

## **Technologieentwicklung zur thermischen In-situ-Sanierung gering durchlässiger Böden (THERIS)**

### **Kurzfassung**

Zur Sanierung von Kontaminationen mit mittel- bis schwerflüchtigen Schadstoffen sowie gering durchlässigen Bodenbereichen existiert zur Zeit kein anwendungsreifes In-situ-Sanierungsverfahren, welches in der Lage ist, die Schadstoffe in kurzer Zeit aus dem Untergrund zu entfernen. Ein Ansatz zur Entwicklung eines solchen Verfahrens ist der Eintrag thermischer Energie durch elektrisch betriebene feste Wärmequellen, mit denen lokal Bodentemperaturen von weit über 100°C erreicht werden können. Durch die Aufwärmung werden die Schadstoffe verdampft und über die Bodenluft aus dem Untergrund ausgetragen.

Zur Untersuchung der Prozesse der Wärmeausbreitung und des Schadstofftransports in einem porösen Medium wurden in der jetzt endenden ersten Projektphase über einhundert 1D-Versuche durchgeführt, bei denen die Parameter, die den Wärme- und Stofftransport in porösen Medien beeinflussen können, variiert. Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurden die Prozesse durch numerische Simulationen mit dem Mehrphasen-Mehrkomponentenmodell MUFTE studiert und untersucht. Zur Modellkalibrierung werden die grundlegenden Kenntnisse und Ergebnisse aus den experimentellen Arbeiten herangezogen. Aufbauend darauf konnten Prognoserechnungen erfolgreich durchgeführt werden.

## **Development of a thermally enhanced in-situ remediation technology for low permeable soils**

### **Abstract**

Up to date there is no in situ remediation technology available to remediate a contamination of the subsurface with low volatile components as well as low permeable layers within a short period. In order to develop such a technology, one of the possible approaches is the input of thermal energy by electrical local heat sources. With these local heat sources, local soil temperatures high above 100°C can be achieved easily, the contaminants vaporize and can be extracted with the soil air from the subsurface.

To investigate as a first step the processes of heat and contaminant transport in a porous medium, more than one hundred one-dimensional experiments have been conducted for which a systematical variation of all parameters which may affect these transport processes has been done. Parallel to the experimental studies, the transport processes were also numerically simulated and studied by a multiphase-multicomponent model MUFTE. For calibrating the model, the experimental results of temperature-dependent batch-experiments were implemented. With these input data, a sensitivity analysis for all the accounting parameters was performed.

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	II
Abbildungsverzeichnis .....	IV
Tabellenverzeichnis .....	VII
Verzeichnis häufig gebrachter Formelzeichen .....	VIII
1 Einleitung .....	1
1.1 Motivation .....	1
1.2 Zielsetzung des Forschungsvorhabens .....	1
1.3 Arbeiten der ersten Projektphase .....	2
1.4 Ausblick auf die zweite Projektphase (ab 01.08.2001) .....	3
2 Grundlagen .....	4
2.1 Grundlagen der Thermodynamik .....	4
2.2 Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmung in porösen Medien .....	7
2.2.1 Einphasenströmung .....	7
2.2.2 Mehrphasenströmungen, relative Permeabilität .....	11
2.3 Wärme- und Stofftransportmechanismen .....	13
2.3.1 Die verschiedenen Arten der Wärmeübertragung .....	13
2.3.2 Die verschiedenen Arten des Stofftransports .....	14
3 Bestimmung der konstitutiven Beziehungen als Funktion der Temperatur .....	15
3.1 Problemstellung und Ausgangssituation .....	15
3.2 Dichte .....	17
3.3 Dynamische/kinematische Viskosität .....	18
3.4 Ober- und Grenzflächenspannung .....	21
3.5 Kapillardruck-Sättigungsbeziehung .....	25
3.6 Umrechnung der Versuchsergebnisse auf beliebige Zweiphasensysteme sowie Erweiterung auf Dreiphasensysteme .....	32
3.7 Abschließende Bemerkungen .....	34
4 Aufbau der Laboranlage für die eindimensionalen Untersuchung zum Wärmetransport und Schadstoffverhaltens .....	36
4.1 Aufbau der eindimensionalen Versuchsanlage .....	36
4.2 Versuchsdurchführung: Verwendete Methoden und Materialien .....	39
5 Untersuchung des Wärmetransportverhaltens in homogenen porösen Medien mittels eindimensionaler Laborexperimente .....	43
5.1 Wärmetransport im "Einphasensystem" trockener Boden .....	43
5.2 Wärmetransport in feuchtem Boden .....	45
5.2.1 Einfluß der Bodenart auf den Wärmetransport .....	50

---

5.2.2	Kombination zweier thermischer In-situ-Sanierungsverfahren: Feste Wärmequellen und anschließende Dampf-injektion	53
5.3	Numerische Berechnungsmethoden der eindimensionalen Wärmeausbreitung in einem Zweiphasen-Zweikomponentensystem	55
6	Physikalisch-chemisches Schadstoffverhalten in homogenen porösen Medien bei der Sanierung mit festen Wärmequellen	63
6.1	Diskussion der dominierenden physikalischen und thermodynamischen Prozesse des Wärme- und Stofftransports	63
6.1.1	Wärmetransport in einem Dreiphasensystem	65
6.1.2	Massenausträge in Gas- und Flüssigphase	67
6.2	Einfluß von Bodenart, Wassergehalt und Prozeßtemperatur auf die Reinigungsleistung	70
6.3	Variation des Schadstoffdampfdrucks bei reinen Schadstoffen	71
7	Wärme- und Schadstoffverhalten unter Schwerkrafteinfluß	73
7.1	Aufbau der zweidimensionalen Versuchsanlage	73
7.2	Untersuchungen zum zweidimensionalen Wärmetransport	74
7.3	Visualisierung des Schadstofftransports unter Schwerkrafteinfluß	76
7.4	Bewertung der Reinigungsleistung des Verfahrens	79
8	Zusammenfassung und Ausblick auf weitere Arbeiten	83
	Literaturverzeichnis	84

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Prinzipskizze zum Einsatz fester Wärmequellen . . . . .	1
Abb. 1.2:	Konzeption des Forschungsvorhabens THERIS zur Entwicklung eines thermischen Sanierungsverfahrens . . . . .	2
Abb. 2.1:	Phasendiagramm eines binären Gemischs ohne Mischungslücke . . . . .	4
Abb. 2.2:	Phasendiagramm eines binären Gemisch mit Mischungslücke . . . . .	5
Abb. 2.3:	Dampfdruckkurven von Wasser und den eingesetzten Schadstoffen . . . . .	6
Abb. 2.4:	Zweiphasensystem Wasser-Luft . . . . .	8
Abb. 2.5:	Grenzflächenelement(nach Corey, 1994) . . . . .	9
Abb. 2.6:	$p_c$ - $S_w$ -Beziehung . . . . .	10
Abb. 2.7:	Schematische $k_r$ - $S$ -Beziehung . . . . .	13
Abb. 3.1:	Pyknometer . . . . .	17
Abb. 3.2:	Ubbelohde-Viskosimeter a) schematischer Aufbau, b) mit dem Meßfluid gefülltes Viskosimeter . . . . .	19
Abb. 3.3:	Detail: Vorlaufkugel und Meßmarken . . . . .	20
Abb. 3.4:	Meßeinrichtung und -peripherie eines Tropfenvolumensimeters . . . . .	22
Abb. 3.5:	Grenzflächenspannung zwischen Wasser und reinen Chemikalien: Meßwerte sowie lineare Näherungsgeraden . . . . .	23
Abb. 3.6:	Kräftegleichgewicht an einem Schadstofftropfen . . . . .	25
Abb. 3.7:	Schematische Messanordnung (aus Betz & Färber, 1995) . . . . .	26
Abb. 3.8:	$\gamma$ -Dichtemessung mit Auswerteeinheit und Verschiebeeinrichtung . . . . .	27
Abb. 3.9:	Räumlich-zeitlicher Verlauf der Wassersättigung $S_w(y,t)$ nach Vollsättigung und Drainierung des Grobsands bei 20°C . . . . .	29
Abb. 3.10:	Vergleich der gemessenen Kapillardrucke $p_c$ und zugehörigen Sättigungen $S_w$ mit den empirischen $p_c$ - $S$ -Kurven nach BROOKS-COREY und VAN GENUCHTEN bei 20°C für Grobsand . . . . .	29
Abb. 3.11:	Gemessene $p_c$ - $S$ -Kurven für Grobsand bei 20°C, 40°C und 70°C . . . . .	30
Abb. 3.12:	Gemessene und berechnete Residualsättigung als Funktion der Temperatur . . . . .	31
Abb. 3.13:	Gemessene und skalierte $p_c$ - $S$ -Kurven für Grobsand bei 20°C, 40°C und 70°C . . . . .	32
Abb. 3.14:	Schadstoffverteilung im Porenraum eines Grobsandes für zwei unterschiedliche Systemtemperaturen von a) $T = 20^\circ\text{C}$ und b) $T = 70^\circ\text{C}$ . . . . .	35
Abb. 4.1:	Schematischer Aufbau der Versuchssäule . . . . .	36
Abb. 4.2:	Heizelement a) spiralförmige Form und b) schematischer Aufbau . . . . .	38
Abb. 4.3:	Aufbau der 1D-Versuche sowie meßtechnische Peripherie . . . . .	39
Abb. 4.4:	Sieb- bzw. Schlämmlinien der eingesetzten Böden . . . . .	41
Abb. 5.1:	Aufsicht in die Versuchssäule sowie Lage der Temperaturfühler . . . . .	44
Abb. 5.2:	Wärmetransport in trockenem Grobsand bei $T_{HE} = 300^\circ\text{C}$ . . . . .	44
Abb. 5.3:	Lage der Meßebenen von Temperatur ( $T$ ) und Sättigung ( $S$ ) (a) sowie Versuchssäule mit Strahlenquelle und Detektoreinheit in Meßposition (b) . . . . .	46
Abb. 5.4:	Temperaturganglinien und Unterteilung des Wärmetransports in 3 Phasen für $T_3$ . . . . .	47
Abb. 5.5:	Änderung der Wassersättigung während des Erwärmungsvorganges . . . . .	48

Abb. 5.6:	Gegenüberstellung der Entwicklung von Temperatur und Sättigung bei der Erwärmung ( $T_{HE} = 200^{\circ}C$ , keine BLA) . . . . .	48
Abb. 5.7:	Zeitliche Änderung der Sättigungen in den Meßebenen S5 und S6 und der Temperatur T3 . . . . .	50
Abb. 5.8:	Schwindungsrisse im Quellton infolge der Erwärmung . . . . .	51
Abb. 5.9:	Temperaturganglinien in den verschiedenen porösen Medien Grobsand, Feinsand, Lößlehm und Quellton ( $T_{HE} = 300^{\circ}C$ , keine BLA) . . . . .	52
Abb. 5.10:	Veränderung der Bodeneigenschaften von Quellton mit der Temperatur . . . . .	53
Abb. 5.11:	Temperaturverläufe bei der Kombination von festen Wärmequellen mit einer Dampfinjektion bei unterschiedlichen Dampfstraten . . . . .	54
Abb. 5.12:	Diskretisierung ohne Berücksichtigung von Wärmeverlusten . . . . .	57
Abb. 5.13:	Berechnete und gemessene Temperaturverläufe in einer wasserprimärgesättigten Grobsandschüttung bei $T_{HE} = 300^{\circ}C$ . . . . .	58
Abb. 5.14:	Berechnete Temperatur- und Sättigungsverläufe in einer wasserprimärgesättigten Grobsandschüttung bei 1h, 6h, 12h und 24h für $T_{HE} = 300^{\circ}C$ . . . . .	58
Abb. 5.15:	Diskretisierung der Sandschüttung unter Berücksichtigung von Wärmeverlusten . . . . .	60
Abb. 5.16:	Vergleich der Meßdaten der Ebene S3 mit den berechneten Sättigungen . . . . .	62
Abb. 6.1:	Visualisierung des Schadstofftransports von Mesitylen (rot angefärbt) in feuchtem Feinsand bei $T_{HE} = 300^{\circ}C$ und Bodenluftabsaugung $q_{BLA} = 12$ l Luft/h . . . . .	64
Abb. 6.2:	Zeitliche Entwicklung der Temperaturverläufe in wasserprimärgesättigtem ohne bzw. mit einer Mesitylenkontamination bei $T_{HE} = 300^{\circ}C$ . . . . .	66
Abb. 6.3:	Auf die Gesamtmasse bezogener Massenauswurf von Mesitylen aus einer Feinsandfüllung mit $T_{HE} = 300^{\circ}C$ und $q_{BLA} = 12$ l/h . . . . .	68
Abb. 6.4:	Mesitylenkonzentrationen vor und nach der thermischen Sanierung in der Sandfüllung (a) sowie stationärer Temperaturverlauf über die Säulenhöhe (b) . . . . .	69
Abb. 6.5:	Massenbilanz Referenzexperiment . . . . .	69
Abb. 6.6:	Massenbilanz der Mesitylen-Sanierungsexperimente . . . . .	70
Abb. 6.7:	Massenbilanz der Sanierungsexperimente für verschiedene Schadstoffe bei konstanten Versuchsbedingungen . . . . .	72
Abb. 7.1:	Schematische Darstellung der 2D-Versuchsrinne mit meßtechnischer Ausstattung sowie Lage der optionalen Heterogenität und Kontamination . . . . .	74
Abb. 7.2:	Wärmeausbreitung zu verschiedenen Zeitpunkten in einer homogenen, residual wassergesättigten Grobsandschüttung bei $T_{HE} = 300^{\circ}C$ . . . . .	75
Abb. 7.3:	Zeitlicher Verlauf des Schadstoffaustrags einer Xylol-Kontamination in einem homogenen, residualgesättigten Grobsand bei einer Sanierung mit $T_{HE} = 200^{\circ}C$ und $q_{BLA} = 0,15$ m <sup>3</sup> /h . . . . .	77
Abb. 7.4:	Isolinien nach 3 Tagen Versuchsdauer in einer homogenen Grobsandschüttung a) ohne und b) mit laufender Bodenluftabsaugung . . . . .	80
Abb. 7.5:	Temperaturentwicklung in einer mit Xylol kontaminierten Grobsandschüttung bei $T_{HE} = 300^{\circ}C$ und $q_{BLA} = 0,15$ m <sup>3</sup> /s . . . . .	80
Abb. 7.6:	Gasphasenauswurf aus der homogenen bzw. heterogenen Bodenstruktur . . . . .	81
Abb. 7.7:	Darstellung der Probenahmeebenen und Analyseergebnisse der nach Versuchsende gezogenen tiefenorientierte Bodenproben . . . . .	82

---

**Tabellenverzeichnis**

Tab. 3.1:	Stoffkennwerte der eingesetzten Schadstoffe (Landolt-Börnstein, 1969; Davis, 1997; Betz, 1998; Lide, 1998; Yaws, 1999) . . . . .	16
Tab. 3.2:	Konstanten A und B der verschiedenen Fluide zur Dichteberechnung . . . . .	18
Tab. 3.3:	Empirische Koeffizienten A und B zur Berechnung der kinematischen Viskosität der verschiedenen untersuchten Fluide . . . . .	21
Tab. 3.4:	Koeffizienten A und B der Grenzflächenspannung von Schadstoff und Wasser . . . . .	23
Tab. 3.5:	Schwächungskoeffizienten $\mu$ für Cs <sup>137</sup> verschiedener Stoffe (Kuchling, 1999) . . . . .	27
Tab. 3.6:	Parameter nach BROOKS & COREY und VAN GENUCHTEN für Grobsand . . . . .	30
Tab. 4.1:	Stoffeigenschaften der verwendeten Materialien (Grigull, 1979; Gröbner et al., 1988) . . . . .	37
Tab. 4.2:	Kenndaten der eingesetzten Sande (Färber & Betz, 1996; Schmidt, 2000) . . . . .	41
Tab. 5.1:	Erforderliche Eingangsparameter für die numerische Modellierung . . . . .	56

## Verzeichnis häufig gebrauchter Formelzeichen

<i>Formelzeichen</i>	<i>Bedeutung</i>	<i>Einheit</i>
A	Fläche	m <sup>2</sup>
a	Absorptionsgrad	-
a	Temperaturleitfähigkeit	m <sup>2</sup> /s
c <sub>p</sub>	materialspezifische isobare Wärmekapazität	J/(kg · K)
c <sub>v</sub>	materialspezifische isochrone Wärmekapazität	J/(kg · K)
D <sub>m</sub>	molekularer Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
D <sub>AB</sub>	binärer Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
d	Schichtdicke	m
d <sub>x</sub>	Korndurchmesser bei x% Siebdurchgang	m
g	Gravitationskonstante	m/s <sup>2</sup>
h <sub>c</sub>	kapillare Steighöhe	m
h	spez. Enthalpie	J/(kg · K)
H	Enthalpie	J/kg
k <sub>f</sub>	Durchlässigkeitsbeiwert	m/s
k <sub>i</sub>	Henry-Konstante	mbar
k <sub>0</sub>	Permeabilität	m <sup>2</sup>
k <sub>r</sub>	relative Permeabilität	m <sup>2</sup>
m	Modellparameter nach VAN GENUCHTEN	-
m	Masse	kg
M	molare Masse	g/mol
N <sub>0</sub>	AVOGADRO-Zahl (N <sub>0</sub> = 6,023 · 10 <sup>26</sup> kmol <sup>-1</sup> )	kmol <sup>-1</sup>
n	Porosität	-
n	Molmenge	mol
n	Modellparameter nach VAN GENUCHTEN	-
p	Druck	mbar, N/m <sup>2</sup>
p <sub>i</sub>	Partialdruck	mbar
p <sub>c</sub>	Kapillardruck	mbar
p <sub>d</sub>	Eindringdruck	N/m <sup>2</sup>
Q	Durchfluß	m <sup>3</sup> /s
q̇	Wärmestromdichte	W/m <sup>2</sup>
q <sub>diff</sub>	diffusiver Massenstrom	kg/(m <sup>2</sup> · s)
r	Reflexionsgrad	-
R	universelle Gaskonstante	J/(mol · K)

<i>Formelzeichen</i>	<i>Bedeutung</i>	<i>Einheit</i>
$R_i$	individuelle Gaskonstante	J/(kg · K)
$R_g$	Gaskonstante eines Gemisches	J/(mol · K)
$r_t$	repräsentativer Porenradius	m
S	Sättigung	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C, K
u	innere Energie	J
v	Geschwindigkeit	m/s
V	molares Volumen	m <sup>3</sup> /mol
V	Volumen	m <sup>3</sup>
$v_f$	Filtergeschwindigkeit	m/s
$V_p$	Porenvolumen	m <sup>3</sup>
w	Massenbruch	-
x	Molenbruch	-
x, y, z	kartesische Koordinaten	-
Z	Realgasfaktor	-

### Griechische Formelzeichen

<i>Formelzeichen</i>	<i>Bedeutung</i>	<i>Einheit</i>
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m <sup>2</sup> · K)
$\alpha$	Benetzungswinkel	-
$\alpha$	Eindringdruckfaktor nach VAN GENUCHTEN	N/m <sup>2</sup>
$\beta$	Skalierungsfaktor nach PARKER ET AL.	-
$\beta_p$	isothermer Kompressibilitätskoeffizient	1/Pa
$\beta_T$	isobarer Volumenausbreitungskoeffizient	1/K
$\gamma$	Spreitungskoeffizient	-
$\gamma$	Winkelverformung	-
$\eta$	dynamische Viskosität	kg/(sm)
$\Theta$	dimensionslose Temperatur	-
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/(m · K)
$\lambda$	Porenverteilungsindex nach BROOKS-COREY	-
$\mu$		
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup> , g/cm <sup>3</sup>



<i>Formelzeichen</i>	<i>Bedeutung</i>	<i>Einheit</i>
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante	W/(m <sup>2</sup> · K)
$\sigma_{1S}$	Oberflächenspannung	mN/m
$\sigma_{12}$	Grenzflächenspannung	mN/m
$\tau$	Schubspannung	N/m <sup>2</sup>
$\tau$	Tortuositätskoeffizient eines porösen Mediums	-
$\tau$	Transmissionsgrad	-

**Indizes, Suffixe**

<i>Formelzeichen</i>	<i>Bedeutung</i>
$\gamma$	betrachtete Phase
c	kritisch
e	effektiv
g	Gasphase
i	Komponente
ng	NAPL-Gasphase
nw	nicht benetzend (non wetting)
r	residual
t	Gesamt- (total)
w	benetzend (wetting)
wg	Wasser-Gasphase
wn	Wasser-NAPL

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Stand der Technik zur In-situ-Sanierung der ungesättigten Bodenzone bei einer Kontamination mit mittel- bis schwerflüchtigen Schadstoffen ist die herkömmliche Technik der kalten Bodenluftabsaugung (BLA). Sie kann jedoch nur bei leichtflüchtigen Schadstoffen und gut luftdurchlässigen Böden wirtschaftlich sinnvoll angewendet werden. Da die Massenausträge von der Flüchtigkeit des Schadstoffs und dem geologischen Bodenaufbau abhängig sind, kann sich die Sanierung in vielen Fällen über Jahre erstrecken. Durch den zusätzlichen Eintrag von Energie in Form von Wärme erhöht sich die Flüchtigkeit der Schadstoffe, so daß sich die Massenausträge vervielfachen und daraus kürzere Sanierungszeiten resultieren. Durch den engen Kontakt und die Mitarbeit im *altlastenforum* Baden-Württemberg und dessen unterschiedlichen Arbeitskreisen, der Mitarbeit im EU-Netzwerk NICOLE (Network for Contaminated Land in Europe) und zahlreichen anderen Kontakten zu Altlastenbesitzern wurden den Verfassern deren Probleme immer wieder vor Augen geführt: typische Schäden mit schwererflüchtigen Mineralölen kommen bei vielen ehemaligen Industriestandorten, zum Teil auch innerstädtisch, vor, so daß eine effiziente Sanierung rasch erfolgen muß. Selbst wenn bei Einsatz eines thermischen Verfahrens der Schadstoff nicht vollständig aus dem Boden entfernt wird und schwererflüchtige Komponenten zurückbleiben, kann die Emission der Schadensquelle schnell und nachhaltig auf ein tolerierbares Maß reduziert oder weitestgehend beseitigt werden.

## 1.2 Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Ziel des Forschungsvorhabens "*Technologieentwicklung zur thermischen In-situ-Sanierung gering durchlässiger Böden (THERIS)*" ist die Entwicklung eines innovativen Verfahrens zur Sanierung der ungesättigten Bodenzone bei Vorliegen einer Kontamination mit schwerflüchtigen organischen Schadstoffen oder/und gering durchlässigem Untergrund (s. Abb. 1.1).

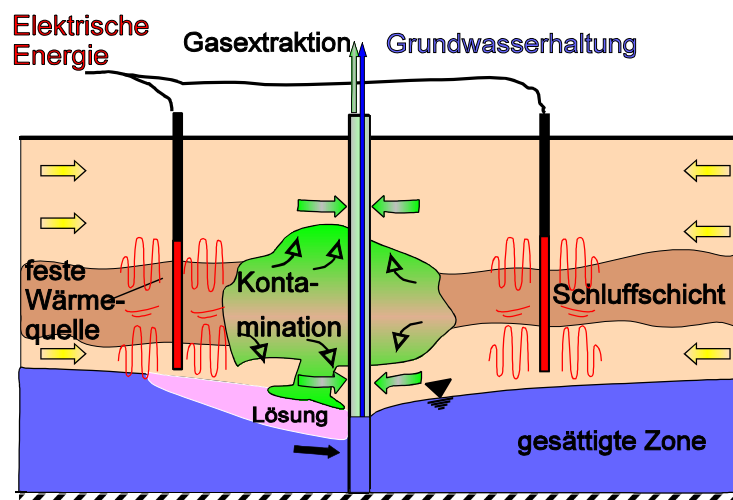


Abb. 1.1: Prinzipische Skizze zum Einsatz fester Wärmequellen

Der Energieeintrag erfolgt dabei nicht durch Einleiten eines Wärmeträgermediums wie z.B. Dampf (z.B. TUBA-Verfahren, Färber, 1997; Betz, 1998; Betz et al., 1998; Koschitzky et al., 1999; Schmidt, 2001), sondern durch direkten Energieeintrag über feste Wärmequellen in Form von elektrisch betriebenen Heizpatronen und Wärmeleitung im Untergrund. Gegenüber anderen thermischen Verfahren, wie z. B. dem Radio Frequency Heating (RFH) bietet sich dieser Ansatz wegen seiner einfachen Handhabung und der guten Verfügbarkeit von elektrischem Strom an. Die Gleichmäßigkeit der Aufheizung, die bei allen dieser Verfahren nicht gewährleistet ist, wird bei festen Wärmequellen vor allem durch die Optimierung der Anordnung der Heizlanzen und deren Geometrie erreicht, deren dreidimensionale Untersuchung im Technikumsmaßstab Gegenstand unter anderem des zweiten Teils des F+E-Vorhabens ist.

### 1.3 Arbeiten der ersten Projektphase

Im Vordergrund der im April 2001 abgeschlossenen ersten Projektphase stand die Analyse aller am Wärme- und Schadstofftransport beteiligten Prozesse anhand experimenteller und numerischer Untersuchungen auf kleiner Skala untersucht, um die Grundlagen für die in der zweiten Projektphase geplanten 3D-Untersuchungen und die Übertragung der Technologie auf die Feldskala zu ermitteln. Die Gesamtkonzeption des F+E-Vorhabens THERIS ist schematisch in Abb. 1.2 dargestellt.

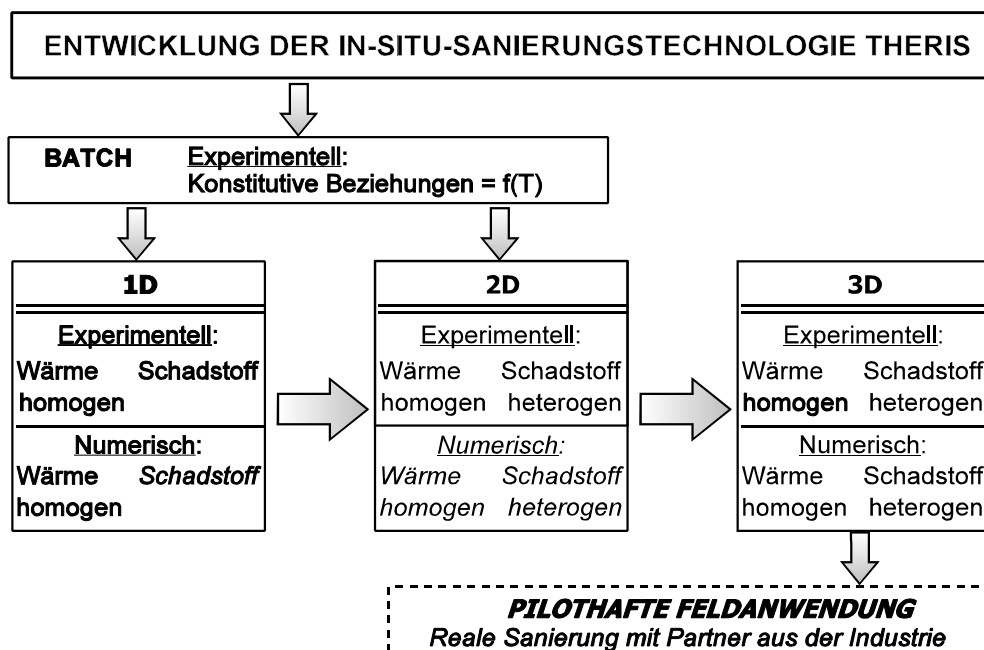


Abb. 1.2: Konzeption des Forschungsvorhabens THERIS zur Entwicklung eines thermischen Sanierungsverfahrens

Im Rahmen der ersten Projektphase wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

- Eingehende Literaturrecherche auf dem Gebiet der thermischen In-situ-Sanierungsverfahren
- Entwicklung eines technischen Sanierungskonzeptes
- Konzeption, Konstruktion und Anpassung der vorhandenen Versuchsstände
- Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Fluideigenschaften Dichte, Viskosität und

- Grenzflächenspannung, Vergleich mit Literaturdaten
- Entwicklung eines analytischen Modells zur nichtisothermen Formulierung der Beziehungen zwischen Kapillardruck bzw. relativer Permeabilität und Sättigung für Zwei- und Dreiphasensysteme
  - Implementierung des analytischen Modells für das Zweiphasensystem Wasser-Luft in ein numerisches Mehrphasen-Mehrkomponentenmodell
  - Durchführung von 1D-Laborexperimenten zur Identifikation der maßgebenden Prozesse des Wärme- und Schadstofftransports
  - Entwicklung von Modellvorstellungen zur Beschreibung der maßgebenden Prozesse zum Wärme- und Schadstofftransport in porösen Medien, Überprüfung anhand der experimentellen Ergebnisse
  - Diskretisierung und Kalibrierung der numerischen Berechnung des 1D-Wärmetransports
  - Durchführung von 2D-Laborexperimenten zur Untersuchung des Einflusses von Schwerkraft und heterogenen Bodenstrukturen auf den Wärme- und Schadstofftransport

#### 1.4 Ausblick auf die zweite Projektphase (ab 01.08.2001)

In der zweiten Projektphase erfolgt seit August 2001 die eigentliche Technologieentwicklung sowie eine Abgrenzung der Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens. Dabei wird einerseits die Planung der Großversuche über 2D-Versuche und numerischer Modellierung vorgenommen, um anschließend den dreidimensionalen Wärme- und Schadstofftransport bei naturnahen heterogenen Bodenstrukturen und bindigem Bodenmaterial im Großbehälter der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung, VEGAS (Kobus et al., 1993 und 1996) zu untersuchen. Gleichzeitig wird die entwickelte Meßtechnik sowie die anlagentechnische Peripherie auf die Erfordernisse der Feldskala angepaßt. Die komplexe Versuchsplanung und -durchführung wird dabei durch numerische Berechnungen unterstützt und begleitet. Über vereinfachte Prognoserechnungen werden Aussagen über die ablaufenden Prozesse erhalten. Zum Abschluß der Technologieentwicklung ist der Technologietransfer in die Praxis mittels einer pilothaften Sanierung eines realen Schadensfalls mit einem Industriepartner angestrebt.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Thermodynamik

Bei einer Kontamination des Untergrunds liegt neben Wasser auch Schadstoff in flüssiger Phase im Boden vor. Wasser und Chemikalie bilden, thermodynamisch betrachtet, binäre Systeme, die hinsichtlich der Mischbarkeit der beiden Phasen unterteilt werden in binäre Systeme ohne bzw. mit Mischungslücke. Das Siedeverhalten beider Zweiphasen-Zweikomponentensysteme wird im folgenden erläutert.

#### Binäre Systeme ohne Mischungslücke

Das grundlegende Verhalten beim Phasenübergang flüssig-gasförmig eines binären Gemischs, das aus zwei vollständig miteinander mischbaren Komponenten besteht, erörtert. Liegt in diesem System nur eine Phase vor, kann der Gleichgewichtszustand nach GIBBS durch drei voneinander unabhängige Größen beschrieben werden: Druck  $p$ , Temperatur  $T$  und Molenbruch  $x_1 = x$ . Für zweiphasige Systeme werden dagegen nur zwei voneinander unabhängige Variablen benötigt, die dritte ist dann durch die beiden anderen festgelegt, so daß für jede Phase ein Zusammenhang zwischen den drei intensiven Größen existiert. Diese Abhängigkeit wird in Phasendiagrammen dargestellt, wobei Druck bzw. Temperatur über dem Molenbruch  $x$  aufgetragen werden. Die Zusammensetzung des Gemischs wird dabei auf die Komponente mit dem niedrigeren Siedepunkt bezogen.

In Abb. 2.1 ist beispielhaft das Phasendiagramm eines binären Gemischs ohne Mischungslücke für konstanten Druck dargestellt, wobei  $T_{1S}$  und  $T_{2S}$  die Siedepunkte der reinen Komponenten 1 und 2 sind. Erhöht man die Temperatur auf ein Niveau zwischen Siede- und Taulinie, also im Bereich der Gemischsiedetemperatur, so tritt aus der Flüssigphase Dampf aus, der je nach Temperatur unterschiedliche Zusammensetzungen hat (Stephan & Mayinger, 1988). Dabei ist im Dampf der Anteil der niedrigsiedenden Komponente immer größer, da aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks ein Verdampfen mit höheren Raten erfolgt.

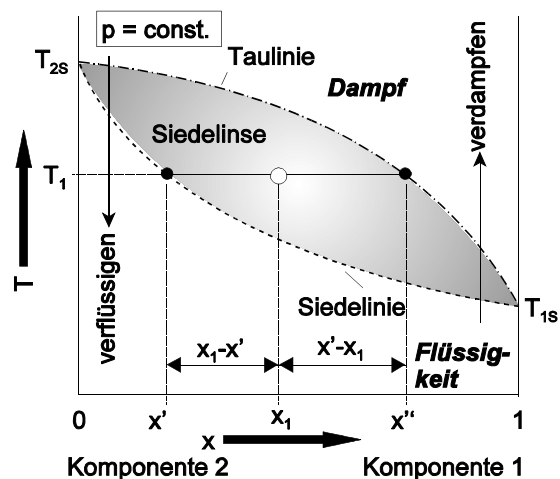


Abb. 2.1: Phasendiagramm eines binären Gemischs ohne Mischungslücke

Bei der Erwärmung eines Gemischs der Zusammensetzung  $x_1$  auf die Temperatur  $T_1$  besitzt die Flüssigphase die Zusammensetzung  $x'$ , während die Zusammensetzung der Gasphase mit  $x''$  gegeben ist. Der Siedebereich des Gemischs wird *Siedelinse* bezeichnet. Sie wird durch die Siede- und die Taulinie begrenzt, die als Verbindungslinie aller Siede- bzw. Taupunkte mit verschiedenen Zusammensetzungen  $x$  definiert sind. Die Dampf- und Flüssigkeitsanteile eines Gemischs bei einem Druck  $p_1$  und einer Temperatur  $T_1$  erhält man aus der Mengenbilanz.

### Binäre Systeme mit Mischungslücke

Da die relevanten Schadstoffe bei "üblichen" Altlasten weitgehend in Wasser unlöslich sind (z.B. organische Lösungsmittel, Öle, etc.), wird nun ein Gemisch aus zwei Komponenten betrachtet, die nur teilweise miteinander mischbar sind, z.B. Öl und Wasser. Befinden sich beide Komponenten in der Flüssigphase, so schwimmt das spezifisch leichtere Öl auf dem schwereren Wasser auf. Nur wenig Öl ist in Wasser und wenig Wasser in Öl gelöst. Das System besitzt nach GIBBS zwei Freiheitsgrade, so daß durch die Wahl von zwei intensiven Größen wie Druck und Temperatur alle anderen Größen festliegen.

Die Verbindungslinie der Sättigungszusammensetzungen wird *Löslichkeitsgrenze* genannt. Die Löslichkeitsgrenze trennt den Bereich der *Mischungslücke*, in die beiden Komponenten des heterogenen Gemischs als zwei getrennte flüssige Phasen mit den Zusammensetzungen  $x_B$  und  $x_C$  vorliegen (Abb. 2.2). In der Mischungslücke verläuft die Siedelinie waagrecht, das heterogene Flüssigkeitsgemisch siedet bei konstanter Temperatur, der *Plateau-* oder *euklidischen Temperatur*  $T_{\text{plat}}$ .

Die Zusammensetzung der Gasphase im Gleichgewicht wird durch die Taulinie für jede Komponente beschrieben. Die Tau- und Siedelinien der beiden Komponenten berühren sich im Bereich der Mischungslücke im *azeotropen Punkt* A. Dort verdampfen und kondensieren heterogene Gemische wie reine Stoffe. Die Zusammensetzung der Gasphase beim Sieden bei Plateautemperatur ist durch den azeotropen Punkt gegeben, während die Zusammensetzung der Flüssigphase im Bereich der Mischungslücke durch  $x_B$  bzw.  $x_C$  beschrieben wird. Erst wenn eine der beiden Komponenten vollständig in die Gasphase übergegangen ist, ändert sich die Siedetemperatur und damit die Zusammensetzung der Gasphase.

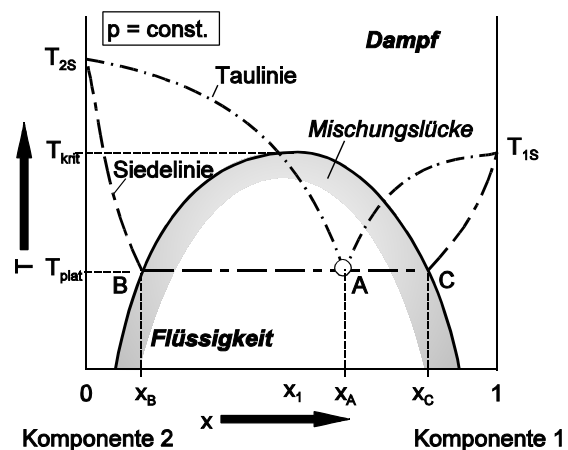


Abb. 2.2: Phasendiagramm eines binären Gemischs mit Mischungslücke

Die Kurven der Löslichkeitsgrenzen von Komponente 1 in 2 bzw. von Komponente 2 in 1 nähern sich mit zunehmender Temperatur immer weiter an, bis sie aufeinandertreffen. Oberhalb dieser Temperatur, die auch als kritische Entmischungstemperatur  $T_{\text{krit}}$  bezeichnet wird, gehen beide Phasen ineinander über, sie bilden ein homogenes Gemisch und sind nicht mehr durch eine Phasengrenze voneinander getrennt.

### Der Begriff des Dampfdrucks

Gase in der Nähe ihrer Verflüssigung werden auch als *Dämpfe* bezeichnet. Bedarf es einer infinitesimalen Senkung der Temperatur, um den Phasenübergang gasförmig  $\rightarrow$  flüssig zu bewirken, so ist der Dampf *gesättigt*. Dagegen wird ein Dampf als *überhitzt* bezeichnet, wenn es einer endlichen Temperaturänderung bedarf. Durch diese Definition wird deutlich, daß Gase als stark überhitzte Dämpfe betrachtet werden können (Frohn, 1989). Die Kondensation oder

Verflüssigung eines Dampfes findet an einer deutlich sichtbaren Grenzfläche statt, an der sich sprunghaft bei gleichem Druck und Temperatur gewisse Eigenschaften wie beispielsweise die Dichte ändern, so daß zwei unterschiedliche Phasen eines Stoffes aneinander grenzen.

Eine siedende Flüssigkeit liegt im thermodynamischen Gleichgewicht in einem Zweiphasengebiet zusammen mit ihrem gesättigten Dampf vor. Der Druck eines solchen Systems ist auf einer Isotherme konstant, so daß man im Zweiphasengebiet jeder Temperatur einen Druck zuordnen kann, bei dem die Flüssigkeit siedet. Dieser Druck heißt *Dampf-* oder *Partialdruck*, die zugehörige Temperatur wird *Siedetemperatur* genannt. Die Menge aller Wertepaare von Siedetemperatur und Dampfdruck ergibt in einem p,T-Diagramm die Dampfdruckkurve. Sie hat am Tripelpunkt einen Knick und endet am kritischen Punkt. Die Energie, die einem Fluid zugeführt werden muß, um den Phasenübergang von der Flüssig- in die Gasphase zu erreichen, wird *Verdampfungsenthalpie* genannt. Die Verdampfungsenthalpie ist als Energiegehalt im Dampf gespeichert und wird bei der Kondensation wieder frei.

Im allgemeinen muß die Dampfdruckkurve für jeden Stoff experimentell bestimmt werden. Sie kann aber auch über zahlreiche halbempirische Gleichungen ermittelt werden. Einer der ältesten Ansätze stellt die Gleichung von ANTOINE (Reid et al. 1987) dar, bei der die Dampfdrücke vieler Stoffe vom Tripel- bis zum Siedepunkt bei Atmosphärendruck berechnet werden können:

$$\ln p = A - \frac{B}{C + T} \quad (2.1)$$

Die Größen A, B und C sind stoffabhängige Konstante, die aus Messungen bestimmt werden. Für viele Stoffe sind diese in Tabellenwerken aufgelistet (z.B. Reid et al., 1987). Abb. 2.3 zeigt die nach ANTOINE berechneten Dampfdruckkurven von Wasser und der bei den experimentellen Untersuchungen eingesetzten Kohlenwasserstoffverbindungen.

