminierten porösen Medien“, Mitteilungsheft Nr. 105, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Cohen, G.; Renon, H., 1970: „L'équation NRTL pour le calcul des équilibres liquide-liquide à n-constituants“, Canad. J. Chem. Eng., Vol. 48, 291-296.
- Cohen, R. M.; Mercer, J. W., 1993: „DNAPL Site Evaluation“, C. K. Smoley-CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Corey, A. T., 1994: „Mechanics of immiscible fluids in porous media“, Water Resources Publications, Littleton, CO, Colorado.
- Cowell, M. A.; Kibbey, T. C. G.; Zimmerman, J. B.; Hayes, K. F., 2000: „Partitioning of ethoxylated nonionic surfactants in water/non-aqueous phase liquid (NAPL) systems: Effects of surfactant and NAPL properties“, Environmental Science and Technology, 34 (8), 1583-1588.
- Danzer, J.; Herbert, M., 2000: „Tenside zur In-situ-Grundwassersanierung Stand der Technik, Planung, Implementierung“, Schriftenreihe altlastenforum Baden-Württemberg e.V. (Hrsg.), Heft 3, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- De Guzman, J., 1913: „Relación entre la fluidez y el calor de fusion“, Anales de la Sociedad Española de Física y Química, 11; 353.
- Demond, A. H.; Lindner, A. S., 1993: „Estimation of interfacial tension between organic liquids and water“, Environ. Sci. Technol., 27, S. 2318-2331.
- Dierschke, M., 2002: „Wassergüte und Trinkwasseraufbereitung, Grundwasser und Wasserversorgung“, Skript Weiterbildender Fernstudiengang Angewandte Umweltwissenschaften, Kaiserslautern.
- DIN 1342-3:2003-11, 2003: „Viskosität - Teil 3: Nicht newtonsche Flüssigkeiten“, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 4049-3:1994-10, 1994: „Hydrologie - Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrologie“, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- Donahue, D. J.; Bartell, F. E., 1951: „The boundary tension at water-organic liquid interfaces“, J. Phys. Chem., Vol. 56, S. 480-484.
- Dullien, F. A. L., 1992: „Porous media: Fluid transport and pore structure“, Academic Press, San Diego, London.

- DVKW (Hrsg.), 1991: „Sanierungsverfahren für Grundwasserschadensfälle und Altlasten – Anwendung und Beurteilung“, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Band 98, Parey, Hamburg.
- Engel, T.; Reid, P., 2006: „Physikalische Chemie“, Pearson Education.
- Falta, R. W.; Lee, C. M.; Brame, S. E.; Roeder, E.; Coates, J. T.; Wright, C., 1999: „Field test of high molecular weight alcohol flushing for subsurface NAPL remediation“, Water Resources Research, Vol. 35, No. 7.
- Falta, R. W.; Roeder, E., 1998: „Numerical modeling of multicomponent cosolvent flooding for DNAPL remediation“, Battelle Press, Columbus, OH.
- Fänger, H.; Bittrich, H.-J., 1974: „Zur Vorherberechnung von quaternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten“. Chem. Tech. 26, 219-221.
- Franzius, V.; Wolf, K.; Brandt, E., 1998: „Handbuch der Altlastensanierung“, Loseblattsammlung, C. F. Müller Verlag, Heidelberg.
- Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P., 1977: „Vapor-liquid equilibria using UNIFAC – a group-contribution method“, Elsevier, Amsterdam.
- Frimmel, F. H., 1986: „Skriptum Wasserchemie für Ingenieure zur Vorlesung Chemische Technologie des Wassers“, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Galdi, G. P., 1994.: „An introduction to the mathematical theory of the Navier-Stokes equations, Vol. I/II“, Springer-Verlag, New York.
- Gatlin, C.; Slobod, R. L., 1960: „The Alcohol Slug Process for Increasing Oil Recovery“, AIME, Vol. 219, S. 46-53.
- Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz - BBodSchG) vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502).
- Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585).
- Gibbs, J. W., 1961: „The scientific papers of J. Willard Gibbs: Vol. I Thermodynamics“, Dover Publications, New York.
- Gmehling, J.; Brehm, A., 1996: „Lehrbuch der Technischen Chemie – Band: Grundoperationen“, Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A., 1980: „Eine Übersicht zur Berechnung von Phasengleichgewichten mit Hilfe der UNIFAC-Methode“, Chem.-Ing.-Tech. 52, Nr. 9, S. 724-734.
- Greiner, P.; Braun, J.; Koschitzky, H.-P., 2006: „Pilothafte Sanierung eines CKW Schadensherdes mittels Alkoholspülung einem Großbehälter“, Braun, J.; Koschitzky, H.-P.; Stuhmann, M. (Hrsg.), VEGAS - Statuskolloquium 2006, Heft 150, Institut für Wasserbau, Stuttgart, 42-48.
- Greiner, P.; Braun, J.; Class, H.; Koschitzky, H.-P.; Schnieders, J.; Stadler, L., 2005: „Numerische Modellierung der Mehrphasen-/ Mehrkomponenten-Hydraulik bei der Alkoholspülung“, Braun, J.; Koschitzky, H.-P.; Müller, M. (Hrsg.), Ressource Untergrund, 10 Jahre VEGAS: Forschung und Technologieentwicklung zum Schutz von Grundwasser und Boden, Heft 145, Institut für Wasserbau, Stuttgart, 62-68.
- Greiner, P.; Braun, J.; Schnieders, J.; Koschitzky, H.-P., 2004: „Alkoholspülung - Bestimmung der Parameter für ein numerisches Modell“, Barczewski, B.; Koschitzky, H.-P.; Weber, K.; Wege, R. (Hrsg.), VEGAS - Statuskolloquium 2004, Heft 131, Institut für Wasserbau, Stuttgart, 106-112.

- Grubb, D. G.; Sitar, N., 1999: „Horizontal ethanol floods in clean, uniform and layered sand-packs under confined conditions“, *Water Resources Research*, AGU, 35(11), 3291-3302.
- Grunberg, L.; Nissan, A. H., 1949: „Mixture law of viscosity.“, *Nature*, 164, 799-800.
- Guffey, C. G.; Wehe, A. H., 1972: „Calculation of Multi-Component Liquid-Liquid Equilibrium with Renon's and Black's Activity Equations. *AIChE Journal* 18, 913-922.
- Hakim, D. I.; Steinberg, D.; Stiel, L. I., 1971: „Generalized relationship for the surface tension of polar fluids.“, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 174-175.
- Hand, D. B., 1930: „Dimeric Distribution“, *J. Phys. Chem.* 1930, 34, 1961-2000.
- Hankinson, R. W.; Thomson, G. H., 1979: „A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures.“, *AIChE J.*, 25.
- Harms, F., 1928: „Handbuch der Experimentalphysik“, Ed. W. Wien, Kapillarität und Oberflächenspannung, G. Bakker, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig.
- Hayduk, W.; Minhas, B. S., 1982: „Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids“, *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 295-299.
- Heinrich, K. E., 2006: „Hydraulische Steuerung einer Wasser-Alkohol-Zirkulation mittels Grundwasser-Zirkulations-Brunnen“, Universität Karlsruhe, Fak. f. Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, Diss. v. 19.07.2006.
- Helmig, R., 1997: „Multiphase flow and transport processes in the subsurface: A contribution to the modeling of hydrosystems“, Springer Verlag, Heidelberg.
- Helmig, R.; Class, H.; Huber, R.; Sheta, H.; Ewing, J.; Hinkelmann, R.; Jakobs, H.; Bastian, P., 1998: „Architecture of the modular program system MUFTE-UG for simulating multiphase flow and transport processes in heterogeneous porous media“, *Mathematische Geologie*, Band 2.
- Henry D., 1856: „Les fontaines publiques de la ville de Dijon“, Dalmont, Paris.
- Hill III, E. H.; Moutier, M.; Alfaro, J.; Miller, C. T., 2001: „Remediation of DNAPL pools using dense brine barrier strategies“, *Environmental Science & Technology*, 35(14), 3031-3039.
- Hlavaty, K., 1972: „Correlation of the binodal curve in a ternary liquid mixture with one pair of immiscible liquids“, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 37, 4005-4007.
- Hofstee, C.; Gutiérrez-Ziegler, C. A.; Trötschler, O.; Braun, J., 2003: „Removal of DNAPL contamination from the saturated zone by the combined effect of vertical upward flushing and density reduction“, *Journal of Contaminant Hydrology*, Nr. 67, 61-78.
- Hutter, K., 2003: „Fluid- und Thermodynamik – Eine Einführung“, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Isdale, J. D., 1979: „Symp. transp. prop. fluids and fluid mixtures“, *Natl. Eng. Lab.*, East Kilbride, Glasgow, Scotland.
- Isdale, J. D.; MacGillivray, J. C.; Cartwright, G., 1985: „Prediction of viscosity of organic liquid mixtures by a group contribution method“, *Natl. Eng. Lab. Rept.*, East Kilbride, Glasgow, Scotland.
- Jawitz, J. W.; Sillan, R. K.; Annable, M. D.; Rao, P. S. C.; Warner, K., 2000: „In-situ alcohol flushing of a DNAPL source zone at a dry cleaner site“, *Environmental Science & Technology*.
- Kloke, A., 1991: „Bodenverunreinigung und Bodenschutz“, Skript Weiterbildender Fernstudiengang Angewandte Umweltwissenschaften, Kaiserslautern.
- Krüss (Hrsg.), 1992: „Users Manual, Drop Volume Tensiometer DVT-10.“

- Kümmel, W., 2004: „Technische Strömungsmechanik“, 2. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden.
- Lake, L. W., 1989: „Enhanced Oil Recovery“, University of Texas, Austin, USA, Pearson Professional Education.
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995: „Handbuch der Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Bd. 16: Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren“, Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- Lenhard, R. J., 1994: „Scaling fluid content-pressure relations of different fluid systems in porous media“, In Proc. of the Fourteenth Annual American Geophysical Union Hydrology Days, Hydrology Days Publications, Atherton, California, 223-235.
- Lenhard, R. J.; Parker, J. C., 1987: „Measurement and prediction of saturation pressure relationships in three-phase porous media systems“, J. Contam. Hydrol. 1, 407-424.
- Leverett, M. C., 1941: „Capillary behavior in porous solids“, Trans. Soc. Pet. Eng. AIME, Vol. 142, 152–169.
- Lewis, W. K.; Squires, L., 1934: „The structure of liquids and the mechanism of viscosity“, Refiner Nat. Gasoline Manuf. 13.
- LfU Baden-Württemberg (Hrsg.), 1991: „Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung“, Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 7.
- Lunn, S. D.; Kueper, B. H., 1997: „Removal of pooled DNAPL from saturated porous media using upward gradient alcohol floods“, Water Resources Research, Vol. 33, No. 10, 2207-2219.
- MacDonald, J. A.; Kavanaugh, M. C., 1994: “Restoring Contaminated Groundwater: An Achievable Goal?“, Environ. Sci. Technol. 28, 362-368.
- Mackay, D. M.; Roberts, P. V.; Cherry, J. A., 1985: „Groundwater transport of organic contaminants in sand and gravel aquifers“, Environ. Sci. Technol., 19(5), 384-392.
- Macleod, D. B., 1923: "Relation between surface tension and density", Trans. Faraday Soc., Vol. 19, 38-41.
- McCafferey, F. G., 1972: „Measurement of interfacial tension and contact angles at high temperature and pressure“, J. Canad. Pet. Techn., Vol. 11, 26-32.
- McCulloch, A.; Aucott, M. L.; Graedel, T. E.; Kleiman, G.; Midgley, P. M.; Li, Y.-F., 1999: „Industrial emissions of trichloroethene, tetrachloroethene and dichloromethane: Reactive Chlorine Emissions Inventory“, J. Geophys. Res., Vol. 104, 8417-8428.
- Meissner, H. P.; Michaels, A. S., 1949: „Surface Tensions of Pure Liquids and Liquid Mixtures“, Ind. Eng. Chem., 41 (12): 2782-2787.
- Mohrlok, U.; Greiner, P.; Heinrich, K.; Trötschler, O.; Schnieders, J.; Jirka, G. H.; Koschitzky, H.-P.; Braun, J., 2005: „Entwicklung einer weitergehenden Grundwassersanierungstechnologie zur Abreinigung von anthropogenen chlorierten Kohlenwasserstoffen hoher Dichte (CKW) durch Alkoholinjektion“, Abschlussbericht des gleichlautenden BMBF-Projekts, Institut für Hydromechanik, Karlsruhe, Institut für Wasserbau Stuttgart.
- Mualem, Y., 1976: „A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media“, Water Res. Res., Vol. 12, 513-522.
- Müller, E., 1972: „Flüssig-Flüssig-Extraktion. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim.
- Murrieta-Guevara, F.; Rodriguez, A.T., 1984: „Solubility of Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Methane in Pure and Mixed Solvents“, J. Chem. Eng. Data, Vol. 29, 456-460.

