

**Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau**

**Lehrstuhl für
Hydraulik und Grundwasser**
Prof. Dr. h.c. Helmut Kobus, Ph.D.

Pfaffenwaldring 61
70569 Stuttgart
Telefon: (0711) 6 85 - 47 14/15
Telefax: (0711) 6 85 - 70 20

Wissenschaftlicher Bericht

Nr. 99/17 (HG 267)

Sanierung von kohlenwasserstoffverunreinigten
Aquiferen mittels Alkoholspülung (Alcohol Flooding)

Verfasser: C. Hofstee, Ph.D.
J. Braun, Ph.D.

Projektleiter: J. Braun, Ph.D.
Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky

Forschungsvorhaben: Sanierung von kohlenwasserstoffverunreinigten Aquiferen
mittels Alkoholspülung (Alcohol Flooding)

Auftraggeber: Forschungszentrum Karlsruhe, Projekt Wasser-Abfall-Boden

Berichtsstand: Schlußbericht

Stuttgart, 30. November 1999

(C. Hofstee, Ph.D.)

(J. Braun, Ph.D.)

(Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky)

Vorwort

Im vorliegenden Schlußbericht des Forschungsvorhabens Sanierung von kohlenwasserstoffverunreinigten Aquiferen mittels Alkoholspülung (Alcohol-Flooding) wird gezeigt, dass der Einsatz von Alkoholen zur Sanierung von organischen Schadstoffen in der gesättigten Zone eingesetzt werden kann und dass diese Methode ein sehr schnelles Sanierungsergebnis erzielen kann. Nach Ansicht der Autoren handelt es sich bei Alcohol-Flooding um die erste Sanierungstechnologie, mit der chlorierte Kohlenwasserstoffen, die schwerer als Wasser sind, ohne unkontrollierte Mobilisierung und der damit verbundenen Verunreinigung tieferliegender Aquiferstockwerke aus dem Aquifer innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne entfernt werden können.

Obwohl die physikalischen und thermodynamischen Prozesse im Laufe dieses Forschungsvorhabens genauer erörtert wurden, besteht noch Bedarf an weiteren Untersuchungen, vor allem um diese Methode ökonomisch zu verbessern. So sollen z.B. bestimmte (teurere) Alkohole durch kostengünstigere ersetzt werden und das hydraulische System, das in den hier beschriebenen Versuchen mittels Horizontalbrunnen aufrechterhalten wurde soll durch Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB) eingestellt werden. Auch dies ist in erster Linie eine ökonomische Frage. Grundwasserzirkulationsbrunnen können kostengünstiger eingebaut werden und mit der geplanten Modifizierung der GZB wird auch eine punktuelle Sanierung von Schadensherden möglich sein.

Außer den Autoren waren folgende Mitarbeiter an der Durchführung der Experimente beteiligt: Dipl.-Ing (FH) S. Schleier hat das Recyclingkonzept im Rahmen seiner Diplomarbeit entwickelt und später auch die mittelskalige Trennungsanlage gebaut. Alkoholspülungsexperimente wurden von N. Rowse, M.Sc., als Teil seiner Master's Thesis durchgeführt. Besonderen Dank schulden die Autoren Herrn Dipl.-Ing. (FH) O. Trötschler, den Werkstattmeistern Herrn Laich und Herrn Eickhoff und der VEGAS-Werkstatt ohne deren Hilfe viele Versuchsaufbauten nicht möglich gewesen wären, sowie dem analytischen Labor von VEGAS für die schnelle Auswertung der anfallenden Proben.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Stand der Forschung | 2 |
| 3 | Problemstellung | 5 |
| 4 | Versuchsdurchführung | 6 |
| 4.1 | Auswahl der Sande | 6 |
| 4.2 | Auswahl der Flüssigkeiten | 7 |
| 4.3 | Batch-Experimente | 8 |
| 4.3.1 | Phasendiagramm ternärer Systeme | 8 |
| 4.3.2 | Bestimmung der Fluid-Parameter | 9 |
| 4.4 | Auswahl der Alkohole (bzw. Alkoholcocktails) | 10 |
| 4.5 | Säulenexperimente | 12 |
| 4.6 | Zweidimensionale Rinnenexperimente | 14 |
| 4.6.1 | Tracer Experiment | 14 |
| 4.6.2 | Alkoholcocktail | 15 |
| 4.6.3 | TCE-Pool | 16 |
| 4.6.4 | TCE-Pool mit zusätzlicher Verunreinigung in residualer Sättigung | 17 |
| 4.7 | Dreidimensionale, großskalige Experimente | 18 |
| 4.7.1 | Versuchsaufbau | 18 |
| 4.7.2 | LNAPL-Experiment | 18 |
| 4.7.3 | DNAPL-Experiment | 20 |
| 4.8 | Numerische Modellierung | 22 |
| 4.9 | Recyclinganlage | 23 |
| 5 | Zusammenfassung und Ausblick | 25 |

Verzeichnis der Abbildungen

| | | |
|----------|---|----|
| Abb. 1: | Korngrößenverteilung der Sande | 6 |
| Abb. 2: | Phasendiagramm ternärer Systeme (Wasser / 1-Propanol / TCE) | 8 |
| Abb. 3: | Dynamische Viskosität der wässrigen Lösung als Funktion des volumetrischen Isopropanolanteils | 9 |
| Abb. 4: | Phasendiagramm des ternären Systems Wasser / 2-Propanol / Hexanol mit Markierung der gewählten Mischung | 10 |
| Abb. 5: | Schematischer Versuchsaufbau der Säulenexperimente | 12 |
| Abb. 6: | Entwicklung der Dichte der unterschiedliche Phasen während eines Säulenexperiments (Fließgeschwindigkeit 4 m/Tag) | 13 |
| Abb. 7: | Versuchsaufbau zweidimensionale Rinne | 15 |
| Abb. 8: | Veränderung (Farbwechsel) der Entnahmeflüssigkeit bei der Pool-Sanierung . | 16 |
| Abb. 9: | Cocktailfront 37 Minuten nach Beginn der Injektion | 17 |
| Abb. 10: | Versuchsaufbau des NAPL-Experiments | 19 |
| Abb. 11: | Versuchsaufbau TCE-Experiment | 20 |
| Abb. 12: | Querschnitt der simulierten vertikalen Filtergeschwindigkeiten in der Rinne .. | 22 |
| Abb. 13: | Verfahrensfließbild der Isopropanol-Rückgewinnungsanlage | 24 |

Verzeichnis der Tabellen

| | | |
|---------|--|----|
| Tab. 1: | Physikalische Eigenschaften der für diese Studie verwendeten NAPL | 11 |
| Tab. 2: | Verhalten von TCE und Hexanol bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen | 11 |

1 Einleitung

Weltweit sind Grundwasservorkommen in industrialisierten Gebieten durch das Vorhandensein von schlecht wasserlöslichen Kohlenwasserstoffen (NAPL, engl. für non-aqueous phase liquid) im Untergrund gefährdet. Ein Aquifer kann Verunreinigungen sowohl durch leichte (LNAPL), als auch durch dichte (DNAPL), nicht wasserlösliche Kohlenwasserstoffe aufweisen. Wichtige Vertreter der LNAPL sind z.B. Benzol, Dieselöl und Petroleumprodukte, häufig auftretende DNAPL sind chlorierte Lösungsmittel wie TCE, PCE und Carbontet. LNAPL können in die gesättigte Zone eindringen, wenn der Grundwasserspiegel sinkt und anschließend wieder ansteigt. Sie treten dann als wasserumschlossene, diskontinuierliche Tropfen auf. DNAPL sind in der gesättigten Zone entweder von Wasser eingeschlossene Tropfen oder zusammenhängende „Pools“ auf Feinsandschichten. Die für organische Verbindungen relativ hohe Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe von teilweise über 1000 mg/l führt nicht selten zu Konzentrationen im Grundwasser, die um viele Größenordnungen (10000-fache) über dem für Trinkwasser gültigen Grenzwert liegen können. Trotz der hohen Löslichkeit kann es jedoch Jahrzehnte bis Jahrhunderte dauern, den Schadstoff hydraulisch zu lösen und zu entfernen. Sorption an das Korngerüst oder mikrobieller Abbau werden nur in Bereichen angetroffen, in denen der Boden einen hohen Gehalt an organischem Kohlenstoff aufweist. Mikrobieller Abbau kann, besonders im Fall von DNAPL, die Situation verschlimmern, da als Zwischenprodukt hochgiftiges Vinylchlorid entstehen kann. Diese Eigenschaften machen die chlorierten Kohlenwasserstoffe zu einer der mobilsten Schadstoffgruppen mit einer hohen Toxizität des Effluents und einer potentiellen Verweildauer im Aquifer von Jahrzehnten bis Jahrhunderten. Deshalb müssen sichere und vor allem schnelle Sanierungstechnologien entwickelt werden.