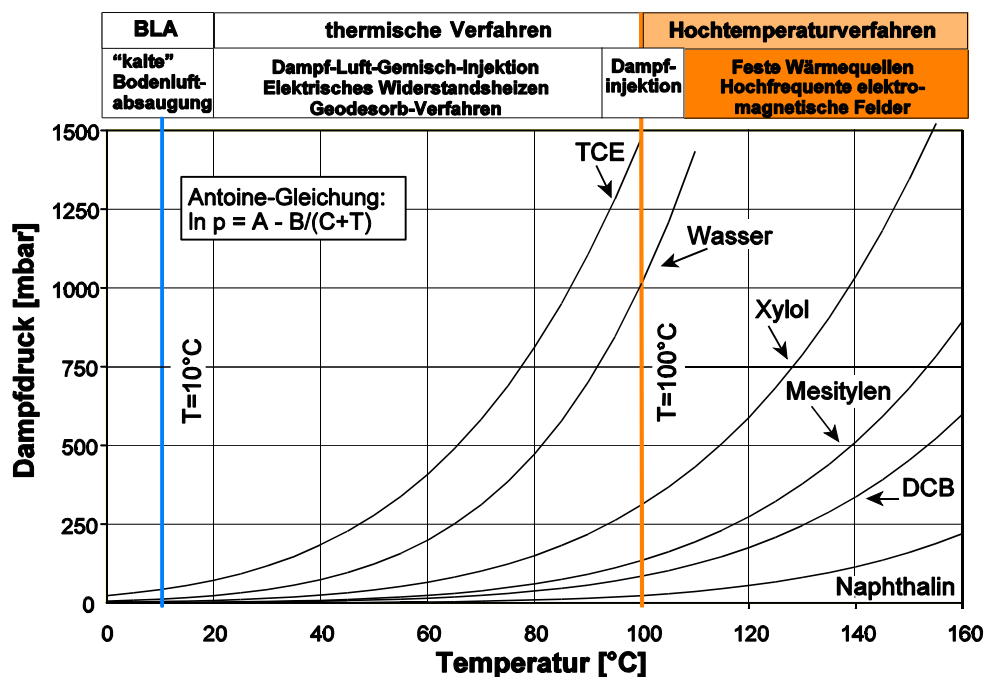


Abb. 2.3: Dampfdruckkurven von Wasser und den eingesetzten Schadstoffen

### **Siedetemperatur von reinen Stoffen und Gemischen**

Eine homogene Flüssigkeit  $j$ , die entweder aus einem reinen Stoff oder aus mehreren vollständig miteinander mischbaren Komponenten besteht, siedet nach Stephan & Mayinger (1998) dann, wenn ihr Dampfdruck gleich dem Gesamtdruck des Systems ist:

$$p_j = p_{\text{ges}} \quad (2.2)$$

Bei bekanntem Umgebungsdruck kann die Siedetemperatur über die halbempirischen Ansätze zur Bestimmung des Dampfdrucks exakt ermittelt werden. Liegt aber ein Gemisch aus  $i$  Komponenten mit Mischungslücke vor, muß nach dem Gesetz von DALTON die Summe der Partialdrücke der  $i$  reinen Komponenten gleich dem Gesamtdruck des Systems sein (Atkins, 1993):

$$\sum_{\alpha=1}^i p_j = p_{\text{ges}} \quad (2.3)$$

Für ein binäres System ergibt sich die Bedingung für das siedende heterogene Gemisch zu:

$$p_1 + p_2 = p_{\text{ges}} \quad (2.4)$$

Vergleicht man die Siedebedingungen eines binären Gemischs (Gl. 2.4) und einer homogenen Flüssigkeit (Gl. 2.2) miteinander, so wird deutlich, daß die Gemischsiedetemperatur stets kleiner ist als die Siedetemperatur der reinen Komponenten. Sie bleibt so lange konstant, bis eine der Komponenten vollständig verdampft ist, erst dann kann ein weiterer Temperaturanstieg erfolgen. Ist eine der beiden Komponenten Wasser, so wird diese Art der Verdampfung auch als *Wasserdampfdestillation* bezeichnet.

## **2.2 Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmung in porösen Medien**

### **2.2.1 Einphasenströmung**

Der einfachste Fall einer Strömung in einem porösen Medium liegt vor, wenn nur eine einzige Phase als Kontinuum den Porenraum füllt. Für laminare Strömungen besagt das DARCY-Gesetz (Kobus, 1994), daß auf der Makroskala die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  des strömenden Fluids linear vom Druckgradienten abhängt:

$$v_f = k_f \frac{dh}{dx} = \frac{Q}{A} \quad (2.5)$$

Die Filtergeschwindigkeit wird als fiktive Strömungsgeschwindigkeit definiert, die als Mittelwert dann vorhanden wäre, wenn das Korngerüst verschwände und der Gesamtquerschnitt  $A$  mit einem Durchfluß  $Q$  durchströmt wird. Der Faktor  $k_f$  wird Durchlässigkeitsbeiwert genannt und ist ein Maß für das fluidspezifische Transportvermögen des Bodens.

### **Sättigung und Fluidgehalt**

Ist ein poröses Medium mit zwei oder mehr Phasen gefüllt, ist die *Sättigung* der Phase  $\gamma$  in einem repräsentativen Elementarvolumen als das Verhältnis des Volumens der Phase  $\gamma$  zum Gesamtvolumen des Porenraums definiert:



$$S_\gamma = \frac{V_\gamma}{V_{\text{ges}}} \quad (2.6)$$

Bei Vorliegen nur einer Phase im Porenraum wird  $V_\gamma = V_{\text{ges}}$  und die Sättigung  $S_\gamma$  zu 1. Generell muß die Summe über alle beteiligten Phasen im porösen Medium den Wert 1 ergeben, da der gesamte Porenraum mit Fluiden, z.B. Wasser, Schadstoff oder Luft gefüllt ist.

### **Grenzflächenspannung und Benetzungswinkel**

Stehen zwei nicht miteinander mischbare Fluide in Kontakt, liegt an der Grenzfläche eine freie Energie vor, welche durch die unterschiedlichen Anziehungskräfte der Moleküle untereinander hervorgerufen wird. Innerhalb einer Phase ist jedes Molekül von anderen Molekülen gleichen Aufbaus umgeben, so daß sich die wirkenden Kräfte untereinander aufheben. An den Grenzflächen zwischen Phasen können die Moleküle des jeweiligen Fluids jedoch nur einseitig in Wechselwirkung treten, so daß die Kräfte zum Inneren hin überwiegen. Damit liegt eine Kraftkomponente tangential zur Grenzfläche vor, die als *Grenzflächenspannung*  $\sigma$  bezeichnet wird. Als *Oberflächenspannung*  $\sigma_i$  wird üblicherweise der Sonderfall der Grenzflächenspannung zwischen einer Flüssigkeit und Luft bezeichnet. Beide werden sowohl durch die chemischen Eigenschaften als auch Temperatur und Druck der in Kontakt stehenden Phasen bestimmt.

In Abb. 2.4 ist das Zweiphasen-System Wasser-Luft dargestellt. Der Winkel zwischen Festkörper und der Wasser-Luft-Grenzfläche wird *Benetzungswinkel*  $\alpha$  genannt und ist abhängig von der Zusammensetzung des NAPLs, der Mineralogie des Bodens, Vorkommen von organischer Substanz oder Tenside sowie der Bewässerungshistorie (Mercer & Cohen, 1990). Er wird auf das Fluid mit höherer Dichte bezogen und nimmt Werte zwischen 0 und 180° an. Die Gleichgewichtsbedingung lautet nach YOUNG (Scheidegger, 1960) für das betrachtete System:

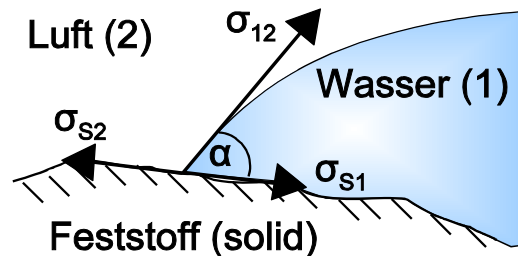


Abb. 2.4: Zweiphasensystem Wasser-Luft

$$\sigma_{2S} = \sigma_{1S} + \sigma_{12} \cdot \cos\alpha \quad (2.7)$$

Ist  $\alpha < 90^\circ$ , benetzt das Fluid den Feststoff und wird daher auch *benetzendes Fluid* genannt. Ist dagegen  $\alpha \geq 90^\circ$ , wird das Fluid als *nichtbenetzend* bezeichnet (Bear, 1972).

### **Definition des Kapillardrucks und der Kapillarität**

Die Resultierende der Grenzflächenspannung, die auf eine gekrümmte Grenzfläche wirkt, wird im Gleichgewichtszustand durch eine Diskontinuität des Drucks über die Grenzfläche der Fluidphasen ausgeglichen. Diese Druckdifferenz wird *Kapillardruck*  $p_c$  genannt und ist über den Druck in der benetzenden ( $p_w$ ) und der nichtbenetzenden Phase ( $p_{nw}$ ) definiert (Adamson, 1982):

$$p_c = p_{nw} - p_w \quad (2.8)$$

Der Kapillardruck wird häufig auch als Funktion der kapillaren Steighöhe  $h_c$  bzw. der Grenzflächenspannung  $\sigma_{12}$  und einem repräsentativen Porenradius  $r_t$  des porösen Mediums dargestellt:

$$p_c = \rho g h_c = \frac{2 \sigma_{12}}{r_t} \cos \alpha \quad (2.9)$$

Die Größe der Druckdifferenz zwischen den einzelnen im Porenraum vorhandenen Phasen ist abhängig von der Sättigung, Größe und Form der Poren, Grenzflächenspannungen, dem Benetzungswinkel zwischen den Fluiden und einem Feststoff und den Krümmungsradien der Grenzfläche, die auch Meniskus genannt wird.

Zur Berechnung des Kapillardrucks wird ein Grenzflächenelement im Gleichgewichtszustand betrachtet. Die Grenzfläche formt sich derart, daß die potentielle Energie minimal wird. Dann läßt sich der Kapillardruck nach Abb. 2.5 über die beiden Krümmungsradien des Meniskus  $r_x$  und  $r_y$  nach LAPLACE berechnen:

$$\begin{aligned} p_{c_{12}} &= \sigma_{12} \left( \frac{1}{r_x} + \frac{1}{r_y} \right) \\ &= \frac{4 \sigma_{12} \cos \alpha}{2 r_t} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Bei zunehmender Verengung der Poren und daher abnehmenden Krümmungsradien muß der Kapillardruck ansteigen. Umgekehrt nimmt der Kapillardruck bei großen Poren und geringen Krümmungsradien ab.

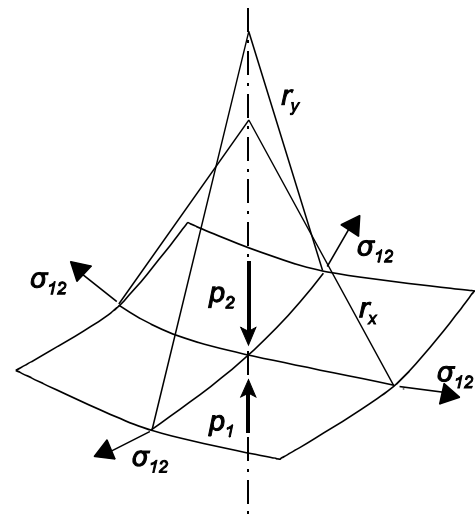


Abb. 2.5: Grenzflächenelement (nach Corey, 1994)

Füllen mehrere Phasen den Porenraum eines porösen Mediums, dann hängen die Sättigungsgrade der einzelnen Phasen mit dem Kapillardruck zusammen. Das Verhältnis von Kapillardruck und Sättigung ist über die Grenzflächenspannung  $\sigma$  und den Benetzungswinkel  $\alpha$  von den chemischen Eigenschaften der Fluide und über den Porenradius  $r_t$  von der Geometrie des Porenraums abhängig. Da die analytische Beschreibung eines natürlichen Porenraums aufgrund seiner Komplexität nicht möglich ist, ist eine empirische Beschreibung des porösen Mediums notwendig, um die *Kapillardruck-Sättigungs-( $p_c$ - $S_w$ )-Beziehung* zu erhalten (z.B. Brooks & Corey, 1964; van Genuchten, 1980).

Anhand der schematischen Darstellung einer  $p_c$ - $S_w$ -Beziehung in Abb. 2.6 seien einige Grundbegriffe erklärt. Wird das benetzende durch das nichtbenetzende Fluid verdrängt, nehmen die Sättigungen  $S_w$  ab. Bei dieser *Drainage* muß von der nichtbenetzenden Phase erst ein gewisser Überdruck aufgebracht werden, um die benetzende Phase in der größten auftretenden Pore zu verdrängen. Dieser Druck wird *Eindringdruck* genannt und mit  $p_d$  bezeichnet. Erst nach Überschreiten des Eindringdrucks findet eine effektive Abnahme der Sättigung des benetzenden Fluids statt, die benetzende Phase zieht sich immer weiter in immer engere Bereiche des Porensystems zurück und der Kapillardruck steigt an. Wird das poröse Medium weiter entwässert, nimmt der Kapillardruck je nach Ungleichförmigkeit der Porengrößenverteilung schwächer

oder stärker zu. Kann das benetzende Fluid nicht weiter verdrängt werden, ist die *residuale Sättigung*  $S_{rw}$  erreicht. Bei residualer Sättigung ist ein Strömen der betrachteten Phase nach dem Fließgesetz von DARCY nicht mehr möglich, die Durchlässigkeit wird zu Null (Lenhard, 1992). Gekennzeichnet wird dieser Zustand durch eine unendliche Zunahme des Kapillardrucks bei einer infinitesimalen Abnahme der Sättigung.

Nimmt die Sättigung  $S_w$  der benetzenden Phase zu, spricht man dagegen von der *Imbibition* oder Wiederbewässerung. Dabei wird nach und nach die nichtbenetzende Phase durch die benetzende Phase verdrängt, wobei zu Beginn die kleinen und später die größeren Poren gefüllt werden. Durch das benetzende Verhalten ist es dabei nicht möglich, die nichtbenetzende Phase aus Poren großen Durchmessers ganz zu verdrängen. Das poröse Medium kann nicht mehr vollständig mit einer einzigen Phase gesättigt werden, da nichtkontinuierliche Tropfen der nichtbenetzenden Phase eingeschlossen werden und so immobil als Residualsättigung  $S_{rnw}$  der nichtbenetzenden Phase vorliegen. Generell läßt sich feststellen, daß die benetzende Phase in einem porösen Medium mit einer höheren Sättigung bei Drainagevorgang als bei der Imbibition für gleiche Kapillardrücke vorkommt. Dieses Verhalten wird *Hysterese* genannt und ist z.B. in Corey (1994) oder Sheta (1999) detailliert dargestellt und diskutiert.

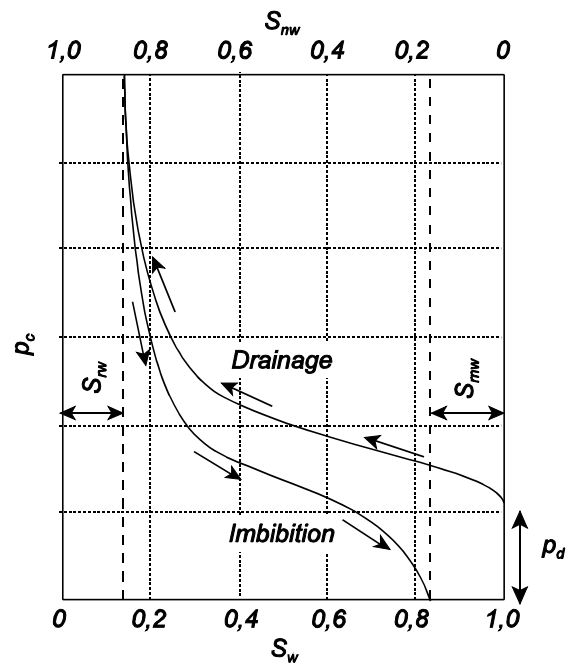


Abb. 2.6:  $p_c$ - $S_w$ -Beziehung

### Mathematisch-physikalische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Kapillardruck und Sättigung ( $p_c$ - $S_w$ -Beziehung)

In einem porösen Medium hat der Porenraum, welcher die benetzende Phase mit einer Sättigung unterhalb der Residualsättigung enthält, für eine konvektive Strömung nur eine untergeordnete Bedeutung. Daher definiert Corey (1964) die *effektive Sättigung*  $S_e$  des benetzenden Fluides in einem porösen Medium zu:

$$S_e = \frac{S_w - S_{rw}}{S_{\max} - S_{rw}} \quad S_{rw} \leq S_w \leq 1 \quad (2.11)$$

Hier ist  $S_w$  die im Porenraum vorliegende Sättigung ( $S_{rw} \leq S_w \leq 1$ ),  $S_{\max}$  die maximal mögliche Sättigung und  $S_{rw}$  die Residualsättigung des benetzenden Fluids. Die effektive Sättigung  $S_e$  bewegt sich daher zwischen 0 und 1 und ist nicht nur von großer Wichtigkeit für Strömungsvorgänge im Boden, sondern hat auch große Bedeutung bei der empirischen Beschreibung der  $p_c$ - $S_w$ -Beziehung.

Brooks & Corey (1964) beschreiben die effektive Sättigung als Funktion des Eindringdrucks  $p_d$  und des Kapillardrucks  $p_c$  für die Drainage eines zu Beginn vollständig mit der benetzenden

Phase gesättigten porösen Mediums. Ist dabei der vorhandene Druck geringer als der Eindringdruck, so kann das nichtbenetzende Fluid das benetzende Fluid nicht aus dem Porenraum verdrängen, es findet daher keine Änderung der effektiven Sättigung statt:

$$S_e = 1 ; \quad p_c \leq p_d \quad (2.12)$$

Wird jedoch der Eindringdruck überschritten, dann verringert sich die effektive Sättigung:

$$S_e = \left[ \frac{p_d}{p_c} \right]^\lambda ; \quad p_c > p_d \quad (2.13)$$

Der dimensionslose Porenverteilungsindex  $\lambda$  beschreibt die Ungleichförmigkeit in der Porenverteilung der Kornmatrix und liegt für natürliche Böden üblicherweise zwischen 0,2 und 3,0. Ein großer Wert für  $\lambda$  steht für eine sehr enge Porengrößenverteilung mit nahezu nur einer Korngröße. Ist hingegen  $\lambda$  klein, so liegt eine stark ungleichförmige Porengrößenverteilung vor.

Neben der Formulierung von BROOKS & COREY wird auch der Ansatz von van Genuchten (1980) häufig angewendet, mit dem sowohl die Drainage als auch die Imbibition beschrieben wird. Die effektive Sättigung wird über die Modellparameter  $\alpha$ ,  $n$  und  $m$  ( $m = 1 - 1/n$ ) mit dem Kapillardruck verknüpft:

$$S_e = 1 ; \quad p_c \leq 0 \quad (2.14)$$

$$S_e = \left[ \frac{1}{1 + (\alpha p_c)^n} \right]^m ; \quad p_c > 0 \quad (2.15)$$

$\alpha$  besitzt die Einheit [1/Pa] und beschreibt den Eindringdruck,  $n$  [-] steht für die Porengrößenverteilung und beschreibt die Neigung der Kapillardruck-Sättigungskurve.

### 2.2.2 Mehrphasenströmungen, relative Permeabilität

Das gleichzeitige Strömen von zwei oder mehr Phasen in einem System wird als *Mehrphasenströmung* bezeichnet. Eine *Zweiphasenströmung* kann beispielsweise unterhalb des Grundwasserspiegel bei gleichzeitigem Vorliegen von DNAPL auftreten (McWorther & Sunada, 1990). In der ungesättigten Zone liegt dann eine *Dreiphasenströmung* vor, wenn Luft, Wasser und NAPL in Bewegung sind (z.B. Abriola & Pinder, 1985 a und b). Der Strömungsvorgang einer Phase wird durch die anderen Phasen beeinträchtigt, da jede Phase einen Teil des vorhandenen Fließquerschnitts in Anspruch nimmt. Definitionsgemäß hat die nichtbenetzende Phase keinen Kontakt mit der Feststoffmatrix. Damit kann die immobile nichtbenetzende Phase nur aus insular verteilten Blasen bestehen, während das benetzende Fluid stets zusammenhängend im porösen Medium vorliegt.

Der Einfachheit halber wird ein Zweiphasensystem betrachtet, in dem die benetzende und nichtbenetzende Phase zu gleichen Teilen im Porenraum vorliegt. Nimmt die Sättigung der nichtbenetzenden Phase  $S_{nw}$  ab und dementsprechend die Sättigung der benetzenden Phase  $S_w$  zu, so verdrängt die benetzende Phase das nichtbenetzende Fluid in immer größeren Poren. Die Verbindung der einzelnen Porenkanäle reißt ab und es bleiben residuale Blasen im Porenraum

zurück. Liegt nun die nichtbenetzende Phase diskontinuierlich in Residualsättigung vor, so ist kein Strömungsvorgang mehr möglich, da kein Fließpfad im porösen Medium vorhanden ist. Nimmt umgekehrt die Sättigung der benetzenden Phase ab, so zieht sie sich in immer engere Porenkanäle zurück und bildet einen dünnen Wasserfilm, der das gesamte Korngerüst benetzt. Bei einer Sättigung unterhalb der Residualsättigung, die sich infolge eines Phasenübergangs wie Verdampfung oder Kondensation einstellen kann, ist ein Strömen dieser Phase vernachlässigbar (Lenhard, 1992). Die Permeabilität dieser Phase nimmt den Wert Null an, während die Permeabilität der jeweils anderen Phase eine Funktion deren Sättigung ist.

Um eine Mehrphasenströmung nach dem Gesetz von DARCY beschreiben zu können, sind einige Einschränkungen und Annahmen erforderlich. So muß jede Phase als Kontinuum betrachtet werden, das den ihm zur Verfügung stehenden Durchflußquerschnitt vollständig ausfüllt und nur dort fließt. Zudem ist erforderlich, daß die Gradienten der Sättigung klein sind, d.h. die Sättigung einer Phase ändert sich nicht merklich innerhalb einer Distanz von 20 Poren. Des weiteren muß die Strömung so langsam sein, daß die Kapillarkräfte gegenüber den Zähigkeitskräften dominieren und der Impulstransport über die Grenzfläche vernachlässigbar gering ist (Jerauld & Salter, 1990). Unter Berücksichtigung aller genannten Einschränkungen wird durch Definition der relativen Permeabilität  $k_{r\gamma}$  der Phase  $\gamma$  das Fließgesetz nach DARCY allgemein für jede Phase  $\gamma$  formuliert:

$$v_{\gamma} = k_f k_{r\gamma} \frac{dh}{dx_i} \quad (2.16)$$

Dabei wird das Produkt ( $k_f \cdot k_{r\gamma}$ ) auch effektive Permeabilität genannt. Die relative Permeabilität ist definiert als Verhältnis der Permeabilität  $k_{\gamma}$  der Phase  $\gamma$  zu einer Referenzpermeabilität  $k$ :

$$k_{r\gamma} = \frac{k_{\gamma}}{k} \quad (2.17)$$

Der Wert der relativen Permeabilität bei einer bestimmten Sättigung wird also stark durch die Größenordnung der Referenzpermeabilität, meist für Wasser beeinflusst, mit der normalisiert wird (Demond & Roberts, 1993).

### **Zusammenhang zwischen relativer Permeabilität und Sättigung ( $k_r$ - $S_w$ -Beziehung)**

Die relative Permeabilität der benetzenden und nichtbenetzenden Phase ist als Funktion der Sättigung schematisch in Abb. 2.7 dargestellt. Sie wird für eine Sättigung unterhalb der Residualsättigung zu Null, da keine Strömung stattfinden kann. Mit zunehmender Sättigung nimmt  $k_r$  zu und wird für  $S=1$  maximal. Im Unterschied zur Kapillardruck-Sättigungsbeziehung spielt die Hysterese für die relative Permeabilität nur eine untergeordnete Rolle (Corey, 1994).

Ein bekanntes Modell zur Bestimmung der relativen Permeabilität in Abhängigkeit der effektiven Sättigung und des Kapillardrucks wurde von Burdine (1953) entwickelt. Über einen mittleren hydraulischen Radius sowie der Berücksichtigung der Tortuosität und der Reduzierung des Fließquerschnitts proportional zur Phasensättigung wird durch Kombination mit der LAPLACEschen Gleichung die relative Permeabilität der benetzenden bzw. nichtbenetzenden Phase in einem Zweiphasensystem berechnet:

$$k_{rw} = S_e^A \left[ \frac{\int_0^{S_e} \frac{dS_e}{[p_c(S_e)]^B}}{\int_0^1 \frac{dS_e}{[p_c(S_e)]^B}} \right]^C \quad (2.18)$$

$$k_{mw} = (1 - S_e)^A \left[ \frac{\int_{S_e}^1 \frac{dS_e}{[p_c(S_e)]^B}}{\int_0^1 \frac{dS_e}{[p_c(S_e)]^B}} \right]^C \quad (2.19)$$

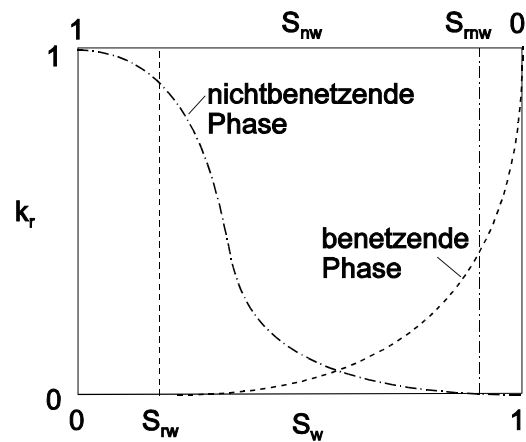


Abb. 2.7: Schematische  $k_r$ - $S$ -Beziehung

Burdine bestimme den Exponenten A zu 2, B zu 2 und C zu 1. Mualem (1976) modifizierte den Ansatz nach BURDINE durch Anpassung der Exponenten zu  $A = 0,5$ ,  $B = 1$  und  $C = 2$ . Beide Ansätze basieren auf einer mikroskaligen Betrachtung des Porenraums und theoretischen Porennetzwerkmodellen. Es wird eine Integration über alle Poren vorgenommen, die von der betrachteten Phase eingenommen und auf den Zustand maximaler Sättigung bezogen werden (Helmig, 1997). Die Integrationsgrenzen der Zähler sind dabei so gewählt worden, daß die benetzende Phase kleinere und die nichtbenetzenden Phase größere Poren einnimmt.

## 2.3 Wärme- und Stofftransportmechanismen

### 2.3.1 Die verschiedenen Arten der Wärmeübertragung

#### **Wärmeleitung**

Bei der Wärmeleitung, auch *Konduktion* genannt, wird Energie zwischen benachbarten Molekülen transportiert. Dieser Vorgang wird durch einen im Material vorhandenen Temperaturgradienten hervorgerufen.

#### **Konvektiver Wärmeübergang**

In einem strömenden Fluid wird Energie nicht nur durch Wärmeleitung, sondern auch durch die makroskopische Bewegung des Fluids transportiert. Damit fließt durch eine ortsfest im Fluid gedachte Fläche Wärme infolge Wärmeleitung und zudem Energie als Enthalpie und kinetische Energie des Fluids, das diese Fläche durchströmt (Baehr & Stephan, 1998). Bei der freien Konvektion stellt sich eine Strömung als Folge von Dichteunterschieden ein, bei der erzwungenen Konvektion wird die Strömung über externe Kräfte verursacht. Der konvektive Wärmeübergang tritt auch bei Phasenübergängen eines Stoffes, also beim Sieden und Kondensieren auf.

#### **Wärmestrahlung**

Bei der Wärmestrahlung wird Energie von einem Körper zum anderen durch Emission und Absorption elektromagnetischer Wellen transportiert. Zum Strahlungstransport selbst ist keine Materie erforderlich, da sich elektromagnetische Wellen auch im leeren Raum fortpflanzen.

Trifft Wärmestrahlung auf eine Oberfläche auf, wird ein Teil reflektiert, während die verbleibende Strahlung je nach Oberflächenbeschaffenheit und Medium zum Teil absorbiert und zum Teil durchgelassen wird.

### 2.3.2 Die verschiedenen Arten des Stofftransports

#### **Molekulare Diffusion**

Die *molekulare Diffusion* wird durch die BROWNSche Bewegung der Moleküle im Fluid hervorgerufen. Sie bewirkt unabhängig von der Bewegung des Fluids einen Konzentrationsausgleich in Richtung des Konzentrationsgefälles. Der diffusive Massenstrom  $q_{\text{diff}}$  in einem eindimensionalen System ist nach dem 1. FICKSchen Gesetz über den stoffspezifischen molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_m$  proportional zum Konzentrationsgradienten (Fetter, 1993). Der molekulare Diffusionskoeffizient ist vom betrachteten Stoff abhängig und beträgt bei 25°C  $1 \div 2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ . Er ist kaum vom Konzentrationsgefälle  $\Delta c$  abhängig, dafür aber reagiert er empfindlich auf Temperaturschwankungen.

#### **Advektion**

Die *Advektion* beschreibt die Ausbreitung von Stoffen mit der Strömung des transportierenden Fluids, d.h. sie wird durch die Geschwindigkeitsverteilung im porösen Medium bestimmt. Der Massenstrom eines gelösten Stoffes  $q_a$  pro Flächeneinheit ist von dessen Konzentration in der Phase  $\gamma$ , der effektiven Porosität des porösen Mediums  $n_{\text{eff}}$  und der Filtergeschwindigkeit  $v_{f,\gamma}$  dieser Phase abhängig.

#### **Mechanische Dispersion**

Die *mechanische Dispersion* wird durch die Unterschiede der Fließgeschwindigkeiten im Porenraum verursacht. Sie kann in Analogie zur molekularen Diffusion über das Produkt des mechanischen Dispersionskoeffizienten  $D_{\text{mech}}$  und den räumlichen Konzentrationsgradienten berechnet werden.  $D_{\text{mech}}$  ist eine tensorielle Größe, die die longitudinale und transversale Dispersion beinhaltet und deren Hauptrichtung parallel zum Geschwindigkeitsvektor verläuft (Dorgarten, 1989). Er wird nach Scheidegger (1961) definiert als Produkt der longitudinalen bzw. transversalen Dispersivität  $\alpha_L$  bzw.  $\alpha_T$  und der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  in Richtung der Strömung bzw. quer dazu.

## 3 Bestimmung der konstitutiven Beziehungen als Funktion der Temperatur

### 3.1 Problemstellung und Ausgangssituation

Bei einer Kontamination des Untergrundes mit einem nicht mit Wasser löslicher Schadstoff liegt die Chemikalie entweder als zusammenhängende Phase oder in diskontinuierlicher Feinverteilung im Boden vor. Von besonderem Interesse bei der Abschätzung der Notwendigkeit der Sanierung sowie der Wahl des Sanierungsverfahrens ist die Mobilität des Schadstoffes im Untergrund sowie die damit verbundene Gefährdung des Grundwassers. Ein in kontinuierlicher Phase vorliegender Schadstoff bewegt sich in der ungesättigten Zone unter Schwerkrafteinfluß in vertikaler Richtung nach unten und kann bis zum Grundwasser gelangen. Besitzt die Chemikalie eine geringere Dichte als Wasser und ist daher ein LNAPL (*lighter than water non aqueous phase liquid*), so endet die Vertikalbewegung bei Erreichen des Kapillarsaums über dem Grundwasser bzw. der Grundwasseroberfläche, da infolge des Dichteunterschieds sich der LNAPL auf dem Grundwasser aufstaut und in horizontaler Richtung ausbreitet. Für ein DNAPL (*denser than water non aqueous phase liquid*, ein nicht in Wasser löslicher Schadstoff mit einer höheren Dichte als Wasser) dagegen stellt das Grundwasser kein natürliches Hindernis dar. Der Schadstoff wird so lange weiter nach unten strömen, bis er auf eine feinere Bodenschicht trifft, die er zunächst nicht durchdringen kann und daher dort einen "Schadstoffpool" bildet. In beiden Fällen ist unter günstigen Bedingungen eine Teilsanierung durch Abpumpen der reinen Phase möglich.

Beim Einsatz eines thermischen In-situ-Verfahrens zur Sanierung einer Kontamination kann die Erwärmung nach Winkler et al. (2001) über unterschiedliche Technologien erfolgen. Bei allen Verfahren wird aber durch die mit dem Energieeintrag verbundene Temperaturerhöhung eine Abnahme vor allem der Viskosität und der Grenzflächenspannung ausgelöst (Sleep & Ma, 1997), was zu einer unerwünschten Mobilisierung des Schadstoffes in Richtung der Schwerkraft im Boden führen kann. Das Wissen um dieses temperaturabhängige Änderung des Mobilisierungsverhaltens im Boden ist aber nicht nur für das grundlegende Verständnis der bei der Sanierung im Untergrund ablaufenden Prozesse unabdingbar. Auch im Bereich der numerischen nichtisothermen Mehrphasen-Mehrkomponentenmodellierung werden die sogenannten *konstitutiven Beziehungen* wie Kapillardruck- oder relative Permeabilitäts-Sättigungsbeziehung benötigt, um sowohl ein Modell auf einen spezifischen Fall kalibrieren zu können als auch möglichst realitätsnahe Berechnungen durchzuführen. Je besser daher der Eingangsparametersatz die tatsächlichen Verhältnisse widerspiegelt, desto größer wird auch die Zuverlässigkeit und Genauigkeit von Prognoserechnungen. Daher lag eines der Hauptaugenmerke der ersten Phase des F+E-Vorhabens der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen in der experimentellen Bestimmung aller für die Eingangsparametersätze notwendigen Größen in Abhängigkeit der Temperatur für die in den ein- und zweidimensionalen Experimenten verwendeten Sande und Fluide (Schadstoffe und Wasser) sowie deren analytische Beschreibung mit den *konstitutiven Beziehungen*. Besonderen Wert wurde auf den Zusammenhang zwischen Kapillardruck und zugehöriger Phasensättigungen als elementarer Parametersatz für das numerische Modell gelegt. Um diese Parameter zu erhalten, waren aufwendige Messungen von Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen notwendig, welche besonders komplex



durch das vorliegende nicht-isotherme System wurden und besondere Anforderungen an Material und Geräte stellte. Dazu war eine aufwendige Methodenentwicklung notwendig, woraus eine komplizierte und zeitintensive Versuchsdurchführung resultierte.

Der in den Laborexperimenten eingesetzte Schadstoff wurde für die Laborexperimente zu Visualisierungszwecken mit den Tracern Oil Blue und Oil Red der Firma Aldrich angefärbt. Um den Einfluß der Farbstoffe auf die Schadstoffeigenschaften und damit auf das Schadstoffverhalten abschätzen zu können und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde alle Messungen zum einen für den reinen und zum anderen für den angefärbten Schadstoff mit einer spezifischen Tracerkonzentration durchgeführt.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Stoffeigenschaften von der Temperatur als auch im Hinblick auf spätere Sanierungsexperimente mußten Schadstoffe gewählt werden, die repräsentativ die häufig vorkommender organischer Schadstoffe darstellen. Dabei erfolgte die Auswahl auf der Basis von Schadstoffdampfdruck (leicht-, mittel- oder schwerflüchtig) sowie Schadstoffdichte im Vergleich zur Dichte von Wasser (LNAPL oder DNAPL). Es wurden sechs Schadstoffe ausgewählt, die sich hinsichtlich ihrer Dichte und Flüchtigkeit unterscheiden. Ihre Stoffeigenschaften sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tab. 3.1: Stoffkennwerte der eingesetzten Schadstoffe (Landolt-Börnstein, 1969; Davis, 1997; Betz, 1998; Lide, 1998; Yaws, 1999)

Stoffkennwerte	LNAPL				DNAPL		
	Wasser	m-Xylol	Mesitylen	Kerosin	TCE	o-DCB	Naphthalin
Molmasse [g/mol]	18	106,17	120,19	-	131,4	147,01	128,19
Schmelzpunkt [°C]	0	-47,8	-44,7	-	-73	-17	80,2
Siedepunkt [°C]	100	139,1	164,7	205-300	86,6	180	218
Dampfdruck [mbar] bei (T)	1013.2 (100°C)	311.7 (100°C)	134.6 (100°C)	-	279.7 (50°C)	83.4 (100°C)	22.7 (100°C)
Dichte bei 20°C [g/cm³]	100	0,86	0,8652	0,77-0,84	1,465	1,2983	1,1789
dyn. Viskosität bei 20°C [mPa·s]	1	0,62	0,735	6,16-6,72	0,566	1,3	-
Oberflächen-spannung bei (T) [mN/m]	72.75 (20°C)	28.47 (25°C)	29.4 (20°C)	-	29.3 (20°C)	35.43 (25°C)	-
Wasserlöslich-keit bei 20°C [g/l]	-	0,16	0,073	0,05	1,1	0,13	0,0026

## 3.2 Dichte

### Gängige Meßmethoden

Die Dichte eines Stoffes ist definiert als Quotient der Masse  $m$  und des Volumens  $V$ . Daher stellt die einfachste Methode zur Ermittlung der Dichte das getrennte Erfassen von Masse und zugehörigem dar, die je nach Aggregatzustand mittels unterschiedlicher Methoden gemessen werden können (Barczewski, 1999). Bei *Festkörpern* erfolgt dies durch Wiegen und eine einfache Maßstabsmessung oder, unter Voraussetzung eines porenlosen Körpers, durch Eintauchen in eine Flüssigkeit und Messen des Volumenzuwachses. Bei *Flüssigkeiten* läßt sich entweder durch Wägung und Volumenmessung oder durch auf der Auftriebsmessung, sogenannte aräometrische Verfahren, die Dichte direkt bestimmen. Auch bei *Gasen* kann die Volumen- und Gewichtsbestimmung eingesetzt werden. Problematisch ist allerdings die Komprimierbarkeit von Gasen, so daß die Dichte stark temperatur- und druckabhängig ist.

### Experimentelle Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten

Um auch geringe Änderungen der Dichte mit der Temperatur zu erfassen, war der Einsatz einer genauen Meßmethode erforderlich. Daher wurde zur Bestimmung der Dichte der eingesetzten Chemikalien sowie dem Referenzwert Wasser auf die Methode der Pyknometermessung zurückgegriffen. Als Pyknometer wird ein nach DIN 12797: Laborgeräte aus Glas; Pyknometer nach Gay-Lussac (1975) geformtes Glasgefäß aus DURAN®-Glas bezeichnet (s. Abb. 3.1).

Dessen Innenvolumen  $V_0$  wird vom Hersteller bestimmt und über eine Gravur angegeben. Zur Dichtebestimmung wird zuerst das Leergewicht  $G_0$  des Pyknometers ermittelt. Dann wird es mit der Meßflüssigkeit befüllt, temperiert und gewogen (Gewicht  $G_1$ ), so daß sich die Dichte des Fluids wie folgt ergibt:

$$\rho_{\text{Fl}} = \frac{G_1 - G_0}{V_0} \quad (3.1)$$

Da die Messung der Dichte in einem Temperaturbereich von ca. 20°C bis 100°C erfolgte, war eine Temperierung der Meßeinrichtung über einen Thermostat erforderlich. Die Dichtemessung erfolgte wurde für jedes zu untersuchende Fluid und für jede Temperaturstufe über vier Pyknometer .