- Ng, H. T.; Davis, K. M.; Scriven, L. E., 1978: „Visualization of blob mechanics in flow through porous media“, *Chemical Engineering Science*, Vol. 33 (8), 1009-1017.
- Novodirect (Hrsg.): *Instrumente für Wissenschaft und Labor*, Produktkatalog, Kehl, 2005.
- O’Loane, J. K., 1979: private communication.
- Oertel, H. (Hrsg.), 2002: „Prandtl - Führer durch die Strömungslehre. Grundlagen und Phänomene“, 11. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig.
- Ölmühle Leer (Hrsg.), 2002: „Sicherheitsdatenblatt Connester ME 6020“. Connemann GmbH & Co., Leer.
- Orrick, C.; Erbar, J. H., 1974: private communication.
- Palmer, C.; Fish, W., 1992: „Chemical enhancement to pump-and-treat remediation“, U.S. Environmental Protection Agency., EPA/540/S-92/001, Washington, DC.
- Pankow, J. F.; Cherry, J. A., 1996: „Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in ground water“, Waterloo Press, Portland, Oregon.
- Paufler, P., 1982: „Phasendiagramme“, Reihe Wissenschaft, Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden.
- Pelofsky, A. H., 1966: „Surface Tension-Viscosity Relations for Liquids“, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 11, 394.
- Pennell, K. D.; Pope, G. A.; Abriola, L. M., 1996: „Influence of viscous and buoyancy forces on the mobilization of residual tetrachloroethylene during surfactant flushing“, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, 1328-1335.
- Perkins; L. R.; Geankoplis, C. J., 1969: “Molecular diffusion in a ternary liquid system with the diffusing component dilute”, *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1035-1042.
- Pitzer, K. S., 1955: „The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients“, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (13):3427-3433.
- Pitzer, K. S.; Lippmann, D. Z.; Curl, R. F.; Huggins, C. M.; Petersen, D. E., 1955: „The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure, and Entropy of Vaporization“, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, 3433.
- Pitzer, K. S., 1939: „Corresponding states for perfect liquids“, *J. Chem. Phys.*, Vol. 7, 583-590.
- Prandtl, L., 1965: „Führer durch die Strömungslehre. Grundlagen und Phänomene“, 6. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig.
- Rackett, H. G., 1970: „Equations of state for saturated liquids“, *J. Chem. Eng. Data*, 15: 514-517.
- Ramsburg, C. A.; Pennell, K. D., 2002: „Density-modified displacement for dense nonaqueous-phase liquid source-zone remediation: Density conversion using a partitioning alcohol“, *Environmental Science and Technology*, 36, 2082-2087.
- Rao, M. V.; Reddy, K. A.; Sastri, S. R. S., 1968: „New Method to Find Surface Tension“, *Hydrocarbon Process*, 47 (1), 151.
- Rao, P. S. C.; Annable, M. D.; Sillam, R. K.; Dai, D.; Hatfield, K.; Graham, W. D.; Wood, A. L.; Enfield, C. G., 1997: „Field- scale evaluation of in situ cosolvent flushing for enhanced aquifer remediation“, *Water Resources Research*, Vol. 33(12), 2673 – 2686.
- Rebmann, R., 2003; URL: <http://www.gifte.de>, Niedernhausen.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Polling, B. E., 1987: „The Properties of Gases and Liquids“, McGraw-Hill Companies, 4th edition.

- Reitsma, S.; Kueper, B.H., 1998a: „Non-equilibrium compositional alcohol flooding model for immiscible phase remediation: 1. Equation development“, *Advances in Water Resources*, Vol. 21, No. 8, 649-662.
- Reitsma, S.; Kueper, B.H., 1998b: „Non-equilibrium compositional alcohol flooding model for immiscible phase remediation: 2. Model development and application“, *Advances in Water Resources*, Vol. 21, No. 8, 663-678.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M., 1968: „Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures“, *AJChE J.*, Vol. 14, 135-144.
- Riedel, L., 1954: „Eine neue universelle Dampfdruckformel Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil I“, *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 26 (2), 83-89.
- Riedel, L., 1955: „Kompressibilität, Oberflächenspannung und Wärmeleitfähigkeit im flüssigen Zustand. Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil IV“, *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 27 (4), 209-213.
- Rippen, G., 2001: „Rippen-Umweltchemikalien“, CD-ROM, Ausgabe 2/2001, Landsberg.
- Roeder, E.; Falta, R. W., 2001: „Modeling unstable alcohol flooding of DNAPL-contaminated columns“, *Advances in Water Resources*, Vol. 24 (7), 803-819.
- RÖMPP Online: <http://www.roempp.com>, November 2004 (Update Version 2.5), Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart.
- Scheidegger, A. E., 1974: „The physics of flow through porous media“, University of Toronto Press, 3rd edition.
- Scholz, M., 2000: „Strömungs- und Transportvorgänge um Grundwasser-Zirkulations-Brunnen zur In-situ-Grundwassersanierung“, Universität Karlsruhe, Fak. f. Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, Diss. v. 28.01.2000.
- Schott Geräte (Hrsg.), Gebrauchsanleitung Ubbelohde Viskosimeter, Hofheim am Taunus.
- Schuberth, H. 1986: „Thermodynamische Grundlagen der Destillation und Extraktion II: Die Mischphasenthermodynamik in ihrer Anwendung auf die klassischen thermischen Selektivtrennverfahren“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- Schuberth, H., 1972: „Thermodynamische Grundlagen der Destillation und Extraktion I: Eine Einführung in die Mischphasenthermodynamik“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- Sheta, H., 1999: „Simulation von Mehrphasenvorgängen in porösen Medien unter Einbeziehung von Hystereseeffekten“, *Mitteilungsheft Nr. 100*, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Sleep, B. E.; Ma, Y., 1997: “Thermal variation of organic fluid properties and impact on thermal remediation feasibility”, *J. Soil Contam.*, Vol. 6, No. 3, 281-306.
- Sørensen, J. M.; Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A., 1979a: „Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction – Part I: Retrieval, fluid equilibria“, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, Vol. 2, No. 4, 297–309.
- Sørensen, J. M.; Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A., 1979b: „Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction – Part II: Correlation, fluid equilibria“, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, Vol. 3, No. 1, 47–82.
- Sørensen, J. M.; Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A., 1980: „Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction – Part III: Prediction“, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, Vol. 4, No. 1-2, 151–163.

- Spencer, C. F.; Danner, R. P., 1972: „Improved equation for prediction of saturated liquid density“, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 17, 236-241.
- Spencer, C.F.; Danner, R. P., 1973: „Prediction of Bubble Point Pressure of Mixtures“, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 18, 230-240.
- Stadler, L., 2005: „Entwicklung und Implementierung eines numerischen Modellkonzepts zur Simulation von Alkoholspülungsprozessen in DNAPL-kontaminierten Grundwasserleitern“, Diplomarbeit, Institut für Wasserbau, Stuttgart.
- Stephan, K.; Mayinger, F., 1992: „Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen, Band 2: Mehrstoffsysteme und chem. Reaktionen“, 13. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- Stephan, K.; Mayinger, F., 1998: „Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen, Band 1: Einstoffsysteme“, 15. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/ Heidelberg/ New York.
- Stupp, H. D.; Bakenhus, A.; Lorenz, D., 2005: „Grundwasserverunreinigungen durch CKW - Entwicklung des Kenntnisstandes über vier Jahrzehnte“, WLB, Supplement TerraTech, 5-9.
- Subklew, G.; Ulrich, J.; Fürst, L.; Höltkemeier, A.; Joel, T.; Barczewski, B.; Stuhmann, M.; Tkachenko, G.; Philippin, R.; Seitz, F.; Schenk, T.; Kohlmeier, E.; Dercq, M.; Schell, H.; Stieber, M.; Tiehm, A., 2004: „In-situ Sanierung von DNAPL-Schadensfällen mittels Mikroemulsionen“, Barczewski, B.; Koschitzky, H.-P.; Weber, K.; Wege, R. (Hrsg.), VEGAS-Statuskolloquium 2004, Heft 131, S. 98-105.
- Sugden, S., 1924a: „The variation of surface tension with temperature and some related functions“, *J. Chem. Soc.*, 32-41.
- Sugden, S., 1924b: „A relation between surface tension, density, and chemical composition“, *J. Chem. Soc.*, 1177-1189.
- Szyszkowski, B., 1908: „Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Fettsäuren“, *Z. Phys. Chem.* 64, 385-414.
- Taber, J. J.; Kamath, I. S. K.; Reed, R. L., 1961: „The mechanism of alcohol displacement of oil from porous media“, *Soc. Pet. Eng. J.*, 195; *Trans.*, AIME, 222.
- Teja, A. S., Rice, P., 1981a: „The measurement and prediction of the viscosities of some binary liquid mixtures containing n-hexane“, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 36, 7-10.
- Teja, A. S., Rice, P., 1981b: „Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures“, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 20, 77-81.
- The National Academics Press, 2005: „Contaminants in the subsurface – Source zone assessment and remediation“, Washington D.C..
- Thomson, G. H.; Probst, K. R.; Hankinson, R. W., 1982: „An improved correlation for densities of compressed liquids and liquid mixtures“, *AIChE J.*, Vol. 28, No. 4, 671-676.
- Tien, T. H.; Bettahar, M.; Kumagai, S., 2000: „Optimization of the surfactant/alcohol formulations for the remediation of oily contaminated porous media“, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34 (18), 3977–3981.
- Tränckner, S.; Uhlig, U.; Schinke, R.; Hofmann, W.; Thomas, A., 2004: „In-situ Alkoholwäsche zur Mobilisierung residualer Ölphasen (LNAPL) im Untergrund“, *Proceedings des DGFZ e.V., Fachtagung Innovative Verfahren und Techniken zur In-situ Grundwasserreinigung*, Heft 24, DGFZ e.V., Dresden.
- Treybal, R. E., 1963: „Liquid extraction“, 2nd edition, McGraw Hill Book Co., New York.
- Tsonopoulos, C., 1979: „Equations of State in Engineering and Research“, *Advan. Chem. Ser.*, 143-162.