2 Stand der Forschung

Ein verbreitetes Verfahren zur Beseitigung organischer Schadstoffe aus dem Untergrund besteht darin, den verunreinigten Boden auszuheben (ex-situ-Verfahren) und ihn entweder einer Sanierungseinrichtung zuzuführen oder an Ort und Stelle zu reinigen. Diese Methoden haben den Vorteil, dass der Schadstoff komplett entfernt wird; sie sind aber oft extrem kostspielig, insbesondere, wenn Gebäude versetzt oder entfernt werden müssen.

Bei den sogenannten in-situ-Technologien wird der Aquifer nicht ausgehoben. Sie sind somit auch unter Bebauungen einsetzbar. Die am weitesten verbreitete in-situ-Technologie ist das „Pump-and-Treat“-Verfahren. Dieses Verfahren besteht darin, Wasser durch den Kontaminationsherd zu pumpen, das somit kontaminierte Grundwasser zu entnehmen, zu reinigen und wieder zu injizieren bzw. einem Vorfluter zuzuleiten.

Beim Durchströmen des Wassers durch den mit NAPL verunreinigten Bereich werden die Schadstoffe allmählich im Grundwasser gelöst. Die Pump-and-Treat-Methode hat sich jedoch in vielen Fällen, insbesondere wegen der geringen Wasserlöslichkeit vieler organischer Chemikalien wie TCE oder PCE, als ineffektiv erwiesen. Es erfordert oft Jahre oder gar Jahrhunderte, bis der Schadstoff vollständig gelöst und entfernt ist. Zudem ist die ständige Überwachung und Auswertung der abgepumpten Schadstoffkonzentrationen und die Aufrechterhaltung des hydraulischen Systems über einen sehr langen Zeitraum erforderlich, was diese Methode langfristig zu einer sehr teuren Sanierungstechnik machen kann.

Um die Effizienz der traditionellen Pump-and-Treat-Methode zu erhöhen, wurden mehrere innovative Sanierungsansätze zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit und Mobilität der NAPL entwickelt, so z.B. der Einsatz von Tensiden und Alkohol. Beide Zusätze verbessern die Solubilisierung und die Mobilisierung des Schadstoffes in der gesättigten Zone.

Im Fall von LNAPL kann diese Mobilisierung von Vorteil sein, da die mobilisierten LNAPL-Tropfen infolge ihrer im Vergleich zu Wasser geringeren Dichte dazu tendieren, sich nach oben zu bewegen und im Bereich des Grundwasserspiegels zu akkumulieren, von wo sie kontrolliert abgepumpt werden können.

Die Mobilisierung von DNAPL kann dagegen ein unkontrolliertes Absinken und ein Eindringen des Schadstoffs in zuvor nicht verunreinigte Aquiferstockwerke verursachen. Daher wurde versucht, Tenside zu entwickeln, die die Löslichkeit erhöhen und gleichzeitig die Veränderung der Grenzflächenspannung und somit der Mobilisierung minimieren. Allerdings haben Labor- (Walker et al., 1998) und Feldversuche (Oostrom et al, 1999) gezeigt, dass auch diese sogenannten solubilisierenden Tenside eine unerwünschte Abwärtsbewegung von chlorierten Lösungsmitteln auslösen können.

Aus den Erfahrungen mit der Tensidspülung folgt, dass es wichtig ist, den Dichteunterschied zwischen der wässrigen und der nicht-wasserlöslichen Phase zu verringern, um eine hydraulische Kontrolle des Schadstoffs zu ermöglichen. Ein Versuch in dieser Richtung, bei

dem die Dichte der wässrigen Phase durch die Verwendung einer konzentrierten Kalium-Iodid-Lösung erhöht wurde, ist von Sachez und Ely (1998) beschrieben worden. Andere Wissenschaftler haben versucht, die Dichte des organischen Schadstoffs durch die Verwendung von sogenannten „Swelling Alcohols“ zu verringern. Diese Alkohole zeigen eine stärkere Affinität zur organischen Phase als zum Wasser. Zur Sanierung wird ein „Swelling Alcohol“, der in einem anderen Alkohol oder einem Co-Solvent gelöst ist, durch den DNAPL-Herd gespült, wo der Swelling Alcohol vorzugsweise in die organische Phase partitioniert. Diese Vermischung von Alkohol und DNAPL führt zu einer Volumenerhöhung des DNAPL und somit zur Verringerung der Dichte der organischen Phase. Gleichzeitig führt dieser Volumenzuwachs mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer Wiederverbindung von zuvor diskontinuierlichen, in Wasser eingeschlossenen NAPL-Tropfen und macht somit die organische Phase wieder kontinuierlich und mobil. Durch die Reduzierung der Grenzflächenspannung zwischen nicht-wasserlöslicher und wässriger Phase wird die Mobilisierung noch weiter erhöht. Darüber hinaus erhöht der Alkohol die Löslichkeit des NAPL in der wässrigen Phase und trägt somit zu einem schnelleren Austrag bei.

Verschiedene Wissenschaftler (Brandes und Farley, 1993; Lunn und Kueper, 1997) haben die Verwendung von vertikal aufwärts gerichteter Strömung in Verbindung mit Alkoholspülung vorgeschlagen, um das Risiko des Absinkens des DNAPL weiter zu verringern. Wie bei Corey (1994) beschrieben, wird kontinuierliches DNAPL aufwärts fließen, wenn die vertikale Aufwärtsströmungsrate folgenden kritischen Wert überschreitet:

$$q_c = \frac{(\rho_w - \rho_n) g k_m}{\mu_w}$$

wobei q_c die kritische Strömungsrate ist; ρ_w und ρ_n entsprechen der Dichte der wässrigen bzw. nicht wasserlöslichen Phase, g ist die Gravitationskonstante, k_m ist die Permeabilität, μ_w ist die dynamische Viskosität der wässrigen Phase. Diese Gleichung zeigt, dass unrealistisch hohe Strömungsraten erforderlich sind, um die Abwärtsbewegung der relativ schweren chlorierten Lösungsmittel ($\rho_n = 1,5 \text{ g/cm}^3$) zu kontrollieren.

Die Aufwärtsbewegung der organischen Phase kann aber erreicht werden, wenn die Vertikalspülung in Verbindung mit der Alkoholspülung angewendet wird. Durch die Reduzierung des Dichteunterschieds und die Erhöhung der relativen Durchlässigkeit für die nicht- wasserlösliche Phase durch das Anschwellen der organischen Phase kann die erforderliche vertikale Strömungsrate gesenkt werden. Zusätzliche Vorteile der Vertikalströmung sind die wirksamere Kontrolle der dichteabhängigen Strömung (als Folge der geringeren Dichte der injizierten Alkoholmischung) und das „Sicherheitsnetz“, das unterhalb der verunreinigten Zone entsteht.

Laborexperimente mit Alkoholspülung und Vertikalströmung sind von verschiedenen Forschern beschrieben worden: Brandes und Farley (1993) führten Säulenexperimente mit wasserlöslichen „Swelling“ und „Nonswelling Alcohols“ durch. Sie verwendeten die wasserlöslichen Alkohole Ethanol (non swelling) und 1-Propanol (swelling), um PCE- und TCE-verunreinigte Säulen zu sanieren. Sie fanden heraus, dass Alkoholspülung eine

vielversprechende und schnelle Technik darstellt und dass mit mäßiger Aufwärtsströmung die Entfernung der Verunreinigung mit einer geringen Anzahl von Porenvolumen möglich ist.

Lunn und Kueper (1997) untersuchten die Beseitigung eines PCE-Pools aus einem quasi zweidimensionalen Strömungsbereich. Obwohl zunächst ein Absinken beobachtet wurde, löste sich das NAPL schließlich in der nachfolgenden Alkohol-Wasser-Mischung auf und konnte kontrolliert entnommen werden.

Ausschlaggebend scheint die Wahl eines Alkohols mit großer Affinität zur organischen Phase zu sein. Besonders hochmolekulare Alkohole mit einer langen Kette von Kohlenstoffatomen scheinen diese Bedingung zu erfüllen. Allerdings haben diese Alkohole oft eine geringe Wasserlöslichkeit (Falta et al, 1998) und verhalten sich deshalb wie LNAPL im Untergrund. Da die Aufwärtsströmung eines solchen hydrophoben Alkohols im gesättigten Untergrund zu einer schwer kontrollierbaren Instabilität (Fingering) führen würde, ist es notwendig, den „Swelling Alcohol“ mittels eines zweiten, hydrophilen Alkohols im Wasser zu lösen.

Viele wasserlösliche Alkohole tendieren zu nur teilweiser Löslichkeit im NAPL. Da jedoch zur erforderlichen Dichteverringerung ein hoher Alkoholanteil in der organischen Phase erforderlich ist, kann dieses Ziel mit diesen Alkoholen nicht erreicht werden. Falta et al. (1998) verwendeten eine Kombination von zwei Alkoholen, um eine Mischung von verschiedenen organischen Schadstoffen an einem Feldstandort zu mobilisieren. Da es sich bei den Schadstoffen um LNAPL handelte, war hierbei das Absinken jedoch kein Problem.