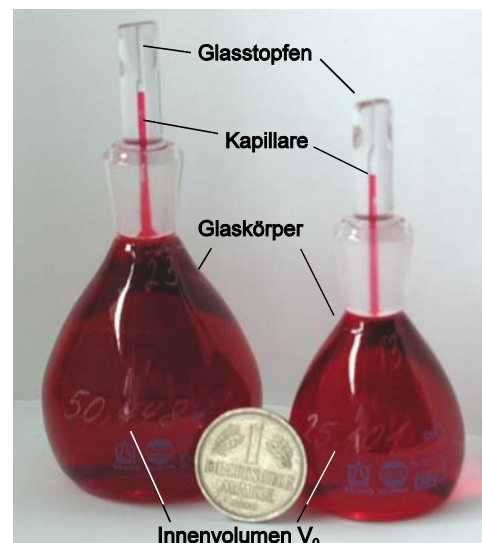


Abb. 3.1: Pyknometer

Unter der Voraussetzung, daß sich das Innenvolumen des Pyknometers nicht mit der Temperatur ändert, konnte dann die Dichte in Abhängigkeit der Temperatur nach Gl. 3.1 ermittelt werden. Mit dem beschriebenen Vorgehen wurde die Dichte in einem Temperaturbereich von 20 bis 95°C in 5°C-Schritten gemessen. Begonnen wurde bei der niedrigsten Temperatur, die dann schrittweise erhöht wurde. Zudem wurde die Annahme der Innenvolumenkonstanz der Pyknometer über Kontrollmessungen der Referenzflüssigkeit Wasser überprüft, da die Dichte von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur in der Literatur detailliert verzeichnet ist (z.B. Janssen & Warmoeskerken, 1987; Yaws, 1999). Es konnte eine maximale Abweichung des angebe-

nem vom berechneten Innenvolumen von 0,052 % festgestellt werden, was in einer maximalen Abweichung der Dichte bei TCE von 0,038 g/cm<sup>3</sup> oder ca. 2,6% bei 20°C resultiert.

### Ergebnisse und Diskussion

Für alle Fluide wurde unter den selben Versuchsbedingungen eine deutliche Verringerung der Dichte mit steigender Temperatur beobachtet, die in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von De Filippis (1989) und Sleep & Ma (1997) im betrachteten Temperaturbereich als linear von der Temperatur abhängig charakterisiert werden konnte. Zudem wurde im betrachteten Temperaturbereich von 20 °C bis 100°C kein abweichendes Verhalten der reinen und der angefärbten Fluide beobachtet, so daß die eingesetzten Farbstoffe hinsichtlich der Dichte als ideale Tracer angesehen werden können. Damit kann die Dichte in guter Näherung durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\rho_{Fl} = A \cdot T + B \quad (3.2)$$

Die Ermittlung der in Gl 3.2 auftretenden Konstanten A und B kann über mindestens zwei Dichtewerte bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen. Dabei gilt, daß je größer der Temperaturunterschied zwischen den einzelnen Datenpunkten ist, mit desto größerer Genauigkeit kann die Bestimmung von A und B erfolgen. Wird dieses Vorgehen auf die gemessenen Dichtedatenpaare angewandt, so ergeben sich als Konstanten A und B die in Tab. 3.3 aufgelisteten Werte.

Tab. 3.2: Konstanten A und B der verschiedenen Fluide zur Dichteberechnung

Fluid		Messung	
		A	B
<b>LNAPL</b>	1,3-Dimethylbenzol (m-Xylol)	-0,0009	0,8822
	1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	-0,0008	0,8818
	Kerosin	-0,0008	0,8107
<b>DNAPL</b>	Trichlorethen (TCE)	-0,0018	1,4948
	1,2-Dichlorbenzol (o-DCB)	-0,0011	1,3283
<b>Referenzfluid:</b>	Wasser	-0,0005	1,0106

## 3.3 Dynamische/kinematische Viskosität

### Gängige Meßmethoden

Die dynamische oder kinematische Viskosität  $\eta$  bzw.  $\nu$  eines Fluids kann experimentell auf unterschiedliche Arten ermittelt werden, von denen hier nur kurz die gebräuchlichsten dargestellt werden. Bei der *Kugelfallmethode* läßt man eine Kugel mit dem Durchmesser  $d$  und der Dichte  $\rho_K$  mit der Geschwindigkeit  $v$  im Fluid mit der Dichte  $\rho_F$  unter Schwerkräfteinfluß absinken. Über das Kräftegleichgewicht Widerstandskraft in laminarer Strömung der Kugel  $F_R$  - Gewichtskraft abzüglich Auftrieb  $F_G$  an der Kugel kann die Viskosität berechnet werden. Das Meßprinzip des *Ubbelohde-Viskosimeters* basiert auf unterschiedlichen Durchflußgeschwindig-

keiten von Flüssigkeiten verschiedener Viskosität durch eine Kapillare mit bekanntem Durchmesser. Da die Viskosität  $\eta$  eine Stoffkonstante ist, hängt die Durchflußgeschwindigkeit nur von der Temperatur und dem Druck ab. Dieses Verfahren ist jedoch bei hochviskosen Flüssigkeiten nicht einsetzbar, da es sonst zu einem Verstopfen der Kapillaren kommen kann. Es muß in diesen Fällen auf das *Rotationsviskosimeter* ausgewichen werden, bei dem sich in einem Spalt zwischen zwei sich gegeneinander drehenden Zylindern in der sich dort befindenden Flüssigkeit eine laminare Strömung ausbildet. Die Schubspannung in der Flüssigkeit baut ein Drehmoment auf, das an den Zylinderwänden angreift und dort gemessen wird. Über das Drehmoment kann wiederum auf die Viskosität rückgeschlossen werden.

### **Experimentelle Bestimmung der Viskosität**

Die Messung der kinematischen Viskosität erfolgte nach DIN 51562: Viskosimetrie (1999). Dazu wurden Ubbelohde-Viskosimeter aus DURAN<sup>®</sup>-Glas der Firma Schott-Geräte GmbH, Typ 501 00 bzw. 501 03 eingesetzt. Ein Ubbelohde-Viskosimeter besteht im wesentlichen aus dem Belüftungs-, Kapillar- und Füllrohr sowie einer Kapillaren mit dem Meßgefäß, der Vorlaufkugel und dem Niveaugefäß (Abb. 3.2) und besitzt eine spezifische Gerätekonstante  $K$ , die durch Vergleichsmessungen mit Normalviskosimetern an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig mit einer relativen Unsicherheit von 0,65% bestimmt wurden.

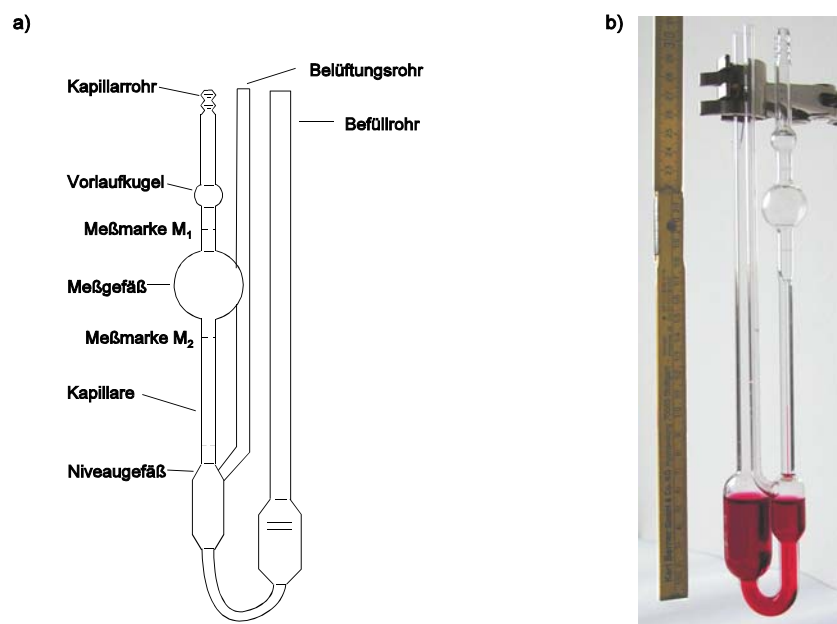
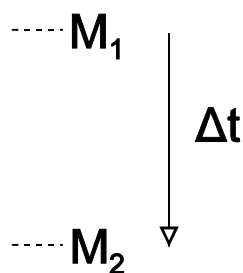


Abb. 3.2: Ubbelohde-Viskosimeter a) schematischer Aufbau, b) mit dem Meßfluid gefülltes Viskosimeter

Vor Beginn der Messung war die sorgfältige Reinigung und Trocknung des Viskosimeters erforderlich. Dann wurde die Meßflüssigkeit durch das Befüllrohr in das Vorratsgefäß gefüllt. Die Temperierung des Viskosimeters erfolgte, analog zur Dichtemessung, in einem Temperaturbereich von 20°C bis 95°C in Schritten von 5°C durch das thermostatiertes Wasserbad. Nach DIN 51562, Teil 1 war eine Temperierzeit von 20 Minuten ausreichend. Infolge der zum Teil hohen Temperaturen bis 95°C wurde die Zeitspanne für höhere Temperaturen (ab 60°C) die

minimale Temperierzeit auf 40 Minuten festgesetzt und über Kontrollmessungen als hinreichend bestätigt.



Nach Einziehen der Meßflüssigkeit in die Vorlaufkugel strömte das Fluid unter Schwerkraft laminar durch die Kapillare. Infolge des hängenden Kugelniveaus war die mittlere Druckhöhe und damit die Fließgeschwindigkeit durch die Kapillare von der Füllmenge entkoppelt. Da die kinematische Viskosität  $\nu$  eine Fluidkonstante ist, ist die Durchflußgeschwindigkeit nur eine Funktion von der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$ . Es wurde daher die Zeitspanne  $\Delta t$  gemessen, die ein genau definiertes Volumen der zu prüfenden Flüssigkeit zum Durchlaufen der Kapillaren benötigte. Die Definition des Volumens erfolgte durch die Ringmeßmarken  $M_1$  und  $M_2$ .

Abb. 3.3: Detail: Vorlaufkugel und Meßmarken

Die kinematische Viskosität erhält man dann als Produkt der Differenz der gemessenen Durchflußzeit  $\Delta t$ , einem Korrekturbeiwert  $t_H$  und der Gerätekonstanten  $K$ :

$$\nu = K (\Delta t - t_H) \quad (3.3)$$

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten sowie potentielle Meßfehler zu erkennen und zu vermeiden, wurde für jedes Fluid pro Temperaturstufe mindestens vier Durchflußzeiten gemessen. Auch hier wurden sowohl reine Schadstoffe als auch mit definierter Tracerkonzentration angefärbte Chemikalien untersucht. Zusätzlich wurde eine Kontrollmessung mit Wasser durchgeführt und mit Literaturdaten verglichen.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Da durch die Methode des Ubbelohde-Viskosimeters die Viskosität kinematisch ( $\nu = \eta/\rho$ ) und nicht dynamisch ( $\eta$ ) ermittelt wurde, mußte zusätzlich noch die in Kap. 3.3 diskutierte lineare Temperaturabhängigkeit der Dichte mit betrachtet werden. Es zeigt sich, daß die kinematische Viskosität nach folgender Gleichung mit zunehmender Temperatur immer schwächer abnimmt:

$$\nu = A \ln T + B \quad (3.4)$$

Die empirischen Konstanten  $A$  und  $B$  wurden über die Meßdaten ermittelt und sind in Tab. 3.3 für die untersuchten Chemikalien aufgelistet. Der Vergleich der nach Gl. 3.4 berechneten Werte mit Literaturdaten, die meist nur für Fluidtemperaturen von 20°C vertafelt sind, liefert für alle Fluide eine sehr gute Übereinstimmung. Für das Referenzfluid Wasser ergibt sich eine Abweichung vom Meß- zum Literaturwert von 1,03%, von den betrachteten Schadstoffen konnte die Viskosität von DCB mit einer Genauigkeit von ca. 0,3% Abweichung vom Literaturwert am genauesten gemessen werden, während wiederum bei TCE mit 3,35% die größte Abweichung von Literaturwert festzustellen war. Für alle Fluide konnte kein Zusammenhang zwischen

Viskosität und Farbstoff festgestellt werden, da die Messungen ohne und mit Tracer im Rahmen der Reproduzierbarkeit dieselben Werte lieferten.

Tab. 3.3: Empirische Koeffizienten A und B zur Berechnung der kinematischen Viskosität der verschiedenen untersuchten Fluide

Fluid	A	B
<b>LNAPL</b> 1,3-Dimethylbenzol (m-Xylol)	- 0,2284	1,4430
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	-0,2690	1,6449
Kerosin	-0,5943	3,3761
<b>DNAPL</b> Trichlorethen (TCE)	-0,1063	0,7267
1,2-Dichlorbenzol (o-DCB)	-0,3501	2,0994
<b>Referenzfluid</b> Wasser	-0,4363	2,2974

Infolge der Verringerung der kinematischen Viskosität mit steigender Temperatur steigt der  $k_f$ -Wert und mit ihm die Durchlässigkeit des Bodens. Infolge der starken Verringerung der Viskosität von Wasser mit der Temperatur verdoppelt sich beispielsweise der Durchlässigkeitsbeiwert und damit die Filtergeschwindigkeit bei einem konstant gehaltenen Piezometerhöhengradienten für eine Temperaturerhöhung von 20 auf 60°C. Bei einer Erhöhung auf Temperaturen nahe des Siedepunktes von Wasser wird sogar eine dreifach bessere Durchlässigkeit erreicht.

### 3.4 Ober- und Grenzflächenspannung

#### Gängige Meßmethoden

Die Grenzflächenspannung  $\sigma$  zweier benachbarten Fluide wird durch die unterschiedlichen Anziehungskräfte der Moleküle untereinander und der daraus resultierenden tangentialen Kraftkomponenten entlang der Grenzfläche bewirkt. Zur experimentellen Erfassung dieser tangentialen Kraft seien beispielhaft nur einige Methoden genannt (s. Barczewski, 1999). Bei der *Ringmethode* wird ein Metallring in die benetzende Flüssigkeit eingetaucht und anschließend in die nichtbenetzende Flüssigkeit hochgezogen, bis die am Ringrand entstandene Flüssigkeitshaut abreißt. Über einen eingebauten Kraftmesser wird die auf den Ring wirkende Kraft und daraus resultierend die Grenzflächenspannung beobachtet, die kurz vor dem Abreißen des Flüssigkeitsfilms ihren Maximalwert erreicht. Die *Randwinkelmessung* dagegen nutzt das Prinzip der Kohäsionskräfte. Es wird eine Kapillare mit dem Innenradius  $r$  von der nichtbenetzenden in die benetzende Flüssigkeit eingebracht. Aufgrund der Kohäsionskräfte steigt der Fluidspiegel in der Kapillaren um eine Höhe  $h$  an. Dieser Anstieg sowie der Randwinkel werden gemessen. Beim *Blasendrucktensiometer* wird ein Gas in eine Flüssigkeit über eine Öffnung eingeleitet, so daß der Innendruck in dieser Gasblase von der Grenzflächenspannung der umgebenden Flüssigkeit abhängig ist. Die Grenzflächenspannung  $\sigma$  der Flüssigkeit ist dann über den Blaseninnendruck und den an der Öffnung herrschenden hydrostatische Druck definiert. Dagegen wird in einem *Tropfenvolumentensiometer* an einer Kapillaren ein Tropfen der nichtbenetzenden Flüssigkeit mit der Dichte  $\rho_{nw}$  im Medium der benetzenden Phase mit der Dichte  $\rho_w$  erzeugt. Wird die Auf- bzw. Abtriebskraft des Tropfen größer als die Haltekraft an der Kapillaren, löst er sich und steigt nach oben. Dabei wird er von der Photodiode detektiert. Es wird daher die Zeit zwischen dem Detektieren der einzelnen Tropfen gemessen und gespeichert.

Durch den kontrollierten Durchfluß mittels der Spritze kann das Volumen eines jeden gelösten Tropfen berechnet werden.

### **Experimentelle Bestimmung der Grenzflächenspannung**

Es wurde die dynamische Messung gewählt, die auf der Erfassung der Änderungsrate der Grenzflächenspannung beruht. Der Versuchsaufbau setzt sich nach Abb. 3.4 aus den folgenden Bestandteilen zusammen: Die Mikroliterpumpe dient zur Förderung des nichtbenetzenden Fluids in die Meßeinrichtung und steuert die Rate, mit der sich die Grenzfläche ändert. Das Temperiergefäß aus Glas besteht aus einem äußeren Ring, in dem das über einen externen Thermostat vorgewärmte Wasser zirkuliert. Um jegliche Erschütterung während der sensitiven Messung zu vermeiden, ist eine Trennung zwischen Temperierflüssigkeit und Meßflüssigkeit erforderlich, so daß im Inneren des Temperiergefäßes die eigentliche Versuchseinrichtung angeordnet ist. Die Messung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und den organischen Schadstoffen wurde aufgrund der Sensitivität der Oberfläche auf Verunreinigungen für den reinen und angefärbten Schadstoff vorgenommen. Für jede Temperaturstufe wurden für die einzelnen Fluid-Fluid-Kombinationen mindestens vier Meßserien durchgeführt. Aufgrund des hohen Meßaufwands wurde das Temperaturintervall der einzelnen Meßserien zu 10°C gewählt, so daß in den Untersuchungen ein Meßbereich von 20°C bis 90°C abgedeckt wurde.

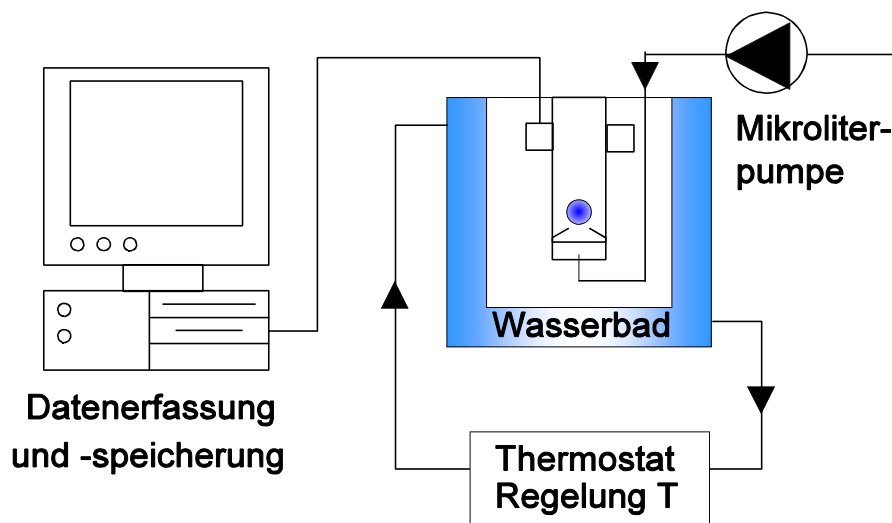


Abb. 3.4: Meßeinrichtung und -peripherie eines Tropfenvolumentensimeters

Über die Kapillare wird mit konstantem Durchfluß das nichtbenetzende Fluid in das benetzende Fluid eingeleitet, z.B. Öl in Wasser. Die Kapillare muß dabei entsprechend der vorliegenden Dichte nach oben (LNAPL) oder nach unten (DNAPL) ausgerichtet sein. Es bildet sich dann ein Tropfen an der Kapillaren aus, dessen Volumen durch die Einleitungsrate und die zugehörige Zeitspanne bekannt ist. An diesem Tropfen greifen zwei entgegengesetzt wirkende Kräfte an: die Auftriebskraft nimmt mit größer werdendem Tropfenvolumen  $V_{Tr}$  zu, während der Tropfen durch die Grenzflächenspannung  $\sigma_{ij}$  zwischen benetzender und nichtbenetzender Phase an der Kapillaren gehalten wird. In dem Moment, an dem sich der Tropfen von der Kapillaren löst, herrscht dort ein Kräftegleichgewicht:

$$V_{Tr} (\rho_S - \rho_L) g = \sigma_{ij} \pi d \quad (3.5)$$

Da kontinuierlich unbelastete Flüssigkeit zugegeben wird, findet eine Minimierung der Diffusion und der Oberflächeneffekte statt. Über die Lichtschranke werden die abgelösten, unter Auftrieb aufsteigenden Tropfen detektiert und die Zeitspanne zwischen dem Durchlaufen gemessen. Damit ist das Volumen jedes Tropfens  $V_{Tr}$  bekannt, und seine Auftriebskraft kann ermittelt werden. Über den Durchmesser der Kapillaren  $d$  von  $254 \mu\text{m}$  kann die Grenzflächenspannung durch Umformung von Gl. 3.5 ermittelt werden:

$$\sigma_{ij} = \frac{\pi d}{V_{Tr} (\rho_S - \rho_L) g} \quad (3.6)$$

Die Dichten der benetzenden und nichtbenetzenden Phase  $\rho_S$  und  $\rho_L$  wurden nach Kap. 3.3 in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt. Bei allen Untersuchungen war dabei zu beachten, daß die Messung der Grenzflächenspannung sehr empfindlich auf äußere Einflüsse wie Erschütterungen reagiert.

### Ergebnisse und Diskussion

In Analogie zu den Arbeiten von Jasper (1972), McCafferey (1972) und Sleep & Ma (1997) konnte für die untersuchten Systeme von reinen bzw. angefärbten Schadstoffen Xylol, Mesitylen und DCB und Wasser eine lineare Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Temperatur beobachtet werden. Im betrachteten Temperaturbereich nahmen die Grenzflächenspannungen dieser System um nahezu 25% bei Xylol-Wasser, um ca. 14,5% bei Mesitylen-Wasser sowie um 21,7% bei DCB-Wasser ab. Dagegen konnte für die Systeme TCE-Wasser und Kerosin-Wasser keine maßgebende Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung beobachtet werden. Alle gemessenen Grenzflächenspannungen verhalten sich als lineare Funktion der Temperatur. Damit kann allgemein die Grenzflächenspannung zwischen zwei Fluiden über zwei stoffspezifische Konstanten A und B beschrieben werden:

$$\sigma_{ij} = A \cdot T + B \quad (3.7)$$

Die stoffspezifischen Koeffizienten A und B sind in Tab. 3.4 aufgezeigt.

Tab. 3.4: Koeffizienten A und B der Grenzflächenspannung von Schadstoff und Wasser

Fluid	reiner Schadstoff - Wasser		
	A	B	
<b>LNAPL (Oil Red)</b>	m-Xylol	-0,1222	37,313
	Mesitylen	-0,0724	37,597
	Kerosin	-0,0036	24,929
<b>DNAPL (Oil Blue)</b>	TCE	-0,0066	22,097
	o-DCB	-0,0995	34,467



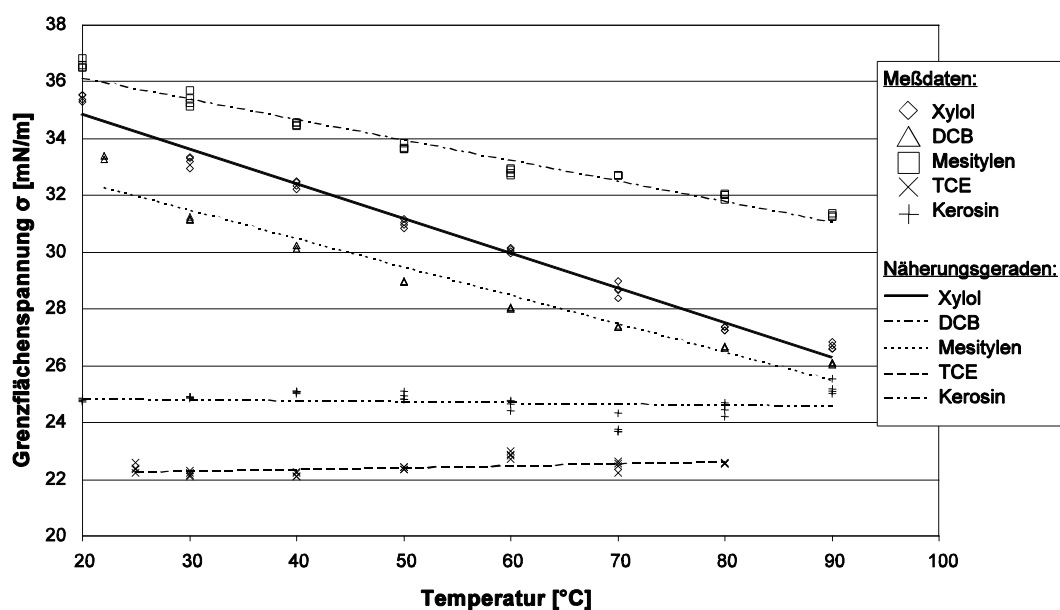


Abb. 3.5: Grenzflächenspannung zwischen Wasser und reinen Chemikalien: Meßwerte sowie lineare Näherungsgeraden

Die starke Änderung der Grenzflächenspannung mit der Temperatur nach Abb. 3.5 zwischen Xylol, Mesitylen oder DCB und Wasser bewirkt eine Zunahme der Mobilität der Chemikalie im Boden, da mit zunehmender Temperatur und der daraus resultierenden Verringerung der Grenzflächenspannung der Schadstoff auch in kleinere Poren eindringen kann. Anders verhält es sich für die Systeme Wasser-TCE bzw. Wasser-Kerosin, deren Grenzflächenspannung sich nahezu temperaturunabhängig verhält.

### Sonderfall Oberflächenspannung

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt werden konnte, liegt eine Beeinflussung der Grenzflächenspannung zwischen zwei Fluiden durch die Systemtemperatur vor. Dies gilt auch für den Sonderfall der Oberflächenspannung zwischen einem Fluid und seinem Dampf, die mit steigender Temperatur abnimmt und am kritischen Punkt Null wird. Nach dem International Formulation Committee (1967) kann die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Wasserdampf in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden:

$$\sigma_w = \frac{413,46 - 0,625 T}{2745,12} \cdot \left( \frac{374,15 - T}{647,3} \right)^{1,256} \quad (3.8)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Oberflächenspannung nach dem empirischen Ansatz von Yaws (1999) ermittelt, der sowohl für organische als auch für anorganische Fluide nach folgender Gleichung bestimmt werden kann:

$$\sigma = A \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (3.9)$$

A und n sind empirische Konstanten, die für jedes Fluid bestimmt werden müssen und die für viele Fluide in Yaws (1999) vertafelt sind.

Sind die Oberflächenspannungen zwischen Wasser und Luft  $\sigma_{WL}$  sowie Schadstoff und Luft  $\sigma_{SL}$  bekannt, so gilt die Kräftebilanz der am Schadstofftropfen angreifenden Ober- und Grenzflächenspannungen über die Kontaktwinkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  nach Abb. 3.6:

$$\begin{aligned} \sigma_{WL} \cos \gamma &= \sigma_{SL} \cos \beta \\ &- \sigma_{SW} \cos \alpha \end{aligned} \quad (3.10)$$

Schon 1907 entwickelte Antonoff (Donahue & Bartell, 1951) den vereinfachten Ansatz zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Schadstoff unter Vernachlässigung der Kontaktwinkel:

$$\sigma_{SW} = \sigma_{WL} - \sigma_{SL} \quad (3.11)$$

Die Änderung der Grenz- bzw. Oberflächenspannungen mit der Temperatur hat einen direkten Einfluß auf die Mobilität der Fluide im Porenraum.

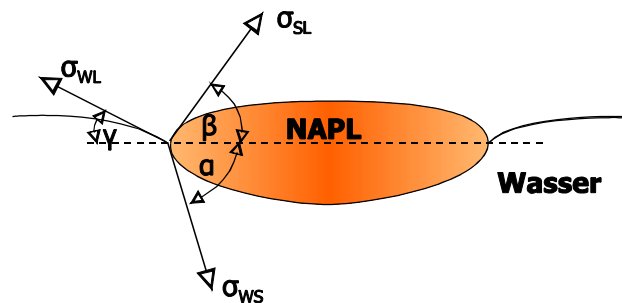


Abb. 3.6: Kräftegleichgewicht an einem Schadstofftropfen

### 3.5 Kapillardruck-Sättigungsbeziehung

#### Gängige Meßmethoden

Nach Kap. 2.2.1 wird der Kapillardruck in einem porösen Medium stark durch die Sättigung des Porenraums mit der benetzenden Phase bestimmt. Zur Ermittlung des Kapillardrucks für unterschiedliche Sättigungsgrade stehen nach Corey (1994) fünf verschiedene Methoden zur Verfügung. Die einfachste Methode ist, eine *lange Säule* mit dem zu untersuchenden trockenem porösen Medium zu befüllen und teilweise in die benetzende Flüssigkeit einzutauchen. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands wird über Bodenproben die Sättigung ermittelt. Bei der Methode nach Briggs & McLane (1907) wird eine Bodenprobe in einer *Zentrifuge* über Einstellen bestimmter Winkelgeschwindigkeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes drainiert. Beim *Dampfdruckverfahren* wird eine Bodenprobe mit bekannter Sättigung der benetzenden Phase in einem Behälter mit der umgebenden Atmosphäre ins Gleichgewicht gebracht, so daß der Kapillardruck durch den Dampfdruck der benetzenden Phase im Gleichgewichtszustand bestimmt wird. Dieses Verfahren ist allerdings nur bei Systemen anwendbar, bei denen die nichtbenetzende Phase ein Gas ist. Gardner et al. (1922) und Richards (1928) entwickelten das Verfahren der *Druckzelle*. Die zu betrachtende Bodenprobe steht in Kontakt mit einem zweiten vollgesättigten Medium, welches auch Kapillarsperre genannt wird und einen so hohen Eindringdruck besitzt, daß während der gesamten Versuchsdurchführung keine Eindringen des nichtbenetzenden Fluids in dieses Medium stattfinden kann. Sie besteht häufig aus porösem Keramik, Plastik oder gesintertem Glas. Die Bodenprobe wird durch Anlegen eines Druckgradienten schrittweise entwässert, während gleichzeitig die Druckdifferenz zwischen dem benetzenden und nichtbenetzenden Fluid gemessen wird. Brooks (1980) zeigte, daß diese

Methode auch für die Ermittlung des Kapillardrucks beim Imbibitionsvorgang eingesetzt werden kann, wenn eine genau abgemessene Menge der benetzenden Phase einer Bodenprobe zugegeben und nach einer gewissen Zeit der Druck gemessen wird.

### Versuchsaufbau zur Bestimmung der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung mit dem Verfahren der Gamma-( $\gamma$ )-Dichtemessung

Die Kapillardruck-Sättigungsbeziehung wurde über das Verfahren der  $\gamma$ -Dichtemessung ermittelt, welche kontinuierlich und zerstörungsfrei Punktinformationen über die Wassersättigung liefert. Das Meßprinzip basiert dabei auf der Abschwächung von radioaktiver Strahlung beim Durchstrahlen von Materie durch Absorption im durchstrahlten Medium (z.B. Schiegg, 1979). Die radioaktive Strahlung wird durch eine in einem Abschirmbehälter befindliche Cäsium-Quelle  $\text{Cs}^{137}$  mit einer Aktivität  $A = 3,7 \cdot 10^{10}$  Bq ausgesandt und im gegenüberliegenden Detektor gemessen. Zwischen Strahlenquelle und Detektor, die über einen Kragarm unverschiebbar miteinander verbunden sind, ist der zu untersuchende Bodenkörper angeordnet. Um während der Versuchsdurchführung an verschiedenen Punkten messen zu können, wird über ein fernsteuerbares Traversiergerät das System Quelle - Kragarm - Detektor an die gewünschte Position verschoben. Dabei sind Positioniergenauigkeiten sowohl horizontal als auch vertikal von 0.1 mm möglich. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 3.7 dargestellt und in Färber & Betz (1996) detailliert beschrieben.

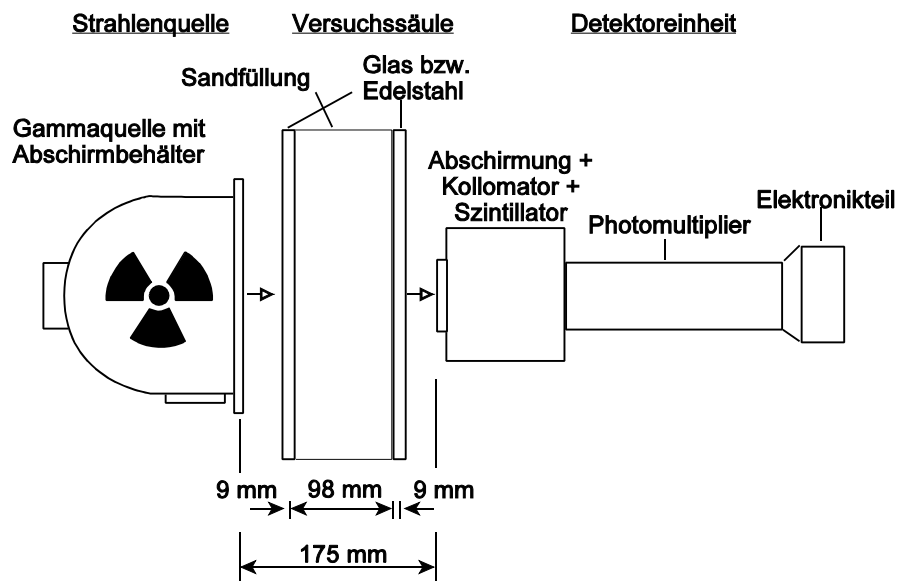


Abb. 3.7: Schematische Messanordnung (aus Betz & Färber, 1995)

Die von der Strahlenquelle ausgesandte Strahlung besitzt die Intensität  $I_0$  und wird beim Durchdringen eines Mediums zum Teil adsorbiert, so daß nach Austritt aus dem durchstrahlten Material nur noch die Strahlenintensität  $I$  vorhanden ist. Nach dem Beer-Lambertschen Gesetz (Gerthsen et al., 1992) ist die Abschwächung  $s$  als Verhältnis der Strahlenintensität vor und nach dem durchstrahlten Material über einen stoffspezifischen Schwächungskoeffizienten  $\mu_i$  [1/m] und die durchstrahlte Materialdicke  $d_i$  [m] wie folgt zu berechnen:

$$s = \frac{I_0}{I} = e^{-\mu_i d_i} \quad (3.12)$$

Werte des Schwächungskoeffizienten  $\mu_i$  sind nach Kuchling (1999) in Tab. 3.5 aufgelistet. Deutlich zu erkennen ist, daß Gase, z.B. Luft, im Vergleich zu Feststoffen oder Flüssigkeiten eine um Größenordnungen niedrigere Abschwächung bewirken.

Tab. 3.5: Schwächungskoeffizienten  $\mu$  für Cs<sup>137</sup> verschiedener Stoffe (Kuchling, 1999)

Material	Dichte $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Schwächungs- koeffizient $\mu$ [1/m]
Luft	125	$1.04 \cdot 10^{-6}$
Wasser	$\approx 1000$	$8.50 \cdot 10^{-4}$
Glas	2230	$1.65 \cdot 10^{-3}$
Sand	$\approx 1700$	$1.65 \cdot 10^{-3}$
Aluminium	2702	$2.0 \cdot 10^{-3}$
Blei	11340	$1.3 \cdot 10^{-2}$

Beim Durchstrahlen mehrerer verschiedener Materialien mit unterschiedlichen Dicken und Schwächungskoeffizienten ergibt sich die Gesamtabschwächung als Produkt der Einzelabschwächungen:

$$s = \frac{I}{I_0} = e^{-\sum_{i=1}^n \mu_i d_i} = \prod_{i=1}^n s_i \quad (3.13)$$

Die Gesamtabschwächung der Versuchssäule setzt sich aus den Einzelabschwächungen von Isolierung, Glas, Sand und Wasser zusammen. Die Abschwächung durch Luft wird vernachlässigt.

Da sich während der Messung, in Abb. 3.8 dargestellt, die Abschwächung durch die trockene, isolierte und sandgefüllte Glassäule nicht verändert, bleibt als einzige mit der Zeit veränderliche Größe das Wasser im Porenraum übrig. Somit kann nach Gl. 3.12 und 3.13, mit der Kenntnis des Schwächungskoeffizienten  $\mu_{\text{Wasser}}$ , eine äquivalente Wasserschichtdicke berechnet werden. Diese „Dicke“  $d_{\text{Wasser}}$  wird über die Porosität in die entsprechende Wassersättigung umgerechnet. Da es nicht möglich ist, bei den Experimenten definierte Wassersättigungen mit ausreichender Genauigkeit einzustellen, war für die Kalibrierung der Einsatz von Aluminiumplättchen mit einer Dicke von ca. 2 bzw. 4 mm erforderlich. Da sich die Blechchargen z.T. erheblich unterschieden, wurden alle Plättchen aus einer Charge hergestellt. Färber & Betz (1996) ermittelten über zahlreiche Experimente den Schwächungskoeffizienten von Aluminium im Vergleich zu Wasser und geben ihn mit folgendem Wert an:

$$\frac{\mu_{\text{Alu}}}{\mu_{\text{W}}} = 2,39299 \quad (3.14)$$

Über diese Beziehung ist es möglich, die erforderliche Aluminiumblechstärke für jede beliebige Wassersättigung zu berechnen. Um den gesamten Meßbereich zuverlässig abzudecken, wurde die Kalibrierung über einen Bereich von ca. -20 bis +120 % Wassersättigung durchgeführt. Damit konnte sichergestellt werden, daß alle Meßwerte innerhalb des Kalibrierungsbereichs liegen. Zusätzlich mußte eine separate Nullmessung der isolierten, leeren sowie der mit Wasser bzw. mit trockenem Sand gefüllten Versuchssäule durchgeführt werden, um die Grundabschwächung in mm Aluminium der Glassäule und der Sandfüllung zu erfassen.

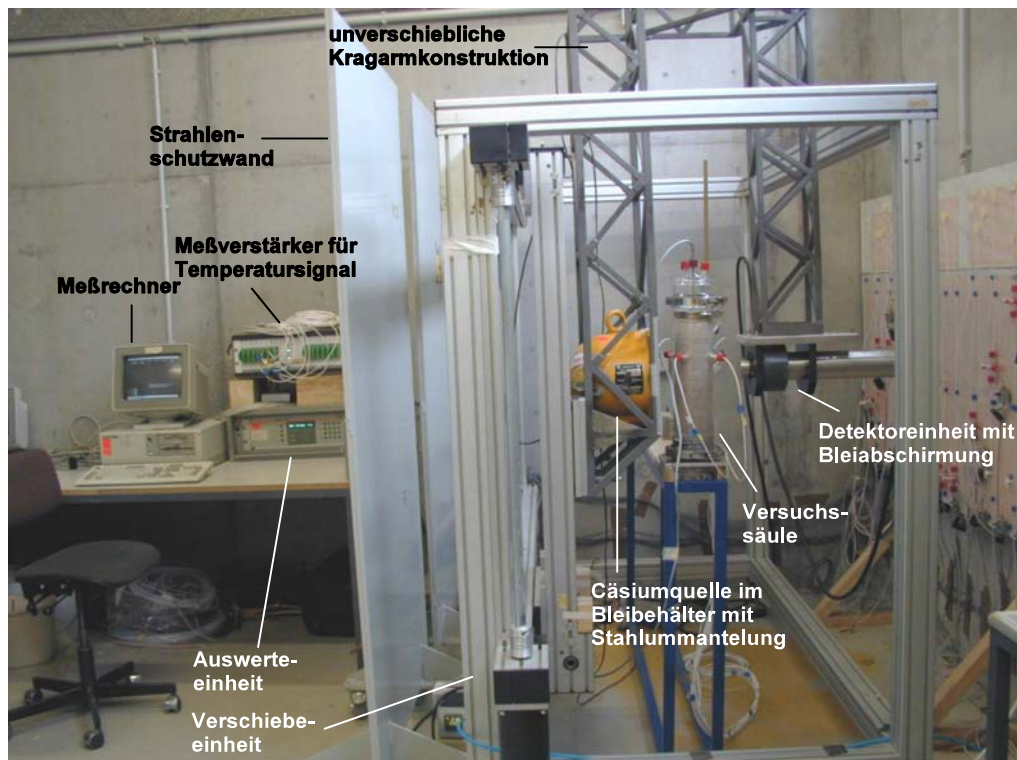


Abb. 3.8:  $\gamma$ -Dichtemessung mit Auswerteeinheit und Verschiebeeinrichtung

### Gemessene Kapillardruck-Sättigungsbeziehungen

Der Drainagevorgang der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung bei 20°C wurde für den Grobsand mit der Methode der  $\gamma$ -Dichtemessung betrachtet. In einer doppelwandigen Edelstahlsäule mit einer Länge von 1,80 m wird in das Innenrohr der trockene Sand homogen geschüttet, während der Ringspalt über einen externen Thermostat temperiert wird. Zuvor wird über eine Nullmessung der leeren und mit Wasser gefüllten Versuchssäule die Grundabschwächung der Säule sowie der exakte Innendurchmesser des Rohres ermittelt. Über eine weitere Nullmessung wird nach Einfüllen des porösen Mediums die Porosität des Sandes für jeden Meßpunkt ermittelt. Anschließend erfolgt eine Verdrängung der im Porenraum vorliegende Luft durch eine Durchströmung der Sandschüttung mit CO<sub>2</sub>. Wird der Sand dann mit Wasser überstaut, löst sich das CO<sub>2</sub> vollständig in Wasser. Es wird eine Sättigung  $S_w$  von 100% erreicht, die über eine weitere Nullmessung nachgewiesen wird und als Ausgangswert für die Messung dient.