- Tyn, M. T.; Calus, W. F., 1975: "Temperature and concentration dependence of mutual diffusion coefficients of some binary liquid systems", *J. Chem. Eng. Data*, 20, 310–316.
- Umweltbundesamt, 2011, Stand 21.02.2012; URL: http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/altlast/web1/deutsch/1_3.htm.
- Van der Waals, J. D.; Kohnstamm, J. D., 1908 „Lehrbuch der Thermodynamik - Teil 1“, Johann-Ambrosius Barth Verlag.
- Van der Waals; J. D., Kohnstamm, J. D., 1912: „Lehrbuch der Thermodynamik - Teil 2“, Johann-Ambrosius Barth Verlag.
- Van Genuchten, M. T., 1980: „A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils“, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 892–898.
- Van Velzen, D.; Cardozo, R. L.; Langenkamp, H., 1972: „A liquid viscosity-temperature-chemical constitution relation for organic compounds“, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 11 (1), 20-25.
- Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001) in der Fassung der Bekanntmachung vom 28. November 2011 (BGBl. I S. 2370).
- Vogel, H., 1921: „Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten“, *Phys. Z.*, Vol. 22, 645-646.
- Vogel, T. M.; McCarty, P. L., 1985: „Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, vinylchloride and carbon dioxide under methanogenic conditions“, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 49, 1080-1083.
- W. Bohl, 1991: „Technische Strömungslehre“, Vogel Buchverlag, Würzburg.
- Walker, R. C.; Hofstee, C.; Dane, J. H.; Hill, W. E., 1998: „Surfactant enhanced removal of PCE in a nominally two-dimensional, saturated, stratified porous medium“, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 34, 17–30.
- Westrick, J. J.; Mello, J. W.; Thomas, R. F., 1984: „The groundwater supply survey“, *J. Am. Water. Works Assoc.*, Vol. 76, 52-59.
- Wilson, G. M., 1964: „Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing“, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, S. 127-130.
- Wilson, J. L.; Conrad, S. H.; Mason, W. R.; Pelinski, W.; Hagen, E., 1990: „Laboratory investigation of residual liquid organics“, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/6-90/004, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma, 267.
- Winkler, A., 2002: „Prozesse des Wärme- und Stofftransports bei der In-situ-Sanierung mit festen Wärmequellen“, *Mitteilungsheft Nr. 115*, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Yamada, T.; Gunn, R. D., 1973: „Saturated liquid molar volumes. Rackett equation“, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 18, 234-238.
- Yaws, C. L., 1999: „Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health properties for organic and inorganic chemicals“, McGraw-Hill, New York.
- Yaws, C. L.; Miller, J. W.; Shah, P. N.; Schorr, G. R.; Patel, P. M., 1976: „Correlation Constants for Chemical Compounds“, *Chem. Eng.*, Vol. 83 (25), 153-162.
- Zacharov, A. M., 1966: „Diagrammy sostojanija četvernyh sistem Metallurgija“, Moskau.
- Zihao, W.; Jufu, F., 1982: „An equation for estimating surface tension of liquid mixtures“, *Proc. Jt. Mtg. Of Chem. Ind. and Eng. Soc. of China and AIChE*, Peking, China.

Anhang

In den folgenden Anhängen sind die Messwerte für die Grenzflächenspannung, die Messwerte für die Trennfläche der quaternären Mischung aus Wasser, 2-Propanol, 1-Hexanol und PCE sowie die durchgeführte Säulenversuche aufgelistet. Im Anhang A sind die Zusammensetzungen der Phasen (Tab. A1), die Dichten der Phasen (Tab. A2) und die zugehörigen Messwerte für die Grenzflächenspannung (Tab. A3) dargestellt. Im Anhang B sind die Messwerte für die Punkte der Trennfläche des quaternären Phasendiagramms abgebildet (Tab. B1 und Tab. B2). Im Anhang C sind die Randbedingungen der Säulenversuche aufgelistet, die in der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung durchgeführten wurden (Tab. C1 bis Tab. C4).

Anhang A: Messwerte Grenzflächenspannung

Tab. A1: Zusammensetzung und Bezeichnung der Flüssigkeiten

Probenbezeichnung	Anteil Wasser [%]	Anteil 2-Propanol [% ³]	Anteil 1-Hexanol [%]	Anteil PCE [%]
W1	100	-	-	-
W2	-	100	-	-
W3	95	5	-	-
W4	90	10	-	-
W5	75	25	-	-
W6	60	40	-	-
W7	50	50	-	-
NW1	-	-	100	-
NW2	-	-	-	100
NW3	-	-	90	10
NW4	-	-	75	25
NW5	-	-	50	50
NW6	-	-	25	75

Tab. A2: Dichte der Flüssigkeiten

Probenbezeichnung	Masse [g]	Volumen [cm ³]	Dichte [g/cm ³]
W1	5,23	5,237	0,999
W2	4,12	5,237	0,787
W3	5,21	5,237	0,995
W4	5,10	5,237	0,974
W5	5,06	5,237	0,966
W6	4,90	5,237	0,936
W7	4,79	5,237	0,915
NW1	4,39	5,237	0,838
NW2	8,45	5,237	1,614
NW3	8,04	5,237	1,535
NW4	7,44	5,237	1,421
NW5	6,41	5,237	1,224
NW6	5,37	5,237	1,025

Tab. A3: Grenzflächenspannung zwischen Probe 1 und 2 für jeweils drei Messreihen

Probe 1	Probe 2	Temperatur [°C]	Grenzflächenspannung [mN/m]	Grenzflächenspannung [mN/m]	Grenzflächenspannung [mN/m]
W1	NW1	22	47,5	48,3	47,7
W3	NW1	22	22,9	23,9	23,0
W4	NW1	22	18,8	19,4	19,3
W5	NW1	22	7,2	7,2	7,1
W6	NW1	22	2,5	2,6	2,6
W7	NW1	22	1,4	1,3	1,1
W1	NW3	22	14,2	14,2	14,2
W3	NW3	22	11,9	12,1	12,2
W4	NW3	22	10,2	10,2	10,0
W5	NW3	22	5,5	5,4	5,5
W6	NW3	22	1,5	1,5	1,6
W7	NW3	22	0,8	0,7	0,7
W1	NW4	22	10,6	10,8	10,8
W3	NW4	22	8,6	8,6	8,6
W4	NW4	22	7,5	7,4	7,4
W5	NW4	22	4,3	4,4	4,4
W6	NW4	22	1,3	1,3	1,3
W7	NW4	22	0,5	0,6	0,6
W1	NW5	22	7,2	7,9	8,1
W3	NW5	22	6,6	6,7	6,7
W4	NW5	22	6,1	6,2	6,3
W5	NW5	22	3,9	3,9	3,9
W6	NW5	22	1,2	1,2	1,0
W7	NW5	22	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾
W1	NW6	22	7,3	7,5	7,9
W3	NW6	22	6,4	6,5	6,5
W5	NW6	22	4,2	3,7	3,5
W6	NW6	22	0,9	0,8	1,0
W7	NW6	22	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾

¹⁾ Nicht mehr bestimmbar, da sich keine einzelnen Tropfen mehr ausbilden.

Anhang B: Messwerte quaternäres Phasendiagramm

Tab. B1: Punkte der quaternären Trennfläche

Wasser [%]	2-Propanol [%]	1-Hexanol [%]	PCE [%]
2,4	11,9	59,5	26,2
3,1	15,6	46,9	34,4
3,8	13,2	52,8	30,2
4,1	6,1	73,5	16,3
4,7	7,0	74,4	14,0
4,8	4,8	76,2	14,3
4,8	4,8	85,7	4,8
4,8	27,0	47,6	20,6
5,6	44,4	0,0	50,0
5,6	44,4	0,0	50,0
6,0	18,1	60,2	15,7
6,1	60,6	0,0	33,3
6,4	36,2	21,3	36,2
6,7	20,0	60,0	13,3
7,0	22,8	56,1	14,0
7,0	19,3	63,2	10,5
7,1	42,9	14,3	35,7
7,3	20,0	65,5	7,3
7,3	20,0	65,5	7,3
7,3	20,0	65,5	7,3
7,4	22,2	59,3	11,1
7,8	21,6	62,7	7,8
7,8	21,6	62,7	7,8
7,8	21,6	62,7	7,8
7,8	21,6	62,7	7,8
8,0	40,0	32,0	20,0
8,2	18,4	73,5	0,0
8,3	25,0	58,3	8,3
8,3	25,0	58,3	8,3
8,3	25,0	58,3	8,3
8,9	20,0	71,1	0,0
9,1	54,5	0,0	36,4
9,5	30,5	52,6	7,4
10,4	34,3	44,8	10,4
10,5	36,8	5,3	47,4
10,5	36,8	10,5	42,1
10,5	36,8	15,8	36,8
10,5	42,1	21,1	26,3
10,5	36,8	21,1	31,6
10,5	36,8	26,3	26,3

Tab. B2: Punkte der quaternären Trennfläche

Wasser [%]	2-Propanol [%]	1-Hexanol [%]	PCE [%]
10,5	36,8	31,6	21,1
10,5	34,2	42,1	13,2
10,5	29,8	56,1	3,5
11,0	30,8	54,9	3,3
11,4	37,1	45,7	5,7
11,8	58,8	0,0	29,4
11,8	45,1	19,6	23,5
12,5	58,3	0,0	29,2
12,5	50,0	25,0	12,5
12,7	27,0	50,8	9,5
12,9	35,5	48,4	3,2
14,7	64,7	0,0	20,6
14,8	44,4	22,2	18,5
15,0	35,0	35,0	15,0
15,0	35,0	40,0	10,0
15,0	35,0	45,0	5,0
15,2	47,8	21,7	15,2
15,4	61,5	0,0	23,1
15,4	33,3	51,3	0,0
17,0	46,8	25,5	10,6
17,2	51,7	13,8	17,2
18,5	63,0	0,0	18,5
19,0	47,6	28,6	4,8
19,4	51,6	12,9	16,1
21,3	51,1	17,0	10,6
22,2	63,0	0,0	14,8
22,6	52,8	15,1	9,4
24,1	65,5	0,0	10,3
25,0	62,5	0,0	12,5
25,0	53,1	6,3	15,6
25,0	50,0	20,0	5,0
25,7	57,1	2,9	14,3
27,3	50,0	18,2	4,5
28,6	46,9	20,4	4,1
29,0	63,8	0,0	7,2
29,1	54,5	7,3	9,1
30,8	61,5	0,0	7,7
32,1	55,4	3,6	8,9
38,1	47,6	9,5	4,8
38,5	57,7	0,0	3,8
39,1	56,5	0,0	4,3
41,9	48,8	4,7	4,7
59,0	27,9	3,3	9,8

Anhang C: Säulenversuche

In den folgenden vier Tabellen sind die Randbedingungen für die in Kap. 5 beschriebenen Säulenversuche aufgelistet. Das Ziel der Säulenversuche V (Tab. C1) und VC (Tab. C2) war die experimentelle Ermittlung der kritischen Geschwindigkeit. Die Versuche R (Tab. C4) und RC (Tab. C3) waren Sanierungsversuche. Sie dienten dazu, die Sanierungseffizienz von verschiedenen Alkoholcocktails, die Spüldauern, den Schadstofftransport für verschiedene Sande zu untersuchen, auszuwerten und diskutieren. Als Bestandteil des Alkoholcocktails wurden verschiedene lipophile Alkohole eingesetzt und die Konzentrationen der einzelnen Komponenten verändert. Bei der Untersuchung der Spüldauern folgte auf die Alkoholcocktail-Zugabe eine Wasserzugabe. Der Zusammenhang zwischen der Art des Schadstoffaustrags (Solubilisierung und Mobilisierung) in Abhängigkeit der Durchflüsse, Alkoholkonzentrationen und Sande wurde in weiteren Säulenversuchen betrachtet und ausgewertet. Die Versuche VC und RC wurden von Hofstee et al. (2003) durchgeführt.