3 Problemstellung

Ziel dieser Untersuchungen ist es nachzuweisen, dass Alkohol-Flooding (Alkoholspülung) eine ökonomisch vertretbare Technologie zur Reinigung von mit chlorierten und nichtchlorierten Kohlenwasserstoffen verschmutzten großskaligen Aquiferen darstellt.

Um dieses zukunftssträchtige Sanierungsverfahren für die wirtschaftliche Feldanwendung zu erschließen, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- 1) Batchexperimente zur Bestimmung von Phasendiagrammen ternärer Systeme und anderen Eigenschaften von Mehrkomponentenmischungen
- 2) Säulenexperimente zur detaillierten Untersuchung der Solubilisierungs- und Mobilisierungsprozesse und zur Bestimmung der zur kontrollierten Mobilisierung notwendigen kritischen Vertikalströmung
- 3) Rinnenexperimente (2-D) zur Untersuchung des Einflusses von Dichte, Viskosität und Heterogenität auf die Strömungsstabilität und Sanierungseffizienz
- 4) Großskalige Rinnenexperimente (3-D) zur weiteren Erforschung der Anwendungsmöglichkeiten der Alkoholspülung für die Sanierung von dreidimensionalen heterogenen Aquiferen und zur Hochskalierung auf die Feldanwendung
- 5) Numerische Simulationen für die Skalierung von Strömungs- und Transportphänomenen vom Säulenmaßstab auf den mittel- und großskaligen Maßstab der zwei- und dreidimensionalen Experimente
- 6) Entwicklung einer Abwasseraufbereitungsanlage zur Trennung einer Mehrkomponentenmischung, bestehend aus Wasser, Alkoholen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, um eine Wiederverwendung des Alkohols und somit einen ökonomischen Einsatz dieser neuen Sanierungstechnologie zu ermöglichen

4 Versuchsdurchführung

4.1 Auswahl der Sande

Alle Experimente sollen mit einem Mittelsand und einem Feinsand durchgeführt werden (Abb. 1). Diese Sande werden bereits in verschiedenen VEGAS-Experimenten eingesetzt, und somit sind die Parameter wie Permeabilität, Korngrößenverteilung und Eindringdruck hinreichend bekannt. Zusätzlich wird die Möglichkeit eröffnet, erreichte Sanierungserfolge mit denen anderer Experimente direkt zu vergleichen.

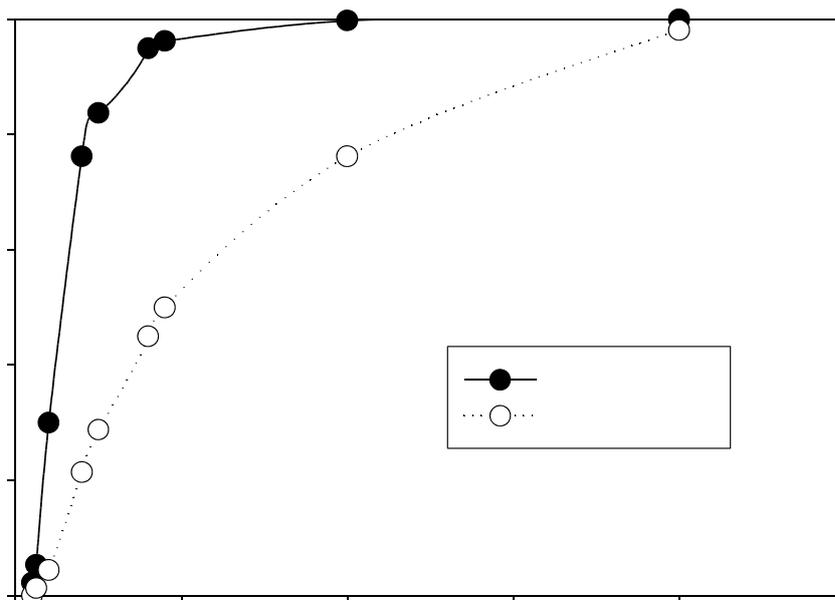


Abb. 1: Korngrößenverteilung der Sande

4.2 Auswahl der Flüssigkeiten

Als *Vertreter der zu sanierenden Schadstoffe* wurden Xylol (LNAPL) und TCE (DNAPL) ausgewählt. Für diese Wahl sprechen folgende Gründe: Die physikalischen Eigenschaften von Xylol ähneln denen vieler im Boden vorkommenden Schadstoffe. Da es sich bei Xylol jedoch nicht wie beispielsweise bei Diesel oder Benzin um eine Mischung vieler Komponenten handelt, ist es analytisch leichter nachweisbar. TCE ist ein in vielen Schadensfällen beobachteter Schadstoff, der auch in der Industrie früher oft in sehr reinem Zustand eingesetzt wurde. Die Verwendung von TCE als Schadstoff bringt somit einen direkten Bezug zu vielen Schadensfällen bei gleichzeitig guter analytischer Nachweisbarkeit. Außerdem liegen aus früheren großskaligen Untersuchungen in verschiedenen VEGAS-Projekten schon Erfahrungen im Umgang mit diesen Schadstoffen und mit deren Verhalten im Boden vor. Die Eigenschaften dieser Flüssigkeiten sind aus untenstehender Tabelle ersichtlich.

Als *Sanierungsfluide* wurden drei Alkohole (1-Propanol, 2-Propanol, n-Hexanol) aufgrund

- ihres Mischungsverhaltens mit Wasser bzw. NAPL, d.h. ihrer hydrophoben bzw. hydrophilen Eigenschaften
- ihres Einflusses auf die Grenzflächenspannung
- ihrer Umweltverträglichkeit und
- wirtschaftlicher Gesichtspunkte

ausgewählt und untersucht.

1-Propanol ist sehr gut wasserlöslich, partitioniert jedoch auch in die ölige (NAPL-)Phase. Es vermindert die Grenzflächenspannung, somit ist mit einer Mobilisierung des NAPL zu rechnen.

2-Propanol (Isopropanol) ist ebenfalls gut wasserlöslich, vermindert aber die Grenzflächenspannung kaum. Wegen der NAPL-Phobie des Isopropanols ist eine Partitionierung in die NAPL-Phase und somit eine Mobilitätskontrolle nicht zu erwarten.

N-Hexanol ist hydrophob und wird sich deshalb im wassergesättigten Boden wie ein LNAPL verhalten. Wegen seiner starken Hydrophobie und ebenso großen NAPL-Phobie kann erwartet werden, dass n-Hexanol bevorzugt in das TCE partitioniert und somit dessen Dichte vermindert.

Durch die Auswahl von Alkoholen mit sehr unterschiedlichem Verhalten gegenüber Wasser und Schadstoffen sowie durch die Herstellung von „Cocktails“, d.h. einer Mischung von verschiedenen Alkoholen mit Wasser; wird eine große Flexibilität bei den Experimenten ermöglicht.

4.3 Batch-Experimente

Batch-Experimente wurden zur Erstellung von Phasendiagrammen ternärer Systeme durchgeführt und um wichtige Parameter wie Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte bei verschiedenen Konzentrationen zu ermitteln.

4.3.1 Phasendiagramm ternärer Systeme

Zum Verständnis des thermodynamischen Verhaltens und besonders zur Bestimmung der vorliegenden Phasen im Gleichgewichtszustand bei einem gewissen Mischungsverhältnis eines Drei-Phasen-Gemisches werden Phasendiagramme ternärer Systeme (PTS) in Laborversuchen erstellt (Abb. 2). Ein PTS zeigt, in welchem Konzentrationsbereich alle drei Komponenten vollständig vermischt sind (oberhalb der Gleichgewichtskurve) und in welchem Konzentrationsbereich eine wässrige und eine nicht wasserlösliche Phase gleichzeitig auftreten. „Konoden“ verbinden jeweils zwei Punkte der Gleichgewichtskurve. Für ein bestimmtes Mischungsverhältnis im Zweiphasenbereich ergeben die Schnittpunkte der Konoden mit der Gleichgewichtskurve die Mischungsverhältnisse der jeweiligen Phasen. Wenn eine Konode die Gleichgewichtskurve auf der linken Seite (Wasser) bei einer geringeren Alkoholkonzentration als auf der rechten Seite (NAPL) schneidet, so ist das ein Anzeichen dafür, dass es sich bei dem Alkohol um einen Swelling Alcohol (hydrophob) handelt. Bei einer Neigung in die andere Seite handelt es sich somit um einen Nonswelling Alcohol (hydrophil).