Bei der Drainage der Sandschüttung unter Schwerkrafteinfluß stellt sich innerhalb von Tagen bis Wochen eine Sättigungsverteilung über die Höhe entsprechend der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung ein. Über eine kontinuierliche Sättigungsmessung konnte dabei der Zeitpunkt, zu dem sich die stationäre Sättigungsverteilung über die Höhe eingestellt hat, zu ca. 24 Stunden abgeschätzt werden. Die Druckrandbedingung wurde definiert durch den Grundwasserspiegel. Die Absenkung erfolgte schlagartig auf die gewünschte Sollhöhe. Der Kapillardruck ergibt sich aus dem vertikalen Abstand zum Referenzpunkt unter Atmosphärendruck.

In Abb. 3.9 ist der räumlich-zeitliche Verlauf des Drainagevorgangs unter Schwerkraft im Grobsand dargestellt, welcher infolge der hohen Permeabilität des Sandes sehr schnell verläuft. Schon nach  $t = 140$  s ist die Wassersättigung im oberen Bereich der Sandschüttung stark gesunken, während bis zu einer Höhe von ca. 30 cm noch eine Vollsättigung des Porenraums vorliegt. Nach  $t = 450$  s hat sich das poröse Medium soweit entwässert, daß sich der Kapillarsaumbereich ausbildet. Dagegen betragen die Sättigungen oberhalb des Kapillarsaums zu diesem Zeitpunkt noch über 20%. Diese nehmen mit der Zeit langsam ab und erreichen nach ca. 24 Stunden den Gleichgewichtszustand mit einer Residualsättigung von ca. 7%. Die sich über die Höhe ausbildende Sättigungsverteilung läßt sich über die  $p_c$ - $S_w$ -Kurve nach BROOKS & COREY beschreiben.

Der Vergleich der ermittelten  $p_c$ - $S_w$ -Kurven für den Grobsand mit den empirisch berechneten Kurven nach BROOKS-COREY (Gl. 2.12 und 2.13) und die Umrechnung für den Ansatz nach VAN GENUCHTEN (Gl. 2.15) mit den nach Tab. 3.6 aufgelisteten Werten in Abb. 3.10 zeigt, daß beide Ansätze die Abhängigkeit des Kapillardrucks von der Wassersättigung sehr gut wiedergeben.

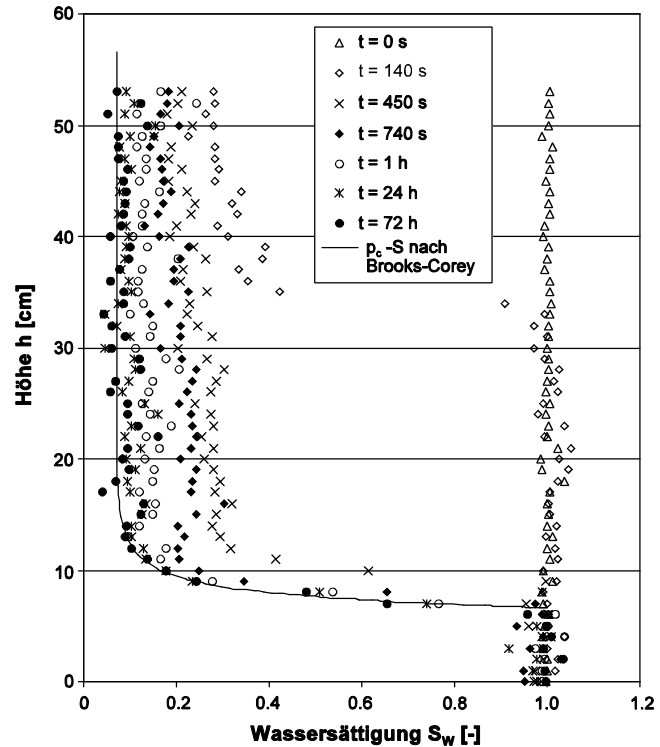


Abb. 3.9: Räumlich-zeitlicher Verlauf der Wassersättigung  $S_w(y,t)$  nach Vollsättigung und Drainierung des Grobsands bei  $20^\circ\text{C}$

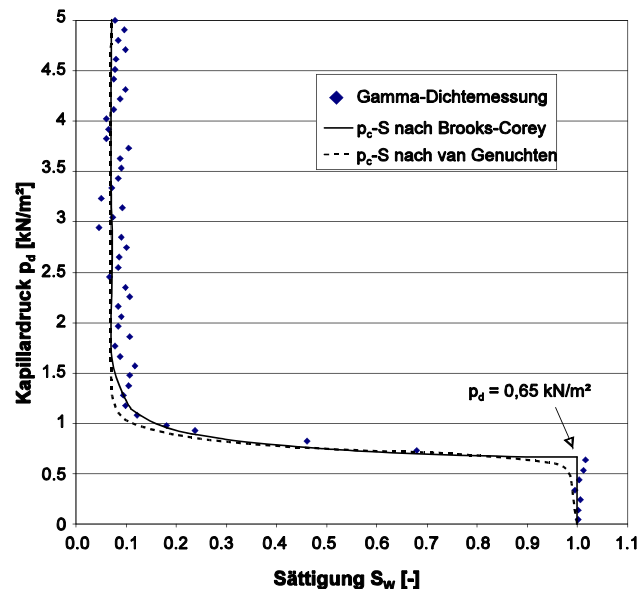


Abb. 3.10: Vergleich der gemessenen Kapillardrücke  $p_c$  und zugehörigen Sättigungen  $S_w$  mit den empirischen  $p_c$ - $S$ -Kurven nach BROOKS-COREY und VAN GENUCHTEN bei  $20^\circ\text{C}$  für Grobsand

Tab. 3.6: Parameter nach BROOKS &amp; COREY und VAN GENUCHTEN für Grobsand

	$p_d$ [kN/m <sup>2</sup> ]	$\lambda$ [-]	$S_r$ [-]	$\alpha$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$m$ [-]	$n$ [-]
BROOKS & COREY	0,65	5,5	0,07008	-	-	-
VAN GENUCHTEN	-	-	0,07008	1,34626	0,91174	11,3396

### Beeinflussung der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung durch die Temperatur

Der Kapillardruck in einem Zweiphasensystem wird nach LAPLACE durch den Porendurchmesser  $r_t$  des Korngerüsts sowie die Oberflächenspannung  $\sigma$  und den Benetzungswinkel  $\alpha$  definiert. Bei einer Temperaturänderung des porösen Mediums verringern sich nach Kap. 3.4 Oberflächenspannung und Benetzungswinkel, so daß der Kapillardruck  $p_c$  bei konstantem Porendurchmesser mit steigender Temperatur sinkt. Ziel der Untersuchungen war es daher, über Messung der  $p_c$ - $S_w$ -Beziehung für das Wasser-Luft-System bei unterschiedlichen Temperaturen einerseits die Größenordnung der Kapillardruckabnahme abschätzen zu können und andererseits den bekanntesten Ansatz von Parker et al. (1987) zur Umrechnung einer bekannten Kapillardruck-Sättigungsbeziehung über Skalierungsfaktoren auf andere Temperaturen zu überprüfen und, falls erforderlich, zu modifizieren.

Es wurden die Sättigungen für die Temperaturstufen 20°C (s. vorh. Kapitel), 40°C und 70°C gemessen und in Abhängigkeit des über den Abstand zum Grundwasserspiegel definierten Kapillardrucks in Abb. 3.11 dargestellt. Es ist eine starke Beeinflussung des Verlaufs der  $p_c$ - $S_w$ -Kurve durch die unterschiedlichen Systemtemperaturen zu erkennen. Die Kapillardrücke sinken bei gleicher Wassersättigung mit steigender Temperatur. Einerseits nimmt der Eindringdruck  $p_d$  ab, andererseits verringert sich auch durch die Verminderung der Grenzflächenspannung die residuale Sättigung  $S_{rw}$  der benetzenden Phase.

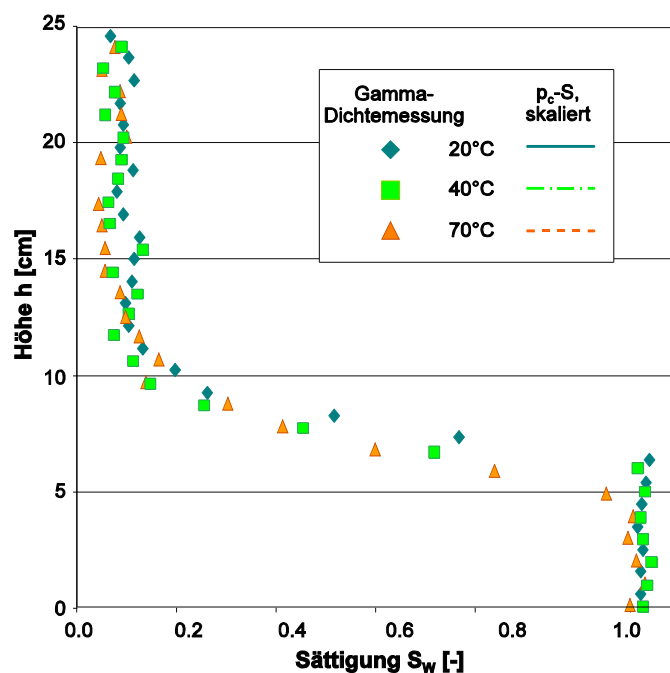


Abb. 3.11: Gemessene  $p_c$ - $S$ -Kurven für Grobsand bei 20°C, 40°C und 70°C

Betrachtet man die Entwicklung der residualen Sättigung mit der Temperatur, die für einen Grobsand durch Überstauen und Drainieren sowie anschließender gravimetrischer Bestimmung der Wassersättigung in einem Temperaturbereich von 20°C bis 95°C bestimmt wurde, so ergibt sich der in Abb. 3.12 dargestellte Verlauf.



Setzt man die Residualsättigung als linear von der Umgebungstemperatur abhängig an, so ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung zu erreichen. Die Bestimmung der Koeffizienten  $a$  und  $b$  nach folgender Gleichung kann über die Messung zweier Residualsättigungen  $S_{rw}$  bei unterschiedlichen Temperatur  $T_1$  und  $T_2$  erfolgen:

$$S_{rw}(T) = a \cdot T + b \quad (3.15)$$

$a$  und  $b$  ergaben sich zu  $-2,1 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $7,4238 \cdot 10^{-2}$ .

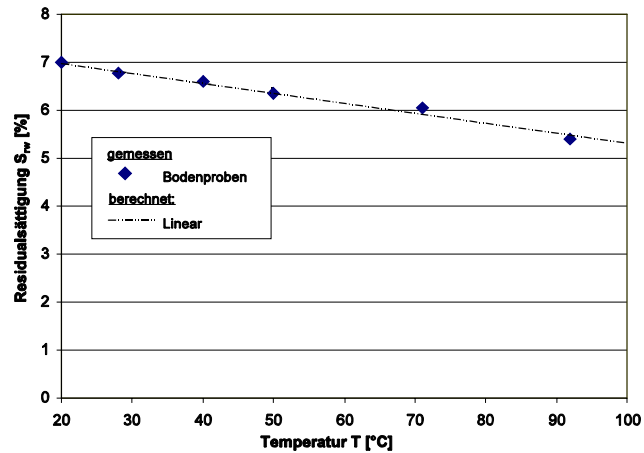


Abb. 3.12: Gemessene und berechnete Residualsättigung als Funktion der Temperatur

Um das temperaturabhängige Verhalten der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung analytisch zu beschreiben, wurde für die empirische Formulierung nach BROOKS-COREY auf die nach Parker et al. (1997) definierten Skalierungsfaktor  $\beta_{wL}$  zurückgegriffen, welche über das Verhältnis der Grenz- bzw. Oberflächenspannungen zu einer beliebigen Temperatur  $T$ , bezogen auf eine Referenztemperatur  $T_0$ , skalieren:

$$p_c(T) = \beta_{wL} \frac{p_d}{S_e^{1/\lambda}} = \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_0)} \cdot \frac{p_d(T_0)}{S_e^{1/\lambda}} \quad (3.16)$$

Zudem wurde die temperaturbedingte Abnahme der Residualsättigung  $S_{wr}(T)$  nach dem linearen Ansatz nach Gl. 3.15 bei der Ermittlung der effektiven Sättigung  $S_e$  nach Gl. 2.11 berücksichtigt. Damit ergibt sich die modifizierte Gleichung nach BROOKS-COREY unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses unter Vernachlässigung der Änderung des Benetzungswinkels zu:

$$p_c(T) = \frac{p_d(T)}{S_e(T)^{1/\lambda}} = \frac{p_d(T_0) \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_0)}}{\left( \frac{S_w - S_{wr}(T)}{1.0 - S_{wr}(T)} \right)^{1/\lambda}} \quad (3.17)$$

Soll für ein poröses Medium die Kapillardruck-Sättigungsbeziehung nach BROOKS-COREY nichtisotherm ermittelt werden, so reicht es nach Gl. 3.20 aus, den Eindringdruck  $p_d$  sowie den Porenverteilungsindex  $\lambda$  für die Referenztemperatur  $T_0$  zu bestimmen. Da  $\lambda$  eine reine Bodenkenngröße ist, muß nur der Eindringdruck über das Verhältnis der Oberflächenspannungen von Wasser bei der betrachteten Temperatur  $T$  sowie der Referenztemperatur  $T_0$  skaliert werden.

Um die Qualität der Skalierung zu überprüfen, wurden die Kapillardruck-Sättigungsbeziehungen  $p_c$ - $S_w$  nach BROOKS-COREY für beide Sande mit den in Tab. 3.6 aufgelisteten Werten für  $p_d$  und  $\lambda$  bei 20°C nach Gl. 3.20 für Umgebungstemperaturen von 40°C bzw. 70°C berechnet und den gemessenen Werten in Abb. 3.13 gegenübergestellt. Dabei wurde die Oberflächenspannung nach Yaws (1999) und die Residualsättigung nach Gl. 3.15 als Funktion der Temperatur ermittelt.



Der Vergleich mit den Meßdaten für Grobsand nach Abb. 3.13 zeigt eine gute Näherung des beobachteten Verhaltens durch die diskutierte Skalierung. Die Verringerung des Eindringdrucks wird dabei für beide erhöhten Temperaturen ebenso treffend beschrieben wie das Verhalten bei geringen Sättigungen. Allerdings ist für 70°C im Bereich der Krümmung der  $p_c$ - $S_w$ -Kurve eine Unterschätzung der Kapillardrücke festzustellen.

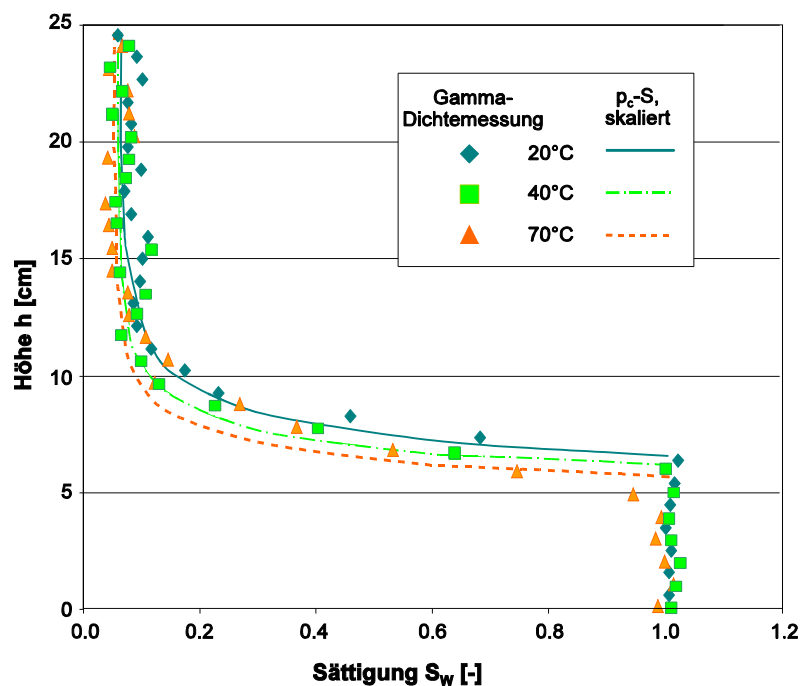


Abb. 3.13: Gemessene und nach Gl. 3.20 skalierte  $p_c$ - $S_w$ -Kurven für Grobsand bei 20°C, 40°C und 70°C

### 3.6 Umrechnung der Versuchsergebnisse auf beliebige Zweiphasensysteme sowie Erweiterung auf Dreiphasensysteme

Die Übertragung einer bekannten Kapillardruck-Sättigungsbeziehung für ein bestimmtes poröses Medium von einem Zweiphasensystem, z.B. Wasser-Luft (wg), auf ein anderes Zweiphasensystem, z.B. Schadstoff-Luft (ng), kann nach Parker et al. (1997) über Skalierungsfaktoren  $\beta_{ij}$  erfolgen. Als Eingangsparameter müssen nur die zugehörigen Oberflächenspannungen  $\sigma_{wg}$  und  $\sigma_{ng}$  bei der gewünschten Temperatur bekannt sein. Soll nun von einer für ein Zweiphasensystem für eine definierte Temperatur gültige Kapillardruck-Sättigungsbeziehung auf ein Dreiphasensystem übergegangen werden, so kommen auch hier wieder Skalierungsfaktoren  $\beta_{ij}$  zum Einsatz. Unter der Annahme, daß es keine direkte Grenzfläche zwischen Wasser- und Gasphase gibt, wird die Gesamtflüssigphasensättigung des Porenraums  $S_t$  definiert:

$$S_t = \frac{S_w + S_n - S_{rw}}{1 - S_{rw}} \quad (3.18)$$

Maßgebend für das Verhalten der Flüssigphase wird dabei nur die Grenzflächenspannung zwischen NAPL und Luft, so daß die Gesamtsättigung der Flüssigphase nach VAN GENUCHTEN wie folgt formuliert werden kann:

$$S_t = \frac{1}{\left[1 + (\alpha \beta_{ng} p_{cng})^n\right]^m} \quad (3.19)$$

bzw. nach BROOKS & COREY ergibt sich  $S_t$  zu:

$$S_t = \left( \frac{p_d}{\beta_{ng} p_{cng}} \right)^\lambda \quad (3.20)$$

Um zusätzlich auch die Hysterese in einem Dreiphasensystem mit berücksichtigen zu können, wurde von Parker et al. (1987) ein Ansatz entwickelt, der wiederum auf der Annahme basiert, daß die Benetzbarkeit in der Reihenfolge Wasser  $\rightarrow$  NAPL  $\rightarrow$  Luft abnimmt. Daher kann zwar NAPL und Gas in Wasser oder Gas in NAPL eingeschlossen werden, aber nicht Wasser in NAPL oder in der Gasphase. Eine Ausnahme bildet der Zustand einer Emulsion von NAPL nach Wilson & Conrad (1984), dieser soll aber aufgrund seiner Beschränkung auf naturferne Zustände nicht weiter betrachtet werden. Auch hier gilt, daß im Dreiphasensystem keine direkte Grenzfläche zwischen Wasser und Luft existiert. Aufgrund dieser Annahmen muß zwischen einer effektiven und scheinbaren Sättigung unterschieden werden. Die effektive Sättigung der benetzenden Phase  $\bar{S}_{ew}$  beschreibt den kohärenten Anteil der wässrigen Phase:

$$\bar{S}_{ew} = \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw}} \quad (3.21)$$

Die effektive Sättigung des porösen Mediums mit Flüssigphase  $\bar{S}_{et}$  ergibt sich dann aus den Anteilen der effektiven Wasser- und NAPL-Sättigung  $S_w$  bzw.  $S_n$  zu:

$$\bar{S}_{et} = \frac{S_w + S_n - S_{rw}}{1 - S_{rw}} = \frac{S_t - S_{rw}}{1 - S_{rw}} \quad (3.22)$$

Dabei wird nicht nur die zusammenhängende NAPL-Phase betrachtet, sondern auch der Anteil der insular verteilt und daher immobil in der wässrigen Phase eingeschlossen ist. Aus  $\bar{S}_{ew}$  und  $\bar{S}_{et}$  kann die effektive Sättigung der Schadstoffphase  $\bar{S}_{en}$  dann ermittelt werden:

$$\bar{S}_{en} = \bar{S}_{et} - \bar{S}_{ew} = \frac{S_n}{1 - S_{rw}} \quad (3.23)$$

Die scheinbare Sättigung der wässrigen Phase  $\bar{S}_{sw}$  dagegen setzt sich aus der effektiven Sättigung der benetzenden Phase  $\bar{S}_{ew}$  sowie der effektiven Sättigung der eingeschlossenen (trapped) Anteile von NAPL  $\bar{S}_{nt}$  und der Gasphase  $\bar{S}_{gtw}$  in Wasser zusammen:

$$\bar{S}_{sw} = \bar{S}_{ew} + \bar{S}_{nt} + \bar{S}_{gtw} \quad (3.24)$$

mit der effektiven Sättigung von nichtmobilem NAPL

$$\bar{S}_{nt} = \frac{S_{nt}}{1 - S_{wr}} \quad (3.25)$$

bzw. der nichtmobilen Gasphase, die in Wasser eingeschlossen ist:

$$\bar{S}_{gtw} = \frac{S_{gtw}}{1 - S_{wr}} \quad (3.26)$$

Analog dazu kann die scheinbare Sättigung der Flüssigphase über die effektive Wasser- und NAPL-Sättigung definiert werden:

$$\bar{S}_{st} = \bar{S}_w + \bar{S}_n + \bar{S}_{gt} \quad (3.27)$$

Hierbei ist  $\bar{S}_{gt}$  der Anteil der Gasphase, der in Wasser oder im Schadstoff nichtmobil eingeschlossen ist. Nach Fayer & Hillel (1986) sowie Parker & Lenhard (1987) wird angenommen, daß die scheinbare Sättigung  $S_s$  als einfache Funktion des Kapillardrucks beschrieben werden kann. Für das Zweiphasensystem Wasser-Luft, also vor dem Eindringen von NAPL in den Porenraum, kann der Kapillardruck in Abhängigkeit der effektiven Sättigung nach BROOKS-COREY (nur für Drainage) oder VAN GENUCHTEN berechnet werden. Der Anteil eingeschlossener Luft ist für die Primärdrainage gleich Null und kann einen Maximalwert entweder für eine scheinbare Vollsättigung des porösen Mediums mit der benetzenden Phase oder den Wendepunkt des Hauptdrainageastes annehmen.

### 3.7 Abschließende Bemerkungen

In diesem Kapitel wurden eingehend die Untersuchungen dargestellt, die die Änderung der Fluideigenschaften Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung mit der Temperatur der Fluide Wasser und aller eingesetzter Schadstoffe aufzeigen und eine Verminderung aller Größen mit steigenden Umgebungstemperaturen belegen. Diese Grundgrößen beeinflussen über den Kapillardruck und den Durchlässigkeitsbeiwert die relative Permeabilität und daher maßgeblich die Mehrphasencharakteristik in einem porösen Medium.

Über nichtisotherme Messung der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung des Zweiphasensystems Wasser-Luft in Böden unterschiedlicher Permeabilität konnte die Abnahme des Kapillardrucks bei konstanter Sättigung nachgewiesen werden. Zudem konnten über die gewonnenen Meßdaten die analytischen Ansätze zur Umrechnung einer für eine Referenztemperatur  $T_0$  bekannten  $p_c$ - $S_w$ -Kurve auf eine beliebige Temperatur über sogenannte Skalierungsfaktoren überprüft und durch das Einbeziehen der Änderung der Residualsättigung modifiziert werden. Dabei zeigt sich für das in einer ungesättigten Bodenzone vorliegende Zweiphasensystem Wasser-Luft eine Abnahme der Kapillardrücke mit steigenden Temperaturen, die maximal 15% des Ausgangswert bei 20°C betragen. Infolge des großen Dichte- und Viskositätsunterschieds von drei bzw. zwei Größenordnungen sowie der hohen Oberflächenspannung von 72,7 mN/m (Kuchling, 1999) wirkt sich die temperaturbedingte Verringerung aller Größen nur wenig auf die Kapillardruck-Sättigungsbeziehung und daher auf die relative Permeabilität des Zweiphasensystems Wasser-Luft aus.

Liegt dagegen eine Kontamination mit einem NAPL im Untergrund oberhalb des Grundwasserspiegels vor, so muß das Dreiphasensystem Wasser-Schadstoff-Luft betrachtet werden. Dabei nimmt die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und NAPL mit ca. 22 ÷ 36 mN/m Werte in derselben Größenordnung wie die Oberflächenspannung der Schadstoffe von ca. 30 ÷ 40 mN/m an. Eine Änderung der Oberflächenspannung des NAPLs bzw. der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Chemikalie hat dann einen starken Einfluß auf das Strömungsverhalten. Daher ist es unumgänglich, die nichtisotherme Mehrphasenprozesse mit zu betrachten und vor allem bei der numerischen Modellierung mit zu berücksichtigen. Bei Vernachlässigung dieses Verhaltens kommt es zu einer Unterschätzung der Mobilität der Schadstoffe im Untergrund sowie infolge der als zu groß angenommenen Kapillardrücke zu einer Überschätzung des

Restsättigungsvermögens des Bodens.

Die Visualisierung einer Kontamination der ungesättigten Bodenzone mit einem NAPL ist für zwei deutlich verschiedene Umgebungstemperaturen in Abb. 3.14 dargestellt. Dazu wurde ein wasserresidualgesättigter Grobsand mit rot angefärbtem Xylol durch Versickern bei Raumtemperatur kontaminiert. Es stellt sich die in Abb. 3.14a gezeigte stark heterogene Schadstoffverteilung sowie ein Ausbreiten der Chemikalie auf der Wasser-Luft-Grenzfläche ein. Bei einer Erhöhung der Temperatur von 20°C auf 70°C nehmen Dichte und Viskosität von Wasser und Schadstoff ab. Gleichzeitig sinkt die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigphasen sowie die Oberflächenspannung des NAPLs. Infolge der verringerten Kapillarkräfte kann das poröse Medium nur einen geringeren Flüssigphasenanteil halten, so daß die Wasser- und Schadstoffsättigung abnimmt. Dies wird an der Abnahme der Schichtdicke des NAPLs auf der Wasser-Luft-Grenzfläche deutlich. Zudem entleeren sich teilweise ehemals mit Schadstoff gefüllte Poren, und es wird mobiler Schadstoff frei, der unter Schwerkraft nach unten fließt. Die neue Schadstoffverteilung für eine konstante Umgebungstemperatur von 70°C differiert nach 3.14b deutlich von der ursprünglichen.

a)  $T = 20^{\circ}\text{C}$



b)  $T = 70^{\circ}\text{C}$

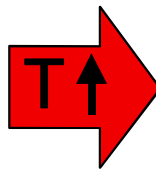


Abb. 3.14: Schadstoffverteilung im Porenraum eines Grobsandes für zwei unterschiedliche Systemtemperaturen von a)  $T = 20^{\circ}\text{C}$  und b)  $T = 70^{\circ}\text{C}$

Sollen diese komplex zusammenhängenden Prozesse auch bei der numerischen Modellierung mit berücksichtigt werden, so muß eine analytische Formulierung zur Beschreibung dieser komplizierten Zusammenhänge gefunden werden. Die Übertragung auf Dreiphasensysteme nach den Ansätzen von Lenhard & Parker (1987), Parker et al. (1989) und Lenhard (1992) stellt dabei einen ersten Schritt dar. Darüber hinaus müssen jedoch über nichtisotherme Untersuchungen an Dreiphasensystemen die Gültigkeit der Ansätze überprüft werden. Zudem ist die allgemeine analytische Formulierung der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung und der relativen Permeabilitäts-Sättigungsbeziehung in Dreiphasensystemen unter nichtisothermen Bedingungen erforderlich, die dann in ein numerisches Modell implementiert und für die Berechnung genutzt werden können.

## 4 Aufbau der Laboranlage für die eindimensionalen Untersuchung zum Wärmetransport und Schadstoffverhaltens

Im folgenden Kapitel wird der zur Umsetzung der eindimensionalen Laborversuche gewählte Aufbau vorgestellt und die erforderlichen Anlagenbestandteile sowie die eingesetzten Materialien beschrieben.

### 4.1 Aufbau der eindimensionalen Versuchsanlage

#### Versuchssäule

Kernstück des Versuchsaufbaus ist eine 40 cm lange Säule mit einem Durchmesser von 10 cm (s. Abb. 4.1). Als Säulenmaterial wurde DURAN®-Glas mit einer Wanddicke von 3 mm gewählt, das sich einerseits durch seine Temperaturunempfindlichkeit selbst bei scharfen Temperaturgradienten und andererseits einem Wärmeleitverhalten ähnlich der eingesetzten Quarzsande auszeichnet. Dadurch konnten die Untersuchungen mit den gewünschten hohen Temperaturen von bis zu 300°C weit über dem Siedepunkt von Wasser durchgeführt werden, ohne daß Materialversagen zu befürchten war.

Um die Zuleitung des Heizelements und den Anschluß der Temperaturfühler an den Meßverstärker zu ermöglichen, wurden Glasgewindebolzen (GL) mit der Säule verschmolzen. Der Anschluß des Heizelements erfolgte über die obere Säulenkappe. Zur Temperaturmessung wurden insgesamt acht Fühler auf fünf verschiedenen Ebenen angeordnet. Der Abstand der einzelnen Ebenen der Temperaturmessung betrug 50 mm, der Abstand der ersten Ebene zum Heizelement 25 mm. Um alle Anschlüsse gegen die Umgebung gasdicht abzudichten, wurde über eine Melaminharzkappe eine mit paßgenauer Bohrung versehene Silikondichtung auf die GL aufgeschraubt. Die Dichtung der beiden Kappen an das Säulenmittelteil erfolgte über je zwei Flansche, an denen über eine Edelstahl-Spannschelle ein O-Ring aus Viton angepreßt wird.

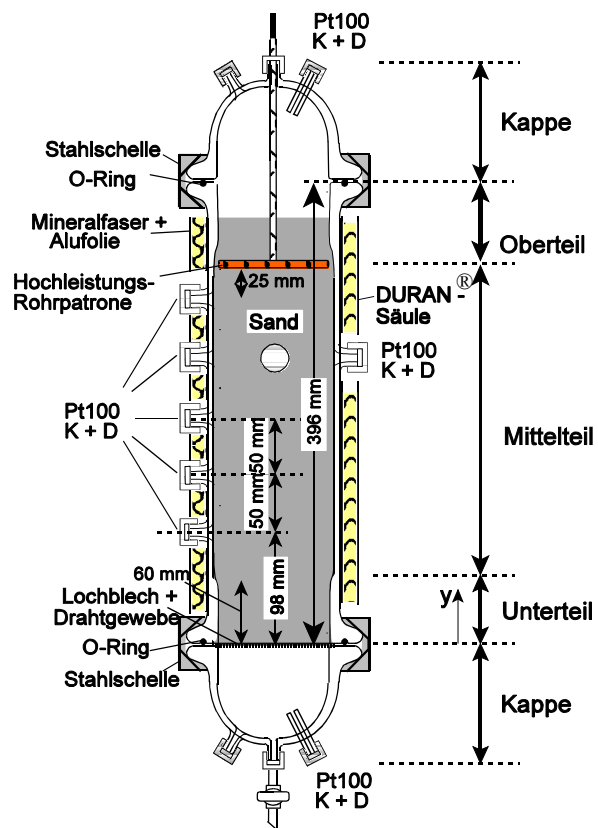


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der Versuchssäule

Zur Fixierung der Sand- bzw. Bodenfüllung wurde am unteren Säulenende ein Edelstahl-Lochblech sowie ein Drahtgewebe zwischen Kappe und Mittelteil eingespannt. Zur Minimierung der Wärmeverluste an die Umgebung wurde die Versuchssäule mit Glasfaser der Stärke 80mm umwickelt und mit Draht fixiert. Als Alternative wäre auch eine Umwicklung der Säule mit Heizbändern möglich gewesen. In Tab. 4.1 sind zusammenfassend die wärmespezifischen Eigenschaften der verwendeten Materialien dargestellt.

Tab. 4.1: Stoffeigenschaften der verwendeten Materialien (Grigull, 1979; Gröbner et al., 1988)

Material	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	spezifische Wärmekapazität $c_p$ [kJ/kg K]	Wärmeleit- fähigkeit $\lambda$ [W/m K]	Temperaturleit- fähigkeit $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s]
DURAN® Glas	2.23	0.775	1.16	0.67
Silikon	1.30	≈ 1.5	0.3	0.15
Edelstahl	7.80	0.50	15	3.85
Teflon	2.2	1.0	0.2	0.091
Glasfaser	0.20	0.92	0.046	0.25
Luft (20°C, 1 bar)	1.2 · 10 <sup>-3</sup>	1.01	0.026	21,2
Wasser (20°C)	1.0	4.19	0.607	0.143
Quarzsand (trocken)	≈ 1.7	0.84	0.35	0,25
Quarzsand (feucht)	≈ 1.75	≈ 0.95	≈ 0.6 (BEJAN)	≈ 0.36 (BEJAN)

### Heizelement

Der Energieeintrag erfolgte über ein spiralförmig gebogenes Heizelement mit einem Außendurchmesser des Mantelrohres von 4 mm (s. Abb.4.2a). Der Durchmesser der gebogenen Wärmequelle betrug 90 mm, die einzelnen Windungen hatten dabei einen Abstand von 6 mm zueinander. Als Heizelement wurde eine Hochleistungs-Rohrpatrone der Firma Türk&Hillinger (Abb. 4.2b) mit einer Leistung von 500 W/mm gewählt. Der Heizleiter aus hochhitzebeständigem NiCr erzeugt unter Strom infolge seines Widerstandes Wärme. Zur Isolierung und Wärmeleitung wird Magnesiumoxid verwendet, so daß ein nahezu verlustfreier Wärmetransport gewährleistet wird und Temperaturen von bis zu 750°C erreicht werden können. Der Mantel der Rohrpatrone ist aus Edelstahl 1.4541 gefertigt. Zusätzlich zur Standardausführung wurde in die Magnesiumoxidschicht ein NiCr-Ni-Thermoelement zur Kontrolle der Manteltemperatur eingelassen. Über das Thermoelement sowie einen PID (Proportional-Integral-Differential)-Regler der Firma Eurotherm wurde die Manteltemperatur der Wärmequelle geregelt, um eine Überhitzung zu vermeiden.

### Vakuumentzug

Zur Installation einer Bodenluftabsaugung für die eindimensionalen Untersuchungen wurde eine Vakuum-Membranpumpe mit einer Leistung von 0,32 kW gewählt, der Volumenstrom wurde über ein Nadelventil sowie einen Schwebekörperdurchflußmesser geregelt. Die Messung des Luftmassenstromes  $m_L$  wurde über einen Schwebekörper-Durchflußmesser mit örtlicher Anzeige

vorgenommen, der in zeitlich definierten Intervallen abgelesen und protokolliert wurde.

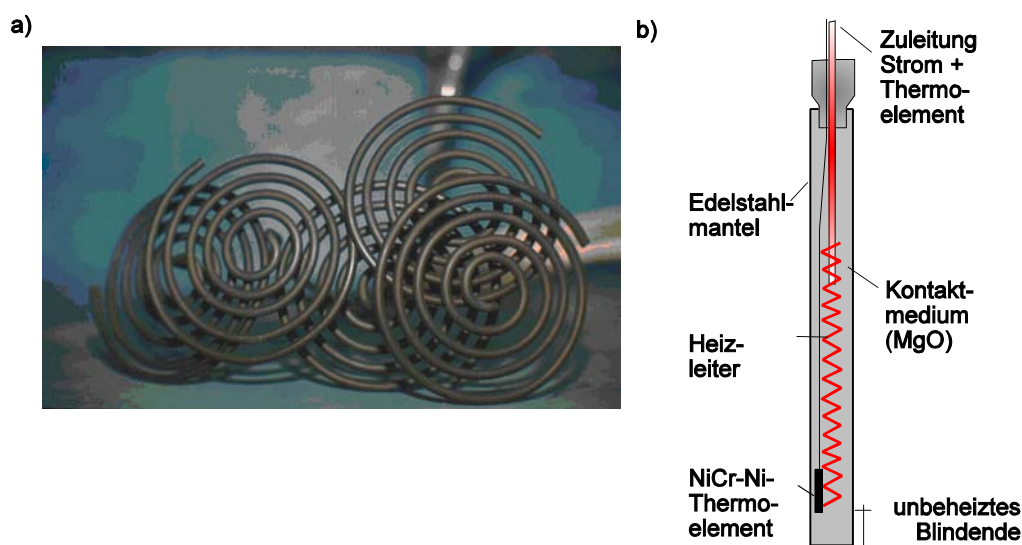


Abb. 4.2: Heizelement a) spiralförmige Form und b) schematischer Aufbau

### **Gas- und Flüssigphasenextraktion**

Der als Flüssigphase anfallende Schadstoff wurde direkt am Säulenfuß über einen Glashahn abgezogen und in Glasgefäße gefüllt, was in Abb. 4.3 als Flüssigphasenextraktion I bezeichnet wurde. Um keine heißen Gase, stark schadstoffbeladene Luft oder möglicherweise flüssige Schadstoffphase in die Pumpe zu ziehen, war das Vorschalten einer Kondensation sowie eine Phasentrennung erforderlich. Daher wurde am Säulensumpf ein Kondensator angeschlossen, in dem einerseits die extrahierten heißen Gase auf Raumtemperatur gekühlt und andererseits eine Trennung der beiden flüssigen Phasen Schadstoff und Wasser stattfand. Im nachgeschalteten Abscheider wurde dann die Trennung von Flüssig- und Gasphase vorgenommen. Die abgetrennte Flüssigphase wurde über ein barometrisches Fallrohr in einen mit Wasser gefüllten Glasbehälter mit Überlaufsicung geleitet und konnte dort direkt abpipettiert werden (Flüssigphasenextraktion II). Die Gasphase dagegen wurde nach Durchlaufen der Vakuumpumpe durch eine Gaswäsche in Acetonitril gelöst (Gasphasenextraktion). Sowohl die Gaswäsche als auch die anfallende Flüssigphase wurde bei den Sanierungsexperimenten an verschiedenen Versuchszeiten beprobt, so daß der Schadstoffaustrag aus der Säule zeitlich aufgelöst werden konnte.

### **Temperaturmessung**

Zur Erfassung der Temperaturen während der Versuchsdurchführung wurden acht Widerstands-Temperaturfühler des Typ Pt100 mit Edelstahlmantel eingesetzt. Über einen Meßverstärker wurde in definierten Zeitabständen der Widerstand des Fühler gemessen und in eine äquivalente Spannung im Bereich zwischen 0 und 10 V umgewandelt. Der geringste Widerstand (bei 0°C) entspricht dabei dem niedrigsten Spannungswert. In einem weiteren Schritt wurden die Spannungswerte des Meßverstärkers vom Computer eingelesen und über das Meßprogramm „DiaDago“ (Gesellschaft für Strukturanalyse GfS mbH Aachen) eine Umrechnung der Spannungswerte mit Hilfe der Kalibrierkurve in Temperaturwerte vorgenommen.