Tab. C1: Randbedingungen der Versuche zur Ermittlung der kritischen Geschwindigkeit von TCE und PCE in Mittel- und Grobsand

Nr.	Alkoholcocktail (v/v)	Sand	Porosität	Porenvolumen [cm ³]	Schadstoff Masse [g] Sättigung [-]	Geschwindigkeit [m/d]
V1	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Mittelsand	0,31	525	TCE 160 0,21	variabel
V2	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Mittelsand	0,33	560	PCE 264 0,29	variabel
V3	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Grobsand	0,38	645	TCE 161 0,18	variabel
V4	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Grobsand	0,38	645	PCE 219 0,21	variabel

Tab. C2: Randbedingungen der Versuche zur Ermittlung der kritischen Geschwindigkeit von TCE und PCE in Fein- und Grobsand (N7)

Nr.	Alkoholcocktail (v/v)	Sand	Porosität	Porenvolumen [cm ³]	Schadstoff Masse [g] Sättigung [-]	Geschwindigkeit [m/d]
VC1	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Feinsand	0,40	679	TCE 337 0,35	variabel
VC2	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Feinsand	0,36	611	PCE 253 0,26	variabel
VC3	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Grobsand (N7)	0,39	661	TCE 149 0,16	variabel
VC4	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Grobsand (N7)	0,39	661	PCE 157 0,15	variabel

Tab. C3: Randbedingungen von Alkoholspülungsversuchen

Nr.	Alkoholcocktail (v/v)	Sand	Porosität	Porenvolumen [cm ³]	Schadstoff Masse [g] Sättigung [-]	Geschwindigkeit [m/d]
RC1	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Feinsand (Geba)	0,37	627	PCE 276 0,27	3,5
RC2	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Mittelsand	0,34	577	PCE 264 0,28	3,5
RC3	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Grobsand (N7)	0,39	662	PCE 125 0,12	2,5

Tab. C4: Randbedingungen von Alkoholspülungsversuchen

Nr.	Alkoholcocktail (v/v)	Sand	Porosität	Porenvolumen [cm ³]	Schadstoff Masse [g] Sättigung [-]	Geschwindigkeit [m/d]
R1	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Feinsand (Geba)	0,39	662	PCE 262 0,24	1,9
R2 ¹⁾	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Feinsand (Geba)	0,40	679	PCE 227 0,21	3,5
R3 ²⁾	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Grobsand (N7)	0,38	645	PCE 160 0,15	10,7
R4	2-Propanol 60% Wasser 40%	Feinsand (Geba)	0,42	712	PCE 220 0,19	4,0
R5	2-Propanol 65% 2-Ethyl-1-hexanol 15% Wasser 20%	Feinsand (Geba)	0,38	645	PCE 188 0,18	4,0
R6	2-Propanol 70% 1-Hexanol 30%	Feinsand (Geba)	0,40	679	PCE 236 0,21	4,2
R7	2-Propanol 50% 1-Hexanol 15% Wasser 35%	Feinsand (Geba)	0,38	645	PCE 225 0,22	4,0
R8	2-Propanol 55% 1-Hexanol 10% Wasser 35%	Feinsand (Geba)	0,40	679	PCE 192 0,18	3,6
R9	2-Propanol 55% 1-Hexanol 10% Wasser 35%	Grobsand (N7)	0,37	628	PCE 188 0,19	3,8
R10 ³⁾	2-Propanol 54% 1-Hexanol 23% Wasser 23%	Feinsand (Geba)	0,42	713	PCE 212 0,18	4,3
R11 ³⁾	2-Propanol 70% 1-Hexanol 30%	Feinsand (Geba)	0,41	679	PCE 235 0,21	1,5
R12 ²⁾	2-Propanol 50% 1-Hexanol 15% Wasser 35%	Grobsand (N7)	0,41	696	PCE 174 0,16	4,0

¹⁾ Zwei Glassäulen übereinander und nur die untere war mit PCE in residualer Sättigung gefüllt

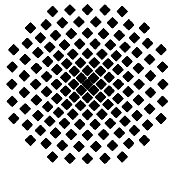
²⁾ Nach zwei injizierten Porenvolumen Alkoholcocktail, erfolgte Wasserzugabe

³⁾ Nach anderthalb injizierten Porenvolumen Alkoholcocktail, erfolgte Wasserzugabe

Stichwortverzeichnis

- 1-Hexanol 59, 64
- 2-Ethyl-1-hexanol 65
- 2-Propanol 58
- Alkohol 4, 53, 57
- Alkoholcocktail 4, 56, 139
- Alkoholspülung 5, 13, 133, 195
- amphiphil 11, 20, 58
- Azentritätsfaktor 22, 97
- BBodSchG 1
- benetzendes Fluid 37
- Benetzungswinkel 38
- Binodalkurve 63, 127
- Biodiesel 59, 67
- Blockmodell 195
- Bundesbodenschutzgesetz 1
- chlorierte Kohlenwasserstoffe 1, 13, 54
- CKW 4, 54
- Darcy-Gesetz 32, 43
- Dichte 26, 70
- Diffusion 30
- DNAPL 2
- Drainage 39
- dynamische Viskosität 29
- elektrolytische Leitfähigkeit 30
- Enhanced Oil Recovery 12
- Enthalpie 17, 19, 125
- Entropie 18
- EOR 12
- Erdölförderung 12
- Ethanol 57
- Ex-situ Verfahren 9
- Filtergeschwindigkeit 33
- Freie Enthalpie 18
- Freiheitsgrad 20, 21
- gesättigten Zone 1, 31
- Gibbsche Phasenregel 20
- Gleichgewichtsthermodynamik 20
- Grenzfläche 21
- Grenzflächenspannung 35, 42, 107
- Grundwasser 1, 10, 26, 31
- Grundwasserleiter 32
- Hexanol 64
- hydrophil 56, 60
- Hydroxylgruppe 57
- Hysterese 42
- ideales Gemisch 19
- Imbibition 39
- In-situ Verfahren 9
- Kapillardruck 39
- Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung 40
- Kapillarkraft 35
- karzinogen 1
- kinematische Viskosität 29
- Komponente 19
- Kompressibilitätsfaktor 22
- Konode 49, 63
- konstitutive Beziehungen 53
- Kontinuumsbetrachtung 24
- kritische Geschwindigkeit 140, 143
- kritische Stoffeigenschaften 21
- kritischer Punkt 63
- lipophil 58, 60
- LNAPL 2
- Methanol 57
- Mikroemulsion 11
- Mischungslück 50
- Mizellen 11
- Mobilisierung 12
- MUFTE 5, 167
- mutagen 1
- NAPL 2
- Non Aqueous Phase Liquid 2
- Nonanol 66
- NRTL-Ansatz 125
- partielles Molvolumen 27
- PCE 5, 55
- Phasendiagramm 46
- Phasenübergänge 19
- Prinzip der übereinstimmenden Zustände 21
- Propanol 57, 60
- Pump and Treat 4, 10
- quaternäres Phasendiagramm 121
- reales System 19
- reduzierte Variable 23
- reduzierter Druck 23
- reduziertes Volumen 23
- relative Permeabilität 43
- repräsentatives Elementarvolumen 24
- Residualsättigung 2, 41
- REV 24
- Sanierung 9, 148
- Sättigung 41, 44
- Säulenversuch 137
- Schadstoff 1, 69
- Skala 23
- Solubilisierung 4, 11
- TCE 55, 92

Temperatur 29
Tenside 11
teratogen 1
ternäres Phasendiagramm 47
Tetrachlorethen 1, 55
Thermodynamik 17
Trichlorethen 1, 55
ungesättigten Bodenzone 31
UNIQUAC 125
Upscaling 5, 24
VEGAS 5, 195
Versuchsstand 137
Viskosität 29, 89
Volumendilatation 26
Volumenkontraktion 26, 81
Wassergefährdungsklasse 10
Wasserhaushaltsgesetz 1, 10
WGK 10
WHG 1, 10
Zustandsgröße 25
Zweiphasengebiet 51



Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 61
70569 Stuttgart (Vaihingen)
Telefon (0711) 685 - 64717/64749/64752/64679
Telefax (0711) 685 - 67020 o. 64746 o. 64681
E-Mail: iws@iws.uni-stuttgart.de
<http://www.iws.uni-stuttgart.de>

Direktoren

Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. András Bárdossy
Prof. Dr.-Ing. Rainer Helmig
Prof. Dr.-Ing. Silke Wieprecht

Vorstand (Stand 19.08.2013)

Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. A. Bárdossy
Prof. Dr.-Ing. R. Helmig
Prof. Dr.-Ing. S. Wieprecht
Prof. Dr. J.A. Sander Huisman
Jürgen Braun, PhD
apl. Prof. Dr.-Ing. H. Class
Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky
Dr.-Ing. M. Noack
Jun.-Prof. Dr.-Ing. W. Nowak, M.Sc.
Dr. rer. nat. J. Seidel
Dr.-Ing. K. Terheiden

Emeriti

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.-Ing. E.h. Jürgen Giesecke
Prof. Dr.h.c. Dr.-Ing. E.h. Helmut Kobus, PhD

Lehrstuhl für Wasserbau und Wassermengenwirtschaft

Leiter: Prof. Dr.-Ing. Silke Wieprecht
Stellv.: Dr.-Ing. Kristina Terheiden
Versuchsanstalt für Wasserbau
Leiter: Dr.-Ing. Markus Noack

Lehrstuhl für Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung

Leiter: Prof. Dr.-Ing. Rainer Helmig
Stellv.: apl. Prof. Dr.-Ing. Holger Class
**Jungwissenschaftlergruppe: Stochastische
Modellierung von Hydrosystemen**
Leiter: Jun.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Nowak, M.Sc.