((1-prop.wpg)))

Abb. 2: Phasendiagramm ternärer Systeme (Wasser / 1-Propanol / TCE)

4.3.2 Bestimmung der Fluid-Parameter

Für alle Dichtemessungen wurden ein Pycnometer und eine Waage verwendet, wobei die Flüssigkeitsdichte aus dem Gewicht der Pycnometer ermittelt wurde. Die Viskosität der Flüssigkeiten wurde mit einem Ubbelohde Viskometer (Schott Geräte) und die Grenzflächenspannungen mit einem Tropfenvolumen-Tensiometer (Harvard Apparatus) bestimmt. Zur Verbesserung der Visualisierung wurde die nicht wasserlösliche Phase (TCE oder Hexanol) in jedem Experiment mit Sudan IV (Aldrich) eingefärbt. Die Tracerkonzentration betrug 0,06g/l.

Zur Unterstützung der begleitenden numerischen Untersuchungen wurde der Einfluß der Alkoholkonzentration auf die Dichte und die Viskosität der Mischung untersucht und es wurde festgestellt, dass sich die Mischung bezüglich der Dichte ideal und bezüglich der Viskosität hochgradig nicht ideal verhält (Abb. 3).

((visco.wpg))))

Abb. 3: Dynamische Viskosität der wässrigen Lösung als Funktion des volumetrischen Isopropanolanteils

4.4 Auswahl der Alkohole (bzw. Alkoholcocktails)

Basierend auf den Vorversuchen und unter Berücksichtigung ökonomischer Randbedingungen wurde 2-Propanol für die Sanierung eines LNAPL (Xylol) ausgewählt.

Für die Sanierung von Verunreinigungen mit TCE, das schwerer ist als Wasser, ist es notwendig, die Dichte der organischen Phase so weit zu reduzieren, bis diese nahe der Dichte des Wassers liegt, um einer unkontrollierten Abwärtsbewegung des mobilisierten DNAPL vorzubeugen. Um dies zu erreichen, wurde ein sogenannter „Swelling-Alkohol“, Hexanol, gewählt, der eine größere Affinität zur organischen als zur wässrigen Phase hat. Wegen seines hydrophoben Verhaltens ist n-Hexanol in einem wassergesättigten Aquifer hydraulisch nur sehr schwer kontrollierbar. Deshalb wurde ein Co-Solvent eingesetzt, das dazu dient, die Grenzflächenspannung zwischen Alkohol und Wasser zu vermindern. Durch das Co-Solvent werden Wasser und n-Hexanol mischbar, und n-Hexanol kann somit als wässrige Phase zum Schadstoff transportiert werden. Als Co-Solvent wurde Isopropanol verwendet, welches, wie oben schon diskutiert, nicht in das NAPL partitioniert und die Grenzflächenspannung kaum beeinflusst. Die Hypothese lautete, dass beim Kontakt dieses Drei-Komponenten-Gemisches (Cocktails) mit der organischen Phase (DNAPL) sich der „Swelling“- Alkohol aus der Alkoholmischung lösen und mit der organischen Phase mischen würde. Weil die Dichte der Alkohole typischerweise etwa bei $0,8 \text{ g/m}^3$ liegt, vergrößert dieser Mischungsprozess das Volumen und reduziert gleichzeitig die Dichte der organischen Phase.

((Isohex.wpg)))

Abb. 4: Phasendiagramm des ternären Systems Wasser / 2-Propanol / Hexanol mit Markierung der gewählten Mischung

Auf Grund der Phasendiagramme ternärer Systeme (Abb. 4) wurde ein Cocktail bestehend aus Wasser (23 Vol.-%), Hexanol (23 Vol.-%) und Isopropanol (54 Vol.-%) für weitere Spülungsexperimente mit TCE ausgewählt. Dieses Mischungsverhältnis war so gewählt worden, dass die erforderliche Menge n-Hexanol im Cocktail war, dass aber gleichzeitig eine Trennung der Phasen aufgrund von Durchmischung mit anstehendem Grundwasser vermieden wurde. Die Dichte dieses Cocktails wurde mit $0,88 \text{ g/cm}^3$ gemessen, und seine dynamische Viskosität war viermal so hoch wie die von Wasser. Theoretisch könnte Hexanol auch durch ein anderes, billigeres LNAPL ersetzt werden. Untersuchungen dazu sind im Rahmen eines beim BMBF beantragten Nachfolgeprojektes geplant.

Tab. 1: Physikalische Eigenschaften der für diese Studie verwendeten NAPL

| <i>Fluid</i> | <i>Dichte (g/cm³)</i> | <i>Dynamische Viskosität (kg/sm)</i> | <i>Grenzflächenspannung zwischen Fluid und Wasser (mN/m)</i> |
|--------------|--------------------------------------|--|--|
| TCE | 1,46 | 5,7 | 32,45 |
| Hexanol | 0,817 | 0,0306 | 6,416 |
| Xylol | 0,864 | 7,312 | 40,39 |

Charbeneau et. al. 1993.

Tab. 2: Verhalten von TCE und Hexanol bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

| <i>Fluid</i> | <i>Dichte (g/cm³)</i> | <i>Grenzflächenspannung zwischen Fluid und Wasser (mN/m)</i> |
|------------------------|--------------------------------------|--|
| Hexanol | 0,814 | 6,416 |
| TCE | 1,46 | 32,45 |
| TCE and Hexanol (40:1) | 1,442 | 22,55 |
| TCE and Hexanol (1:2) | 1,0308 | 9,377 |

Tabelle 2 zeigt die Veränderung der Dichte und der Grenzflächenspannung zu Wasser für Hexanol, TCE und verschiedene Hexanol-TCE-Gemische auf. So hat z.B. eine 40:1 TCE-Hexanolmischung eine ähnliche Dichte wie die von reinem TCE bei einer deutlich verminderten Grenzflächenspannung mit Wasser. Dies bedeutet, daß eine erfolgreiche Sanierung durch „Swelling Alcohols“ nur dann möglich ist, wenn es gelingt, den Alkohol schnell in den Schadstoff partitionieren zu lassen. Das heißt, die Kontrolle der Thermodynamik ist bei diesen Prozessen sehr wichtig, und wenn es nicht gelingt, den Alkohol in ausreichender Menge im Schadstoffherd bereitzustellen, können unkontrollierte Mobilisierungen auftreten. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit einer genau kontrollierten, nach oben gerichteten Vertikalströmung und eines „Sicherheitsnetzes“, das dadurch entsteht, daß der Alkohol in ausreichendem Abstand unter dem Schadstoffherd injiziert wird. Mobilisiertes DNAPL muß dadurch den Alkohol gegenläufig durchströmen, was dem Hexanol genügend Zeit bietet, in das DNAPL zu partitionieren und dessen Dichte zu verringern.

4.5 Säulenexperimente

Eine 60 cm lange Glassäule (Innendurchmesser = 6 cm) wurde so homogen wie möglich mit Mittelsand gefüllt und die Sandfüllung mit Endverschlüssen aus Teflon gesichert. Mit einem Teflonschlauch wurde der Boden der Säule mit einer Masterflex-Pumpe verbunden. Das obere Ende der Säule war an eine modifizierte Bürette angeschlossen, die zum Auffangen der mobilisierten organischen Phase diente. Zusätzlich wurde auslaufseitig durch ein Septum eine Probenahme der wässrigen Lösung mittels einer Spritze ermöglicht.

Nach dem Befüllen der Säule wurde diese mit CO₂ durchströmt, um Lufteinschlüsse während der anschließenden Imbibition durch entgastes Wasser zu vermeiden. Abb. 5 zeigt eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Weitere Details finden sich bei Rowse (1999).

((1D.wpg))

Abb. 5: Schematischer Versuchsaufbau der Säulenexperimente

LNAPL

Ziel der LNAPL-Versuche war es, eine maximale Mobilisierung mit einer minimalen Alkoholkonzentration zu erreichen. Dazu wurden Mischungen mit 5, 30 und 60 Vol.-% Isopropanol eingesetzt.

Es konnte gezeigt werden, dass schon ab 5 Vol.-% eine Solubilisierung stattfand, dass zur Mobilisierung jedoch viel höhere Konzentrationen notwendig sind. Während mit der 60 Vol.-%-Mischung die Säule nach einem Durchsatz von 1.5 Porenvolumen abgereinigt war, konnte dies bei geringeren Konzentrationen auch nach mehreren Porenvolumen nicht erreicht werden.

DNAPL

Die DNAPL-Experimente unterscheiden sich von den LNAPL-Experimenten nicht im experimentellen Aufbau, sondern vielmehr in der Zielsetzung. Die Batch-Experimente zeigten, dass eine geringe Menge Alkohol eine Mobilisierung bewirken kann, während bedeutend größere Mengen zur Verringerung der Dichte erforderlich sind. Um ein vorzeitiges Absinken des Schadstoffs zu verhindern, ist es deshalb wichtig, den mobilisierten Schadstoff hydraulisch zu kontrollieren (in Verbindung mit einer Reduzierung der Dichteunterschiede). Das Hauptziel der Säulenexperimente mit TCE bestand deshalb darin, die minimale oder kritische Vertikalströmungsgeschwindigkeit zu ermitteln, bei der eine Abwärtsbewegung des mobilisierten DNAPL verhindert wird.