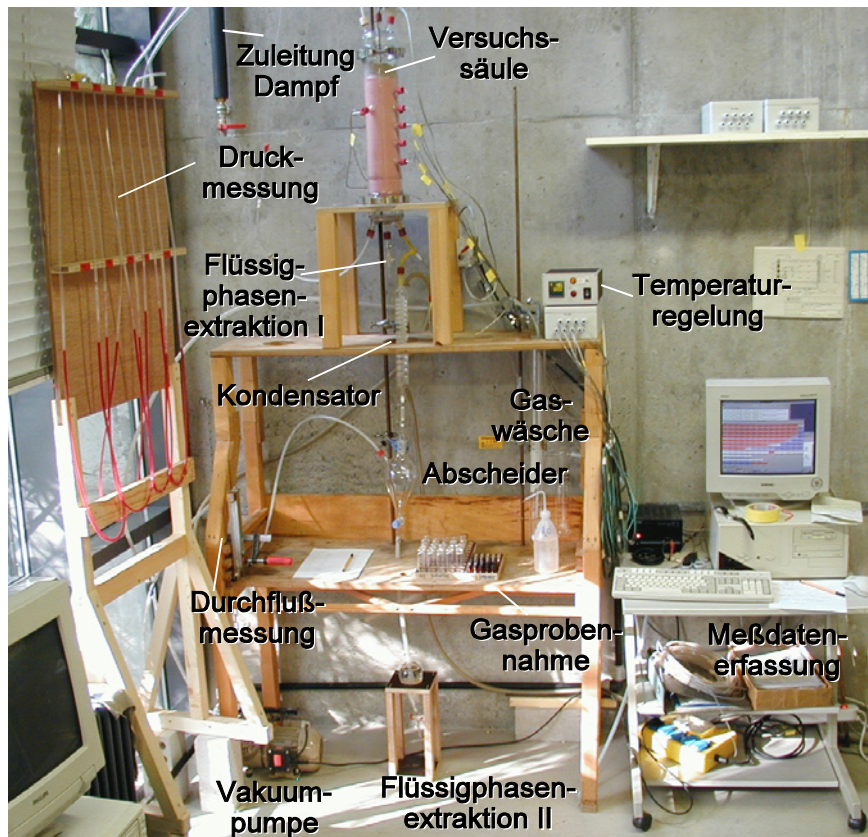


Abb. 4.3: Aufbau der 1D-Versuche sowie meßtechnische Peripherie

### **Druckmessung**

Der in der Säule sich aufbauende Unterdruck konnte über fünf Piezometer gemessen werden, die alternativ zu den Temperaturfühlern über die Säulenhöhe angeordnet wurden und über eine GL-Verschraubung angeschlossen wurden.

## **4.2 Versuchsdurchführung: Verwendete Methoden und Materialien**

Um direkt vergleichbare Daten zu erhalten, wurden alle Experimente zur Untersuchung der Wärmeausbreitungsvorgänge in einem porösen Medium als auch zum Schadstoffaustrag in gleicher Weise vorbereitet, aufgebaut und durchgeführt. Um den Einfluß verschiedener Parameter eindeutig zu erfassen, wurde von Experiment zu Experiment jeweils nur eine Größe verändert, während die anderen konstant gehalten wurden. Dadurch konnten die ablaufenden Prozesse getrennt erfaßt und bewertet sowie eine unnötig hohe Anzahl an Experimenten vermieden werden.

Untersuchungsschwerpunkt der *Wärmetransportexperimente* war die Ermittlung der für den Wärmetransport maßgebenden Einflußgrößen. Daher wurde für die erste Versuchsreihe mit einer abgeschlossenen Versuchssäule gearbeitet. Erst danach wurde auch der Einfluß einer Luftströmung durch das poröse Medium auf den Wärme- und Schadstofftransport betrachtet. Die



Abhängigkeit sowohl des konduktiven als auch konvektiven Wärmetransports von der Korngrößenverteilung und der Wassersättigung des Bodens sowie der Manteltemperatur des Heizelements und der Bodenluftabsaugrate wurde daher untersucht. Durch die zusätzliche Messung der Änderung der Wassersättigung über die Säulenhöhe in Abhängigkeit der Temperatur mit Hilfe der  $\gamma$ -Dichtemessung war eine Abschätzung des Anteils an mobilisiertem Wasser am Wärmetransport möglich. Um eine Aussage über die Wirkungsweise einer Kombination verschiedener thermischer Verfahren machen zu können, wurde darüber hinaus die Kombination von festen Wärmequellen mit dem Verfahren der Dampf-injektion betrachtet.

Mit Hilfe der *Sanierungsexperimente* wurde der Schadstoffaustrag bei unterschiedlichen Grundkonstellationen untersucht. Um alle möglichen Einflußgrößen zu erfassen, wurden Permeabilität, Dampfdruck und Dichte der Schadstoffe, Wasser- und Schadstoffsättigung sowie Manteltemperatur des Heizelements variiert.

### **Temperatur der Wärmequelle**

Die Manteltemperatur des Heizelements  $T_{HE}$  mußte einerseits hoch genug gewählt werden, daß ein maßgeblicher Temperaturgradient zwischen Heizelement und Initialtemperatur  $T_0$  des Sandes vorlag, andererseits mußte aber auf die Temperaturbeständigkeit des Materials Rücksicht genommen werden. Gewählt wurden daher Untersuchungstemperaturen im Bereich zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ , wobei unterschiedliche Erwärmungskonfigurationen gewählt wurden. Zum einen wurde die Heizelementtemperatur während der gesamten Versuchsdauer nicht verändert, so daß konstante Randbedingungen von  $100$ ,  $150$ ,  $200$ ,  $250$  und  $300^\circ\text{C}$  vorlagen, während in weiterführenden Untersuchungen auch die Temperatur der festen Wärmequelle schrittweise erhöht wurde. Temperaturen des Heizelements unter  $100^\circ\text{C}$  wurden nicht untersucht, da die Technologie auf Temperaturen weit über  $100^\circ\text{C}$  abzielt, um auch mittel- und schwerflüchtige Schadstoffe verdampfen zu können, bei denen die Dampf-injektion infolge der hohen Siedepunkte oder geologischen Randbedingungen an ihre Grenzen stößt. Die Maximaltemperatur mußte mit Rücksicht auf die verwendeten Temperaturfühler und die Temperaturbeständigkeit der Glassäule auf  $300^\circ\text{C}$  limitiert werden.

### **Bodenart und Permeabilität**

Um die Prinzipien des Wärme- und Schadstofftransports in einem porösen Medium gezielt untersuchen zu können, wurden primär Laborsande als Säulenfüllungen eingesetzt. Diese sind gewaschene Quarzsande ohne organische Bestandteile, so daß Adsorptionseffekte ausgeschlossen werden konnten. Um den Einfluß der Permeabilität auf die physikalischen Prozesse zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Korngrößenverteilungen gewählt. Zum einen wurde ein Grobsand mit Korngrößen zwischen  $0,5$  mm und  $2$  mm eingesetzt, zum anderen ein Feinsand mit einer Korngrößenverteilung zwischen  $0,04$  mm und  $0,63$  mm. Zusätzlich zu den gewaschenen Böden wurde auch ein natürlicher Boden untersucht. Ausgewählt wurde als bindiger Boden ein Lößlehm, der in einer Ziegeleigrube bei Heilbronn-Böckingen abgebaut und detailliert untersucht wurde (Brinkmann, 1998). Für die durchgeführten Laborexperimente wurde der Lößlehm zuerst nach DIN 18121, Teil 1 (1998) ofengetrocknet und nach dem Abkühlen mechanisch zerkleinert. Dann wurde er im Massenverhältnis  $1:1$  mit Feinsand homogen vermischt und in die Versuchssäule eingebaut. Da der Lößlehm jedoch nur gering quellfähig ist, wurde noch ein Boden mit hoher Quellfähigkeit gewählt, um den Einfluß der Austrocknung auf die Boden-

struktur und den Wärmetransport zu erfassen. Dazu wurde ein Quellton gewählt, der aus feinstem Schlämmaterial mit Korngrößen  $< 0,5 \mu\text{m}$  besteht und neben einer sehr großen Quellfähigkeit auch eine entsprechend niedriger Durchlässigkeit besitzt. Die Ergebnisse von Siebversuchen bzw. Schlämmanalysen der Böden sind in Abb. 4.4 dargestellt sowie die wichtigsten Kenndaten in Tab. 4.2 aufgelistet.

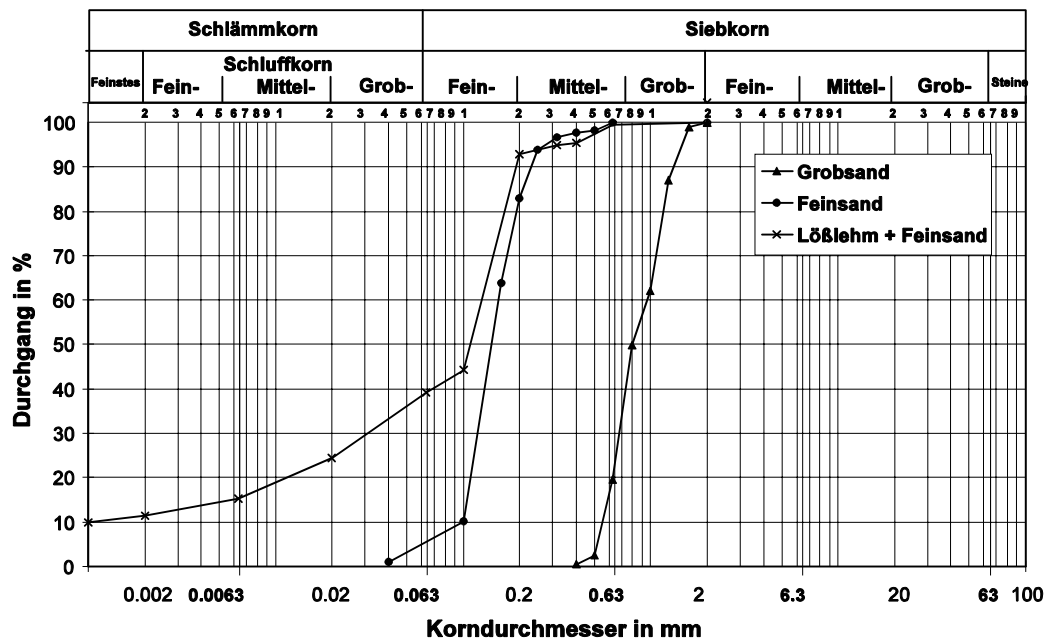


Abb. 4.4: Sieb- bzw. Schlämmlinien der eingesetzten Böden

Tab. 4.2: Kenndaten der eingesetzten Sande (Färber & Betz, 1996; Schmidt, 2000)

		Grobsand	Feinsand (Geba)	Lößlehm	Quellton
$k_f$ (bei 20°C)	[m/s]	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
$k_0$	[m <sup>2</sup> ]	$6.5 \cdot 10^{-10}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$2.4 \cdot 10^{-15}$	$< 10^{-15}$
$d_{10}$	[mm]	0.58	0.11	$< 0.001$	$< 0.5 \cdot 10^{-3}$
$d_{50}$	[mm]	0.8	0.14	0.02	$< 0.5 \cdot 10^{-3}$
$\Phi$	[-]	0.41	0.46	0.29	0.32

### Wassersättigung

Um den Einfluß des Wassergehalts des Bodens auf den Transport von Wärme und Schadstoff zu untersuchen, war die Untersuchung von mindestens zwei unterschiedlichen Wassersättigungen des porösen Mediums erforderlich. Als erste Variante wurde ofentrockener Sand gewählt, der nach DIN 18121, Teil 1 (1998) bei 105°C über 24 h getrocknet und nach Auskühlen eingebaut wurde. Als zweite Variante wurde eine definierte Wasserprimärsättigung über die Injektion von Satttdampf (Benzing, 1995) eingestellt. Diese Methode war notwendig, um eine möglichst gleichmäßige Sättigung über die gesamte Säulenhöhe zu erreichen und einer Beeinflussung durch die kapillare Steighöhe entgegenzuwirken, die sonst bei Feinsand infolge seines großen Eindringdrucks eine nahezu vollständigen Aufsättigung bewirkt hätte.

**Absaugrate**

Um den Einfluß einer Luftströmung auf den Transport von Wärme und Schadstoff zu untersuchen, wurden verschiedene Absaugraten untersucht. Während der Versuchsdurchführung wurde die Absaugrate konstant gehalten und über einen Schwebekörperdurchflußmesser und einem barometrischen Rohr protokolliert. Die Wärmeexperimente wurden mit Durchflußraten von 100, 300 und 500 ml/min gefahren, während bei den Sanierungsexperimenten der Durchfluß zu 200ml/min ( $\triangleq$  12 l/h) gewählt wurde.

**Dampfinkjektion**

Um die Auswirkung auf Wärmetransport und Sanierungseffizienz bei einem parallelen Einsatz mehrerer thermischer Verfahren zu erfassen, wurden einige Experimente durchgeführt, in denen die Erwärmung mittels festen Wärmequellen in Kombination mit der Injektion von Satttdampf untersucht wurden. Aus technischen Gründen war es nicht möglich, zeitgleich das Heizelement zu betreiben und Dampf zu injizieren, so daß ein „Vorwärmen“ über die feste Wärmequelle vorgenommen wurde und nach Einstellen einer stationären Temperaturverteilung in der Laborsäule Dampf injiziert wurde.

**Gewählte Schadstoffe und Schadstoffprimärsättigung**

In den Laboruntersuchungen zum Wärme- und Schadstofftransport wurden die in Kap. 3.1 als repräsentativ ausgewählten und detailliert untersuchten Schadstoffe m-Xylol, Mesitylen (LNAPL), TCE, o-DCB und Naphthalin (DNAPL) sowie als Gemisch Kerosin eingesetzt. Die Schadstoffsättigung wurde durch Einbringen einer genau definierten Schadstoffmenge eingestellt. Dabei wurde anhand von Vorversuchen mit wasserprimärgesättigtem Grobsand das Volumen an Schadstoff ermittelt, bei dem die Mobilisierungsgrenze überschritten wird, also Schadstoff schon vor Versuchsbeginn aus der Säule drainiert. Um bei den Sanierungsexperimenten für die ausgesuchten porösen Medien gleiche Anfangsbedingungen zu erhalten, wurde für jeden Boden die Schadstoffprimärsättigung konstant auf einem bestimmten Wert gehalten. Auf Basis von Mobilisierungsexperimenten wurden für den Grobsand 7,0% und für den Feinsand 11,6 % gewählt. Bei Lößlehm konnte nicht auf das Versickerungsverfahren zurückgegriffen werden, sondern es mußte extern sowohl die Wasser- als auch die Schadstoffsättigung durch Zugabe der erforderlichen Mengen und manuelles Vermischen vorgenommen werden.

## 5 Untersuchung des Wärmetransportverhaltens in homogenen porösen Medien mittels eindimensionaler Laborexperimente

In den folgenden beiden Kapiteln werden die thermodynamischen und physikalischen Prozesse des Wärme- und Stofftransport anhand ausgesuchter Experimente in einem porösen Medium näher untersucht. Dabei wird in Kap. 5 anhand des Einphasensystems “trockener Sand” mittels eines ausgesuchten Säulenexperiments das grundlegende Prozeßverständnis zum Wärme- und Stofftransport in einem porösen Medium erarbeitet. Zudem wurden Berechnungsmethoden zur Bestimmung der instationären konduktiven Wärmeausbreitung angewendet, deren Gültigkeit anhand der hier vorgestellten Experimente überprüft werden konnte.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde das Zweiphasensystem Wasser-Luft betrachtet, bei dem der Porenraum mit Wasser teilgesättigt ist. Um die Abhängigkeit der Wärmetransportrate von verschiedenen Größen zu erfassen, wurden ausgehend von einem sogenannten “Referenzexperiment” (RE) mit einer definierten Grundkonfiguration die Größen einzeln variiert. Um bei allen Untersuchungen vergleichbare Bedingungen zu erhalten, wurden die Säulen gleich vorbereitet sowie die Experimente unter gleichen Randbedingungen und über dieselbe Zeitspanne von 24 Stunden betrieben. Die gewonnenen experimentellen Daten wurden hinsichtlich des Wärmetransports und Änderung der Wassersättigung im Boden ausgewertet und analysiert.

Um die starke Temperaturabhängigkeit der Stoffeigenschaften und konstitutiven Beziehungen zu demonstrieren, wurde eine ausgesuchtes Experiment mit Hilfe des numerischen Finite-Elemente-Mehrphasen-Mehrkomponentenmodells MUFTE\_UG (Multiphase Flow, Transport and Energy) (Helmig et al., 1998) nach erfolgter Kalibrierung nachgerechnet. Dabei wurden die in Kap. 3 vorgestellten analytischen Ansätze für die Dichte, Viskosität oder die Kapillardruck-Sättigungsbeziehung implementiert und den Ergebnissen ohne Temperaturabhängigkeit der Parameter gegenübergestellt.

### 5.1 Wärmetransport im “Einphasensystem” trockener Boden

Zur Betrachtung des einfachsten Falls der konduktiven Wärmeausbreitung wurde der Wärmetransport in dem Einphasensystem ofentrockener Sand (nach DIN 18121) untersucht, in dem als Feststoff das Korngerüst und als Gasphase nur Luft vorliegt. Der Energieeintrag in das poröse Medium durch das Heizelement erfolgt dabei bei allen Versuchen in aufeinanderfolgende Phasen. Zu Versuchsbeginn wird während der *Aufwärmphase* das Heizelement von der Raumtemperatur  $T_0$  auf die Solltemperatur  $T_{HE}$  gebracht werden. Das Heizelement wird dabei mit der vollen zur Verfügung stehenden Leistung von 500W betrieben. Ist die Solltemperatur  $T_{HE}$  erreicht, wird diese in der gesamten *Durchwärmphase* durch Regelung der Energiezufuhr konstant gehalten. Da die Dauer der Aufwärmphase mit ca. fünf Minuten im Vergleich zur mehreren Stunden dauernden Durchwärmphase verhältnismäßig gering und die während dieser Phase eingetragene Energiemenge im Vergleich zur Gesamtenergie klein ist, wird die Aufwärmphase für die folgenden Betrachtungen jedoch vernachlässigt. Damit kann im folgenden von einer konstanten Manteltemperatur der Wärmequelle von  $T_{HE} = 300^\circ\text{C}$  ausgegangen werden. Die Erfassung der Temperaturen  $T$  in der Versuchssäule erfolgte alle 30 Sekunden, so daß auch

die Beobachtung von kurzen Effekten und Temperatursprüngen möglich war. Da bewusst auf eine Bodenluftabsaugung verzichtet wurde, konnte im porösen Medium die eingetragene Energie nur über das Korngerüst durch Wärmeleitung transportiert werden.

In Abb. 5.2 sind die Sensorsignale der verschiedenen Meßebenen in der Sandschüttung dargestellt, die sich infolge des Randbedingung von  $300^{\circ}\text{C}$  am Säulenkopf im Grobsand entwickeln. Die Temperaturfühler T1 bis T5 sind mittig auf der Säulenachse angeordnet, während T6 bis T8 in Meßebene 2 nach Abb. 5.1 in unterschiedlichen Abständen von der Säulenachse angeordnet sind. Da in den kleinskaligen Experimenten nur kleine Wärmeströme fließen, mußte sowohl die Homogenität als auch die Eindimensionalität des Wärmetransports überprüft und die tatsächlichen Wärmeverluste über die Berandung abgeschätzt werden.

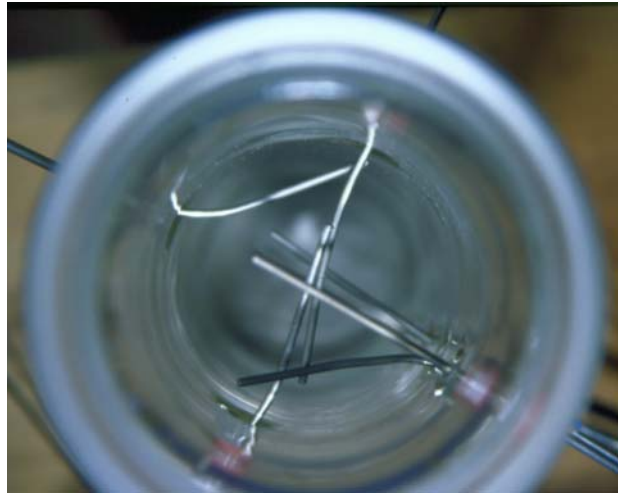


Abb. 5.1: Aufsicht in die Versuchssäule sowie Lage der Temperaturfühler

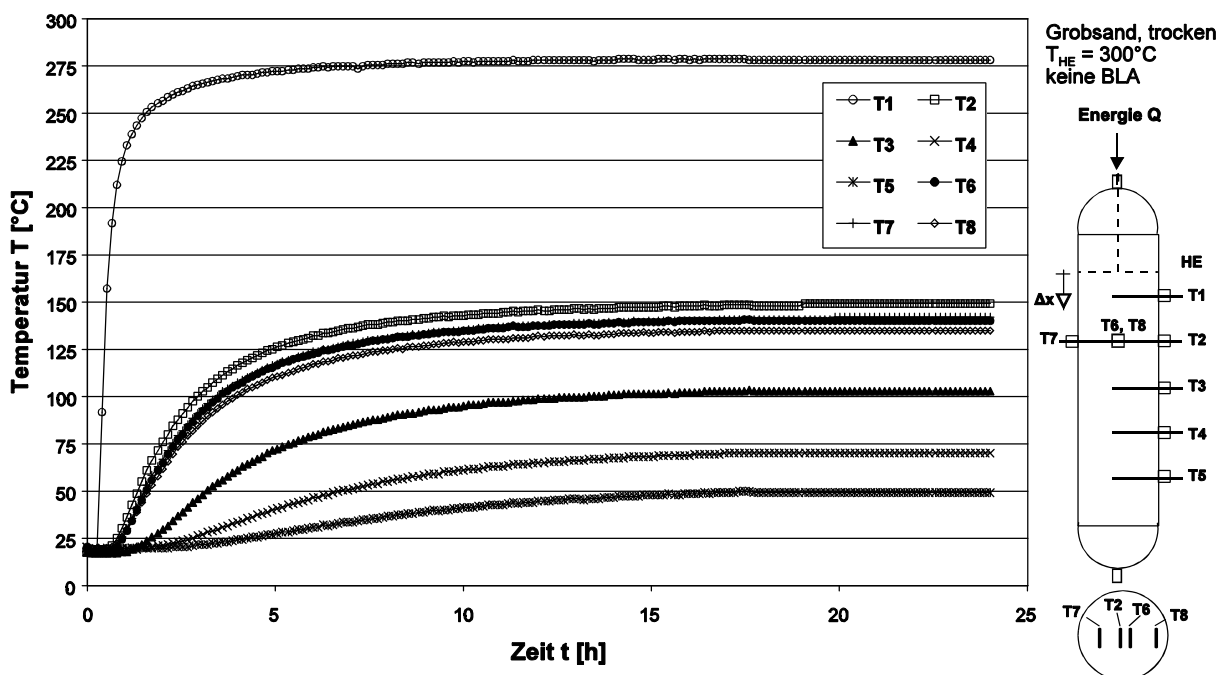


Abb. 5.2: Wärmetransport in trockenem Grobsand bei  $T_{\text{HE}} = 300^{\circ}\text{C}$

Die zeitliche Entwicklung der Temperaturen in den verschiedenen Meßebenen nach Abb. 5.2 weist einen stark konduktiver Charakter des Wärmetransports auf. Der dem Heizelement am nächsten liegende Temperaturfühler T<sub>1</sub>, durch nicht gefüllte Kreise symbolisiert, weist ca. eine Viertelstunde nach Beginn der Erwärmung als erste Meßebene eine Reaktion auf den Energieeintrag auf, indem das Temperatursignal ansteigt. Innerhalb einer halben Stunde nach der ersten

Reaktion findet ein starker Temperaturanstieg in Meßebe 1 um ca. 180 K auf 200°C statt. Im weiteren Verlauf nimmt der Temperaturzuwachs schrittweise ab und erreicht nach ca. 8 Stunden asymptotisch seinen Endwert.

Für die Temperaturen in den anderen Meßebenen läßt sich ein prinzipiell ähnliches Verhalten feststellen. Je größer der Abstand  $\Delta x$  zum Heizelement wird, desto geringer ist der Gradient des Temperaturanstiegs im instationären Zustand zu Beginn des Versuchs. Damit weist die in Ebene 1 gemessene Temperaturganglinie den größten Gradienten auf ( $dT/dt$ ), während in Meßebe 5 die geringsten Temperaturen mit den kleinsten Gradienten auftreten. Zudem nimmt die Zeitdauer bis zur ersten Reaktion auf den Energieeintrag proportional zu  $\Delta x$  zu, ebenso wird die maximal erreichbare Temperatur immer geringer. Da die im System fließenden Wärmeströme  $q$  infolge der kleinen betrachteten Volumina gering sind, spielen die Energieverluste über die seitliche Berandung der Versuchssäule infolge der nichtidealen Isolierung für den Wärmetransport eine maßgebende Rolle. Das System erreicht daher dann den stationären Zustand, wenn der Betrag der über das Heizelement eingetragenen Leistung  $P_{in}$  gleich ist mit der über die Ränder abgeströmten Verlustleistung  $P_{verl}$ .

Der Einfluß der lateralen Verluste  $P_{verl}$  auf die Wärmeausbreitung spiegelt sich in den Sensorsignalen der vier Temperaturfühler auf Meßebe 2 wider, die in unterschiedlichen Positionen  $\Delta y$  von ca. 5 cm (Sensor  $T_2$ ), 3 cm ( $T_6$ ), 2 cm ( $T_7$ ) und 0,5 cm ( $T_8$ ) zum Säulenrand angeordnet sind. Trotz des gleichen Abstands zum Heizelement weisen sie bezüglich ihrer Ansprechgeschwindigkeit und ihrer erreichbaren Maximaltemperatur Unterschiede auf. Je näher ein Sensor am Rand liegt, desto später spricht dieser im Vergleich zu den anderen Fühlern an. Außerdem liegen die am Rand gemessenen Temperaturen immer niedriger als die in der Mitte der Säulenfüllung gemessenen. Da der Wärmetransport in einem trockenen porösen Medium nur durch den Prozeß der Wärmeleitung primär über die Kontaktfläche Korn-Korn und infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit von Luft nur sekundär auch über die Gasphase erfolgt, wird unabhängig von der Korngrößenverteilung immer dasselbe Wärmetransportverhalten beobachtet.

## 5.2 Wärmetransport in feuchtem Boden

Wird Wasser zu dem im vorherigen Kapitel diskutierten Sand-Luft-System hinzugefügt, so ändert sich infolge der zusätzlichen Fluidphase der Wärmetransport grundlegend. Über das Porenwasser wird einerseits die Wärmeleitfähigkeit des Systems von  $\lambda_s = 0,35 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  für trockenen Sand auf  $\lambda_w = 0,607 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  bei 20°C (Baehr & Stephan, 1998) nahezu verdoppelt, so daß die durch das Heizelement eingetragene Leistung  $P_{in}$  rascher in weiter entfernte Bereiche abgeleitet wird. Gleichzeitig bewirkt die Temperaturerhöhung über die Limitierung des Dampfdruckes von Wasser den Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  gasförmig, so daß ein Phasenwechsel von einem Zwei- zu einem Einphasensystem mit den Komponenten Wasser und Luft erfolgt.

Diese komplexen Prozesse werden zunächst anhand eines ausgesuchten Experiments diskutiert, bei dem sowohl die Temperaturen als auch die Wassersättigungen zeitlich aufgelöst erfaßt wurden. Als Sandfüllung wurde ein mit Dampf primärgesättigter Grobsand mit einer Anfangswassersättigung  $S_{w0}$  von ca. 10 % gewählt. Infolge der Limitierung des Temperaturmeßverstärkers auf 200°C wurde das Heizelement auf 200°C betrieben. Um die Wassersättigungen zeitlich und räumlich aufgelöst zu betrachten, wurde die in Kap. 3.6 beschriebene  $\gamma$ -Dich-

temessung eingesetzt. Die Wassersättigung wurde auf 10 Meßebenen mit einem Abstand von jeweils  $\Delta x_s = 2.5$  cm zueinander ermittelt, wobei die erste Meßebene eine Distanz von  $\Delta x = 1.25$  cm zum Heizelement hatte. Da die Dichtemessung in der Achse der Säule erfolgte und die Temperaturfühler ebenfalls mittig angeordnet waren, war es nicht möglich, im selben Querschnitt sowohl Sättigung als auch Temperatur zu messen. Daher wurde die in Abb. 5.3 gewählte getrennte Anordnung von Temperatur- und Sättigungsmeßebenen gewählt.

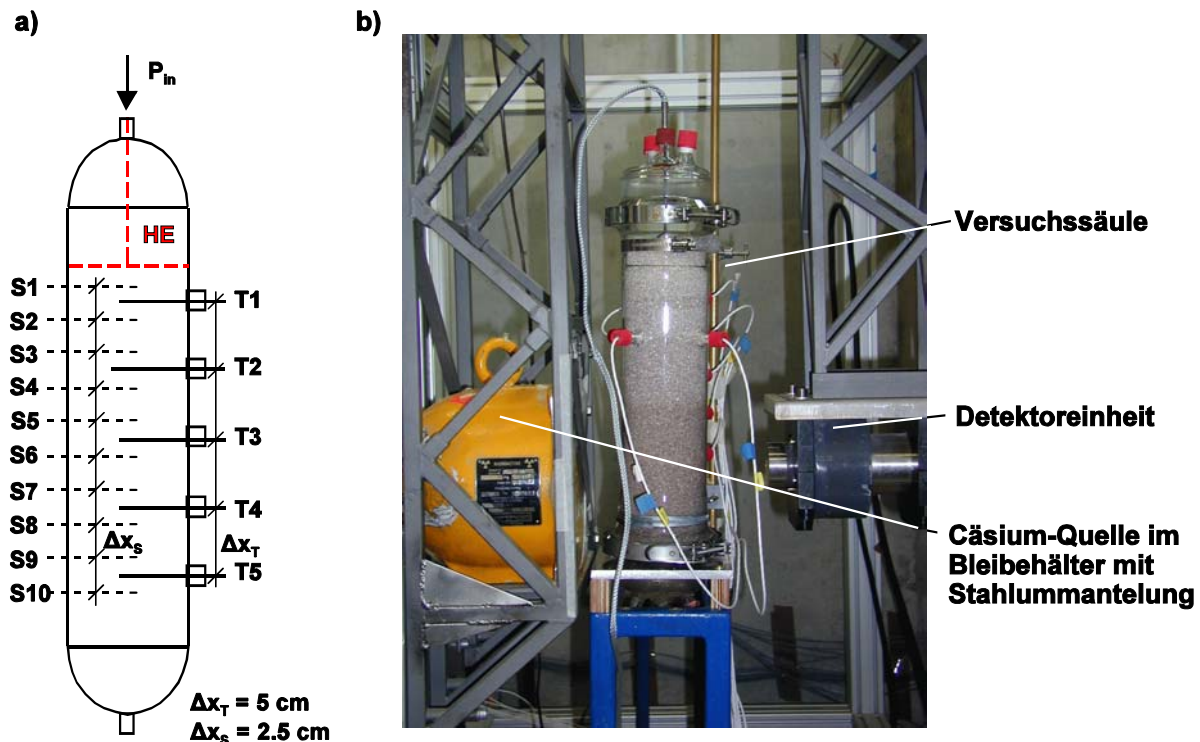


Abb. 5.3: Lage der Meßebenen von Temperatur (T) und Sättigung (S) (a) sowie Versuchssäule mit Strahlenquelle und Detektoreinheit in Meßposition (b)

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Temperaturen nach Abb. 5.4 im wasserprimär gesättigten Grobsand und vergleicht diese mit den Sensorsignalen für trockenen Sand, so liegt im Zweiphasensystem Wasser-Luft ein bereichsweise deutlich anderes Wärmetransportverhalten vor als im Einphasensystem Luft. In der ersten Meßebene wird der Einfluß der Teilsättigung des Porenraums mit Wasser infolge der unmittelbaren Nähe zum Querschnitt des Energieeintrags nicht deutlich. Die Temperatur  $T_1$  steigt infolge der höheren Wärmeleitfähigkeit des Sand-Wasser-Luft-Systems mit einem größeren Gradienten an als im trockenen porösen Medium. In einem Temperaturbereich zwischen  $80^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  nimmt der Gradient geringfügig ab, um nach Erreichen von  $100^\circ\text{C}$  analog zum Wärmetransport in trockenem Sand bis zur Maximaltemperatur anzusteigen. Die maximal erreichbare Temperatur wird auch hier durch das Gleichgewicht zwischen zugeführter und über die Ränder abströmender Leistung bestimmt.

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die in Meßebene 2 und 3 gemessenen Temperatursignale deutlich von den Ganglinien im Sand-Luft-System. In beiden Meßebenen kann in einer ersten Phase (*Phase I*) des Wärmetransports eine rasche Erwärmung bis auf zirka  $80^\circ\text{C}$  ( $T_2$ ) und  $60^\circ\text{C}$  ( $T_3$ ) beobachtet werden. Dann jedoch nimmt der Gradient der Temperaturganglinie ab und

verflacht, es findet sogar eine leichte Abkühlung um ca.  $5^{\circ}\text{C}$  in Meßebe 2 und um ca.  $10^{\circ}\text{C}$  in Meßebe 3 statt, die im folgenden als *Cooling Effect* bezeichnet wird. Diese *Phase II* erstreckt sich über einen Zeitraum von mehreren Stunden und endet dann, wenn das gesamte im Porenraum vorhandene Wasser in die Gasphase überführt wurde und nunmehr ein Einphasen-Zweikomponentensystem vorliegt (*Phase III*). Die Temperaturen steigen wieder an und stagnieren nach 60 Stunden Versuchsdauer. Diese Phase des Wiederanstiegs wird bei den Meßebenen 4 und 5 nicht erreicht, nach 70 Stunden Energieeintrag ist immer noch ein leichtes Abklingen der Temperaturen zu beobachten.

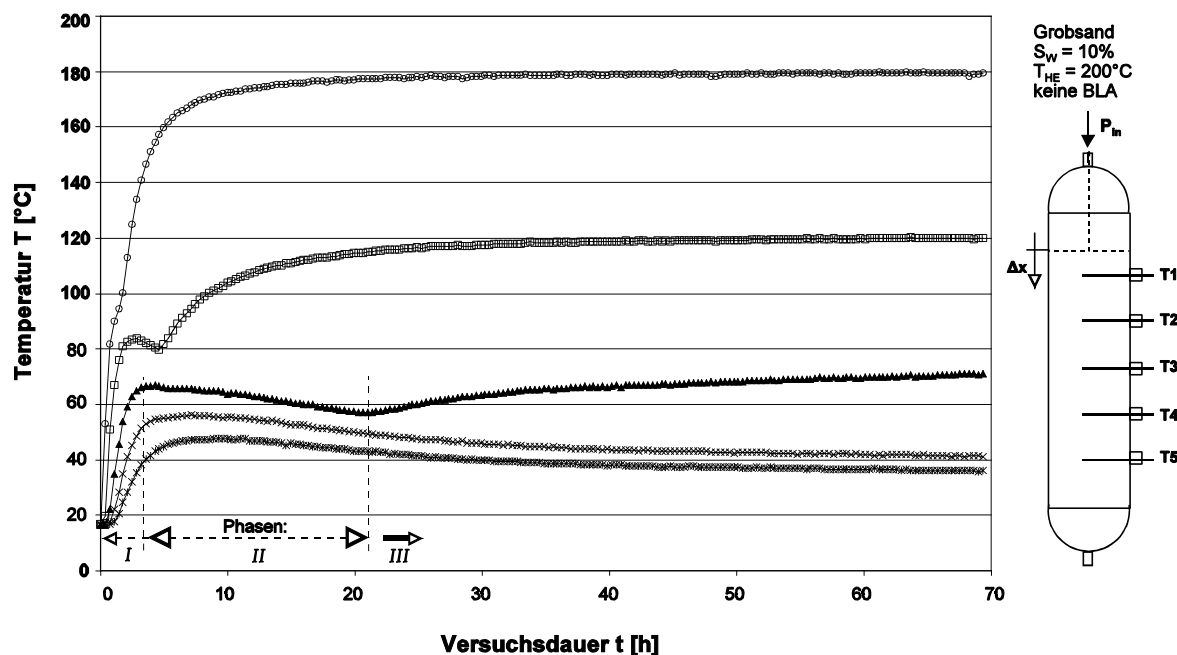


Abb. 5.4: Temperaturganglinien und Unterteilung des Wärmetransports in 3 Phasen für T3

Stellt man den Temperaturprofilen die Sättigungsganglinien nach Abb. 5.5 gegenüber, so ist dort das zu erwartende gegenläufige Verhalten zu sehen. Die Wassersättigung nimmt nahe der Wärmequelle von Versuchsbeginn an stark ab und wird nach einer Stunde Null, der Phasenwechsel ist abgeschlossen, das poröse Medium ist trocken. Diese Sättigungsabnahme wird einerseits durch die Verdampfung des Porenwassers bewirkt, es findet andererseits infolge der Temperaturerhöhung eine Verringerung der Oberflächenspannung nach Kap.3.4 statt, die zu einer Mobilisierung von Wasser in flüssiger Phase führt. Das Wasser fließt in Richtung der Schwerkraft von Meßebe  $S1$  den nächsten Meßebenen zu. Da dort die Temperaturerhöhung aber noch nicht so weit fortgeschritten ist und niedrigere Temperaturen vorliegen, steigt die Oberflächenspannung von Wasser und auch das kapillare Rückhaltevermögen des Bodens wieder an, und es findet eine Akkumulation von Wasser im Porenraum statt. Diese ist deutlich in den Meßebenen  $S2$  bis  $S4$  zu erkennen, da dort die Sättigungen innerhalb der ersten beiden Stunden des Experiments ausgehend von der Anfangssättigung  $S_{w0}$  stark ansteigen. Da die Kapillarkräfte im Grobsand gering sind, wird das anfallende Wasservolumen nicht komplett im Porenraum gehalten. Es sinkt ein Teil nach unten ab und bewirkt eine Sättigungszunahme um 10-80 % von  $S_{w0}$ . Der verbleibende Teil wird kapillar im Boden gehalten und durch die Tempe-



raturerhöhung nach und nach in die Gasphase überführt. Die Sättigungen nehmen daher nach der anfänglichen Erhöhung ab und werden in Abhängigkeit ihrer vertikalen Position  $\Delta x$  zum Heizelement im Zeitraum von einer Stunde (S1) bzw. bis zu 30 Stunden (S6) Null.