Lehrstuhl für Hydrologie und Geohydrologie

Leiter: Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. András Bárdossy
Stellv.: Dr. rer. nat. Jochen Seidel
Hydrogeophysik der Vadosen Zone
(mit Forschungszentrum Jülich)
Leiter: Prof. Dr. J.A. Sander Huisman

VEGAS, Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung

Leitung: Jürgen Braun, PhD, AD
Dr.-Ing. Hans-Peter Koschitzky, AD

Verzeichnis der Mitteilungshefte

- 1 Röhnisch, Arthur: *Die Bemühungen um eine Wasserbauliche Versuchsanstalt an der Technischen Hochschule Stuttgart*, und Fattah Abouleid, Abdel: *Beitrag zur Berechnung einer in lockeren Sand gerammten, zweifach verankerten Spundwand*, 1963
- 2 Marotz, Günter: *Beitrag zur Frage der Standfestigkeit von dichten Asphaltbelägen im Großwasserbau*, 1964
- 3 Gurr, Siegfried: *Beitrag zur Berechnung zusammengesetzter ebener Flächen-tragwerke unter besonderer Berücksichtigung ebener Stauwände, mit Hilfe von Randwert- und Lastwertmatrizen*, 1965
- 4 Plica, Peter: *Ein Beitrag zur Anwendung von Schalenkonstruktionen im Stahlwasserbau*, und Petrikat, Kurt: *Möglichkeiten und Grenzen des wasserbaulichen Versuchswesens*, 1966

- 5 Plate, Erich: *Beitrag zur Bestimmung der Windgeschwindigkeitsverteilung in der durch eine Wand gestörten bodennahen Luftschicht, und*
Röhnisch, Arthur; Marotz, Günter: *Neue Baustoffe und Bauausführungen für den Schutz der Böschungen und der Sohle von Kanälen, Flüssen und Häfen; Gesteigungskosten und jeweilige Vorteile, sowie* Unny, T.E.: *Schwingungsuntersuchungen am Kegelstrahlschieber, 1967*
- 6 Seiler, Erich: *Die Ermittlung des Anlagenwertes der bundeseigenen Binnenschiffahrtsstraßen und Talsperren und des Anteils der Binnenschifffahrt an diesem Wert, 1967*
- 7 *Sonderheft anlässlich des 65. Geburtstages von Prof. Arthur Röhnisch mit Beiträgen von* Benk, Dieter; Breitling, J.; Gurr, Siegfried; Haberhauer, Robert; Honekamp, Hermann; Kuz, Klaus Dieter; Marotz, Günter; Mayer-Vorfelder, Hans-Jörg; Miller, Rudolf; Plate, Erich J.; Radomski, Helge; Schwarz, Helmut; Vollmer, Ernst; Wildenhahn, Eberhard; 1967
- 8 Jumikis, Alfred: *Beitrag zur experimentellen Untersuchung des Wassernachschubs in einem gefrierenden Boden und die Beurteilung der Ergebnisse, 1968*
- 9 Marotz, Günter: *Technische Grundlagen einer Wasserspeicherung im natürlichen Untergrund, 1968*
- 10 Radomski, Helge: *Untersuchungen über den Einfluß der Querschnittsform wellenförmiger Spundwände auf die statischen und rammtechnischen Eigenschaften, 1968*
- 11 Schwarz, Helmut: *Die Grenztragfähigkeit des Baugrundes bei Einwirkung vertikal gezogener Ankerplatten als zweidimensionales Bruchproblem, 1969*
- 12 Erbel, Klaus: *Ein Beitrag zur Untersuchung der Metamorphose von Mittelgebirgsschneedecken unter besonderer Berücksichtigung eines Verfahrens zur Bestimmung der thermischen Schneequalität, 1969*
- 13 Westhaus, Karl-Heinz: *Der Strukturwandel in der Binnenschifffahrt und sein Einfluß auf den Ausbau der Binnenschiffskanäle, 1969*
- 14 Mayer-Vorfelder, Hans-Jörg: *Ein Beitrag zur Berechnung des Erdwiderstandes unter Ansatz der logarithmischen Spirale als Gleitflächenfunktion, 1970*
- 15 Schulz, Manfred: *Berechnung des räumlichen Erddruckes auf die Wandung kreiszylindrischer Körper, 1970*
- 16 Mobasserri, Manoutschehr: *Die Rippenstützmauer. Konstruktion und Grenzen ihrer Standsicherheit, 1970*
- 17 Benk, Dieter: *Ein Beitrag zum Betrieb und zur Bemessung von Hochwasserrückhaltebecken, 1970*

- 18 Gàl, Attila: *Bestimmung der mitschwingenden Wassermasse bei überströmten Fischbauchklappen mit kreiszylindrischem Staublech*, 1971, vergriffen
- 19 Kuz, Klaus Dieter: *Ein Beitrag zur Frage des Einsetzens von Kavitationserscheinungen in einer Düsenströmung bei Berücksichtigung der im Wasser gelösten Gase*, 1971, vergriffen
- 20 Schaak, Hartmut: *Verteilleitungen von Wasserkraftanlagen*, 1971
- 21 *Sonderheft zur Eröffnung der neuen Versuchsanstalt des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart mit Beiträgen von* Brombach, Hansjörg; Dirksen, Wolfram; Gàl, Attila; Gerlach, Reinhard; Giesecke, Jürgen; Holthoff, Franz-Josef; Kuz, Klaus Dieter; Marotz, Günter; Minor, Hans-Erwin; Petrikat, Kurt; Röhnisch, Arthur; Rueff, Helge; Schwarz, Helmut; Vollmer, Ernst; Wildenhahn, Eberhard; 1972
- 22 Wang, Chung-su: *Ein Beitrag zur Berechnung der Schwingungen an Kegelstrahlschiebern*, 1972
- 23 Mayer-Vorfelder, Hans-Jörg: *Erdwiderstandsbeiwerte nach dem Ohde-Variationsverfahren*, 1972
- 24 Minor, Hans-Erwin: *Beitrag zur Bestimmung der Schwingungsanfachungsfunktionen überströmter Stauklappen*, 1972, vergriffen
- 25 Brombach, Hansjörg: *Untersuchung strömungsmechanischer Elemente (Fluidik) und die Möglichkeit der Anwendung von Wirbelkammerelementen im Wasserbau*, 1972, vergriffen
- 26 Wildenhahn, Eberhard: *Beitrag zur Berechnung von Horizontalfilterbrunnen*, 1972
- 27 Steinlein, Helmut: *Die Eliminierung der Schwebstoffe aus Flußwasser zum Zweck der unterirdischen Wasserspeicherung, gezeigt am Beispiel der Iller*, 1972
- 28 Holthoff, Franz Josef: *Die Überwindung großer Hubhöhen in der Binnenschifffahrt durch Schwimmerhebwerke*, 1973
- 29 Röder, Karl: *Einwirkungen aus Baugrundbewegungen auf trog- und kastenförmige Konstruktionen des Wasser- und Tunnelbaues*, 1973
- 30 Kretschmer, Heinz: *Die Bemessung von Bogenstaumauern in Abhängigkeit von der Talform*, 1973
- 31 Honekamp, Hermann: *Beitrag zur Berechnung der Montage von Unterwasserpipelines*, 1973
- 32 Giesecke, Jürgen: *Die Wirbelkammertriode als neuartiges Steuerorgan im Wasserbau*, und Brombach, Hansjörg: *Entwicklung, Bauformen, Wirkungsweise und Steuereigenschaften von Wirbelkammerverstärkern*, 1974

- 33 Rueff, Helge: *Untersuchung der schwingungserregenden Kräfte an zwei hintereinander angeordneten Tiefschützen unter besonderer Berücksichtigung von Kavitation*, 1974
- 34 Röhnisch, Arthur: *Einpreßversuche mit Zementmörtel für Spannbeton - Vergleich der Ergebnisse von Modellversuchen mit Ausführungen in Hüllwellrohren*, 1975
- 35 *Sonderheft anlässlich des 65. Geburtstages von Prof. Dr.-Ing. Kurt Petrikat mit Beiträgen von:* Brombach, Hansjörg; Erbel, Klaus; Flinspach, Dieter; Fischer jr., Richard; Gàl, Attila; Gerlach, Reinhard; Giesecke, Jürgen; Haberhauer, Robert; Hafner Edzard; Hausenblas, Bernhard; Horlacher, Hans-Burkhard; Hutarew, Andreas; Knoll, Manfred; Krummet, Ralph; Marotz, Günter; Merkle, Theodor; Miller, Christoph; Minor, Hans-Erwin; Neumayer, Hans; Rao, Syamala; Rath, Paul; Rueff, Helge; Ruppert, Jürgen; Schwarz, Wolfgang; Topal-Gökceli, Mehmet; Vollmer, Ernst; Wang, Chung-su; Weber, Hans-Georg; 1975
- 36 Berger, Jochum: *Beitrag zur Berechnung des Spannungszustandes in rotations-symmetrisch belasteten Kugelschalen veränderlicher Wandstärke unter Gas- und Flüssigkeitsdruck durch Integration schwach singulärer Differentialgleichungen*, 1975
- 37 Dirksen, Wolfram: *Berechnung instationärer Abflußvorgänge in gestauten Gerinnen mittels Differenzenverfahren und die Anwendung auf Hochwasserrückhaltebecken*, 1976
- 38 Horlacher, Hans-Burkhard: *Berechnung instationärer Temperatur- und Wärmespannungsfelder in langen mehrschichtigen Hohlzylindern*, 1976
- 39 Hafner, Edzard: *Untersuchung der hydrodynamischen Kräfte auf Baukörper im Tiefwasserbereich des Meeres*, 1977, ISBN 3-921694-39-6
- 40 Ruppert, Jürgen: *Über den Axialwirbelkammverstärker für den Einsatz im Wasserbau*, 1977, ISBN 3-921694-40-X
- 41 Hutarew, Andreas: *Beitrag zur Beeinflussbarkeit des Sauerstoffgehalts in Fließgewässern an Abstürzen und Wehren*, 1977, ISBN 3-921694-41-8, vergriffen
- 42 Miller, Christoph: *Ein Beitrag zur Bestimmung der schwingungserregenden Kräfte an unterströmten Wehren*, 1977, ISBN 3-921694-42-6
- 43 Schwarz, Wolfgang: *Druckstoßberechnung unter Berücksichtigung der Radial- und Längsverschiebungen der Rohrwandung*, 1978, ISBN 3-921694-43-4
- 44 Kinzelbach, Wolfgang: *Numerische Untersuchungen über den optimalen Einsatz variabler Kühlsysteme einer Kraftwerkskette am Beispiel Oberrhein*, 1978, ISBN 3-921694-44-2
- 45 Barczewski, Baldur: *Neue Meßmethoden für Wasser-Luftgemische und deren Anwendung auf zweiphasige Auftriebsstrahlen*, 1979, ISBN 3-921694-45-0

- 46 Neumayer, Hans: *Untersuchung der Strömungsvorgänge in radialen Wirbelkammerverstärkern*, 1979, ISBN 3-921694-46-9
- 47 Elalfy, Youssef-Elhassan: *Untersuchung der Strömungsvorgänge in Wirbelkammerdiolen und -drosseln*, 1979, ISBN 3-921694-47-7
- 48 Brombach, Hansjörg: *Automatisierung der Bewirtschaftung von Wasserspeichern*, 1981, ISBN 3-921694-48-5
- 49 Geldner, Peter: *Deterministische und stochastische Methoden zur Bestimmung der Selbstdichtung von Gewässern*, 1981, ISBN 3-921694-49-3, vergriffen
- 50 Mehlhorn, Hans: *Temperaturveränderungen im Grundwasser durch Brauchwasser-einleitungen*, 1982, ISBN 3-921694-50-7, vergriffen
- 51 Hafner, Edzard: *Rohrleitungen und Behälter im Meer*, 1983, ISBN 3-921694-51-5
- 52 Rinnert, Bernd: *Hydrodynamische Dispersion in porösen Medien: Einfluß von Dichteunterschieden auf die Vertikalvermischung in horizontaler Strömung*, 1983, ISBN 3-921694-52-3, vergriffen
- 53 Lindner, Wulf: *Steuerung von Grundwasserentnahmen unter Einhaltung ökologischer Kriterien*, 1983, ISBN 3-921694-53-1, vergriffen
- 54 Herr, Michael; Herzer, Jörg; Kinzelbach, Wolfgang; Kobus, Helmut; Rinnert, Bernd: *Methoden zur rechnerischen Erfassung und hydraulischen Sanierung von Grundwasserkontaminationen*, 1983, ISBN 3-921694-54-X
- 55 Schmitt, Paul: *Wege zur Automatisierung der Niederschlagsermittlung*, 1984, ISBN 3-921694-55-8, vergriffen
- 56 Müller, Peter: *Transport und selektive Sedimentation von Schwebstoffen bei gestautem Abfluß*, 1985, ISBN 3-921694-56-6
- 57 El-Qawasmeh, Fuad: *Möglichkeiten und Grenzen der Tropfbewässerung unter besonderer Berücksichtigung der Verstopfungsanfälligkeit der Tropfelemente*, 1985, ISBN 3-921694-57-4, vergriffen
- 58 Kirchenbaur, Klaus: *Mikroprozessorgesteuerte Erfassung instationärer Druckfelder am Beispiel seegangsbelasteter Baukörper*, 1985, ISBN 3-921694-58-2
- 59 Kobus, Helmut (Hrsg.): *Modellierung des großräumigen Wärme- und Schadstofftransports im Grundwasser*, Tätigkeitsbericht 1984/85 (DFG-Forschergruppe an den Universitäten Hohenheim, Karlsruhe und Stuttgart), 1985, ISBN 3-921694-59-0, vergriffen
- 60 Spitz, Karlheinz: *Dispersion in porösen Medien: Einfluß von Inhomogenitäten und Dichteunterschieden*, 1985, ISBN 3-921694-60-4, vergriffen
- 61 Kobus, Helmut: *An Introduction to Air-Water Flows in Hydraulics*, 1985, ISBN 3-921694-61-2