Für verschiedene Fließgeschwindigkeiten (bis zu einer Filtergeschwindigkeit von 1 m pro Tag) konnte das TCE mit einem Porenvolumen an injiziertem Alkohol-Cocktail aus der Säule ausgespült werden. Für Filtergeschwindigkeiten unter 1 m/d wanderte das TCE abwärts.

Die Dichte der aus der Säule gespülten organischen Phase sank im Laufe des Experiments kontinuierlich. Sie wurde dabei geringer als die von Wasser. (Abb 6). Somit konnte nachgewiesen werden, dass die Kombination von Dichteverringerung und vertikal aufwärts gerichteter Strömung die Mobilisierung des chlorierten Kohlenwasserstoffs im eindimensionalen Fall kontrollieren kann.

Zusätzlich zur Mobilisierung wurde auch die Löslichkeit gesteigert. Dabei wurden TCE-Konzentrationen von über 300 g/l im wässrigen Medium erreicht (verglichen mit 1,3 g/l in reinem Wasser).

((1ddich.wpg)))

Abb. 6: Entwicklung der Dichte der unterschiedliche Phasen während eines Säulenexperiments (Fließgeschwindigkeit 4 m/Tag)

4.6 Zweidimensionale Rinnenexperimente

Die zweidimensionalen Versuche wurden durchgeführt, um die Lücke zwischen den ein- und den dreidimensionalen Experimenten zu schließen. Die Beobachtung und Analyse des Sanierungsprozesses in einer zweidimensionalen Rinne sollte zu einem besseren Verständnis der Prozesse beitragen, die sich während des Sanierungsvorgangs abspielen. In der Rinne wurden keine LNAPL-Versuche durchgeführt.

Es wurde eine Rinne (L=140 cm, H=60 cm, T=8 cm) aus rostfreiem Stahl mit einer 2 cm dicken Glasscheibe auf der Vorderseite, die zur Beobachtung diente, verwendet. Die Rinne war am Boden mit einer 2 cm dicken Schicht aus Mittelsand befüllt, auf dem der horizontale Injektionsbrunnen mittig platziert wurde. Danach wurde Mittelsand bis zu einer Höhe von 10 cm aufgeschichtet und verdichtet. Auf diesen Sand wurde eine Schicht aus feinkörnigem Sand gepackt. Die Dicke der Feinsandschicht betrug 12 cm an den Enden der Rinne und 10 cm in der Mitte, so dass ein Gradient von 3 % zur Mitte der Rinne entstand. Mittelsand wurde auf den feinen Sand in 8 bis 10 cm dicken Schichten bis zu einer Höhe von 58 cm gepackt. Der horizontale Entnahmebrunnen wurde anschließend in der Mitte der Rinne auf dem Sand installiert. Nach dem Bepacken wurde CO₂ durch die Rinne gespült, um Lufteinschlüsse während der anschließenden Imbibition durch entgastetes Wasser zu vermeiden.

Vier Versuche wurden in einer zweidimensionalen Rinne durchgeführt. Jedes Experiment verbesserte das Verständnis des Systems und schuf die Ausgangsbasis für das folgende Experiment. Die (gegenüber den Säulenexperimenten) zusätzlich gewonnene Dimension in der Rinne bot die Möglichkeit, den Effekt der Viskosität und der Dichte des Cocktails sowie die Wirkungsweise der Sanierungstechnologie zu beobachten.

4.6.1 Tracer Experiment

Während des ersten Experiments wurde gefärbtes Wasser in die Rinne injiziert. Dieser erste Test diente als Kontrollversuch, um das Fließverhalten der injizierten Fahne ohne den Dichte- und Viskositätseffekt zu studieren, mit dessen Auftreten während der Spülung mit dem Alkoholgemisch zu rechnen war.

Der Grundwasserspiegel wurde oberhalb des Sandes gehalten, d.h. der Aquifer war gesättigt. Zwei Seepexpumpen mit Silikonschläuchen von 4 mm Durchmesser wurden für die Injektion und die Entnahme verwendet. Die Pumpraten waren so gewählt, dass sich in der Rinne ein vertikales Strömungsfeld von 4 m/d, wie mit dem numerischen Simulator STOMP (siehe 4.9) ermittelt, einstellte. Zur Visualisierung der Strömung wurden alle injizierten Lösungen mit Uranin (konservativer Tracer) eingefärbt, und die Versuche wurden in einem abgedunkelten Raum durchgeführt. Durch Beleuchtung mit UV-Licht konnten somit die Fronten visualisiert werden. Das Entnahmewasser aus allen Versuchen wurde zunächst in Flaschen gesammelt und nach der Trennung der verschiedenen Phasen auf seine Zusammensetzung analysiert. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zeigt Abb. 7.

((2-D flume.wpg)))

Abb. 7: Versuchsaufbau zweidimensionale Rinne

Das gefärbte Wasser strömte in einer gleichförmigen, stabilen Front aufwärts. Oberhalb der Front konnte eine geringe Diffusion beobachtet werden. Nach ca. 80 Minuten konnte der Tracer im Entnahmebrunnen nachgewiesen werden.

4.6.2 Alkoholcocktail

Im zweiten Experiment wurde ein Alkoholcocktail injiziert. Das Ziel war festzustellen, wie die höhere Viskosität und geringere Dichte des Cocktails die Stabilität der Fahne während ihrer Aufwärtsbewegung durch den porösen Untergrund beeinflussen würde. Das injizierte Alkoholgemisch verhielt sich ähnlich wie das gefärbte Wasser. Die Front wurde zunächst durch die feine Sandschicht aufgehalten, was zu einer seitlichen Ausbreitung unterhalb der Feinsandschicht führte. Wie im Versuch mit dem gefärbten Wasser zeigte sich auch hier ein geringes Maß an Diffusion oberhalb der Front. Die Mächtigkeit der diffusiven Zone entlang der Front war konstant. Die Front erreichte den Entnahmebrunnen nach ca. 90 Minuten. Beim Erreichen des Entnahmebrunnens wechselte das entnommene Fluid von der Einphasen- in die Zweiphasenform. Der Volumenanteil des Alkohols im entnommenen Fluid nahm im Verlauf des Experiments allmählich zu. Die Tatsache, dass die Ausbreitung des gefärbten Wassers dem des Alkoholcocktails sehr ähnlich ist, zeigt, dass die Aufwärtsströmung der Alkoholfront stabil ist, obwohl ihre Dichte bedeutend geringer ist als die des Grundwassers. Diese Stabilität wurde der hohen dynamischen Viskosität des Alkoholcocktails zugeschrieben.

4.6.3 TCE-Pool

Zu Beginn des dritten Versuchs wurden 68,69 g TCE in die Rinne so injiziert, dass sich das gesamte TCE in einem deutlich sichtbaren Pool oberhalb der Feinsandschicht befand. Ein Eindringen des TCE in die Feinsandschicht wurde nicht beobachtet und war durch den hohen Eindringdruck der Feinsandschicht auch nicht erwartet worden. Die Mobilisierung des TCE-Pools begann, sobald die Cocktailfront über die Feinsandschicht aufstieg und mit dem Pool in Berührung kam. Obwohl eine gewisse seitliche Ausbreitung zu beobachten war, trat während des ganzen Spülungsvorgangs kein unkontrolliertes Absinken auf. Nachdem die seitliche Ausbreitung nachgelassen hatte, wurde der TCE-Pool weiter vor der Cocktailfront her aufwärts geschoben. Wie in dem früheren Versuch verlief die Aufwärtsströmung des Alkoholcocktails in einer stabilen Front. Das TCE wurde nach dem Erreichen des Entnahmebrunnens aus dem porösen Untergrund entfernt. Das erste TCE wurde nach nur 80 Minuten aus dem Entnahmefluid abgetrennt und hatte eine Dichte von weniger als 1 g/cm^3 , was auf eine hohe Hexanolkonzentration des TCE-Hexanol-Gemisches deutete.

Im weiteren Verlauf des Experiments veränderte sich die Färbung sowohl des NAPL als auch der Wasserphase (Abb. 8). Das Dunkelrot des reinen TCE wurde infolge der verminderten Konzentration zu einem stumpfen Orange. Die wässrige Phase wechselte von einem fluoreszierenden Gelb ebenfalls zu einem stumpfen Orange, was eine erhöhte TCE-Konzentration und somit eine gute Lösung des TCE in der Spülflüssigkeit anzeigte. Die ansteigende Konzentration des Alkohols im NAPL und die NAPL-Konzentration in der wässrigen Phase zeigen sich in der Konvergenz der Dichte der beiden Phasen.