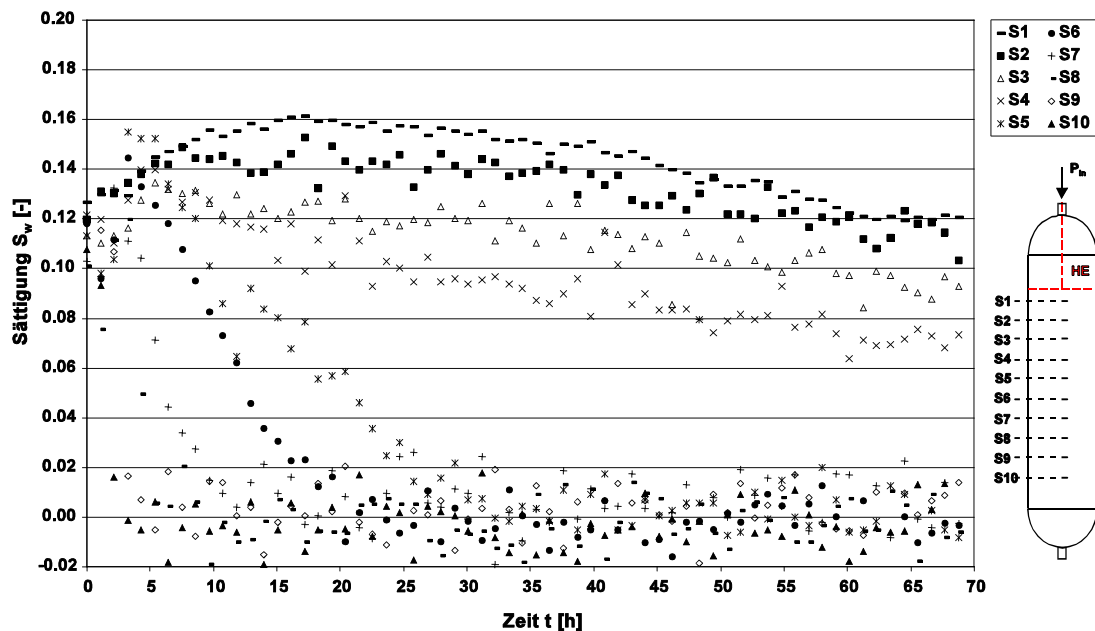


Abb. 5.5: Änderung der Wassersättigung während des Erwärmungsvorganges

Besonders deutlich wird der Prozeß der Mobilisierung und Verdampfung des Porenwassers beim direkten Vergleich des Temperaturprofils mit der Sättigungsverteilung nach Abb. 5.6, beide über die Säulenhöhe als Funktion des Abstandes  $\Delta x$  zum Heizelement aufgetragen. Sowohl die Anfangstemperatur als auch die Wassersättigung sind zu Versuchsbeginn nahezu konstant über die gesamte Höhe. Nach drei Stunden ist eine starke Erwärmung auf Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  in einem Bereich bis zu  $\Delta x = 5$  cm zu beobachten. Dementsprechend kann in diesem Bereich kein Wasser mehr in flüssiger Phase vorliegen, was auch die Messung bestätigt. Direkt unterhalb dieses heißen, trockenen Bereichs sammelt sich sowohl das mobilisierte als auch das aus der Gasphase kondensierte Wasser an. Dies führt zu lokal fast zu einer Verdoppelung der Anfangsättigung, bei  $\Delta x = 8$  cm werden  $S_w = 18\%$  erreicht. Im weiteren Versuchsverlauf nimmt die Sättigung im oberen Säulbereich durch das Fortschreiten der hohen Temperaturen und den damit verbundenen Verdampfungsprozessen weiter ab. Das überschüssige Wasser fließt in Schwerkraftrichtung aus dem betrachteten Bereich.

Im stationären Zustand ändert sich das Temperaturprofil über die Säulenhöhe nicht mehr, es werden in der untersten Meßebeine Temperaturen von maximal  $50^\circ\text{C}$  erreicht. Im Gegensatz zu den Temperaturen hat die Sättigung zu Versuchsende nach 70 Stunden noch keine stationäre Verteilung erreicht. Es läuft auch bei konstanten Temperaturen auf erhöhtem Niveau immer noch der Verdampfungsprozeß statt, so daß die Flüssigphasensättigung im Zweiphasenbereich der Sandfüllung nahezu linear mit der Zeit abnimmt und daher langsam gegen Null geht.

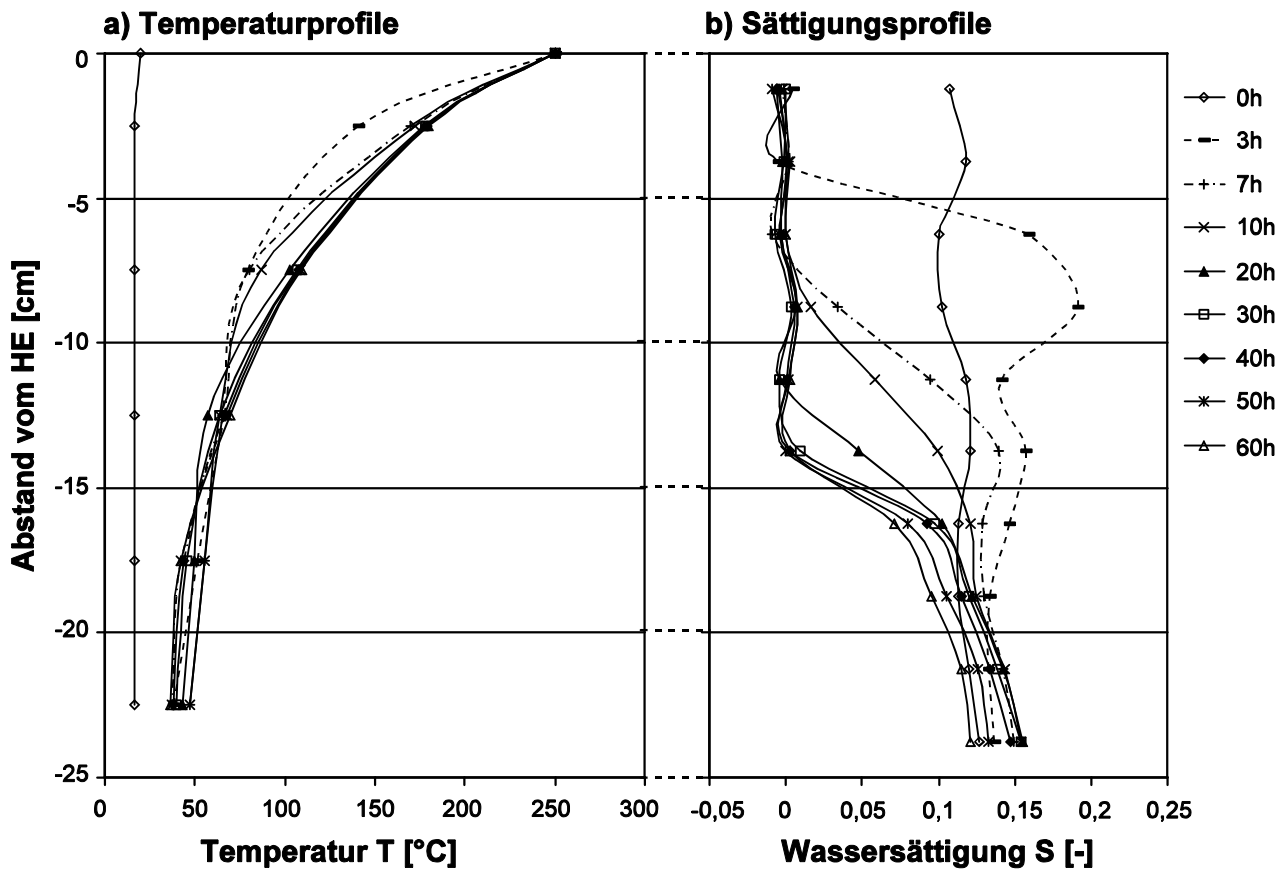


Abb. 5.6: Gegenüberstellung der Entwicklung von Temperatur und Sättigung bei der Erwärmung ( $T_{HE} = 200^{\circ}\text{C}$ , keine BLA)

Die Verdampfungsprozesse und die damit verbundenen aufzubringende Verdampfungsenthalpie spielen für den in der Phase II auftretenden *Cooling Effect* eine maßgebende Rolle. Dieser soll aufgrund seiner Ausprägtheit in Meßebe 3 anhand der in Abb. 5.7 dargestellten Temperaturganglinie T3 und der Sättigungsverläufe S5 und S6 erläutert werden. Innerhalb der ersten halben Stunde des Experiments ist der für *Phase I* typische Anstieg der Sättigungen durch Mobilisierungs- und Kondensationseffekte zu beobachten. In der anschließenden *Phase II* stagniert die Temperatur und sinkt stetig ab. Parallel dazu nehmen auch die Wassersättigungen bis auf Null ab. Nach ca. 20 Stunden hat die Sättigung auf der Meßebe T3 den Wert Null erreicht, es erfolgt der erneute Temperaturanstieg der *Phase III*.

Dieses Verhalten wird durch geringe eingetragene Leistung (nur ca. 30 bis 35 W), den daraus resultierenden geringen Wärmeströmen in der Sandfüllung und die Verluste über die nichtideal isolierten Ränder hervorgerufen. Im oberen Säulenbereich ist die Trocknung des Sandes abgeschlossen. Der Wärmestrom vom Heizelement in Richtung des feuchten Sandes wird durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Korngerüsts limitiert. Zeitgleich wird aber ein Teil der eingetragenen Leistung über die Berandung an die Umgebung abgegeben und geht so dem System verloren. Daher steht nur noch einen Teil der eingetragenen Leistung  $P_{in}$  zur weiteren Aufwärmung des Sandes zur Verfügung. Da aber gleichzeitig infolge der nicht vollständig mit Wasser aufgesättigten Luft an der Verdampfungsfront die Zwangsbedingung des Phasen-

übergangs in die Gasphase vorliegt, muß dem System Energie entzogen werden, um die zur Verdampfung erforderliche Verdampfungsenthalpie aufzubringen. Da über das Heizelement und das trockene poröse Medium nicht genügend Energie nachgeliefert wird, um den gesamten Verdampfungsprozeß abzudecken, wird auch aus dem unteren, feuchten Bereich der Sandfüllung Energie entzogen, was in eine Abkühlung des schon aufgeheizten Bodens resultiert. Dieser Effekt äußert sich umso stärker, je größer die Wärmeverluste über die Säulenberandung werden. Im Falle der parallel laufenden Erfassung von Temperatur und Sättigung wurde durch den festgelegten Abstand zwischen dem die Strahlenquelle enthaltenden Bleibehälter und Detektor von 17,5 cm eine Limitierung der Dicke der isolierenden Glasfaserschicht verursacht. Da die Verschiebbarkeit der Meßeinrichtung zu den verschiedenen Meßpositionen an der Versuchssäule gewährleistet sein mußte, betrug die maximale Dicke der Isolierung nur 30 mm, während bei den reinen Wärmetransportexperimenten Glasfasermatten mit einer Stärke von 80 mm eingesetzt wurden. Daher trat der *Cooling Effect* verstärkt bei denjenigen Experimenten auf, bei denen die  $\gamma$ -Dichtemessung eingesetzt wurde.

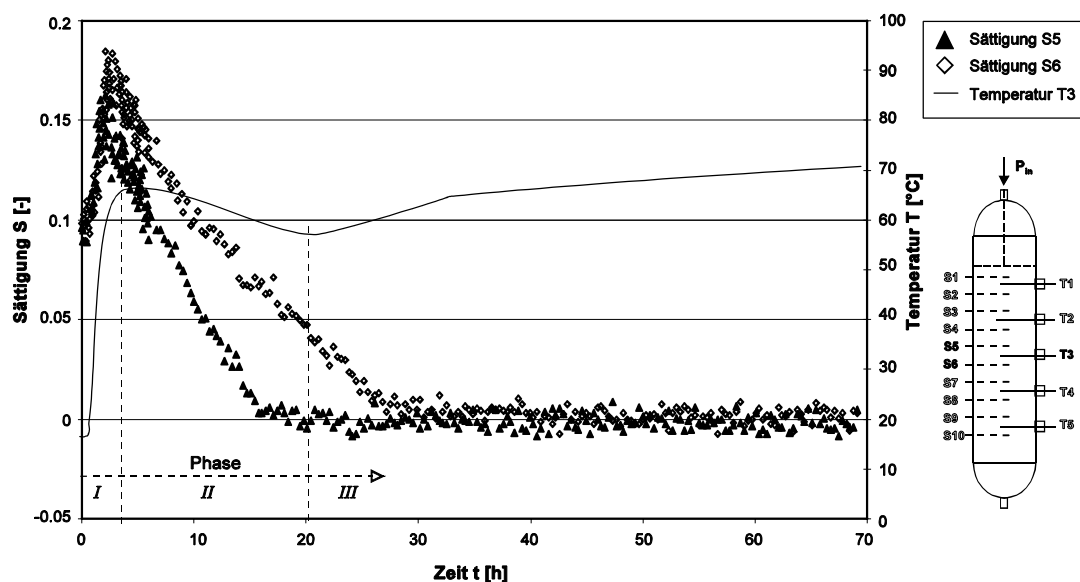


Abb. 5.7: Zeitliche Änderung der Sättigungen in den Meßebenen S5 und S6 und der Temperatur T3

### 5.2.1 Einfluß der Bodenart auf den Wärmetransport

Wie im vorherigen Kapitel aufgezeigt, spielt das Rückhaltevermögen und damit die in einem Boden herrschenden Kapillarkräfte für die bei der Erwärmung ablaufenden Mobilisierungs- und Verdampfungsprozesse eine maßgebliche Rolle. Da die Kapillarkräfte nach LAPLACE (Gl. 2.10) eine Funktion des Porendurchmessers  $r_f$  sind, stellen sich für unterschiedliche Korngrößenverteilungen und Porositäten verschiedener Böden auch unterschiedliche Kapillardrucke ein. Daher wurde neben dem schon betrachteten Grobsand auch ein Feinsand, eine Mischung aus Lößlehm und Feinsand im Verhältnis 1:1 sowie als Extremfall sehr kleiner Korn- und Porendurchmesser Quellton betrachtet. Die folgenden Experimente wurden mit einer Heizelementtemperatur von  $T_{HE} = 300^\circ\text{C}$  und einer Bodenluftabsaugrate von  $q_{BLA} = 12 \text{ l/h}$  durchgeführt.

Die Entwicklung der Temperaturen nach Abb. 5.9 zeigt deutliche Unterschiede in dem Wärmetransportverhalten der verschiedenen porösen Medien. Während für die erste Meßebeine für beide Sande und das Lößlehm-Feinsand-Gemisch ein rascher Temperaturanstieg innerhalb der ersten beiden Stunden erfolgt, dauert es aufgrund der größeren zu verdampfenden Wassermenge des Quelltons knapp fünf Stunden, bis auf der ersten Sensorebene Temperaturen über  $100^{\circ}\text{C}$  erreicht werden. Auch nach dem Austrocknen des Bodens nahe des Heizelements steigen die Temperaturen nur langsam an, was durch das kapillare Ansaugen von Wasser entgegen der Schwerkraftrichtung aus dem noch kühleren Bereich, sowie das Schwinden des Tones mit zunehmender Austrocknung und dem Entstehen von Trocknungsrissen in der heißen Region verursacht wird. Durch die Isolatorwirkung der luftgefüllten Risse kann nur noch eine verminderte Energiemenge transportiert werden. Entsprechend verzögert sich auch die Erwärmung der unteren Meßebenen sowie deren maximal erreichbare Temperatur.

Im Gegensatz zu Quellton konnten bei dem Lößlehm-Feinsand-Gemisch keine Trocknungsrisse beobachtet werden. Nach Brinkmann (1998) beträgt der Anteil an quellfähigen Tonmineralien im Lößlehm ca. 15%, so daß die Volumenänderung durch Quellen und Schwinden sehr gering ist. Daher wird innerhalb von zwei Stunden die Siedetemperatur von Wasser in der zweiten und dritten Meßebeine erreicht. Die Siedetemperatur bleibt auf Meßebeine 2 solange konstant, bis der Phasenübergang von Wasser abgeschlossen ist, um dann weiter anzusteigen. In Meßebeine 3 tritt jedoch nach Erreichen der Siedetemperatur wieder der *Cooling Effect* ein, und die Temperaturen sinken über 14 Stunden von  $100^{\circ}\text{C}$  auf  $90^{\circ}\text{C}$  gegen Versuchsende ab, so daß davon ausgegangen werden kann, daß dort noch keine vollständige Austrocknung des Porenraums erreicht wurde.

Wird ein mit Wasser teilweise oder vollständig gesättigtes poröses Medium erwärmt, so tritt zuerst eine Verdampfung des Porenwassers ein, was zu einer Austrocknung des porösen Mediums führt. Bei bindigen Böden kann je nach mineralogischem Aufbau zusätzlich ein Schwinden eintreten, falls sie das Dreischicht-Tonmineral Montmorillonit enthalten. Da diese Tonminerale aus drei Schichten mit der Struktur Tetraeder - Oktaeder - Tetraeder bestehen, lagern sich bei Wasserzufuhr die Wassermoleküle an die Zwischenschichtkationen an und führen zu einer Aufweitung der Schichten, der Boden quillt. Wird dieses Wasser z.B. durch eine Erhöhung der Umgebungstemperatur wieder entzogen, schwindet der Boden und es kann, wie Abb. 5.8 zeigt, zu einer Rißbildung kommen.



Abb. 5.8: Schwindungsrisse im Quellton infolge der Erwärmung

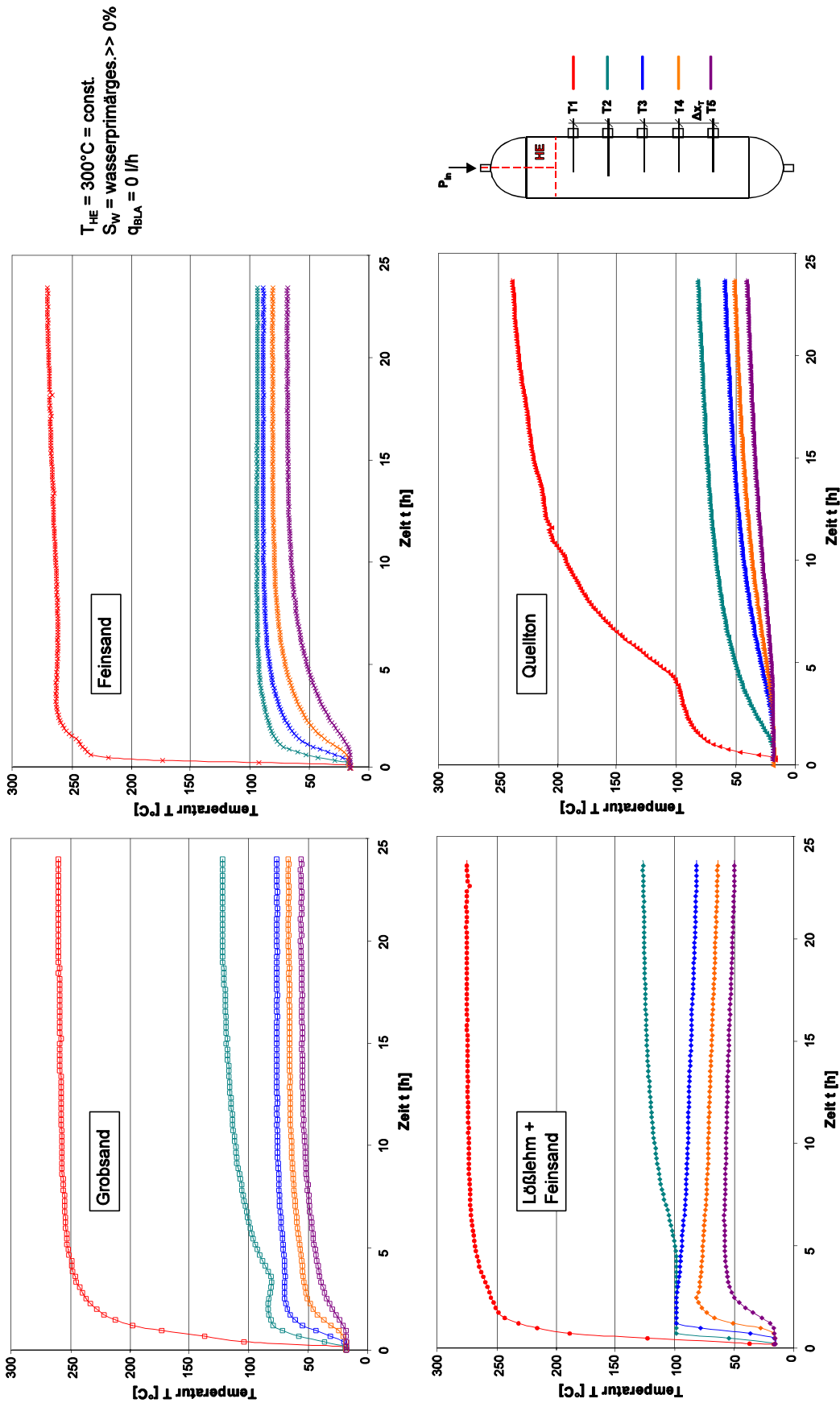


Abb. 5.9: Temperaturganglinien in den verschiedenen porösen Medien Grobsand, Feinsand, Lößlehm und Quellton ( $T_{HE} = 300^\circ\text{C}$ , keine BLA)

Bei einer Erwärmung auf über 200°C wird auch das zwischen den Silikatschichten des Tonminerals intrakristallin enthaltene Wasser verdampft. Es kommt zu einer irreversiblen Umwandlung des strukturellen Aufbau des Minerals. Dieses besitzt infolge eines anderen Schichtaufbaus und dem daraus resultierenden Zusammenhalt keine Quellfähigkeit mehr. Darüber hinaus findet bei dem Vorliegen kristallwasserenthaltender Eisenformen im Boden bei hohen Temperaturen eine Oxidation statt, und es entsteht Eisen-III-Oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), das eine Rotfärbung des Bodens bewirkt. Dies war sowohl für den Quellton als auch den Lößlehm zu beobachten und ist beispielhaft in Abb. 5.10 als Vergleich von Quelltonproben, die bei verschiedenen Temperaturen über 24 Stunden erhitzt wurden, dargestellt. Je nach anstehendem Boden wird daher beim Einsatz der In-situ-Sanierung mit festen Wärmequellen im Bereich hoher Prozeßtemperaturen die Veränderung der Bodenstruktur bewirkt.

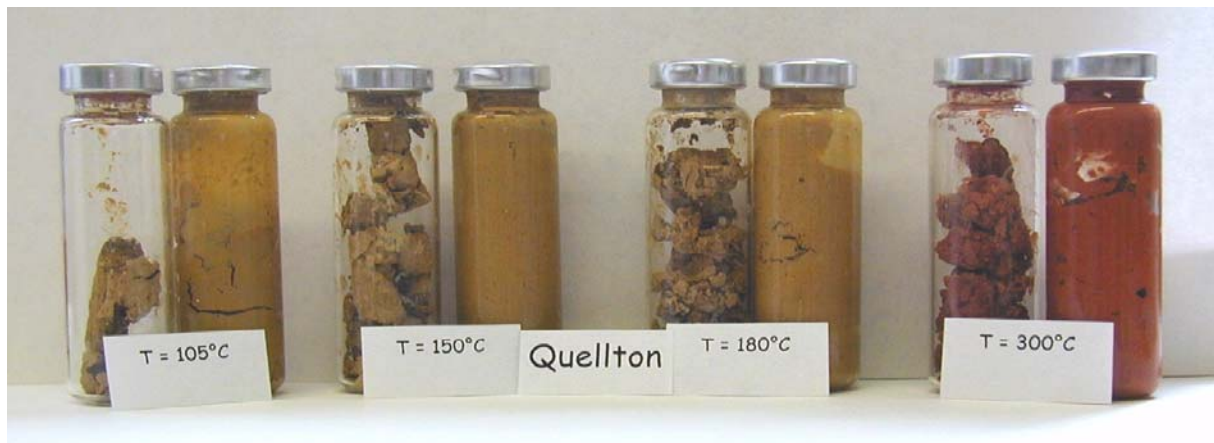


Abb. 5.10: Veränderung der Bodeneigenschaften von Quellton mit der Temperatur

### 5.2.2 Kombination zweier thermischer In-situ-Sanierungsverfahren: Feste Wärmequellen und anschließende Dampfinjektion

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, ist die Wärmeausbreitung im porösen Medium beim Einsatz fester Wärmequellen vom Temperaturgradienten  $\Delta T$  abhängig. Diese läuft infolge des primär konduktiven und nur sekundär konvektiven Charakters langsam ab und wird durch die Wärmeleitfähigkeit des Untergrundes bestimmt. Dabei spielt die Austrocknung der unmittelbaren Umgebung des Heizelements eine maßgebende Rolle, da dort die Wärmeleitfähigkeit auf die des trockenen Korngerüsts reduziert wird. Die daraus resultierende Limitierung des Wärmestroms beeinflusst auch die Entwicklung der Temperaturen in der weiteren Umgebung, da nur so viel Energie zur Erwärmung zur Verfügung steht, wie über das Korngerüst alleine transportiert werden kann. Der Wärmetransportprozeß kann aber durch die Zugabe eines Wärmeträgermediums wie z.B. Wasser wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit oder Wasserdampf wegen des großen Energiegehalts nahe der Wärmequelle verbessert und auch beschleunigt werden. Wasser besitzt in flüssiger Form bei seinem Siedepunkt bei 1 bar Umgebungsdruck eine spezifischen Enthalpie von 419,0 kJ/kg. Im Gegensatz dazu besitzt Wasserdampf bei gleichem Druck und gleicher Temperatur nicht nur die spezifische Enthalpie, sondern auch die zum Phasenübergang erforderliche Verdampfungsenthalpie von 2256,7 kJ/kg (VDI Wärmeatlas, 1991). Um möglichst viel Energie in das System einzutragen und andererseits aber dem heißen Bereich über 100°C nicht unnötig Energie zu entziehen, wurde Sattedampf gewählt.



Bei der Versuchsreihe zur Kombination der thermischen Verfahren "feste Wärmequellen" und "Dampfinjektion" wurde eine Trennung des Versuchsablaufs in zwei Phasen vorgenommen. In der ersten Phase wurde feuchter Grobsand 16 Stunden lang über die feste Wärmequelle erhitzt. Dabei bildete sich das typische Temperaturprofil mit einem starken Anstieg der Temperaturen zu Beginn des Energieeintrags und anschließender Abnahme der Gradienten aus. In einer unmittelbar anschließenden zweiten Phase wurde das Heizelement abgeschaltet und Sattdampf mit einer Dampftrate von  $q_D = 0,2 \text{ kg/h}$  injiziert. Ein paralleler Betrieb von Wärmequelle auf Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von Wasser und Dampfinjektion war aus technischen Gründen nicht möglich, da Sattdampf bei Atmosphärendruck immer eine Limitierung auf Sattdampf Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  darstellt. Infolge der Regelung des Heizelements auf eine gewählte Temperatur  $T_{HE} > 100^\circ\text{C}$  kommt es zu einer permanenten Unterschreitung von  $T_{HE}$ . Die zugeführte Leistung wird entsprechend nachgeregelt, so daß die Wärmequelle im Dauerbetrieb gefahren wird und durch Überhitzen des Heizdrahtes ein Durchbrennen die Folge ist. Um einen Schaden an der Wärmequelle zu vermeiden, war daher die Unterteilung des Experiments in zwei Phasen erforderlich.

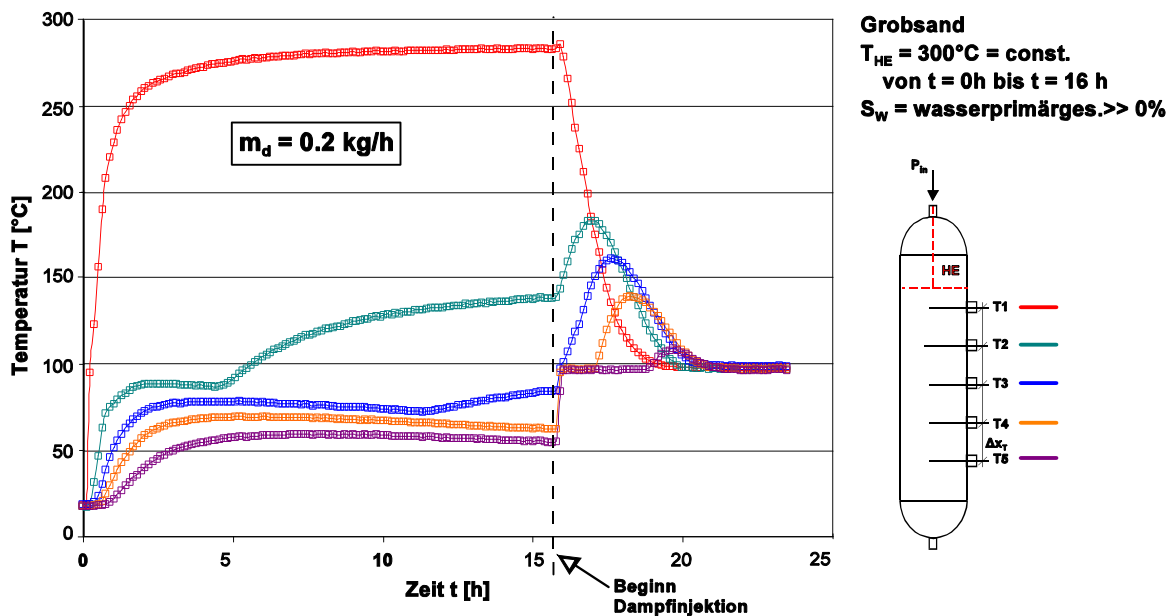


Abb. 5.11: Temperaturverläufe bei der Kombination von festen Wärmequellen mit einer Dampfinjektion bei unterschiedlichen Dampftraten

Wird nach dem Anheizen durch das Heizelement Dampf in die Sandfüllung geleitet, so trifft dieser im Bereich des Heizelements auf das heiße, trockene Korngerüst mit Temperaturen weit über  $100^\circ\text{C}$ . Das poröse Medium setzt dem Dampf keinen Strömungswiderstand entgegen, er kann ungehindert strömen. Es findet sogar infolge des Temperaturgradienten vom heißen Sand zum Dampf eine Energieübertragung und damit eine Überhitzung des Sattdampfes in situ statt. Der Dampf strömt dann so lange ungehindert durch das poröse Medium, bis er selbst eine höhere Temperatur wie das umgebende Medium besitzt. Dieser Effekt tritt infolge des exponentiell über die Höhe abfallenden Temperaturprofils rasch ein, was in einer Umkehr der Wärmeübertragung vom Dampf zum Korngerüst resultiert. Die Dampftemperatur sinkt, während die Umgebungstemperatur ansteigt, so daß nach Abb. 5.11 ein *abklingender Wärmepack* durch das poröse Medium geschoben wird, der am Anfang eine hohe Maximaltemperatur besitzt und sich durch

die Energieabgabe immer weiter verflacht. Bei Unterschreiten der Satttdampftemperatur in einem Querschnitt wird nach Färber (1997) durch Kondensation des Dampfes die in ihm enthaltene Verdampfungsenthalpie frei und führt zu einer Erwärmung des Korngerüsts. Erst nach Erreichen der Satttdampftemperatur kann der Dampf durch diesen Querschnitt strömen. Da das poröse Medium durch die feste Wärmequelle schon "vorgeheizt" wurde, geschieht der sekundäre Erwärmungsprozeß über die Kondensation sehr schnell. Dies zeigt sich in den Meßebenen  $T_3$ ,  $T_4$  und  $T_5$ , in denen die Temperaturgeber schon kurz nach Beginn der Dampfinjektion nahezu sprunghaft auf  $100^\circ\text{C}$  ansteigen und im weiteren Verlauf diese nahezu konstant halten.

### 5.3 Numerische Berechnungsmethoden der eindimensionalen Wärmeausbreitung in einem Zweiphasen-Zweikomponentensystem

Zur Simulation des in den eindimensionalen Experimenten beobachteten Wärme- und Stofftransports in einem zum Teil mit Wasser gesättigten porösen Medium wurde das nichtisotherme Mehrphase-Mehrkomponentenmodell Finite-Elemente-Programm „MUFTE\_UG“ (Multi-phase Flow, Transport and Energy Model; Helmig et al., 1998) verwendet. Dieses Modell wurde in zahlreichen Untersuchungen hinsichtlich nichtisothermer Mehrphasenprozesse kalibriert und verifiziert (Helmig et al., 1998; Emmert, 1997; Sheta, 1999; Class, 2001).

Grundlage der Modellbildung war das simplifizierte 2D-Säulenmodell nach Theurer (Winkler et al., 2001), bei dem die radialsymmetrische Versuchssäule über ein zweidimensionales Netz diskretisiert wurde, welches im folgenden Kapitel hinsichtlich Aufbau, Anfangs- und Randbedingungen genauer erläutert wird. Dabei wurde von einer möglichst einfachen Diskretisierung ausgegangen und dann eine schrittweise Modifikation des Netzes sowie der Randbedingungen vorgenommen, um die experimentellen Daten möglichst gut nachbilden zu können.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit des porösen Mediums wurde in der numerischen Berechnung über den Ansatz von Somerton (Emmert, 1997) ermittelt. Die Beschreibung der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung ( $p_c$ -S) erfolgte nach BROOKS-COREY (Gl. 2.12 und 2.13), während die relative Permeabilitäts-Sättigungsbeziehung ( $k_r$ -S) nach Fatt & Klikoff (1959) formuliert wurde. Die mikroskalige binäre Diffusionskonstante  $D_{AB}$  wurde nach Udell & Fitch (1985) für die Sandschüttung zu  $26,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  und für die Isolierungsschicht zu  $19,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  gewählt. Die weiteren Eingangsparameter sind zusammengefaßt für beide Sande sowie die angrenzenden Medien wie Glaswand oder Glasfaserisolierung in Tab. 5.1 aufgelistet.

Im folgenden wird die Diskretisierung der Problemstellung zur numerischen Berechnung anhand des mit Wasser teilgesättigten Grobsandes gezeigt. Ausgehend von einem simplen Grundmodell werden entsprechend der Erfordernisse zur genauen Beschreibung des Wärme- und Stofftransports im betrachteten Zweiphasensystem Wasser-Luft die notwendigen Anpassungen gezeigt und diskutiert. Neben der Wahl der Eingangsparameter nach Tab. 5.1 und der Anpassung der Diskretisierung an das reale System wurden auch die in Kap. 3 entwickelten nichtisothermen Formulierungen der Fluideigenschaften Dichte und Viskosität und der konstitutiven Beziehungen in das Modell impliziert und zur Berechnung eingesetzt.



Tab. 5.1: Erforderliche Eingangsparameter für die numerische Modellierung

Größe		Einheit	Grobsand	Feinsand	Glas	Isolierung
Permeabilität	$k_0$	[m <sup>2</sup> ]	$6,5 \cdot 10^{-10}$	$2,2_{11} \cdot 10^{-}$	$10^{-4} \cdot k_{0,S}$	$10^{-4} \cdot k_{0,S}$
Porosität	n	[-]	0,48	0,48	0	0,08
Residualsättigung	$S_r$	[-]	7%	15,6%	-	-
Wärmeleitfähigkeit (der trockenen bzw. gesättigten Kornmatrix)	$\lambda_{tr}$ $\lambda_f$	[W/(m · K)]	0,35 <sup>(1)</sup> 0,6 <sup>(2)</sup>	0,35 <sup>(1)</sup> 0,6 <sup>(2)</sup>	0,6	0,1
Dichte	$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	2650 <sup>(1)</sup>	2650 <sup>(1)</sup>	2230 <sup>(1)</sup>	48
Spez. Wärmekapazität	$c_p$	[J/(kg · K)]	840 <sup>(1)</sup>	840 <sup>(1)</sup>	740 <sup>(1)</sup>	800 <sup>(1)</sup>
BROOKS-COREY-Parameter	$\lambda$	[-]	5,5	3,0	-	-
Eindringdruck	$p_D$	[Pa]	690	10500	-	-

<sup>(1)</sup> Kuchling (1999)    <sup>(2)</sup>Baehr & Stephan (1998)

### 5.3.1 Numerische Simulation des Wärme- und Stofftransports mit isothermen konstitutiven Beziehungen ohne Berücksichtigung der Wärmeverluste

In einem ersten Schritt wurde die Sandschüttung isoliert von den Umgebungseinflüssen betrachtet, so daß für die seitlichen Ränder jeglicher Stoff- und Wärmeaustausch mit der Umgebung zu Null gesetzt wurde. Damit konnten die im Experiment auftretenden lateralen Wärmeverluste über die Glaswand und Glasfaserisolierung in der numerischen Modellierung nicht wiedergegeben werden, während über den oberen und unteren Rand ein Zu- bzw. Abstrom von Wasser und Gasphase zugelassen wurde.

#### Diskretisierung

Es wird die reine Sandschüttung nach Abb. 5.12 mit einer Breite von 10cm und einer Höhe von 45cm über 112 Knoten bzw. 72 Elemente diskretisiert. Der horizontale Knotenabstand betrug  $LENGTH\_X = 5\text{cm}$ , der vertikale Knotenabstand  $LENGTH\_Y = 1,25\text{ cm}$ . Damit lag eine Übereinstimmung der vertikalen Meßebenen für Temperatur und Wassersättigung im Experiment mit den numerisch berechneten, knotenbezogenen Daten vor.

#### Anfangsbedingungen

Die Anfangsbedingungen wurden entsprechend der Ausgangsdaten der Laborexperimente für die Netzknoten formuliert. Damit ergab sich der Gasdruck  $p_g$  in der Sandschüttung zu Atmosphärendruck  $p_{atm}$ , die Wassersättigung  $S_{w0} = 10\%$  und die Anfangstemperatur  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ .

#### Randbedingungen

Die Wärmequelle wurde über einen inneren Rand bei  $y = 40\text{ cm}$  diskretisiert und über eine Dirichlet-Bedingung definiert. Diese wurde für die Aufheizphase über die Initialtemperatur  $T_0$  sowie die gewünschte Randtemperatur als Funktion der Zeit  $t$  sowie der Dauer der Aufheizphase  $t_{auf}$  von 5 Minuten wie folgt berechnet:

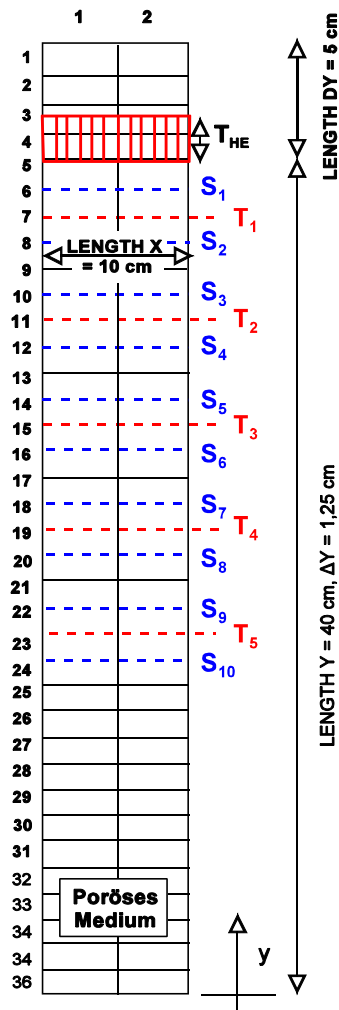


Abb. 5.12: Diskretisierung ohne Berücksichtigung von Wärmeverlusten

Insbesondere wird das sich nach einer Stunde auf der Sensorebene 2 ausbildende Temperaturplateau hinsichtlich Dauer des Verdampfungsvorgangs und Temperaturniveau über die numerische Berechnung wiedergegeben. Mit steigender Erwärmungsdauer weichen jedoch die berechneten von den gemessenen Temperaturen infolge der in der Berechnung nicht berücksichtigten Wärmeverluste immer stärker ab. Infolgedessen liegt bei der numerischen Betrachtung des Wärmetransportproblems eine deutliche Überschätzung der tatsächlich in der Sandschüttung entstehenden Temperaturen vor.

In Abb. 5.14 ist die zeitliche Entwicklung der Temperaturen und der Wassersättigungen für vier ausgesuchte Zeitpunkte über die Höhe der Sandschüttung dargestellt. Deutlich ist der sich von oben ausbreitende heiße Bereich und die damit zusammenhängende Austrocknung dieser Zone zu erkennen. Im Bereich der sogenannten *Heat Pipe* (Helmig, 1997) nimmt die Wassersättigung von 0% bis zu einem Wert oberhalb der Residualsättigung zu, während konstant die Siedetemperatur von Wasser herrscht. Es lassen sich daher drei Phasen des Erwärmungsvorgangs voneinander unterscheiden:

$$T_{HE} = T_0 + \frac{t (T_{HE} - T_0)}{t_{auf}} \quad (5.1)$$

Für  $t > t_{auf}$  betrug  $T_{HE}$  konstant  $300^\circ\text{C}$ . Dagegen wurde für die Komponenten Wasser und Luft jeglicher Austausch über den Systemrand über die Neumann-Bedingung  $Q=0$  ausgeschlossen. Die laterale Berandung, welche die Austauschfläche der Isolierung mit der Umgebung repräsentiert, wurde als für Wasser und Luft undurchlässig angesetzt. Für den unteren Rand konnten drei Dirichlet-Bedingungen formuliert werden. Die Komponente Luft steht unter Atmosphärendruck, die Wassersättigung wurde zu 80% und die Randtemperatur zu  $T_0$  gewählt.