- 62 Kaleris, Vassilios: *Erfassung des Austausches von Oberflächen- und Grundwasser in horizontalebene Grundwassermodellen*, 1986, ISBN 3-921694-62-0
- 63 Herr, Michael: *Grundlagen der hydraulischen Sanierung verunreinigter Porengrundwasserleiter*, 1987, ISBN 3-921694-63-9
- 64 Marx, Walter: *Berechnung von Temperatur und Spannung in Massenbeton infolge Hydratation*, 1987, ISBN 3-921694-64-7
- 65 Koschitzky, Hans-Peter: *Dimensionierungskonzept für Sohlbelüfter in Schußbrinnen zur Vermeidung von Kavitationsschäden*, 1987, ISBN 3-921694-65-5
- 66 Kobus, Helmut (Hrsg.): *Modellierung des großräumigen Wärme- und Schadstofftransports im Grundwasser*, Tätigkeitsbericht 1986/87 (DFG-Forschergruppe an den Universitäten Hohenheim, Karlsruhe und Stuttgart) 1987, ISBN 3-921694-66-3
- 67 Söll, Thomas: *Berechnungsverfahren zur Abschätzung anthropogener Temperaturanomalien im Grundwasser*, 1988, ISBN 3-921694-67-1
- 68 Dittrich, Andreas; Westrich, Bernd: *Bodenseeufererosion, Bestandsaufnahme und Bewertung*, 1988, ISBN 3-921694-68-X, vergriffen
- 69 Huwe, Bernd; van der Ploeg, Rienk R.: *Modelle zur Simulation des Stickstoffhaushaltes von Standorten mit unterschiedlicher landwirtschaftlicher Nutzung*, 1988, ISBN 3-921694-69-8, vergriffen
- 70 Stephan, Karl: *Integration elliptischer Funktionen*, 1988, ISBN 3-921694-70-1
- 71 Kobus, Helmut; Zilliox, Lothaire (Hrsg.): *Nitratbelastung des Grundwassers, Auswirkungen der Landwirtschaft auf die Grundwasser- und Rohwasserbeschaffenheit und Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers*. Vorträge des deutsch-französischen Kolloquiums am 6. Oktober 1988, Universitäten Stuttgart und Louis Pasteur Strasbourg (Vorträge in deutsch oder französisch, Kurzfassungen zweisprachig), 1988, ISBN 3-921694-71-X
- 72 Soyeaux, Renald: *Unterströmung von Stauanlagen auf klüftigem Untergrund unter Berücksichtigung laminarer und turbulenter Fließzustände*, 1991, ISBN 3-921694-72-8
- 73 Kohane, Roberto: *Berechnungsmethoden für Hochwasserabfluß in Fließgewässern mit überströmten Vorländern*, 1991, ISBN 3-921694-73-6
- 74 Hassinger, Reinhard: *Beitrag zur Hydraulik und Bemessung von Blocksteinrampen in flexibler Bauweise*, 1991, ISBN 3-921694-74-4, vergriffen
- 75 Schäfer, Gerhard: *Einfluß von Schichtenstrukturen und lokalen Einlagerungen auf die Längsdispersion in Porengrundwasserleitern*, 1991, ISBN 3-921694-75-2
- 76 Giesecke, Jürgen: *Vorträge, Wasserwirtschaft in stark besiedelten Regionen; Umweltforschung mit Schwerpunkt Wasserwirtschaft*, 1991, ISBN 3-921694-76-0

- 77 Huwe, Bernd: *Deterministische und stochastische Ansätze zur Modellierung des Stickstoffhaushalts landwirtschaftlich genutzter Flächen auf unterschiedlichem Skalenniveau*, 1992, ISBN 3-921694-77-9, vergriffen
- 78 Rommel, Michael: *Verwendung von Kluftdaten zur realitätsnahen Generierung von Kluftnetzen mit anschließender laminar-turbulenter Strömungsberechnung*, 1993, ISBN 3-92 1694-78-7
- 79 Marschall, Paul: *Die Ermittlung lokaler Stofffrachten im Grundwasser mit Hilfe von Einbohrloch-Meßverfahren*, 1993, ISBN 3-921694-79-5, vergriffen
- 80 Ptak, Thomas: *Stofftransport in heterogenen Porenaquiferen: Felduntersuchungen und stochastische Modellierung*, 1993, ISBN 3-921694-80-9, vergriffen
- 81 Haakh, Frieder: *Transientes Strömungsverhalten in Wirbelkammern*, 1993, ISBN 3-921694-81-7
- 82 Kobus, Helmut; Cirpka, Olaf; Barczewski, Baldur; Koschitzky, Hans-Peter: *Versucheinrichtung zur Grundwasser und Altlastensanierung VEGAS, Konzeption und Programmrahmen*, 1993, ISBN 3-921694-82-5
- 83 Zang, Weidong: *Optimaler Echtzeit-Betrieb eines Speichers mit aktueller Abflußregenerierung*, 1994, ISBN 3-921694-83-3, vergriffen
- 84 Franke, Hans-Jörg: *Stochastische Modellierung eines flächenhaften Stoffeintrages und Transports in Grundwasser am Beispiel der Pflanzenschutzmittelproblematik*, 1995, ISBN 3-921694-84-1
- 85 Lang, Ulrich: *Simulation regionaler Strömungs- und Transportvorgänge in Karst-aquiferen mit Hilfe des Doppelkontinuum-Ansatzes: Methodenentwicklung und Parameteridentifikation*, 1995, ISBN 3-921694-85-X, vergriffen
- 86 Helmig, Rainer: *Einführung in die Numerischen Methoden der Hydromechanik*, 1996, ISBN 3-921694-86-8, vergriffen
- 87 Cirpka, Olaf: *CONTRACT: A Numerical Tool for Contaminant Transport and Chemical Transformations - Theory and Program Documentation -*, 1996, ISBN 3-921694-87-6
- 88 Haberlandt, Uwe: *Stochastische Synthese und Regionalisierung des Niederschlages für Schmutzfrachtberechnungen*, 1996, ISBN 3-921694-88-4
- 89 Croisé, Jean: *Extraktion von flüchtigen Chemikalien aus natürlichen Lockergesteinen mittels erzwungener Luftströmung*, 1996, ISBN 3-921694-89-2, vergriffen
- 90 Jorde, Klaus: *Ökologisch begründete, dynamische Mindestwasserregelungen bei Ausleitungskraftwerken*, 1997, ISBN 3-921694-90-6, vergriffen
- 91 Helmig, Rainer: *Gekoppelte Strömungs- und Transportprozesse im Untergrund - Ein Beitrag zur Hydrosystemmodellierung-*, 1998, ISBN 3-921694-91-4, vergriffen

- 92 Emmert, Martin: *Numerische Modellierung nichtisothermer Gas-Wasser Systeme in porösen Medien*, 1997, ISBN 3-921694-92-2
- 93 Kern, Ulrich: *Transport von Schweb- und Schadstoffen in staugeregelten Fließgewässern am Beispiel des Neckars*, 1997, ISBN 3-921694-93-0, vergriffen
- 94 Förster, Georg: *Druckstoßdämpfung durch große Luftblasen in Hochpunkten von Rohrleitungen* 1997, ISBN 3-921694-94-9
- 95 Cirpka, Olaf: *Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports im Grundwasser*, 1997, ISBN 3-921694-95-7, vergriffen
- 96 Färber, Arne: *Wärmetransport in der ungesättigten Bodenzone: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie*, 1997, ISBN 3-921694-96-5
- 97 Betz, Christoph: *Wasserdampfdestillation von Schadstoffen im porösen Medium: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie*, 1998, ISBN 3-921694-97-3
- 98 Xu, Yichun: *Numerical Modeling of Suspended Sediment Transport in Rivers*, 1998, ISBN 3-921694-98-1, vergriffen
- 99 Wüst, Wolfgang: *Geochemische Untersuchungen zur Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere mit Fe(0)-Reaktionswänden*, 2000, ISBN 3-933761-02-2
- 100 Sheta, Hussam: *Simulation von Mehrphasenvorgängen in porösen Medien unter Einbeziehung von Hysterese-Effekten*, 2000, ISBN 3-933761-03-4
- 101 Ayros, Edwin: *Regionalisierung extremer Abflüsse auf der Grundlage statistischer Verfahren*, 2000, ISBN 3-933761-04-2, vergriffen
- 102 Huber, Ralf: *Compositional Multiphase Flow and Transport in Heterogeneous Porous Media*, 2000, ISBN 3-933761-05-0
- 103 Braun, Christopherus: *Ein Upscaling-Verfahren für Mehrphasenströmungen in porösen Medien*, 2000, ISBN 3-933761-06-9
- 104 Hofmann, Bernd: *Entwicklung eines rechnergestützten Managementsystems zur Beurteilung von Grundwasserschadensfällen*, 2000, ISBN 3-933761-07-7
- 105 Class, Holger: *Theorie und numerische Modellierung nichtisothermer Mehrphasenprozesse in NAPL-kontaminierten porösen Medien*, 2001, ISBN 3-933761-08-5
- 106 Schmidt, Reinhard: *Wasserdampf- und Heißluftinjektion zur thermischen Sanierung kontaminierter Standorte*, 2001, ISBN 3-933761-09-3
- 107 Josef, Reinhold.: *Schadstoffextraktion mit hydraulischen Sanierungsverfahren unter Anwendung von grenzflächenaktiven Stoffen*, 2001, ISBN 3-933761-10-7