((Bottle01-05.-Bottle15-19, see report Rowse))

Abb. 8: Veränderung (Farbwechsel) der Entnahmeflüssigkeit bei der Pool-Sanierung

4.6.4 TCE-Pool mit zusätzlicher Verunreinigung in residualer Sättigung

Das Ziel des vierten Experiments war die Ermittlung der Sanierungseffizienz des Cocktails für eine TCE-Verunreinigung, bestehend aus einem Pool und einem Herd mit wasserumschlossenen, diskontinuierlichen TCE-Tropfen. Es wurde das gleiche Verhalten der Cocktailfront wie in den vorherigen Experimenten beobachtet, nämlich die nach oben gerichtete Strömung durch den Aquifer in einer horizontalen Frontlinie. Die Cocktailfront mobilisierte den TCE-Pool oberhalb der Feinsandschicht, sobald sie damit in Berührung kam und schob das TCE vor sich her wie im vorhergehenden Experiment. Wieder wurde kein Absinken des TCE während des gesamten Experiments beobachtet, und sowohl der TCE-Pool wie auch Verunreinigungen in residualer Sättigung wurden sehr schnell durch den Alkoholcocktail und den abwärts gerichteten hydraulischen Gradienten entfernt (Abb. 9).

(((2dplum37.wpg)))

Abb. 9: Cocktailfront 37 Minuten nach Beginn der Injektion

Die zweidimensionalen Versuche untermauerten die Ergebnisse der Säulenexperimente. Sie belegen, dass DNAPL-Verunreinigungen in residualer Sättigung sehr wirkungsvoll mit diesem neuen Konzept saniert werden können. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Pools ebenfalls entfernt werden können und dass eine Aufwärtsströmung des Alkoholcocktails ohne Instabilität (Fingering) erzeugt werden kann.

Die detaillierten Ergebnisse der zweidimensionalen Experimente wurden im Rahmen einer Master's Thesis (Rowse 1999) gewonnen und können dort nachgelesen werden (Anlage).

4.7 Dreidimensionale, großskalige Experimente

Die erfolgreiche Anwendung der Sanierung mittels Alkohol wurde für LNAPL-Kontaminationen in Säulenversuchen und für DNAPL-Verunreinigungen sowohl in ein- als auch zweidimensionalen Strömungsfeldern gezeigt. Im nächsten Schritt sollten deshalb die Ergebnisse auf ein großskaliges, dreidimensionales Strömungsfeld angewandt werden.

Zielsetzung der dreidimensionalen Experimente:

- a) Sanierung einer LNAPL-Verunreinigung durch Injektion einer Alkohollösung
- b) Sanierung einer DNAPL-Verunreinigung durch Injektion eines Alkoholcocktails

Zwei dreidimensionale Experimente wurden in einem Teil der großen VEGAS-Rinne (600 cm Länge, 100 cm Breite und 300 cm Höhe) durchgeführt. Glasscheiben auf der ganzen Länge der Rinne ermöglichten die Sicht auf eine Seitenfläche des zu sanierenden Aquifers.

4.7.1 Versuchsaufbau

Zuerst wurde eine Tonschicht mit einem Gefälle von 0,05 in Richtung eines Grundablasses im Boden der Rinne eingebaut. Darauf wurde in 10 bis 15 cm dicken Schichten Sand eingebaut und verdichtet. Drei horizontale Brunnen wurden nebeneinander auf dem Sand in einer Höhe von 60 cm installiert. Die Brunnen bestanden aus einem Rohr aus rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von 5 cm und waren auf einer Länge von 250 cm perforiert. Sie waren so gebaut, dass die Perforierungen sich in der Mitte der Rinne befanden. Die Perforierungen wurden mit einem feinen Stahlgitter ummantelt, um ein Eindringen feiner Sandpartikel in die Brunnen zu verhindern. Der Sand wurde um und über die Brunnen in der oben beschriebenen Weise gepackt.

4.7.2 LNAPL-Experiment

Die Rinne wurde zweimal befüllt, zunächst für die LNAPL- und dann für die DNAPL-Experimente. Für das LNAPL-Experiment wurde der Sand bis zu einer Höhe von 180 cm gepackt. Während der Sandbefüllung wurden insgesamt 36 Probenahmestellen in Höhen von 80, 110 und 140 cm plziert. Von 180-200 cm wurde Feinsand (GEBA) gepackt. Der GEBA-Sand diente dazu, das Evaporationspotential des Schadstoffs vor und während des Experiments zu verringern. Drei Vertikalbrunnen wurden in gleichmäßigem Abstand in den Aquifer eingebaut (Abb. 10).

Die LNAPL-Verunreinigung bestand aus 21 kg Xylol, das diskontinuierlich (residual) in der Mitte der Rinne injiziert wurde.

((Alcxylolrinne.wpg)))

Abb. 10: Versuchsaufbau des NAPL-Experiments

Eine 40%-Wasser/60%-Isopropanol-Mischung wurde für die Sanierung verwendet. Das hydraulische System wurde innerhalb des Aquifers so installiert, dass jeder Brunnen sowohl zur Injektion als auch zur Entnahme diente. Dazu wurde jeder Brunnen in Abschnitte unterteilt, die jeweils als Injektions- oder Entnahmestellen betrieben werden konnten. Der obere Abschnitt jedes Brunnens wurde mit der Entnahmepumpe und der untere Abschnitt mit der Injektionspumpe verbunden. Die Horizontalbrunnen wurden während der LNAPL-Versuche vollständig abgepackt und trugen somit nicht zur Strömung bei.

Nach einer 43-minütigen Alkoholinjektion zeigte sich das erste mobilisierte Xylol im mittleren Brunnen. Das erste Xylol, das aus dem Aquifer austrat, schien dieselbe Farbe zu haben wie das Xylol, das in die Rinne injiziert worden war, was auf eine hohe Xylol-Konzentration deutete. Eine gewisse Partitionierung von Isopropanol in das Xylol zeigte sich später, als die Färbung des mobilisierten Xylols von einem klaren Rot in ein milchiges Rosa überging. Die milchig-rosafarbene Flüssigkeit enthielt große Xyloltropfen, die von der Lösung mit Hilfe eines Phasenabscheiders abgetrennt wurden. Nach 2 Stunden wurden die beiden äußeren Brunnen abgeschaltet, so dass die gesamte Flüssigkeit durch den mittleren Brunnen floß. Dabei wurde keine Veränderung der Xylolkonzentration beobachtet.

Während des weiteren Verlaufs des Experiments ergaben sich Probleme mit dem hydraulischen System, welche zum Teil auf den geringen Siedepunkt des Alkohols und das daraus resultierende Auftreten von Kavitation zurückgeführt wurde, die das hydraulische System zusammenbrechen ließ. Während der Aushebung im Anschluß an das Experiment fanden sich geringe Mengen freien Xylols in der Nähe der Rinnenränder, die von dem Alkoholgemisch nicht erreicht worden waren. In der Nähe der Brunnen war der Sand jedoch sauber.

4.7.3 DNAPL-Experiment

Nach Beendigung des **LNAPL**-Experiments wurde der Sand bis zu einer Höhe von 70 cm entfernt. Eine Schicht GEBA-Sand wurde in die Rinne gepackt. Die Dicke der GEBA-Schicht betrug 10 cm in der Mitte der Rinne und 15 cm an den Seiten. Das Gefälle im GEBA-Sand sollte das DNAPL zur Mitte der Rinne leiten, um einen Schadstoffpool zu bilden. Anschließend wurde Mittelsand über den GEBA-Sand bis zu einer Höhe von 160 cm gepackt. Während der Bepackung wurden Probenahmestellen an den gleichen Positionen wie für das LNAPL-Experiment plaziert.

Auf einer Höhe von 160 cm wurde eine weitere Lage Horizontalbrunnen der gleichen Abmessung wie oben beschrieben installiert. Oberhalb der Horizontalbrunnen wurde wiederum Mittelsand bis zu einer Höhe von 190 cm eingebaut (Abb. 11).

((alctririnne.wpg))

Abb. 11: Versuchsaufbau TCE-Experiment

Nachdem die Befüllung abgeschlossen war, wurde Kohlendioxid (CO₂) in das poröse Medium durch ein Rohr am Boden geleitet. Das CO₂ ersetzte die Luft in den Porenzwischenräumen des Sandes. Nach der Einleitung von CO₂ wurde entgastetes Wasser aus einem neben der Rinne befindlichen Festpotentialtank in die Rinne gefüllt und das CO₂ verdrängt.