Der Vergleich der numerisch berechneten mit der gemessenen zeitlichen Entwicklung der Temperaturen ist für die fünf Sensorebenen  $T_1 \div T_5$  der Laborexperimente in Abb. 5.13 aufgezeigt. Dabei wird für den Erwärmungsvorgang je nach Meßebeine für die ersten zwei bis drei Stunden eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten erzielt.

- das Wasser im Porenraum in der direkten Umgebung zur Wärmequelle wird durch die Temperaturerhöhung durch Wärmeleitprozesse bis zum Siedepunkt erhitzt.
- Das Porenwasser siedet und geht teilweise in die Gasphase über. Der entstehende Dampf strömt konvektiv von der Wärmequelle weg und verdrängt die Komponente Luft in Richtung des Temperaturgradienten. Es bildet sich der Heat Pipe-Bereich (rot gestrichelt in Abb. 5.14) aus, in dem neben der Dampfströmung eine dem Wärmetransport entgegen gerichtete Wasserströmung durch die Kapillarkräfte des porösen Mediums bewirkt wird.
- Nahe der Wärmequelle ist der Phasenübergang des Porenwassers abgeschlossen. In diesem Bereich liegt Wasser nur noch in Form von Dampf vor, der infolge der weiteren Energiezufuhr in den überhitzten Zustand übergeht. Der Bereich der Heat Pipe verlagert sich so lange von der Wärmequelle weg, bis die Temperaturen so weit gesunken sind, daß gerade noch Wasser verdampft und so der Heat Pipe-Effekt aufrechterhalten werden kann. Der stationäre Endzustand ist erreicht.

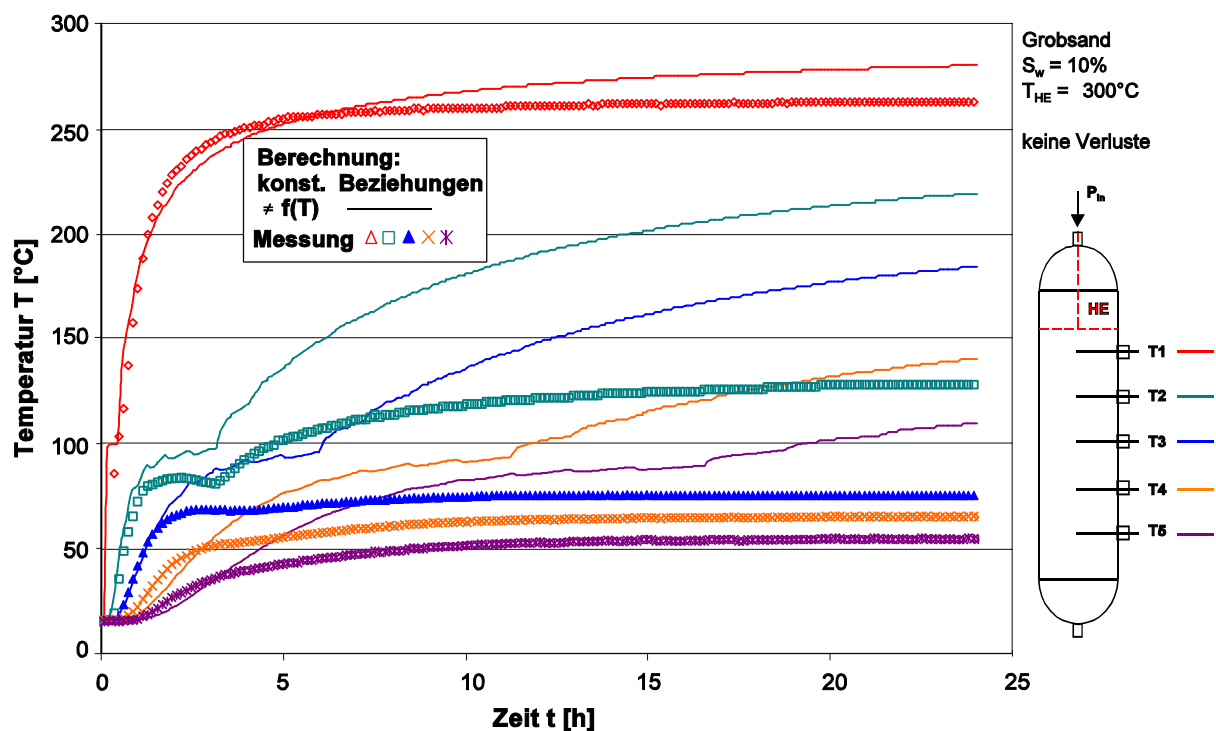


Abb. 5.13: Berechnete und gemessene Temperaturverläufe in einer wasserprimärgesättigten Grobsandschüttung bei  $T_{HE} = 300^\circ\text{C}$

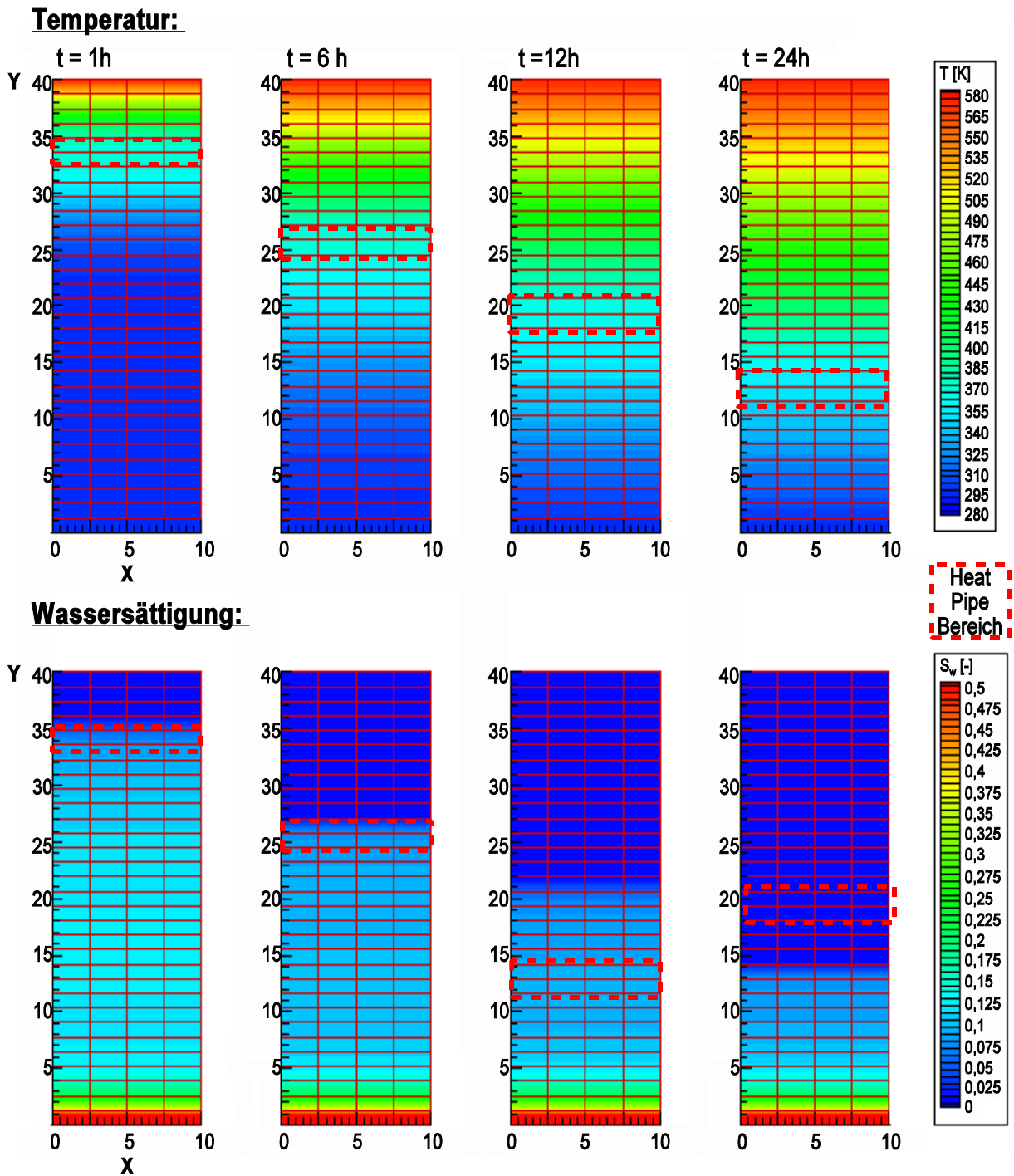


Abb. 5.14: Berechnete Temperatur- und Sättigungsverläufe in einer wasserprimärgesättigten Grobsandschüttung bei 1h, 6h, 12h und 24h für  $T_{HE} = 300^{\circ}\text{C}$

### 5.3.2 Berücksichtigung der auftretenden lateralen Energieverluste sowie der nichtisothermen konstitutiven Beziehungen in der numerischen Berechnung

Die große Abweichung der berechneten von den gemessenen Temperaturen nach Abb. 5.13 zeigt den maßgeblichen Einfluß der Wärmeverluste über die Berandung auf das Wärmetransportverhalten im porösen Medium, so daß die Notwendigkeit bestand, in der Diskretisierung des Problems neben der Sandschüttung auch die lateral begrenzenden Bereiche wie Glaswand und Isolierung mit zu berücksichtigen. Daher wurde das Netz nach Abb. 5.15 modifiziert und über die Neudefinition der lateralen Randbedingungen angepaßt. Der horizontale Knotenabstand wurde an die tatsächlichen Abmessungen des Versuchsaufbaus angepaßt. Die Anfangsbedingungen wurden analog zu dem im vorangehenden Kapitel diskutierten Modell gewählt.

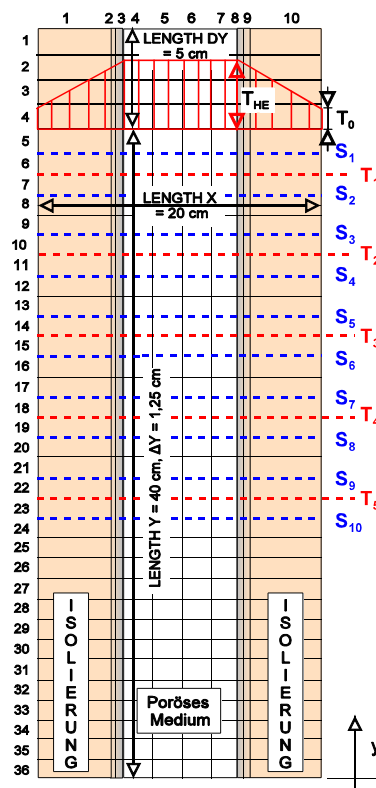


Abb. 5.15: Diskretisierung der Sandschüttung unter Berücksichtigung von Wärmeverlusten

#### Randbedingungen

Als Randbedingungen wurde für den oberen Rand für das über die Wärmequelle erzeugte Temperaturprofil eine trapezförmige Temperaturverteilung als Dirichlet-Bedingung angegeben, die sich entsprechend der Aufheizphase nach Gl. 5.1 entwickelt. Für die Wasser- und Gaskomponente wurde die Neumann-Bedingung "Durchfluß gleich Null" angesetzt. Dies galt auch für die seitlichen, die Isolierung repräsentierenden Ränder, während dort die Temperatur mit der Initialtemperatur  $T_0$  gleichgesetzt wurde. Für den unteren Rand galten dieselben Bedingungen wie in der zuvor betrachteten Diskretisierung ohne Berücksichtigung der Wärmeverluste.

Um das nichtisotherme Verhalten des Fluids Wasser im Porenraum auch im numerischen Modell abbilden zu können, wurden die in Kap. 3 auf Basis von Meßdaten erarbeiteten empirischen und analytischen Ansätze zur Beschreibung der Stoffeigenschaften als Funktionen der Temperatur implementiert. Dabei wurde der lineare Ansatz für die Dichte von Wasser nach Gl. 3.2 sowie der logarithmische Ansatz für die Viskosität nach Gl. 3.4 gewählt. Die Oberflächenspannung wurde nach Gl. 3.9 nach YAWS über die stoffspezifischen Konstanten  $A$  und  $n$  ermittelt. Die temperaturabhängige Bestimmung der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung erfolgte entsprechend der LAPLACE-Gleichung 2.10 anhand einer Skalierung der über den Ansatz von BROOKS & COREY berechneten Kapillardrucke bei zwei unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  über die zugehörigen Oberflächenspannungen  $\sigma(T_1)$  bzw.  $\sigma(T_2)$ :

$$\frac{p_c(T_1)}{p_c(T_2)} = \frac{2 \frac{\sigma(T_1)}{r} \cos\alpha(T_1)}{2 \frac{\sigma(T_2)}{r} \cos\alpha(T_2)} = \frac{\sigma(T_1) \cos\alpha(T_1)}{\sigma(T_2) \cos\alpha(T_2)} \approx \frac{\sigma(T_1)}{\sigma(T_2)} \quad (5.2)$$

Die Beeinflussung des Benetzungswinkels  $\alpha$  durch die Temperatur wurde dabei vernachlässigt. Die Residualsättigung  $S_{rw}$  als Funktion der Temperatur wurde anhand der Meßwerte nach Kap. 3.6 folgendermaßen ermittelt:

$$\frac{S_{rw}(T_1)}{S_{rw}(T_2)} = \left( \frac{\sigma_w(T_1)}{\sigma_w(T_2)} \right)^f \quad (5.3)$$

Über diese Gleichung ergibt sich die effektive Sättigung  $S_e$  und die relative Permeabilitäts-Sättigungsbeziehung von FATT & KLIKOFF als Funktion der Temperatur.

Mit diesen nichtisothermen Eingangsgrößen wurde wieder der Wärme- und Stofftransport für eine wasserprimärgesättigte Grobsandschüttung bei einer Temperatur des inneren Randes von  $T_{HE} = 300^\circ\text{C}$  berechnet und den bisherigen Ergebnissen gegenübergestellt. Für die Temperaturganglinien war dabei keine maßgebliche Änderung des Ansprechverhaltens und der maximalen Werte im Gleichgewichtszustand mit der Umgebung festzustellen.

Dagegen wurde die zeitliche Entwicklung der Wassersättigung maßgeblich durch die Berücksichtigung der nichtisothermen konstitutiven Beziehungen sowie der lateralen Wärmeverluste beeinflusst. Im folgenden werden die in den ersten Stunden des Erwärmungsvorgangs auftretenden Mobilisierungs-, Verdampfungs- und Kondensationsprozesse des Porenwassers detaillierter betrachtet, die zur Entstehen eines Sättigungspeaks nach Kap. 5.2 im porösen Medium beitragen. Vergleichend sind dabei in Abb. 5.4 für die ersten beiden Stunden des Erwärmungsvorgangs alle auf Basis der unterschiedlichen Diskretisierungen und Eingangsdaten numerisch berechneten Wassersättigungen gegenübergestellt. Beispielhaft ist in Abb. 5.4 die Meßebebene S3 herausgegriffen aufgezeigt worden, anhand derer die Unterschiede erläutern werden sollen. Besonders deutlich werden die unterschiedlichen Ergebnisse der unterschiedlichen Diskretisierungen und Eingangsdaten der numerischen Modellierung für die Sättigungsmaxima, die mit unterschiedlichen Höhen und zu unterschiedlichen Zeitpunkten und in unterschiedlichen Stärken auftreten. Werden sowohl die Wärmeverluste als auch das temperaturabhängige Fluidverhalten nicht betrachtet, so wird ein Großteil der in das System eingetragenen Energie für das Überführen des Porenwassers in die Gasphase aufgewendet. Durch die Kondensation des Wasserdampfs am kühleren Korngerüst akkumuliert sich dann in einem weiter entfernt liegenden Querschnitt das Wasser in flüssiger Phase auf und kann nicht mehr kapillar gehalten werden, so daß eine schwerkraftinduzierte Strömung nach unten stattfindet. Diese führt über den Zeitraum von 10 Minuten zu einem Anstieg der Sättigungen  $S_w$  bis zum Maximum von knapp ca. 12,3%. Mit fortschreitender Erwärmung und Erhöhung der Verdampfungsraten nimmt im folgenden die Sättigung ab und wird nach ca. 1,45 h zu Null. Wird dagegen die lateral dem System abströmende Energie durch die erweiterte Diskretisierung der zusätzlichen Glaswand und Isolierung sowie die konstitutiven Beziehungen als Funktion des Temperatur mit berücksichtigt, ist ein leicht verzögertes Ansteigen der Wassersättigungen sowie ein höheres Maximum zu beobachten. Da durch die Wärmeverluste weniger Energie nun den betrachteten Querschnitt erreicht, steigen die Temperaturen langsamer

an. Es wird weniger Wasser verdampft, und es liegt ein größerer Anteil in flüssiger Phase im Porenraum vor. Die Temperaturerhöhung bewirkt die Verringerung der Grenzflächenspannung und somit eine raschere Mobilisierung. Da die Sättigung mit 10% über der Residualsättigung liegt, strömt auch hier der Teil, der das Restsättigungsvermögen des Bodens überschreitet, nach unten. Es entsteht wieder ein Sättigungspeak, der durch die infolge der Wärmeverluste niedrigeren Energie des Systems zu einem späteren Zeitpunkt auftritt. Da jedoch das Porenwasser hauptsächlich in flüssiger Phase vorliegt, wird mit einem Maximalwert von ca. 13,0% eine höhere Sättigung als im zuvor diskutierten Fall erreicht. Der anschließende Trocknungsvorgang wird maßgeblich durch die geringere Residualsättigung beeinflusst, so daß das Austrocknen nach ca. 1,6 Stunden abgeschlossen ist.

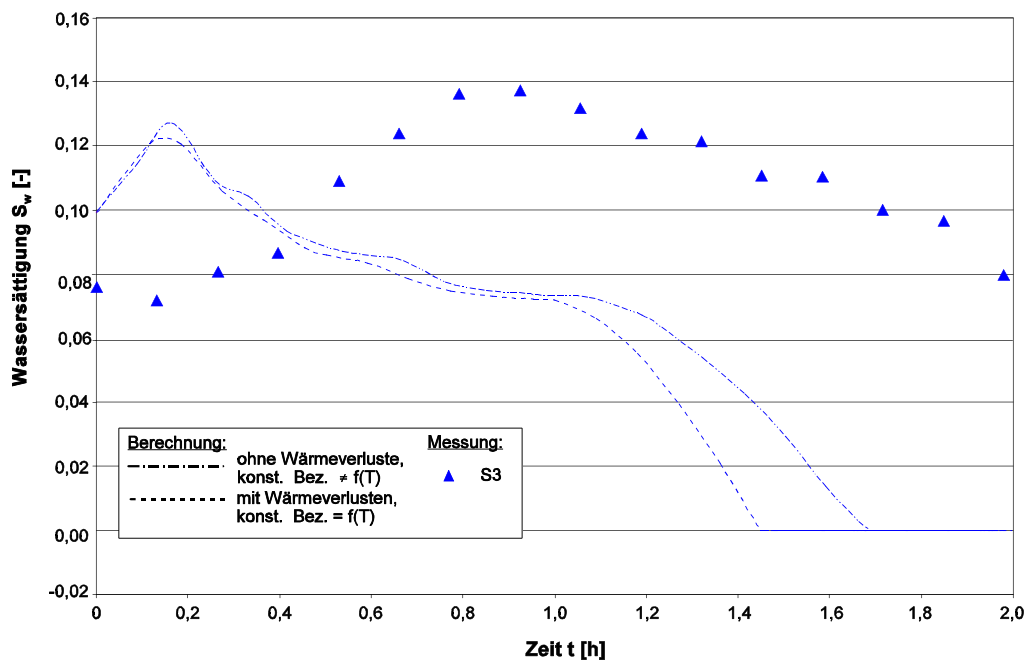


Abb. 5.16: Vergleich der Meßdaten der Ebene S3 mit den berechneten Sättigungen mit iso- und nichtisothermen konstitutiven Beziehungen

Diese Betrachtung zeigt deutlich die Komplexität der betrachteten Mehrphasenprozesse unter nichtisothermen Bedingungen auf. Um diese gezielt analysieren und auch für nichtisotherme Dreiphasensysteme bewerten zu können, ist sowohl eine Sensitivitätsanalyse der maßgebenden Parameter auf den Wärme- und Stofftransport als auch die Implementierung der nichtisothermen konstitutiven Beziehungen für Dreiphasensysteme unumgänglich. Diese soll im Rahmen des Projektes in einer parallel durchgeführten Arbeit erstellt werden.

## 6 Physikalisch-chemisches Schadstoffverhalten in homogenen porösen Medien bei der Sanierung mit festen Wärmequellen

Um die komplexen bei der Sanierung ablaufenden nichtisothermen physikalischen und chemischen Prozesse in dem Dreiphasensystem Wasser-NAPL-Gasphase differenziert erfassen und bewerten zu können, wurde in Analogie zu den im vorherigen Kapitel vorgestellten Untersuchungen zu Wärmetransport in einem Ein- bzw. Zweiphasensystem ein Sanierungsexperiment mit einer definierten Grundkonfiguration als Referenzexperiment durchgeführt. Davon ausgehend konnten in weiteren Versuchsreihen die maßgebenden Parameter einzeln variiert und so ihr Einfluß auf den Wärme- und Schadstofftransport identifiziert werden.

Im folgenden wird daher zuerst das in Abb. 6.1 für vier ausgesuchte Zeitpunkte dargestellte Referenzexperiment diskutiert. Im Gegensatz zu den in Kap. 5 vorgenommenen Betrachtungen zum reinen Wärmetransport in einem Ein- bzw. Zweiphasensystem muß für die Sanierungsexperimente nicht nur die zeitliche Entwicklung der Temperatur und der Sättigung über die Höhe der Sandfüllung, sondern auch der Massenausstrom der eingebauten Schadstoffmasse sowohl in der Flüssig- als auch der Gasphase betrachtet und analysiert werden. In den anschließenden Unterkapitel wird dann gezeigt, in welcher Form sich die Variation verschiedener Parameter wie Schadstoffdampfdruck oder Permeabilität auf die Sanierungseffizienz oder die Temperaturentwicklung auswirkt.

### 6.1 Diskussion der dominierenden physikalischen und thermodynamischen Prozesse des Wärme- und Stofftransports

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, daß der Wärme- und Stofftransport im Zweiphasen-Zweikomponentensystem wasserprimärgesättigter Sand von zahlreichen Größen wie z.B. der Wassersättigung, den Kapillarkräften oder einer erzwungenen Durchströmung des porösen Mediums abhängt. Für die folgenden Betrachtungen liegt jedoch neben Wasser auch Schadstoff in Phase als zweite Flüssigphase mit einer Sättigung unterhalb der Mobilitätsgrenze im Porenraum vor, so daß sich die Zahl der komplex zusammenhängenden thermodynamischen Prozesse erhöht. Die über das Heizelement eingetragene Leistung bewirkt daher nicht mehr nur die Erwärmung des Korngerüsts und die Überführung des flüssigen Wassers in die Gasphase, sondern auch die Erhitzung bzw. Verdampfung von Schadstoff, so daß der Gasraum aus einem Wasserdampf-Schadstoffdampf-Luft-Gemisch besteht, dessen Zusammensetzung sich entsprechend dem Gesetz von DALTON (Gl. 2.3) mit der Temperatur ändert.

Für das Referenzexperiment wurde Feinsand als poröses Medium gewählt, der trocken homogen geschüttet und anschließend mit Satttdampf wasserprimärgesättigt wurde, so daß eine Wassersättigung von ca. 16% in nahezu homogener Verteilung vorlag. Die Kontaminierung erfolgte unter Versickern eines definierten Schadstoffvolumens unter Schwerkrafteinfluß über mehrere Tage. Als Referenzschadstoff wurde rot angefärbtes Mesitylen gewählt. Die Temperatur des Heizelements  $T_{HE}$  betrug über die gesamte Versuchszeit 300°C, die Vakuumextraktionsrate wurde mit 12 l/h durchgeführt.



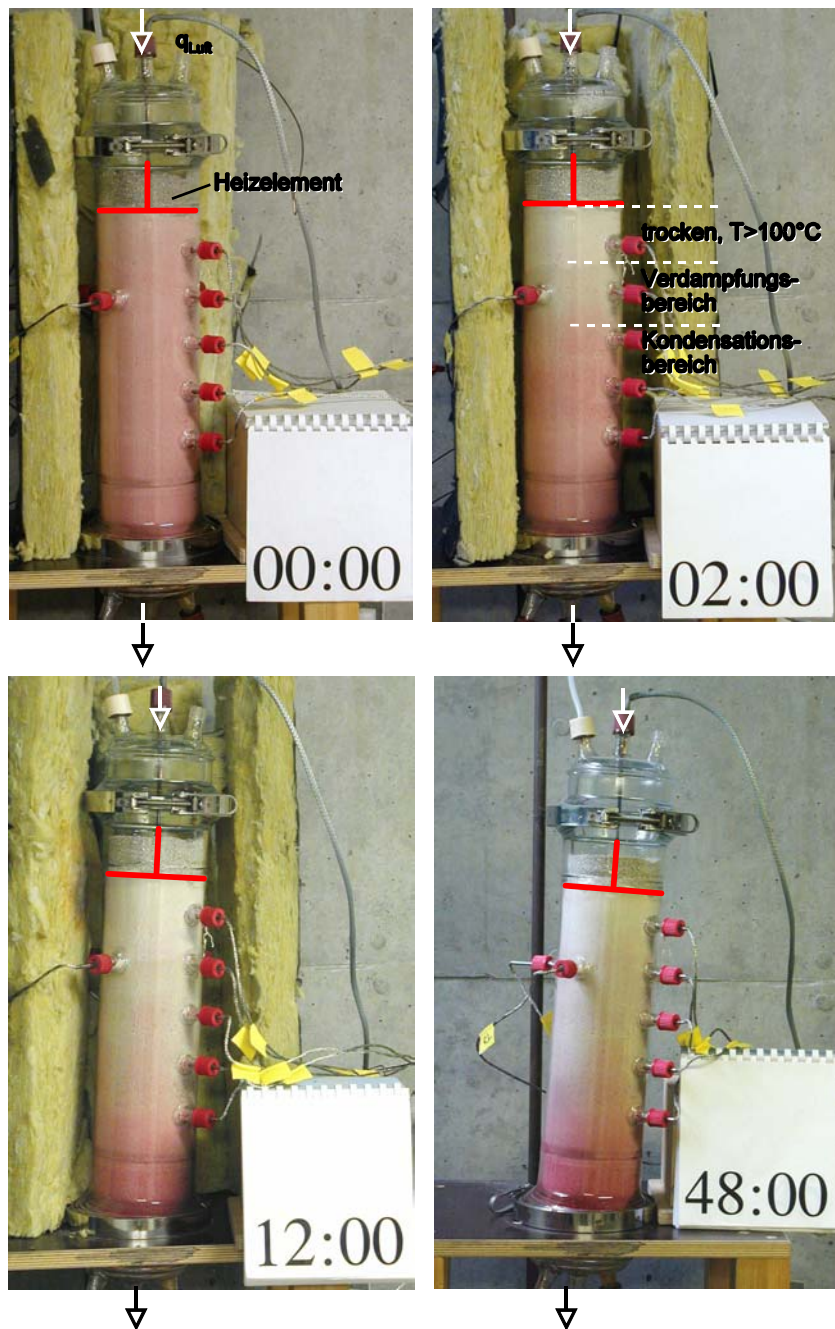


Abb. 6.1: Visualisierung des Schadstofftransports von Mesitylen (rot angefärbt) in feuchtem Feinsand bei  $T_{HE} = 300^{\circ}\text{C}$  und Bodenluftabsaugung  $q_{BLA} = 12 \text{ l Luft/h}$

Die zeitliche Entwicklung der Schadstoffverteilung über die Höhe der Sandschüttung nach Abb. 6.1 zeigt das Ausbilden einer Zone nahe des Heizelements, in der aufgrund der dort herrschenden hohen Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Wasser und Schadstoff keine Flüssigphase mehr vorliegen kann. Darunter schließt sich ein Bereich an, der durch eine beginnende Rotfärbung und damit zunehmender Wasser- und Schadstoffsättigung charakterisiert wird. Dort siedet das binäre Wasser-Schadstoff-Gemisch und geht durch Verdampfung allmählich in die Gasphase über. Direkt darunter befindet sich der Kondensationsbereich, in dem die verdampften und über die Gasphase transportierten Komponenten Schadstoff und Wasser aufgrund des Temperaturgradienten teilweise wieder kondensieren. Da der Wärmetransport infolge Konduktion dominiert,

findet der Verdampfungs- und Kondensationsprozeß von Schadstoff und Wasser mehrfach statt. Parallel dazu findet durch die temperaturbedingte Verringerung der Grenzflächenspannung eine Mobilisierung von Schadstoff und Wasser in flüssiger Phase statt. Diese sinken unter Schwerkrafteinfluß nach unten und akkumulieren sich in Abhängigkeit des kapillaren Haltevermögens des Bodens im unteren, noch kalten Bereich der Sandfüllung.

Daher findet die Abreinigung der Kontamination maßgeblich durch zwei Prozesse statt. Zum einen führt die bei erhöhten Temperaturen verringerte Grenzflächenspannung zur Mobilisierung von Schadstoff und Wasser im Porenraum in Phase. Des weiteren erfolgt ein Phasenübergang durch Verdampfen des Wasser-NAPL-Gemisches und anschließender konvektiver Transport über die Gasphase aus dem kontaminierten Bereich. Im folgenden Kapitel werden diese komplexen, parallel ablaufenden Prozesse anhand des Wärme- und Stofftransports diskutiert.

### 6.1.1 Wärmetransport in einem Dreiphasensystem

Für ein Dreiphasensystem, bestehend aus zwei flüssigen und einer gasförmigen Phase, gestaltet sich der Wärmetransportprozeß nur geringfügig anders als für das im vorangegangenen Kapitel betrachtete Zweiphasensystem Wasser-Luft. Durch das Vorliegen einer zweiten flüssigen Phase im Porenraum nimmt die Gesamtflüssigphasensättigung  $S_t$  und daher auch die Wärmeleitfähigkeit des Systems  $\lambda_t$  zu, während die relativen Permeabilitäten der Gas- und Wasserphase sinkt. Die an der Wärmequelle eingetragene Leistung wird mit einer größeren Wärmestromdichte  $q$  von diesem Querschnitt wegtransportiert, es kann eine größere Energiemenge in das System eingetragen werden. Sobald jedoch in der unmittelbaren Umgebung des Heizelements durch die Verdampfung der flüssigen Phasen eine dünne Lage trockenen Bodens entstanden ist, wirkt die dort niedrigere Wärmeleitfähigkeit des Korngerüsts limitierend für den Leistungseintrag.

Zudem erfolgt im Dreiphasensystem nicht der Phasenübergang von nur reinem Wasser, sondern bei entsprechend hohen Temperaturen das Sieden des binäre Wasser-Schadstoff-Gemisches. Der Gemischsiedepunkt liegt nach dem Gesetz von DALTON (Gl. 2.3) unterhalb der Siedepunkte der einzelnen Phasen. Erst wenn eine der beiden vorliegenden Flüssigphasen vollständig verdampft ist, kann ein weiterer Temperaturanstieg erfolgen. Betrachtet man das in diesem Experiment vorliegende Gemisch Wasser-Mesitylen, so gilt:

$$P_{\text{Wasser}} + P_{\text{Mesitylen}} = P_{\text{Umgebung}} \quad (6.1)$$

Da der Umgebungsdruck infolge der Vakuumextraktion der Bodenluft gegenüber dem Atmosphärendruck um 20 mbar reduziert wird, ergibt sich die Gemischsiedetemperatur über den Dampfdruckansatz von ANTOINE und Gl. 6.1 zu 96,1°C mit den Gleichgewichtskonzentrationen von Wasser bzw. Mesitylen von  $c_{\text{aus,W}} = 514,5 \text{ g/m}^3$  und  $c_{\text{aus,M}} = 452,4 \text{ g/m}^3$ . Infolge der höheren Gesamtflüssigphasensättigung  $S_t$  muß zur vollständigen Verdampfung des größeren Fluidvolumens eine höhere Enthalpie in Form der Verdampfungsenthalpie aufgebracht werden, um die Austrocknung des porösen Mediums zu bewirken und einen weiteren Temperaturanstieg über den Gemischsiedepunkt zu ermöglichen.

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Erwärmung anhand der acht Sensorsignale, so ergeben sich die in Abb. 6.2 dargestellten Temperaturanglinien für die fünf Meßebenen. Zusätzlich sind neben den Meßdaten des Dreiphasensystems Wasser-NAPL-Luft auch die

Ganglinien für das in Kap. 5 diskutierte Zweiphasensystem Wasser-Luft für unkontaminierten wasserprimärgesättigten Feinsand in Form von Kurven ohne Symbole eingetragen, so daß der Unterschied hinsichtlich des Wärmetransports für die beiden Systeme deutlich wird. Infolge der zweiten Flüssigphase reagiert nach Abb. 6.2 der Temperatugeber  $T_1$  beim Sanierungsexperiment nahezu gleich schnell auf den Energieeintrag, erreicht infolge der höheren Wärmeleitfähigkeit aber eine höhere stationäre Endtemperatur.

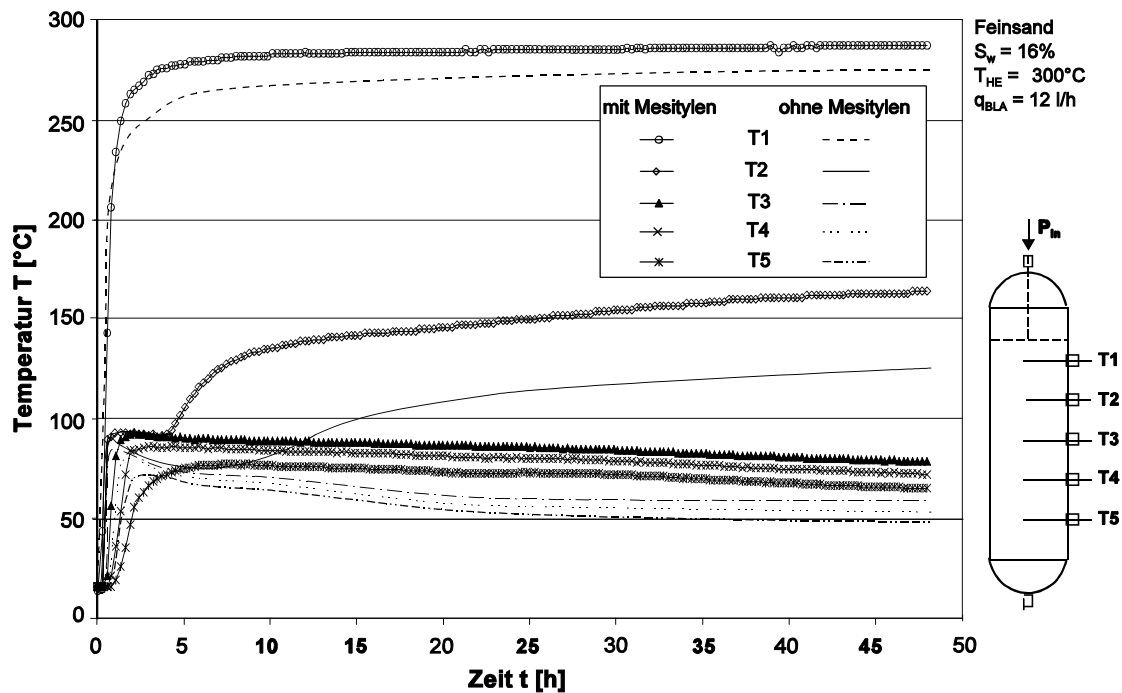


Abb. 6.2: Zeitliche Entwicklung der Temperaturverläufe in wasserprimärgesättigtem ohne bzw. mit einer Mesitylenkontamination bei  $T_{HE} = 300^\circ\text{C}$

Die weiter entfernt liegenden Sensoren der Meßebenen 2, 3, 4 und 5 sprechen beim Sanierungsexperiment ebenfalls später an, da die Verdampfungsprozesse einen Teil der zur Verfügung stehenden Energie benötigen und deshalb ein geringerer Wärmestrom in den unteren Bereich der Sandfüllung fließt. Analog zur *Phase II* des Erwärmungsvorgangs bei feuchtem Sand stagnieren daher die Temperaturen bis zum Verdampfen einer der beiden Gemischkomponenten bei der durch den azeotropen Punkt festgelegte Plateautemperatur (siehe auch Kap. 2.1) von  $96,1^\circ\text{C}$ . Es werden beide Gemischkomponenten nach und nach in die Gasphase überführt. Nach zirka fünf Stunden ist dieser Phasenübergang in der zweiten Meßebene abgeschlossen, nach dem der weitere Anstieg der Sensorsignale auf Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  erfolgt. Für die Meßebenen 3 bis 5 ist nach 48 Stunden der Phasenübergang noch nicht vollständig abgeschlossen, so daß im unteren Bereich der Sandschüttung noch Wasser und Chemikalie in höheren Sättigungen im Porenraum vorliegen.

### 6.1.2 Massenausträge in Gas- und Flüssigphase

Nach der Diskussion der maßgebenden Prozesse des Wärme- und Stofftransports im vorangegangenen Kapitel werden nun die während der Versuchsdurchführung beobachteten Massenausträge aus der Sandfüllung über die Gas- und Flüssigphase dargestellt, um dann über Bodenproben eine erste Aussage über die Sanierungsleistung des Verfahrens der festen Wärmequellen treffen zu können.

Um alle Austragspfade zu erfassen, war eine über die Versuchsdurchführung zeitlich gestaffelte Beprobung des Gas- und Flüssigphasenausstrags vorzunehmen. Die Flüssigphase wurde durch Abpipettieren der im Säulenfuß und am barometrischen Fallrohr angefallenen Phase und anschließendem Auswiegen unter Berücksichtigung der Schadstoffdichte erfaßt, während die Gasphasenkonzentrationen über eine regelmäßige Beprobung der Gaswäsche gemessen wurden. Daneben wurde auch der in wässriger Phase gelöste Schadstoff über Flüssigproben abgeschätzt. Um die im Boden verbleibende Schadstoffmasse quantitativ zu erfassen, wurden nach Versuchsende aus der abgekühlten Säulenfüllung tiefenorientiert auf neun bis zwölf Ebenen Bodenproben entnommen. Alle Gas-, Wasser- und Bodenproben wurden chemisch analysiert und mengenbezogen ausgewertet. Über die Meßdaten für die Flüssigphase sowie die Analyseergebnisse war eine zeitlich aufgelöste Darstellung der Massenausträge über die Gas- und Flüssigphase sowie das Aufstellen einer Massenbilanz unter Betrachtung aller Ein- und Austräge aus der Sandfüllung möglich.