- 108 Schneider, Matthias: *Habitat- und Abflussmodellierung für Fließgewässer mit unscharfen Berechnungsansätzen*, 2001, ISBN 3-933761-11-5
- 109 Rathgeb, Andreas: *Hydrodynamische Bemessungsgrundlagen für Lockerdeckwerke an überströmbaren Erddämmen*, 2001, ISBN 3-933761-12-3
- 110 Lang, Stefan: *Parallele numerische Simulation instationärer Probleme mit adaptiven Methoden auf unstrukturierten Gittern*, 2001, ISBN 3-933761-13-1
- 111 Appt, Jochen; Stumpp Simone: *Die Bodensee-Messkampagne 2001, IWS/CWR Lake Constance Measurement Program 2001*, 2002, ISBN 3-933761-14-X
- 112 Heimerl, Stephan: *Systematische Beurteilung von Wasserkraftprojekten*, 2002, ISBN 3-933761-15-8, vergriffen
- 113 Iqbal, Amin: *On the Management and Salinity Control of Drip Irrigation*, 2002, ISBN 3-933761-16-6
- 114 Silberhorn-Hemminger, Annette: *Modellierung von Kluftaquifersystemen: Geostatistische Analyse und deterministisch-stochastische Kluftgenerierung*, 2002, ISBN 3-933761-17-4
- 115 Winkler, Angela: *Prozesse des Wärme- und Stofftransports bei der In-situ-Sanierung mit festen Wärmequellen*, 2003, ISBN 3-933761-18-2
- 116 Marx, Walter: *Wasserkraft, Bewässerung, Umwelt - Planungs- und Bewertungsschwerpunkte der Wasserbewirtschaftung*, 2003, ISBN 3-933761-19-0
- 117 Hinkelmann, Reinhard: *Efficient Numerical Methods and Information-Processing Techniques in Environment Water*, 2003, ISBN 3-933761-20-4
- 118 Samaniego-Eguiguren, Luis Eduardo: *Hydrological Consequences of Land Use / Land Cover and Climatic Changes in Mesoscale Catchments*, 2003, ISBN 3-933761-21-2
- 119 Neunhäuserer, Lina: *Diskretisierungsansätze zur Modellierung von Strömungs- und Transportprozessen in geklüftet-porösen Medien*, 2003, ISBN 3-933761-22-0
- 120 Paul, Maren: *Simulation of Two-Phase Flow in Heterogeneous Poros Media with Adaptive Methods*, 2003, ISBN 3-933761-23-9
- 121 Ehret, Uwe: *Rainfall and Flood Nowcasting in Small Catchments using Weather Radar*, 2003, ISBN 3-933761-24-7
- 122 Haag, Ingo: *Der Sauerstoffhaushalt staugeregelter Flüsse am Beispiel des Neckars - Analysen, Experimente, Simulationen -*, 2003, ISBN 3-933761-25-5
- 123 Appt, Jochen: *Analysis of Basin-Scale Internal Waves in Upper Lake Constance*, 2003, ISBN 3-933761-26-3

- 124 Hrsg.: Schrenk, Volker; Batereau, Katrin; Barczewski, Baldur; Weber, Karolin und Koschitzky, Hans-Peter: *Symposium Ressource Fläche und VEGAS - Statuskolloquium 2003, 30. September und 1. Oktober 2003*, 2003, ISBN 3-933761-27-1
- 125 Omar Khalil Ouda: *Optimisation of Agricultural Water Use: A Decision Support System for the Gaza Strip*, 2003, ISBN 3-933761-28-0
- 126 Batereau, Katrin: *Sensorbasierte Bodenluftmessung zur Vor-Ort-Erkundung von Schadensherden im Untergrund*, 2004, ISBN 3-933761-29-8
- 127 Witt, Oliver: *Erosionsstabilität von Gewässersedimenten mit Auswirkung auf den Stofftransport bei Hochwasser am Beispiel ausgewählter Stauhaltungen des Oberrheins*, 2004, ISBN 3-933761-30-1
- 128 Jakobs, Hartmut: *Simulation nicht-isothermer Gas-Wasser-Prozesse in komplexen Kluft-Matrix-Systemen*, 2004, ISBN 3-933761-31-X
- 129 Li, Chen-Chien: *Deterministisch-stochastisches Berechnungskonzept zur Beurteilung der Auswirkungen erosiver Hochwasserereignisse in Flusstauhaltungen*, 2004, ISBN 3-933761-32-8
- 130 Reichenberger, Volker; Helmig, Rainer; Jakobs, Hartmut; Bastian, Peter; Niessner, Jennifer: *Complex Gas-Water Processes in Discrete Fracture-Matrix Systems: Upscaling, Mass-Conservative Discretization and Efficient Multilevel Solution*, 2004, ISBN 3-933761-33-6
- 131 Hrsg.: Barczewski, Baldur; Koschitzky, Hans-Peter; Weber, Karolin; Wege, Ralf: *VEGAS - Statuskolloquium 2004*, Tagungsband zur Veranstaltung am 05. Oktober 2004 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2004, ISBN 3-933761-34-4
- 132 Asie, Kemal Jabir: *Finite Volume Models for Multiphase Multicomponent Flow through Porous Media*. 2005, ISBN 3-933761-35-2
- 133 Jacoub, George: *Development of a 2-D Numerical Module for Particulate Contaminant Transport in Flood Retention Reservoirs and Impounded Rivers*, 2004, ISBN 3-933761-36-0
- 134 Nowak, Wolfgang: *Geostatistical Methods for the Identification of Flow and Transport Parameters in the Subsurface*, 2005, ISBN 3-933761-37-9
- 135 Süß, Mia: *Analysis of the influence of structures and boundaries on flow and transport processes in fractured porous media*, 2005, ISBN 3-933761-38-7
- 136 Jose, Surabhin Chackiath: *Experimental Investigations on Longitudinal Dispersive Mixing in Heterogeneous Aquifers*, 2005, ISBN: 3-933761-39-5
- 137 Filiz, Fulya: *Linking Large-Scale Meteorological Conditions to Floods in Mesoscale Catchments*, 2005, ISBN 3-933761-40-9

- 138 Qin, Minghao: *Wirklichkeitsnahe und recheneffiziente Ermittlung von Temperatur und Spannungen bei großen RCC-Staumauern*, 2005, ISBN 3-933761-41-7
- 139 Kobayashi, Kenichiro: *Optimization Methods for Multiphase Systems in the Sub-surface - Application to Methane Migration in Coal Mining Areas*, 2005, ISBN 3-933761-42-5
- 140 Rahman, Md. Arifur: *Experimental Investigations on Transverse Dispersive Mixing in Heterogeneous Porous Media*, 2005, ISBN 3-933761-43-3
- 141 Schrenk, Volker: *Ökobilanzen zur Bewertung von Altlastensanierungsmaßnahmen*, 2005, ISBN 3-933761-44-1
- 142 Hundecha, Hirpa Yeshewatersfa: *Regionalization of Parameters of a Conceptual Rainfall-Runoff Model*, 2005, ISBN: 3-933761-45-X
- 143 Wege, Ralf: *Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für die Beurteilung natürlicher Selbstreinigungsprozesse im Grundwasser*, 2005, ISBN 3-933761-46-8
- 144 Breiting, Thomas: *Techniken und Methoden der Hydroinformatik - Modellierung von komplexen Hydrosystemen im Untergrund*, 2006, 3-933761-47-6
- 145 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Müller, Martin: *Ressource Untergrund: 10 Jahre VEGAS: Forschung und Technologieentwicklung zum Schutz von Grundwasser und Boden*, Tagungsband zur Veranstaltung am 28. und 29. September 2005 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2005, ISBN 3-933761-48-4
- 146 Rojanschi, Vlad: *Abflusskonzentration in mesoskaligen Einzugsgebieten unter Berücksichtigung des Sickerraumes*, 2006, ISBN 3-933761-49-2
- 147 Winkler, Nina Simone: *Optimierung der Steuerung von Hochwasserrückhaltebecken-systemen*, 2006, ISBN 3-933761-50-6
- 148 Wolf, Jens: *Räumlich differenzierte Modellierung der Grundwasserströmung alluvialer Aquifere für mesoskalige Einzugsgebiete*, 2006, ISBN: 3-933761-51-4
- 149 Kohler, Beate: *Externe Effekte der Laufwasserkraftnutzung*, 2006, ISBN 3-933761-52-2
- 150 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhmann, Matthias: *VEGAS-Statuskolloquium 2006*, Tagungsband zur Veranstaltung am 28. September 2006 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2006, ISBN 3-933761-53-0
- 151 Niessner, Jennifer: *Multi-Scale Modeling of Multi-Phase - Multi-Component Processes in Heterogeneous Porous Media*, 2006, ISBN 3-933761-54-9
- 152 Fischer, Markus: *Beanspruchung eingeeerdeter Rohrleitungen infolge Austrocknung bindiger Böden*, 2006, ISBN 3-933761-55-7

- 153 Schneck, Alexander: *Optimierung der Grundwasserbewirtschaftung unter Berücksichtigung der Belange der Wasserversorgung, der Landwirtschaft und des Naturschutzes*, 2006, ISBN 3-933761-56-5
- 154 Das, Tapash: *The Impact of Spatial Variability of Precipitation on the Predictive Uncertainty of Hydrological Models*, 2006, ISBN 3-933761-57-3
- 155 Bielinski, Andreas: *Numerical Simulation of CO₂ sequestration in geological formations*, 2007, ISBN 3-933761-58-1
- 156 Mödinger, Jens: *Entwicklung eines Bewertungs- und Entscheidungsunterstützungssystems für eine nachhaltige regionale Grundwasserbewirtschaftung*, 2006, ISBN 3-933761-60-3
- 157 Manthey, Sabine: *Two-phase flow processes with dynamic effects in porous media - parameter estimation and simulation*, 2007, ISBN 3-933761-61-1
- 158 Pozos Estrada, Oscar: *Investigation on the Effects of Entrained Air in Pipelines*, 2007, ISBN 3-933761-62-X
- 159 Ochs, Steffen Oliver: *Steam injection into saturated porous media – process analysis including experimental and numerical investigations*, 2007, ISBN 3-933761-63-8
- 160 Marx, Andreas: *Einsatz gekoppelter Modelle und Wetterradar zur Abschätzung von Niederschlagsintensitäten und zur Abflussvorhersage*, 2007, ISBN 3-933761-64-6
- 161 Hartmann, Gabriele Maria: *Investigation of Evapotranspiration Concepts in Hydrological Modelling for Climate Change Impact Assessment*, 2007, ISBN 3-933761-65-4
- 162 Kebede Gurmessa, Tesfaye: *Numerical Investigation on Flow and Transport Characteristics to Improve Long-Term Simulation of Reservoir Sedimentation*, 2007, ISBN 3-933761-66-2
- 163 Trifković, Aleksandar: *Multi-objective and Risk-based Modelling Methodology for Planning, Design and Operation of Water Supply Systems*, 2007, ISBN 3-933761-67-0
- 164 Götzinger, Jens: *Distributed Conceptual Hydrological Modelling - Simulation of Climate, Land Use Change Impact and Uncertainty Analysis*, 2007, ISBN 3-933761-68-9
- 165 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhmann, Matthias: *VEGAS – Kolloquium 2007*, Tagungsband zur Veranstaltung am 26. September 2007 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2007, ISBN 3-933761-69-7
- 166 Freeman, Beau: *Modernization Criteria Assessment for Water Resources Planning; Klamath Irrigation Project, U.S.*, 2008, ISBN 3-933761-70-0