Ca. 5 Liter TCE wurden in die Rinne so injiziert, dass es als Residualsättigung im oberen Teil des Strömungsbereichs sowie als Pool auf der Feinsandschicht lag. Nach der Injektion wurde der TCE-Verunreinigung 12 Stunden Zeit gelassen, um zum statischen Equilibrium zu kommen. Danach konnte beobachtet werden, dass das TCE unter die Feinsandschicht gewandert war. Die Verunreinigung des porösen Mediums unterhalb der Feinsandschicht war

an mehreren Stellen aufgetreten, die alle in der Nähe der Befestigungen der Glasscheiben lagen. Die Abwärtsbewegung des Schadstoffs demonstrierte die hohe Mobilität von TCE in einem gesättigten porösen Medium und diente als erster Hinweis auf eine unerwartete Heterogenität bzw. Randläufigkeiten der Feinsandschicht. Alle Stellen innerhalb der Rinne, an denen eine TCE-Verunreinigung sichtbar war, wurden auf den Glaswänden markiert.

Der für die ein- und zweidimensionalen Experimente entwickelte Alkoholcocktail wurde mit 200 l/h vom mittleren Horizontalbrunnen unter der Feinsandschicht injiziert. Dieselbe Pumprate wurde für den Entnahmebrunnen verwendet. Gemäß der numerischen Modellierung entsprachen diese Pumpraten einer spezifischen Filtergeschwindigkeit von ca. 4 m/d im größten Teil des verunreinigten Bereiches.

Nach einer circa einstündigen Injektion des Cocktails mit der obenerwähnten Geschwindigkeit wurde im Entnahmebrunnen ein Zweiphasengemisch detektiert, was darauf hinwies, dass die Front den Entnahmebrunnen erreicht hatte. Die Färbung des entnommenen Wassers änderte sich nicht. Dies bedeutet, dass das TCE weder durch Mobilisierung noch durch Solubilisierung entfernt worden war. Das Experiment wurde für weitere zwei Stunden fortgesetzt, nach deren Verlauf im Entnahmebrunnen wieder eine einzige Phase ankam. Eine Untersuchung des Entnahmefluids zeigte, dass nun fast reiner Alkoholcocktail entnommen wurde. Das heißt, der Bereich zwischen den zwei Brunnen war inzwischen mit dem Alkoholcocktail gesättigt. Der Alkohol war jedoch an keiner der 36 Entnahmestellen nachweisbar, was darauf schließen läßt, dass der Alkohol den TCE-Herd nicht erreicht hatte.

Die Alkoholspülung wurde zu diesem Zeitpunkt beendet und der gesamte Alkohol aus der Rinne gespült. Nach weiteren 12 Stunden wurde beobachtet, dass der größte Teil des durch das Glas sichtbaren TCE vollständig entfernt war.

Diese ziemlich unerwarteten Ergebnisse führten zu dem Entschluß, das Sanierungsexperiment vorerst zu beenden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird an Tracerexperimenten gearbeitet, die der Untersuchung des Strömungsfeldes in der Rinne sowie des Effekts der Viskosität und Dichte auf die Wirksamkeit des hydraulischen Systems dienen sollen. Ein weiterer Sanierungsversuch für TCE ist vorgesehen, sobald diese Versuche abgeschlossen sind.

4.8 Numerische Modellierung

Der STOMP - Simulator (Subsurface Transport Over Multiple Phases) wurde benutzt, um die Daten, die in einem Maßstab gemessen wurden, auf andere Maßstäbe zu übertragen, wie zum Beispiel vom Säulen- auf den technischen Maßstab (dreidimensionaler Großversuch). Zunächst wurde der Code dazu benutzt, das durch die horizontalen Brunnen induzierte Strömungsnetz, wie für das Experiment in der großen Rinne geplant, zu simulieren. Für diese Simulationen wurde der sogenannte "Water Mode" benutzt, der konstante Temperaturbedingungen voraussetzt und sowohl Einflüsse der Dichte als auch die Gegenwart einer NAPL-Phase ignoriert. Weil diese Methode Einflüsse der Dichte unberücksichtigt läßt, wurde der Code nur zur Abschätzung von Durchflüssen unter gleichförmigen vertikalen Fließbedingungen benutzt. (Abb. 12) zeigt einen Querschnitt der für die Rinne simulierten vertikalen Filtergeschwindigkeiten.

((numer.wpg)))

Abb. 12: Querschnitt der simulierten vertikalen Filtergeschwindigkeiten in der Rinne

Die vorliegenden Ergebnisse wurden für ein homogenes poröses Medium, das Eigenschaften wie bei Mittelsand hatte, simuliert. Als Pumprate beim horizontalen Entnahme- wie auch beim horizontalen Injektionsbrunnen wurden 0,2 m³/h verwendet. Es zeigte sich, dass mit einer Zwei-Brunnen-Konfiguration vertikale Abstandsgeschwindigkeiten von 1 m/d über beinahe den gesamten Querschnitt der Rinne erreicht werden können.

Weitere Simulationen wurden durchgeführt, um den Effekt von Heterogenitäten im porösen Medium zu erforschen. Die numerischen Simulationen wurden sowohl zum Entwurf von Säulenexperimenten als auch von Experimenten in der Rinne benutzt.

Es muß betont werden, dass die bisherigen numerischen Simulationen auf einigen vereinfachenden Annahmen basieren. Zum Beispiel wurde weder der Einfluß der NAPL-Phase noch der der Dichte berücksichtigt. Weil eine spätere Anwendung der Alkoholspülung in einer Feldsituation von der hydraulischen Kontrolle und deshalb auch von der optimalen Planung und Anordnung der Brunnen abhängen wird, ist es erforderlich, die Qualität der numerischen Simulationen zu verbessern. Da die Dichte der eingebrachten Alkohol-Wasser-Mischung bis zu 20% niedriger ist als die des umgebenden Grundwassers, sollte der numerische Code verändert werden, um diesem Dichteunterschied und der veränderten Viskosität Rechnung zu tragen.

Der laufende Code beinhaltet schon den sogenannten "brine mode", der Dichteinflüsse, z.B. durch das Eindringen von Seewasser in einen Aquifer, berücksichtigt. Basierend auf den oben beschriebenen Messungen der Dichte und Viskosität eines Isopropanol-Wasser-Gemisches wurde dieser Code mit dem linearen Ausdruck zur Beschreibung der Dichte

$$\rho = \rho_w - (\rho_w - \rho_{iso}) * \%_{\text{voll (iso)}}$$

modifiziert. Zusätzlich wurde die Teja und Rice-Methode (Reid et.al., 1987) zur Berücksichtigung der dynamischen Viskosität in den STOMP-Code eingefügt.

4.9 Recyclinganlage

Um die Technologie der „Alkoholspülung“ ökologisch und auch ökonomisch sinnvoll zu machen, muß der Alkohol wiederverwendet werden. Deshalb wurde eine Methode zur Trennung des Drei-Komponenten-Gemisches, das während des Prozesses der Spülung entnommen wurde, entwickelt. Nach Prüfung mehrerer Verfahren, unter anderem auch der Pervaporation, des Strippens, der Adsorption und Destillation, erwies sich ein zweistufiges Verfahren als geeignet. Alle Vorversuche wurden mit einer Isopropanol-Wasser-TCE-Mischung durchgeführt. Die TCE-Konzentration betrug 50 g/l, und die Alkohol-Wasser-Mischung hatte das Verhältnis von 60/40 (Vol.-%).

Basierend auf den Laborexperimenten wurde eine Anlage entwickelt und gebaut (Abb. 13), die bis zu 200 Liter pro Stunde trennen kann. Die entnommene Flüssigkeit wird dabei zuerst in einen „Abscheider“ geleitet, in dem sich die LNAPL- oder DNAPL-Phase von der restlichen Mischung aus Alkohol, Wasser und gelöstem NAPL trennt. Die verbleibende Mischung wird in eine von zwei Aktivkohlesäulen geleitet, wo die organische Substanz und auch ein Teil des Isopropanols adsorbiert werden. Das dann noch verbleibende Alkohol-Wasser-Gemisch fließt in eine Destillationssäule, in der ein Großteil des Wassers abgetrennt wird. Zurück bleibt eine hochkonzentrierte Alkohol-Wasser-Mischung, die wieder in den Untergrund injiziert werden kann.

((recycle.wpg))

Abb. 13: Verfahrensfleißbild der Isopropanol-Rückgewinnungsanlage

Wenn alle Adsorptionsflächen in einer der Aktivkohlesäulen besetzt sind, wird die Flüssigkeit in die andere Aktivkohlesäule geleitet, und die Aktivkohle wird durch Dampfinjektion gereinigt, was eine Desorption der NAPL und des Isopropanols zur Folge hat. Diese Mischung kondensiert dann in einem Kondensator, dem ein weiterer Abscheider nachgeschaltet ist, wo der NAPL-Teil abgetrennt wird und dann als Abfall weiterbehandelt oder entsorgt werden kann. Der andere Teil, bestehend aus Alkohol und Wasser, wird dem Flüssigkeitskreislauf wieder zugeführt, indem man ihn wieder in die Aktivkohle gibt.

Das beschriebene System wurde zur Behandlung eines Isopropanol-Wasser-TCE-Gemisches gebaut, ist aber auch schon erfolgreich für andere Gemische eingesetzt worden. Die jetzt bestehende Anlage ist jedoch noch nicht zur Rückgewinnung von Hexanol geeignet. Die Konstruktion und der Bau der Recycling-Anlage wurden im Rahmen einer Diplomarbeit (Schleier 1998) durchgeführt. Diese Arbeit ist als Anlage beigefügt und weitere Details der Trennung können daraus entnommen werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse dieses Projektes zeigen, dass sowohl in eindimensionalen Säulen als auch in großskaligen Rinnenexperimenten möglich ist, LNAPL-Verunreinigungen mittels einer Alkoholspülung zu beseitigen. Für diesen Einsatz wurde sowohl die Frage des zu verwendenden Alkohols beantwortet, als auch die Trennung der entnommenen Schadstoff-Alkohol-Wasser-Mischung erfolgreich durchgeführt. Da bei einem solchen Einsatz lediglich die Grenzflächenspannung zu verringern war, um die LNAPL-Phase zu mobilisieren, kann die Entscheidung über eine Feldanwendung nach rein ökonomischen Gesichtspunkten getroffen werden. Der Vorteil der Alkoholspülung ist, ähnlich wie beim Tensideinsatz, eine entscheidende Verringerung der Sanierungszeit. Was die Entscheidung zwischen Alkoholen und Tensideinsatz betrifft, so ist beim Alkoholeinsatz die Trennung und das Recycling des Lösungsmittels gelöst und der Einsatz von Alkoholen birgt nicht die Gefahr von Porenverstopfungen. Sollten nach einer Alkoholspülung Alkoholrückstände im Aquifer verbleiben, so bietet dies keine Gefahr, da die Alkohole biologisch abbaubar sind.

Nach Ansicht der Verfasser sind somit die Prinzipien der Alkoholspülung zur Sanierung von LNAPL-Schadensfällen hinreichend untersucht und weitere Untersuchungen sind zum derzeitigen Zeitpunkt nicht notwendig.

Anders verhält es sich bei der Anwendung bei DNAPL-Schadensfällen. Es konnte nachgewiesen werden, dass es möglich ist, einen hydrophoben „Swelling-Alkohol“ unter Einsatz eines weiteren, hydrophilen Alkohols als Co-Solvent in der wässrigen Phase zum Schadensherd zu transportieren, ohne dass sich eine Phasentrennung der Sanierungslösung einstellt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch die prozeßbedingte Verringerung der Dichte des DNAPL (induziert durch Partitionierung des „Swelling-Alkohols“ in das DNAPL) in Kombination mit einer aufwärts gerichteten Strömung eine sichere und hydraulisch kontrollierte Mobilisierung und Entfernung des chlorierten Kohlenwasserstoffs möglich ist. Die benötigte kritische Pumprate, mit der die kontrollierte Mobilisierung des DNAPL erreicht wurde, betrug 1,0 bis 1,3 m/d für TCE-Verunreinigungen im Mittelsand. Aus der Corey-Gleichung (siehe Kapitel 2) geht hervor, dass sich diese Geschwindigkeit für feinere Böden und weniger schwere DNAPL noch verringern lässt.

Die zweidimensionalen Versuche haben gezeigt, dass das Sanierungskonzept der Alkoholspülung sowohl für kontinuierliche TCE-Pools als auch für TCE-Verunreinigungen in residualer Sättigung unter Einsatz weniger Porenvolumen angewendet werden kann. Auch in diesem Strömungsbereich war es möglich, eine Reduzierung der DNAPL-Dichte und eine kontrollierte (aufwärts gerichtete) Mobilisierung der TCE-Verunreinigung zu erreichen. Im dreidimensionalen Strömungsbereich der großen Rinne stellten sich zu Beginn Randläufigkeiten ein. Aber auch hier war es dann möglich, einen Großteil des DNAPL zu beseitigen. Dazu waren jedoch wegen der ungünstigen Strömungsbedingungen zu viele Porenvolumen und auch eine zusätzliche längere Wasserspülung notwendig. Da dieses

Ergebnis nicht zufriedenstellend war, finden derzeit auf Kosten des Instituts weitere Tracerversuche in der großen Rinne statt, um das Strömungsfeld genauer zu bestimmen. Im Anschluss daran ist eine weitere TCE-Injektion und eine zweite Alkoholspülung geplant.

Trotz der sehr guten Ergebnisse der Experimente sind noch einige Fragen zu beantworten, bevor diese Technologie erfolgreich im Feld eingesetzt werden kann. Der in den Versuchen verwandte „Swelling-Alcohol“ (Hexanol) ist relativ teuer. Deshalb sollen verschiedene billigere Alkohole oder auch andere LNAPL auf ihre „Swelling-Eigenschaften“ getestet werden. Weitere Versuche zur Entwicklung eines hydraulischen Systems sind geplant, welches die Herstellung der für eine erfolgreiche Sanierung notwendigen Strömungsbedingungen ermöglichen soll. Dies ist auch zur Beantwortung der Frage der kostengünstigen Feldanwendung notwendig. Während die getesteten Horizontalbrunnen die genaue Einstellung eines vertikalen Strömungsfeldes erlauben, sind sie unter Umständen für die Feldanwendung zu teuer. Deshalb sollen in einem geplanten Gemeinschaftsprojekt mit der Universität Karlsruhe die Horizontalbrunnen durch modifizierte Grundwasserzirkulationsbrunnen (GZB) ersetzt werden. Dazu sind Experimente in einem der großen VEGAS-Versuchsbehälter vorgesehen. Gleichzeitig werden bereits Gespräche über eine mögliche Pilotstudie im Feld geführt.

Weitere Forschungsarbeiten sind im Bereich der numerischen Modellierung geplant. Das numerische Modell „STOMP“ soll in enger Zusammenarbeit mit dem Pacific Northwest National Laboratory" in Richland, Washington, USA, so weiterentwickelt werden, dass damit Feldeinsätze von Alkohol-Flooding simuliert werden können. Ein erster Schritt in diese Richtung ist die Untersuchung der Dichte und Viskositätsveränderungen als Folge der Alkoholkonzentration.

Literatur

Brandes, D., K.J. Farley (1993): „Importance of Phase Behavior on the Removal of Residual DNAPLs from Porous Media by Alcohol Flooding“, *Water. Sci. Res.* 65(7), 869-878.

Broholm, K., and J.H. Cherry (1994): Enhanced dissolution of heterogeneously distributed solvents residuals by methanol flushing: a field experiment. In: (Dracos and Stauffer, eds.) *Transport and reactive processes in aquifers*, pp 563-568, A.A. Balkema, Brookfield, Vt.

Corey, A.T. (1994). *Mechanics of immiscible fluids in porous media*. Water Resources Publications, Highlands Ranch, pp. 252.

Craig, R.F. (1992) *Soil Mechanics*. Chapman & Hall, London etc., 427 pp.

Dane, J.H., M. Oostrom, and B.C. Missildine (1992), An improved method for the

Falta, R.W., C.M. Lee, S.E. Brame, E. Roeder, L. Wood and C. Enfield (1998): „Design and Performance of a Field Cosolvent Flooding Test for NAPL Mobilization“

Imhoff, P.T., S.N. Gleyzer, J.F. McBride, L.A. Vancho, I. Okuda, and C.T. Miller (1995): „Cosolvent enhanced Remediation of Residual Dense Nonaqueous Phase Liquids: Experimental Investigation“, *Environ. Sci.Technol.* 29(8): 1966-1976.

Lunn, S. R. D. And B. Kueper (1997). Removal of pooled dense, nonaqueous phase liquids from saturated porous media using upward gradient alcohol floods. *WRR* 33: 2207-2219.

Oostrom, M., Hofstee, C., Walker, R.C., Dane, J.H., 1999. Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated, heterogeneous porous medium. 2. Pump-and-treat and surfactant flushing. *J. Contam. Hydrol.* 37: 179-197.

Reid

Rowse, N. (1999). *Groundwater Remediation by Alcohol Flooding*. Masters Thesis. WAREM, Universität Stuttgart.

Sanchez, M. and R. Ely (1998): Recovery of trichloroethylene from a bench-scale aquifer by density manipulations. In: *Nonaqueous-phase liquids: The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant compounds*, May 18-21, Monterey, CA, Battelle Press, Columbus, OH, 1(2): 181-185, 1998

Sillan, R.K., M.D. Annable, P.S.C. Rao, Dongping Dai, K. Kirkfield, W.D. Wood, C. G. Enfield (1998): Evaluation of in situ cosolvent flushing dynamics using a network of spatially distributed multilevel samplers. *Water Resources Research* 34(9): 2191-2202.

Walker, R.C., C. Hofstee, J.H. Dane, W.E Hill (1998): Surfactant enhanced removal of PCE in a nominally two-dimensional, saturated, stratified porous medium. *J. Contam. Hydrol.* 34:17-30.