- 167 Dreher, Thomas: *Selektive Sedimentation von Feinstschwebstoffen in Wechselwirkung mit wandnahen turbulenten Strömungsbedingungen*, 2008, ISBN 3-933761-71-9
- 168 Yang, Wei: *Discrete-Continuous Downscaling Model for Generating Daily Precipitation Time Series*, 2008, ISBN 3-933761-72-7
- 169 Kopecki, Ianina: *Calculational Approach to FST-Hemispheres for Multiparametrical Benthos Habitat Modelling*, 2008, ISBN 3-933761-73-5
- 170 Brommundt, Jürgen: *Stochastische Generierung räumlich zusammenhängender Niederschlagszeitreihen*, 2008, ISBN 3-933761-74-3
- 171 Papafotiou, Alexandros: *Numerical Investigations of the Role of Hysteresis in Heterogeneous Two-Phase Flow Systems*, 2008, ISBN 3-933761-75-1
- 172 He, Yi: *Application of a Non-Parametric Classification Scheme to Catchment Hydrology*, 2008, ISBN 978-3-933761-76-7
- 173 Wagner, Sven: *Water Balance in a Poorly Gauged Basin in West Africa Using Atmospheric Modelling and Remote Sensing Information*, 2008, ISBN 978-3-933761-77-4
- 174 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhmann, Matthias; Schrenk, Volker: *VEGAS-Kolloquium 2008 Ressource Fläche III*, Tagungsband zur Veranstaltung am 01. Oktober 2008 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2008, ISBN 978-3-933761-78-1
- 175 Patil, Sachin: *Regionalization of an Event Based Nash Cascade Model for Flood Predictions in Ungauged Basins*, 2008, ISBN 978-3-933761-79-8
- 176 Assteerawatt, Anongnart: *Flow and Transport Modelling of Fractured Aquifers based on a Geostatistical Approach*, 2008, ISBN 978-3-933761-80-4
- 177 Karnahl, Joachim Alexander: *2D numerische Modellierung von multifraktionalem Schwebstoff- und Schadstofftransport in Flüssen*, 2008, ISBN 978-3-933761-81-1
- 178 Hiester, Uwe: *Technologieentwicklung zur In-situ-Sanierung der ungesättigten Bodenzone mit festen Wärmequellen*, 2009, ISBN 978-3-933761-82-8
- 179 Laux, Patrick: *Statistical Modeling of Precipitation for Agricultural Planning in the Volta Basin of West Africa*, 2009, ISBN 978-3-933761-83-5
- 180 Ehsan, Saqib: *Evaluation of Life Safety Risks Related to Severe Flooding*, 2009, ISBN 978-3-933761-84-2
- 181 Prohaska, Sandra: *Development and Application of a 1D Multi-Strip Fine Sediment Transport Model for Regulated Rivers*, 2009, ISBN 978-3-933761-85-9

- 182 Kopp, Andreas: *Evaluation of CO₂ Injection Processes in Geological Formations for Site Screening*, 2009, ISBN 978-3-933761-86-6
- 183 Ebigbo, Anozie: *Modelling of biofilm growth and its influence on CO₂ and water (two-phase) flow in porous media*, 2009, ISBN 978-3-933761-87-3
- 184 Freiboth, Sandra: *A phenomenological model for the numerical simulation of multiphase multicomponent processes considering structural alterations of porous media*, 2009, ISBN 978-3-933761-88-0
- 185 Zöllner, Frank: *Implementierung und Anwendung netzfreier Methoden im Konstruktiven Wasserbau und in der Hydromechanik*, 2009, ISBN 978-3-933761-89-7
- 186 Vasin, Milos: *Influence of the soil structure and property contrast on flow and transport in the unsaturated zone*, 2010, ISBN 978-3-933761-90-3
- 187 Li, Jing: *Application of Copulas as a New Geostatistical Tool*, 2010, ISBN 978-3-933761-91-0
- 188 AghaKouchak, Amir: *Simulation of Remotely Sensed Rainfall Fields Using Copulas*, 2010, ISBN 978-3-933761-92-7
- 189 Thapa, Pawan Kumar: *Physically-based spatially distributed rainfall runoff modeling for soil erosion estimation*, 2010, ISBN 978-3-933761-93-4
- 190 Wurms, Sven: *Numerische Modellierung der Sedimentationsprozesse in Retentionsanlagen zur Steuerung von Stoffströmen bei extremen Hochwasserabflussereignissen*, 2011, ISBN 978-3-933761-94-1
- 191 Merkel, Uwe: *Unsicherheitsanalyse hydraulischer Einwirkungen auf Hochwasserschutzdeiche und Steigerung der Leistungsfähigkeit durch adaptive Strömungsmodellierung*, 2011, ISBN 978-3-933761-95-8
- 192 Fritz, Jochen: *A Decoupled Model for Compositional Non-Isothermal Multiphase Flow in Porous Media and Multiphysics Approaches for Two-Phase Flow*, 2010, ISBN 978-3-933761-96-5
- 193 Weber, Karolin (Hrsg.): *12. Treffen junger WissenschaftlerInnen an Wasserbauinstituten*, 2010, ISBN 978-3-933761-97-2
- 194 Bliedernicht, Jan-Geert: *Probability Forecasts of Daily Areal Precipitation for Small River Basins*, 2011, ISBN 978-3-933761-98-9
- 195 Hrsg.: Koschitzky, Hans-Peter; Braun, Jürgen: *VEGAS-Kolloquium 2010 In-situ-Sanierung - Stand und Entwicklung Nano und ISCO -*, Tagungsband zur Veranstaltung am 07. Oktober 2010 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2010, ISBN 978-3-933761-99-6

- 196 Gafurov, Abror: *Water Balance Modeling Using Remote Sensing Information - Focus on Central Asia*, 2010, ISBN 978-3-942036-00-9
- 197 Mackenberg, Sylvia: *Die Quellstärke in der Sickerwasserprognose: Möglichkeiten und Grenzen von Labor- und Freilanduntersuchungen*, 2010, ISBN 978-3-942036-01-6
- 198 Singh, Shailesh Kumar: *Robust Parameter Estimation in Gauged and Ungauged Basins*, 2010, ISBN 978-3-942036-02-3
- 199 Doğan, Mehmet Onur: *Coupling of porous media flow with pipe flow*, 2011, ISBN 978-3-942036-03-0
- 200 Liu, Min: *Study of Topographic Effects on Hydrological Patterns and the Implication on Hydrological Modeling and Data Interpolation*, 2011, ISBN 978-3-942036-04-7
- 201 Geleta, Habtamu Itefa: *Watershed Sediment Yield Modeling for Data Scarce Areas*, 2011, ISBN 978-3-942036-05-4
- 202 Franke, Jörg: *Einfluss der Überwachung auf die Versagenswahrscheinlichkeit von Staustufen*, 2011, ISBN 978-3-942036-06-1
- 203 Bakimchandra, Oinam: *Integrated Fuzzy-GIS approach for assessing regional soil erosion risks*, 2011, ISBN 978-3-942036-07-8
- 204 Alam, Muhammad Mahboob: *Statistical Downscaling of Extremes of Precipitation in Mesoscale Catchments from Different RCMs and Their Effects on Local Hydrology*, 2011, ISBN 978-3-942036-08-5
- 205 Hrsg.: Koschitzky, Hans-Peter; Braun, Jürgen: *VEGAS-Kolloquium 2011 Flache Geothermie - Perspektiven und Risiken*, Tagungsband zur Veranstaltung am 06. Oktober 2011 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2011, ISBN 978-3-933761-09-2
- 206 Haslauer, Claus: *Analysis of Real-World Spatial Dependence of Subsurface Hydraulic Properties Using Copulas with a Focus on Solute Transport Behaviour*, 2011, ISBN 978-3-942036-10-8
- 207 Dung, Nguyen Viet: *Multi-objective automatic calibration of hydrodynamic models – development of the concept and an application in the Mekong Delta*, 2011, ISBN 978-3-942036-11-5
- 208 Hung, Nguyen Nghia: *Sediment dynamics in the floodplain of the Mekong Delta, Vietnam*, 2011, ISBN 978-3-942036-12-2
- 209 Kuhlmann, Anna: *Influence of soil structure and root water uptake on flow in the unsaturated zone*, 2012, ISBN 978-3-942036-13-9

- 210 Tuhtan, Jeffrey Andrew: *Including the Second Law Inequality in Aquatic Ecodynamics: A Modeling Approach for Alpine Rivers Impacted by Hydropeaking*, 2012, ISBN 978-3-942036-14-6
- 211 Tolossa, Habtamu: *Sediment Transport Computation Using a Data-Driven Adaptive Neuro-Fuzzy Modelling Approach*, 2012, ISBN 978-3-942036-15-3
- 212 Tatomir, Alexandru-Bodgan: *From Discrete to Continuum Concepts of Flow in Fractured Porous Media*, 2012, ISBN 978-3-942036-16-0
- 213 Erbertseder, Karin: *A Multi-Scale Model for Describing Cancer-Therapeutic Transport in the Human Lung*, 2012, ISBN 978-3-942036-17-7
- 214 Noack, Markus: *Modelling Approach for Interstitial Sediment Dynamics and Reproduction of Gravel Spawning Fish*, 2012, ISBN 978-3-942036-18-4
- 215 De Boer, Cjestmir Volkert: *Transport of Nano Sized Zero Valent Iron Colloids during Injection into the Subsurface*, 2012, ISBN 978-3-942036-19-1
- 216 Pfaff, Thomas: *Processing and Analysis of Weather Radar Data for Use in Hydrology*, 2013, ISBN 978-3-942036-20-7
- 217 Lebreuz, Hans-Henning: *Addressing the Input Uncertainty for Hydrological Modeling by a New Geostatistical Method*, 2013, ISBN 978-3-942036-21-4
- 218 Darcis, Melanie Yvonne: *Coupling Models of Different Complexity for the Simulation of CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers*, 2013, ISBN 978-3-942036-22-1
- 219 Beck, Ferdinand: *Generation of Spatially Correlated Synthetic Rainfall Time Series in High Temporal Resolution - A Data Driven Approach*, 2013, ISBN 978-3-942036-23-8
- 220 Guthke, Philipp: *Non-multi-Gaussian spatial structures: Process-driven natural genesis, manifestation, modeling approaches, and influences on dependent processes*, 2013, ISBN 978-3-942036-24-5
- 221 Walter, Lena: *Uncertainty studies and risk assessment for CO₂ storage in geological formations*, 2013, ISBN 978-3-942036-25-2
- 222 Wolff, Markus: *Multi-scale modeling of two-phase flow in porous media including capillary pressure effects*, 2013, ISBN 978-3-942036-26-9
- 223 Mosthaf, Klaus Roland: *Modeling and analysis of coupled porous-medium and free flow with application to evaporation processes*, 2013, ISBN 978-3-942036-27-6
- 224 Leube, Philipp Christoph: *Methods for Physically-Based Model Reduction in Time: Analysis, Comparison of Methods and Application*, 2013, ISBN 978-3-942036-28-3
- 225 Rodríguez Fernández, Jhan Ignacio: *High Order Interactions among environmental variables: Diagnostics and initial steps towards modeling*, 2013, ISBN 978-3-942036-29-0

- 226 Eder, Maria Magdalena: *Climate Sensitivity of a Large Lake*, 2013, ISBN 978-3-942036-30-6
- 227 Greiner, Philipp: *Alkoholinjektion zur In-situ-Sanierung von CKW-Schadensherden in Grundwasserleitern: Charakterisierung der relevanten Prozesse auf unterschiedlichen Skalen*, 2014, ISBN 978-3-942036-31-3

Die Mitteilungshefte ab der Nr. 134 (Jg. 2005) stehen als pdf-Datei über die Homepage des Instituts: www.iws.uni-stuttgart.de zur Verfügung.