Der summarische Massenaustrag für das Referenzexperiment aus dem Feinsand  $m_{\text{aus}}$ , bezogen auf die gesamt eingetragene Masse  $m_0$ , ist prozentual für die Gas- als auch die Flüssigphase in Abb. 6.3 dargestellt. Infolge des zu Versuchsbeginns durch die Bodenluftabsaugung erzeugten Unterdrucks sowie der Aufheizung der Wärmequelle von der Umgebungstemperatur  $T_0$  auf die Prozeßtemperatur  $T_{\text{HE}}$  erfolgt die teilweise Mobilisierung der Flüssigphasen Wasser und Schadstoff. Flüssiges Wasser und Schadstoff kann infolge der Druckabnahme nicht mehr im Porenraum gehalten werden und fällt direkt zu Versuchsbeginn an. Zudem wird durch die fortschreitende Erwärmung entsprechend der in Kap. 3.4 und 3.5 vorgestellten Ergebnisse eine Abnahme der Viskositäten und der Ober- und Grenzflächenspannungen der Fluide bewirkt. Infolge des Temperaturanstiegs nehmen die Grenzflächenspannungen zwischen Wasser, Schadstoff und Luft sowie die Oberflächenspannung der beiden Flüssigphasen ab. Wird das durch Kapillarkräfte bestimmte Restsättigungsvermögen des Bodens überschritten, sinkt sowohl die NAPL- als auch die Wasserphase unter Schwerkrafteinfluß nach unten, so daß der Schadstoff als reine Flüssigphase aus der Säule austritt und in der Flüssigphasenextraktion abpipettiert werden kann. Diese Proben werden als Flüssigphasenproben bezeichnet und sind in den Massenausstragsdiagrammen durch gefüllte Rauten dargestellt. Innerhalb der ersten vier Stunden des Experiments konnte mehr als die Hälfte des eingebauten Schadstoffes als Flüssigphase aus der Sandfüllung rückgewonnen werden, da infolge der Verminderung der Grenzflächenspannungen der Fluide mit den steigenden Temperaturen eine Mobilisierung stattfindet. Dieser Anteil geht mit zunehmender Versuchsdauer zurück, da die Schadstoffsättigung infolge des erfolgten Massenausstrags immer geringer wird und die mobilisierbare Masse entsprechend abnimmt. Nach 48 Stunden konnte auf diese Weise knapp 90% der ursprünglich eingebauten Schadstoffes wieder extrahiert werden.

Parallel zur Mobilisierung laufen die beschriebenen Verdampfungs- und Kondensationsprozesse

von Wasser und Schadstoff im porösen Medium ab. Die in der Bodenluft enthaltenen Komponenten Wasser und Schadstoff reichern sich in der Luft bis zur Sättigungs- oder Gleichgewichtskonzentration an und werden konvektiv mit der Gasströmung transportiert. Der Massenausstrag über die Gasphase ist in Abb. 6.3 auf die ursprünglich eingebaute Schadstoffmasse  $m_0$  bezogen dargestellt und wird durch nicht gefüllte Dreiecke symbolisiert.

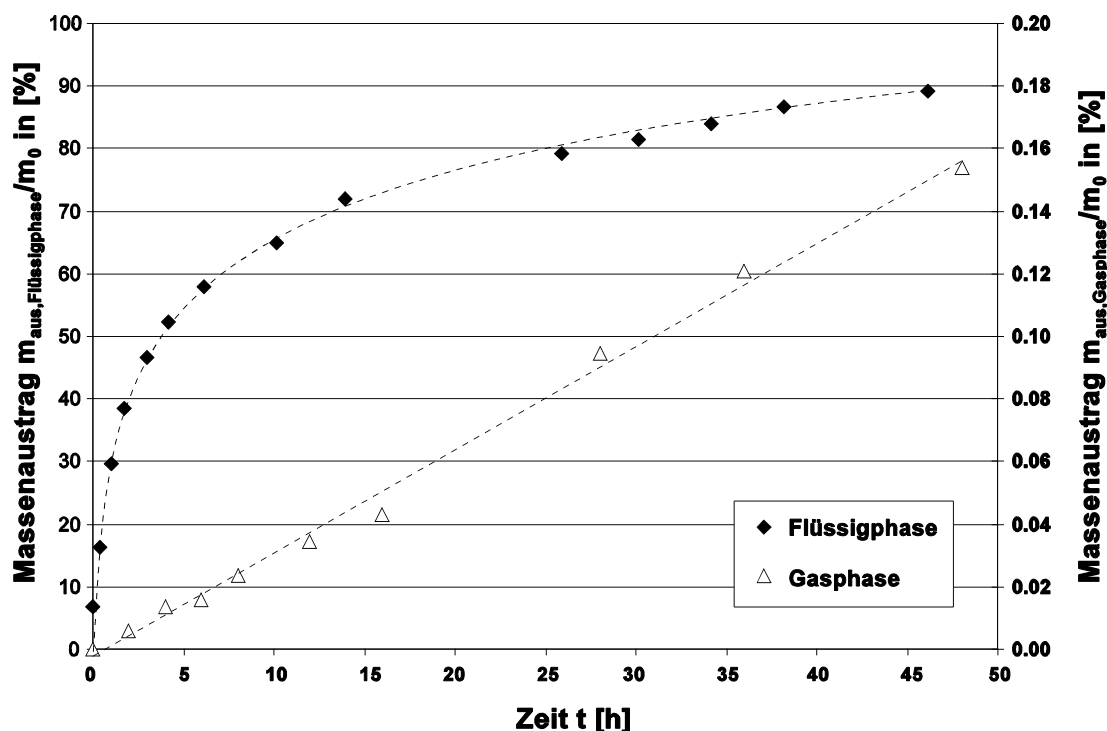


Abb. 6.3: Auf die Gesamtmasse bezogener Massenausstrag von Mesitylen aus einer Feinsandfüllung mit  $T_{\text{HE}} = 300^\circ\text{C}$  und  $q_{\text{BLA}} = 12 \text{ l/h}$

Zur Kontrolle der Reinigungsleistung wurden nach Beendigung des Versuchs nach 48 Stunden sowie erfolgter Abkühlung über ca. 24 Stunden Bodenproben aus verschiedenen Tiefen der Sandfüllung entnommen. Die sich ergebende Konzentrationsverteilung ist als Funktion des Abstandes zur Wärmequelle  $\Delta x$  für die abgeschlossene thermische Sanierung als auch für eine in gleicher Weise kontaminierte Sandfüllung ohne erfolgte Sanierung in Abb. 6.4a aufgetragen. Dem ist das sich im stationären Zustand einstellende Temperaturprofil, ebenfalls über  $\Delta x$  aufgetragen, in Abb. 6.4b dargestellt. Der Vergleich der beiden Konzentrationsverteilungen zeigt eine Abnahme des Schadstoffgehaltes in einem Bereich bis zu  $\Delta x = -25 \text{ cm}$  um drei bis vier Größenordnungen. Der Sanierungszielwert für Mesitylen von  $60 \text{ mg/kg}$  Boden (Orientierungswert Boden für  $\Sigma\text{AKW}$  gemäß Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, Baden-Württemberg, 1993) wird dabei deutlich um den Faktor 10 bis 100 unterschritten. Daran anschließend erfolgt bei  $\Delta x$  zwischen  $-25 \text{ cm}$  und  $-27.5 \text{ cm}$  ein Konzentrationsprung, der den Übergang vom Verdampfungs- zum Kondensationsbereich charakterisiert. Darunter konnte keine maßgebliche Abnahme der Schadstoffkonzentrationen für die gewählte Versuchsdauer beobachtet werden. Dies wird bedingt durch die geringe Temperaturerhöhung sowie die Druckrandbedingung am Säulenfuß von  $-20 \text{ mbar}$  gegenüber dem Atmosphärendruck. Aufgrund der dadurch bedingten niedrigen Kapillardrücke und den damit verbundenen hohen Flüssigphasensättigungen war in den Experimenten

ein geringerer Anfall als Flüssigphase zu beobachten, als es in einem natürlichen Untergrund zu erwarten ist, da ein Teil der Flüssigphasen Wasser und Schadstoff im Versuch kapillar zurückgehalten werden.

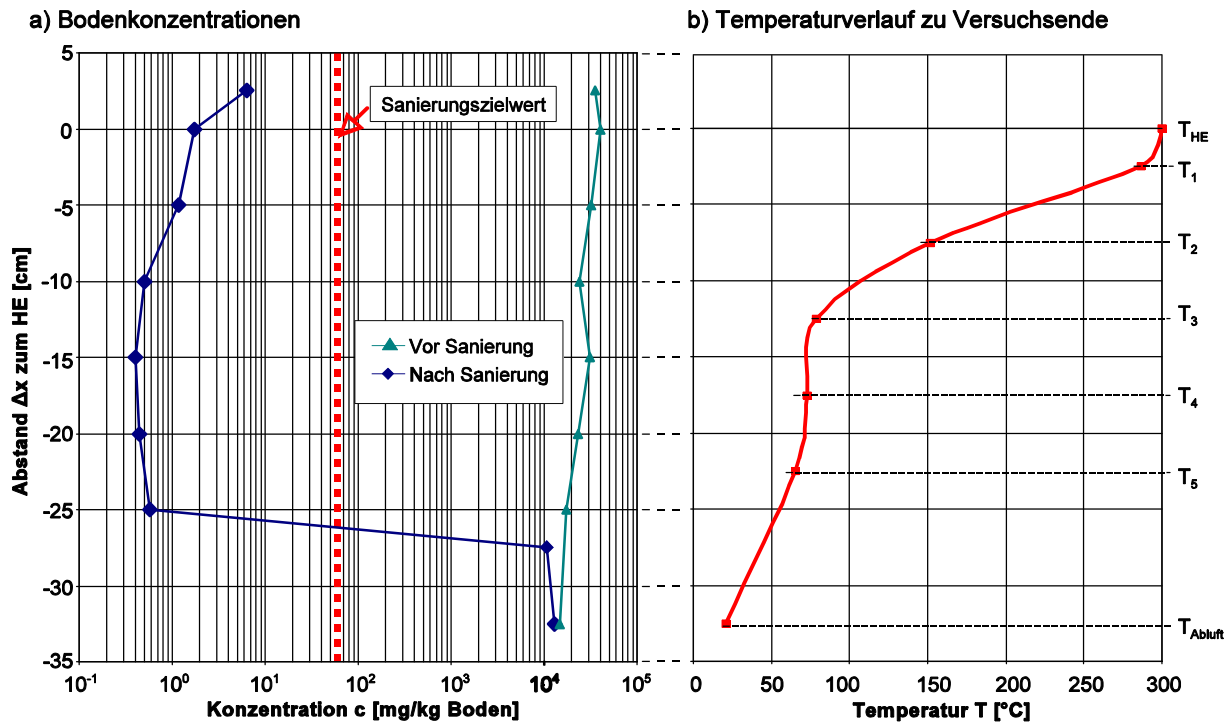


Abb. 6.4: Mesitylenkonzentrationen vor und nach der thermischen Sanierung in der Sandfüllung (a) sowie stationärer Temperaturverlauf über die Säulenhöhe (b)

Die sich ergebende Massenbilanz ist für alle Austragspfade noch einmal zusammenfassend in Abb. 6.5 dargestellt. Der Hauptanteil des Schadstoffaustrags erfolgt als flüssige Phase, während die Massenanteile des Gasphasenaustrags als auch der in Wasser gelösten Chemikalie vernachlässigbar gering ist. In den Bodenproben konnte noch 6,5 % der eingetragenen Masse wiedergefunden werden, so daß zu Versuchsende sich die insgesamt detektierte Schadstoffmasse zu 95,7% der ursprünglich eingebauten Masse  $m_0$  ergab.

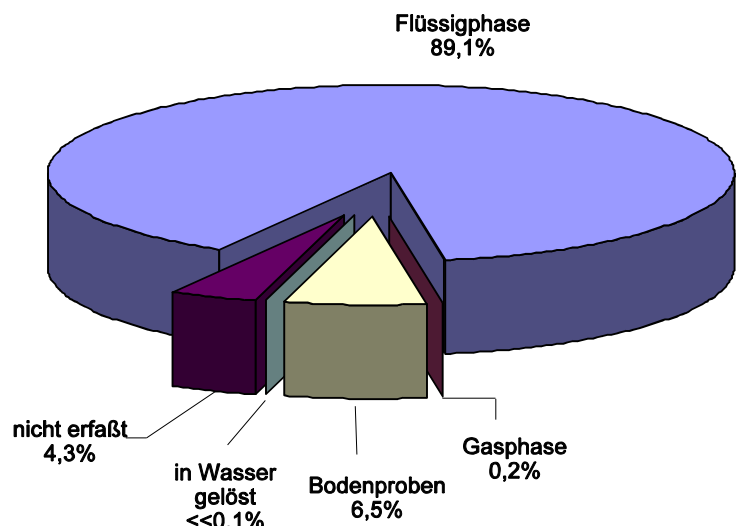


Abb. 6.5: Massenbilanz Referenzexperiment

Der fehlende Massenanteil von 4,3% wurde als “nicht erfaßt” bezeichnet und kann unterschiedli-

che Ursachen haben. Beispielsweise verdampft ein geringer Massenanteil schon beim Einbau des Schadstoffes. Gerade bei leichtflüchtigen Schadstoffen wie TCE ist diese Art des Massenverlustes erheblich. Auch bleiben beispielsweise feine Schadstofftropfen in den Glasgewindebolzen, an den Dichtungen, in den Glaswindungen des Kondensators oder des Gasphasen-Flüssigphasen-Abscheider hängen. Außerdem ist es beim sorgfältigen Abpipettieren der Flüssigphase nicht möglich, den gesamten Schadstoff zu erfassen. Es bleibt ein kleiner Massenanteil als feiner Film an der Wasseroberfläche (LNAPL) oder am Glasboden (DNAPL) zurück. Diese Fehlerquellen wurden über entsprechende Maßnahmen wie beispielsweise Kühlung des Schadstoffs vor dem Einbau, Wahl der geeigneten Dichtung oder glatte Ausbildung aller Glasflächen minimiert. Des weiteren treten bei der chemischen Analyse mit der HPLC Fehler von  $\pm 10\%$  auf (Betz & Färber, 1996). Insgesamt konnte aber für alle Sanierungsexperimente eine Wiederfindungsrate von über 90% erreicht werden, was durch eine sorgfältige Versuchsdurchführung und Probennahme zu erreichen war.

## 6.2 Einfluß von Bodenart, Wassergehalt und Prozeßtemperatur auf die Reinigungsleistung

Nach der Erfassung aller maßgebenden Parameter und ablaufenden Prozesse über das in Kap. 6.1 beschriebene Referenzexperiment wurde der Einfluß der einzelnen Größen auf den Sanierungsverlauf durch gezielte Variation untersucht. So wurde z.B. bei einer mit Mesitylen kontaminierten Versuchssäule die Prozeßtemperatur variiert, so daß einmal nur die Bodenluftabsaugung betrieben, in zwei anderen Experimenten aber zusätzlich die feste Wärmequelle auf  $200^{\circ}\text{C}$  bzw.  $300^{\circ}\text{C}$  erhitzt wurde. Außerdem wurde der Einfluß des Wassergehalt auf den Wärmetransport untersucht, wobei in den Experimenten sowohl ofengetrockneter als auch wasserprimärgesättigter Feinsand, mit Mesitylen kontaminiert, eingesetzt wurde. Zusätzlich konnte auch noch die Permeabilität variiert werden, indem anstatt Feinsand ein Grobsand oder ein Lößlehm eingesetzt und kontaminiert wurde. Ein Vergleich der Massenbilanzen aller Versuche ist in Abb. 6.6 dargestellt.

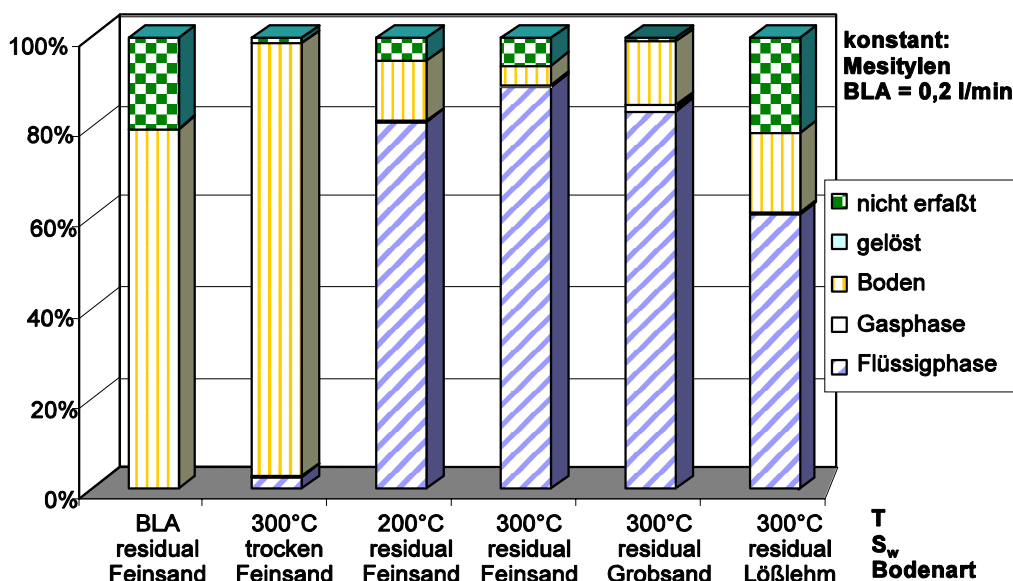


Abb. 6.6: Massenbilanz der Mesitylen-Sanierungsexperimente



Bei der kalten BLA konnte man bis zum Versuchsende (48 h Versuchsdauer) keinen nennenswerten Schadstoffaustrag in der Gas- oder Flüssigphase verzeichnen. Es konnten noch über 80% des eingetragenen Schadstoffs im Boden nachgewiesen werden. Erfolgte aber der Einbau des Schadstoffs in ofengetrocknetem Sand, so konnten auch beim Betrieb der festen Wärmequelle mit 300°C zwar gegenüber der BLA höhere Austragsraten erzielt werden, die ausgetragene Masse lag jedoch nur bei ca. 5% der Gesamtmasse. Dies liegt daran, daß in diesem System der Schadstoff und nicht Wasser die Bodenkörner benetzt und durch adhäsive Kräfte am Korngerüst gehalten wird. Dieses Experiment ist als Extremfall anzusehen, da in der Realität ein Schadstoff in einen feuchten Boden eindringt und daher das nichtbenetzende Fluid im System Boden-Wasser-Schadstoff-Luft bildet. Erhöht man in diesem System die Temperatur auf 200°C oder auf 300°C, so ist eine deutliche Erhöhung des Austrags an Flüssigphase zu beobachten, zudem nehmen die Konzentrationen in der Gasphase deutlich zu. Dabei ist zwischen Grob- und Feinsand kein nennenswerter Unterschied festzustellen, während im Löblehm aufgrund des hohen Wassergehalts eine langsamere Erwärmung und damit gekoppelt ein langsamerer Schadstoffaustrag zu beobachten ist.

### 6.3 Variation des Schadstoffdampfdrucks bei reinen Schadstoffen

Um die Abhängigkeit der Sanierungseffizienz von der Dichte und dem Dampfdruck des im Porenraum vorliegenden Schadstoffes zu untersuchen, wurden Sanierungsexperimente mit unterschiedlichen Chemikalien durchgeführt, Xylol, Mesitylen, TCE, DCB und Naphthalin. Auf die Untersuchung von Gemischen wurde wegen der notwendigen Bilanzierbarkeit und der schon bei reinen Stoffen hohen Komplexität der ablaufenden Prozesse verzichtet. Versuche mit Gemischen werden im Rahmen der zweiten Projektphase durchgeführt.

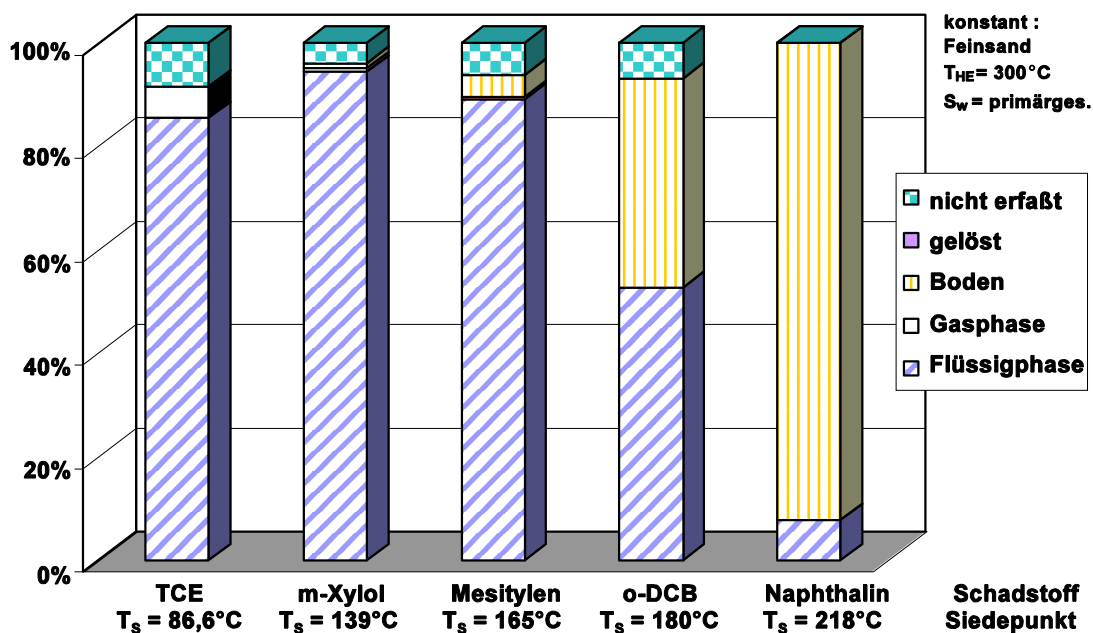


Abb. 6.7: Massenbilanz der Sanierungsexperimente für verschiedene Schadstoffe bei konstanten Versuchsbedingungen



Eine mit Feinsand gefüllte und mit Wasserdampf primärgesättigte Versuchssäule wurde mit einem definiertem Volumen an Schadstoff kontaminiert. Über 48 Stunden erfolgte eine Erwärmung der Säule mit einer Manteltemperatur des Heizelements von 300°C und einer Bodenluftabsaugrate von 200 ml/min. Zusammengefaßt sind die Ergebnisse der Massenbilanzen der vergleichenden Schadstoffexperimente in Abb. 3.6 dargestellt.

Man erkennt, daß mit zunehmendem Siedepunkt der Schadstoffe der Massenausstrag deutlich abnimmt. Die Austragsraten von TCE und Xylol, beides Schadstoffe mit einem relativ niedrigen Siedepunkt, sind sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase sehr hoch. Die im Boden nach dem Versuch verbleibende Restkontamination waren nahe der analytischen Nachweisgrenze. DCB oder Naphthalin, die beide einen sehr hohen Siedepunkt besitzen, wurden im Bereich nahe des Heizelements verdampft, da aber mit zunehmender Entfernung vom Energieeintrag die Temperatur abnimmt, kondensierten sie dort aus und konnten nicht vollständig aus dem Boden entfernt werden. Trotzdem weist auch hier das thermische Verfahren deutliche Vorteile gegenüber der kalten Bodenluftabsaugung auf, die für diese Chemikalien nach Winkler et al. (2001) als „nicht mehr wirtschaftlich einsetzbar“ zu betrachten ist.

## 7 Wärme- und Schadstoffverhalten unter Schwerkrafteinfluß

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, daß die Temperaturerhöhung in situ mittels fester Wärmequellen zu einer erhöhten Verdampfung der im Porenraum vorliegenden Fluide Wasser und Schadstoff und somit zu einer effektiven Reinigung kontaminierter Bodenvolumina führen kann. In den eindimensionalen Untersuchungen war es jedoch nicht möglich, den Wärme- und Schadstofftransport unter Schwerkrafteinfluß und in heterogenen Bodenstrukturen zu betrachten. Daher werden die grundlegenden Prozesse der Wärmeübertragung und des Schadstoffaustrag in homogenen und heterogenen porösen Medien, die bei der Erwärmung mit einer festen Wärmequelle mit konstanter Manteltemperatur auftreten, anhand experimenteller Untersuchungen in einem zweidimensionalen Versuchsbehälter aufgezeigt. Dabei soll jedoch nicht nur die experimentellen Ergebnisse dargestellt und auf die ablaufenden physikalischen Prozesse eingegangen werden, sondern explizit auch die Gefahr einer mögliche Verfrachtung von Schadstoff in flüssiger Phase in Schwerkraftrichtung, wie z.B. bei der Dampfinjektion von Betz (1998) und Schmidt (2000) beobachtet, in Betracht gezogen werden. Diese Mobilisierung von flüssigem Schadstoff muß sowohl von ökologischer als auch hinsichtlich der genehmigungsrechtlichen Seite vermieden werden, um eine mögliche Kontamination zuvor sauberer Bodenbereiche in der ungesättigten Bodenzone sowie des Kapillarsaums und des Grundwassers auszuschließen.

### 7.1 Aufbau der zweidimensionalen Versuchsanlage

Die Experimente wurden in einer Küvette, einem 2D-Behälter aus Edelstahl mit den Abmessungen  $1,10 \text{ m} \times 0,74 \text{ m} \times 0,085 \text{ m}$  (s. auch Abb. 7.1) durchgeführt. Um die Temperaturen in dem gesamten Versuchsbehälter räumlich aufgelöst zu betrachten, wurden 100 Temperaturfühler des Typs Pt100 über die Fläche verteilt eingebaut. Aufgrund der lokal auftretenden hohen Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius sowie starker Temperaturgradienten konnte für die gewählten Heizelementtemperaturen von  $300^\circ\text{C}$  sowohl für die Wärmetransport- als auch Sanierungsexperimente mit Massenbilanzierung keine Visualisierung über eine Frontglasscheibe durchgeführt werden. Statt dessen wurde eine zweischichtige Edelstahlplatte eingebaut und über eine Vitondichtung zum Rahmen der Küvette hin abgedichtet. Zusätzlich wurden zwei Sanierungsexperimente als Visualisierungsversuche auf einem niedrigeren Temperaturniveau durchgeführt, deren Fortgang dann über eine hitzebeständigem DURAN<sup>®</sup>-Glasscheibe beobachtet werden konnte. Die Materialwahl für die Schläuche und Dichtungen von Teflon<sup>®</sup> und Viton<sup>®</sup> erfolgte im Hinblick auf die Temperaturbeständigkeit und die Schadstoffresistenz. Um die Wärmeverluste im Behälter sowie der Peripherie so gering wie möglich zu halten, wurde der Versuchsstand mit hochtemperaturfesten, 6 cm dicken Glasfasermatten isoliert, während die weniger stark erhitzten Elemente mit Schafwollmatten gleicher Stärke umhüllt wurden.

Über drei Injektionskästen wurde kalte Luft eingesaugt, die dann die Sandschüttung horizontal durchströmte und über einen Extraktionskasten wieder verließ. Der Luftstrom wurde mittels eines Schwebekörper-Durchflußmesser der Firma Fischer & Porter gemessen und über eine Vakuumpumpe auf der Extraktionsseite erzeugt.

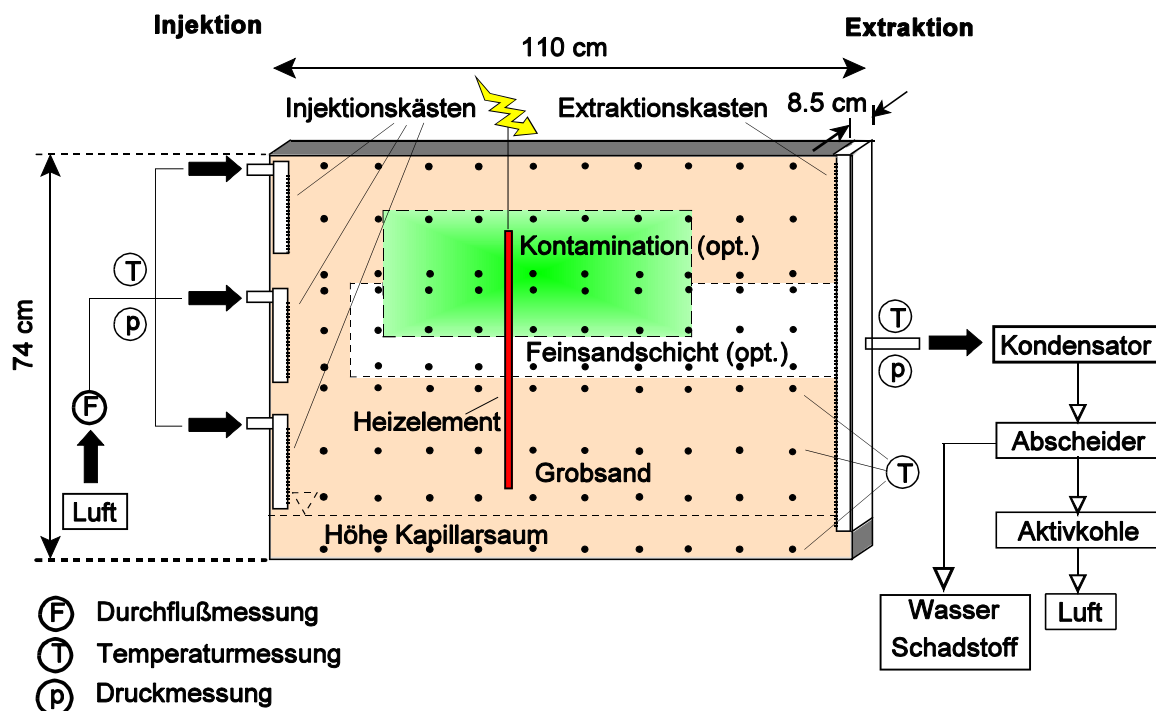


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der 2D-Versuchsrinne mit meßtechnischer Ausstattung sowie Lage der optionalen Heterogenität und Kontamination

Die heißen Gase wurden mittels eines nachgeschalteten Kondensators abgekühlt, um anschließend in einem Phasenabscheider in kondensierte Phase und Gasphase separiert zu werden. Die Flüssigphase wurde über ein barometrisches Fallrohr in einen Flüssigphasenabscheider geleitet und abpipettiert, während die Gasphase auf Aktivkohle adsorbiert und erfaßt wurde. Während der Versuchsdurchführung erfolgte die Protokollierung der Temperaturen automatisch, diese wurden von einem Datenerfassungssystem erfaßt und sowohl online am PC dargestellt als auch gespeichert. Dagegen mußten der Injektions- und Extraktionsdruck über Piezometer sowie der Durchfluß händisch abgelesen und manuell protokolliert werden, ebenso die Beprobung des als Gas- bzw. Flüssigphase angefallenen Schadstoffs und besondere Beobachtungen.

## 7.2 Untersuchungen zum zweidimensionalen Wärmetransport

Die anhand der eindimensionalen Versuche diskutierten Wärmetransportprozesse bei der Erwärmung mit festen Wärmequellen werden in diesem Abschnitt durch Experimente in einem zweidimensionalen System unter Schwerkrafteinfluß überprüft. Zielsetzung war das gezielte Erwärmen eines möglichst großen Bereiches durch eine einzelne Wärmequelle, um die Reichweite bei einer konstanten Manteltemperatur abschätzen zu können. Zudem war die Symmetrie der Wärmeausbreitung in horizontaler Richtung sowie der Wärmetransport nach oben in der ungesättigten Bodenzone bzw. nach unten in den Kapillarsaum von Interesse. Der Wärmetransport wird bei einer Heizelementtemperatur von  $T_{HE} = 300^{\circ}\text{C}$  beispielhaft für eine wasserresidualgesättigte, nicht kontaminierte Grobsandschüttung diskutiert.

Der Sand wurde in Schichten von 10 cm trocken geschüttet und leicht von Hand verdichtet. Der thermische Kontakt des porösen Mediums zur Wärmequelle wurde durch einen parallelen

Einbau erzielt. Um eine natürliche Wassersättigung zu erhalten, wurde anschließend ein Überstauen und Drainieren mit Wasser vorgenommen. Auf das Einstellen eines Grundwasserspiegels im Bereich der Sandschüttung mußte bei allen zweidimensionalen Untersuchungen aufgrund der vertikalen Anordnung des Heizelements und des daraus resultierenden geringen Abstands zum Grundwasserspiegel bzw. dem Kapillarsaum verzichtet werden. Infolge der Temperaturlimitierung durch flüssiges Wasser auf seinen Siedepunkt war für die gewählte Manteltemperatur von  $300^{\circ}\text{C}$  die Gefahr des Durchbrennens der Wärmequelle gegeben. Es wurde keine Bodenluftabsaugung betrieben, so daß der Wärmetransport maßgeblich durch den Temperaturgradienten zwischen Wärmequelle und Initialtemperatur in der Sandschüttung bestimmt wurde. Die Temperaturen an den 100 Meßstellen wurden in einem Zeitabstand von 3 Minuten aufgezeichnet. In Abb. 7.2 ist der zeitliche Verlauf der Wärmeausbreitung für die vier ausgesuchten Zeitpunkte von 0h, 4h, 24h nach Versuchsbeginn sowie zu Versuchsende nach 72 Stunden dargestellt. Anhand dieser Darstellung wird deutlich, daß der unmittelbar das Heizelement umgebende Bereich schon nach vier Stunden Temperaturen von deutlich über  $100^{\circ}\text{C}$  erreicht. Dabei bildet sich die typische Zwiebelform des Temperaturprofils aus. Nach 12 Stunden hat sich die Wärme symmetrisch zur Wärmequelle weiter ausgebreitet, mit Ausnahme des Kapillarsaums ist ein deutliches Voranschreiten der Zone erhöhter Temperaturen zu erkennen. Dies setzt sich im weiteren Verlauf fort und erzielt zu Versuchsende nach 72 Stunden eine Erwärmung selbst der Randbereiche der Sandfüllung auf mindestens  $60^{\circ}\text{C}$ . Auch im Kapillarsaumbereich wurde eine deutliche Erhöhung der Temperaturen durch Verdampfen eines Teils des Porenwassers erreicht. Trotz der auch in diesen Versuchen nicht vollständig vermeidbaren Wärmeverluste über die Berandung konnte eine deutlich größere Reichweite des Verfahrens als in den eindimensionalen Untersuchungen erzielt werden.

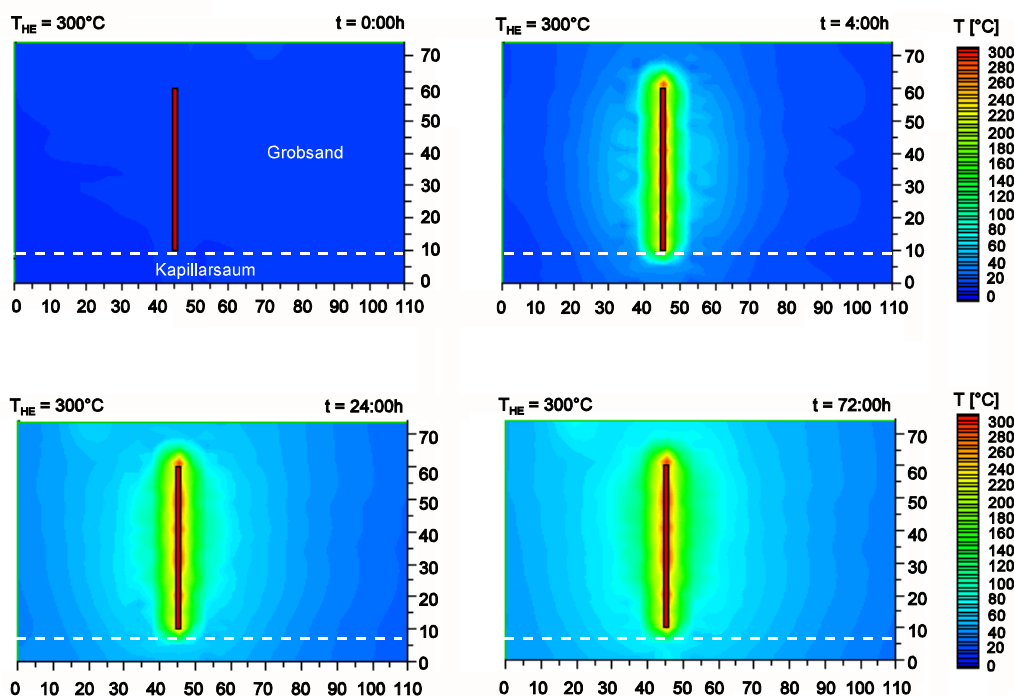


Abb. 7.2: Wärmeausbreitung zu verschiedenen Zeitpunkten in einer homogenen, residual wassergesättigten Grobsandschüttung bei  $T_{HE} = 300^{\circ}\text{C}$

### 7.3 Visualisierung des Schadstofftransports unter Schwerkrafteinfluß

Für das Sanierungsexperiment war der Einbau der Schadstoffquelle in die Sandschüttung erforderlich. Daher wurde zur Erstellung einer homogenen Bodenstruktur die Küvette mit trockenem Grobsand bis zu einer Höhe von 40 cm gefüllt und das Heizelement in der gewünschten Position eingebaut. Der Sand wurde von unten mit Wasser überstaut und anschließend über 12 Stunden wieder drainiert. Damit stellt sich im Grobsand ein Sättigungsprofil entsprechend der in Kap. 3 dargestellten  $p_c$ - $S_w$ -Kurve ein. Danach wurde der kontaminierte Bereich in der homogenen Sandschüttung in definierter Position nach Abb. 7.1 eingebaut. Zur Minimierung von Verdunstungsverlusten wurde der angefärbte Schadstoff m-Xylol mit 360 g sowie 18 kg wasserresidualgesättigter Grobsand eingewogen und über 24 Stunden im Kühlraum bei 8°C temperiert. Schadstoff und Sand wurden von Hand vermischt und in einem Bereich von 60cm × 25 cm × 8,5 cm eingebaut, so daß Lage und Bodenkonzentrationen der Kontamination bekannt waren. Abschließend wurde die Kontamination mit ebenfalls wasserresidualgesättigtem Grobsand überdeckt. Der Deckel des Versuchsbehälters und die Ausleitung der Kabel des Heizelements mußten gasdicht gegenüber der Umgebung verschlossen werden, was einerseits durch eine temperatur- und schadstoffresistente Vitondichtung am Deckelrand sowie über Klemmringverschraubungen mit Teflondichtungen für die Kabel bewerkstelligt werden konnte. Das Sanierungsexperiment wurde am nächsten Tag gestartet.

Zur Visualisierung des Schadstoffverhaltens war an der Frontseite der Küvette eine Glasscheibe angeordnet, die über eine Vitondichtung gegen den eigentlichen Versuchsbehälter gedichtet und über eine Silikon-Flüssigdichtung eingeklebt wurde. Da die Glasscheibe während der Versuche jedoch starken Temperaturgradienten ausgesetzt ist und daher unter hohen Eigenspannungen steht, konnte die notwendig hohe Anpressung der Scheibe an die Dichtung über den Frontrahmen zur Sicherstellung der Gasdichtheit während des Experiments nicht vorgenommen werden. Des weiteren mußte die Heizelementtemperatur mit Rücksicht auf die Temperaturstandfestigkeit der Glasscheibe auf 200°C reduziert werden, so daß die im folgenden vorgestellten beiden Visualisierungsexperimente der reinen Sichtbarmachung des Sanierungsverlaufes sowie der Transportprozesse dienen. Die Bilanzierung der ein- und ausgetragenen Schadstoffmassen über die unterschiedlichen Austragspfade sowie die abschließende Betrachtung der Reinigungsleistung des Verfahrens auf der betrachteten Skala mußte über separat durchgeführte Versuche erfolgen und wird in einem anschließenden Kapitel dargestellt.

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu den reinen Wärmeexperimenten, jedoch wurde zusätzlich eine Vakuumextraktion der Bodenluft mit einer konstanten Rate von  $q_{BLA} = 0,15 \text{ m}^3/\text{h}$  durchgeführt. Da aus den bereits genannten Gründen keine Massenbilanzierung möglich war, beruht die folgende Prozeßanalyse auf weitgehend visuellen Beobachtungen.

In Abb.7.3 a-f ist die Dekontamination zu ausgewählten Zeitpunkten dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird die Wärmequelle von Umgebungstemperatur auf die gewünschte Prozeßtemperatur von 200°C gebracht. Die Bodenluft durchströmt die Sandschüttung nach Abb. 7.3 in Pfeilrichtung von links nach rechts. Infolge des sich schon während der Aufwärmphase entwickelnden Temperaturgradienten findet initial ein Wärmetransport von der Wärmequelle in Richtung der kalten Ränder und damit eine Erhöhung der Temperaturen des porösen Mediums statt. Da die Dampfdrücke mit der Temperatur nach dem Gesetz von ANTOINE stark ansteigen, nehmen die Verdampfungsraten der im Porenraum vorliegenden Fluide Wasser und Schadstoff lokal zu.

Dies ist in Abb.7.3b schon nach 20 Minuten durch eine beginnende Abnahme der den Schadstoff charakterisierenden Rotfärbung direkt an der Wärmequelle zu erkennen.

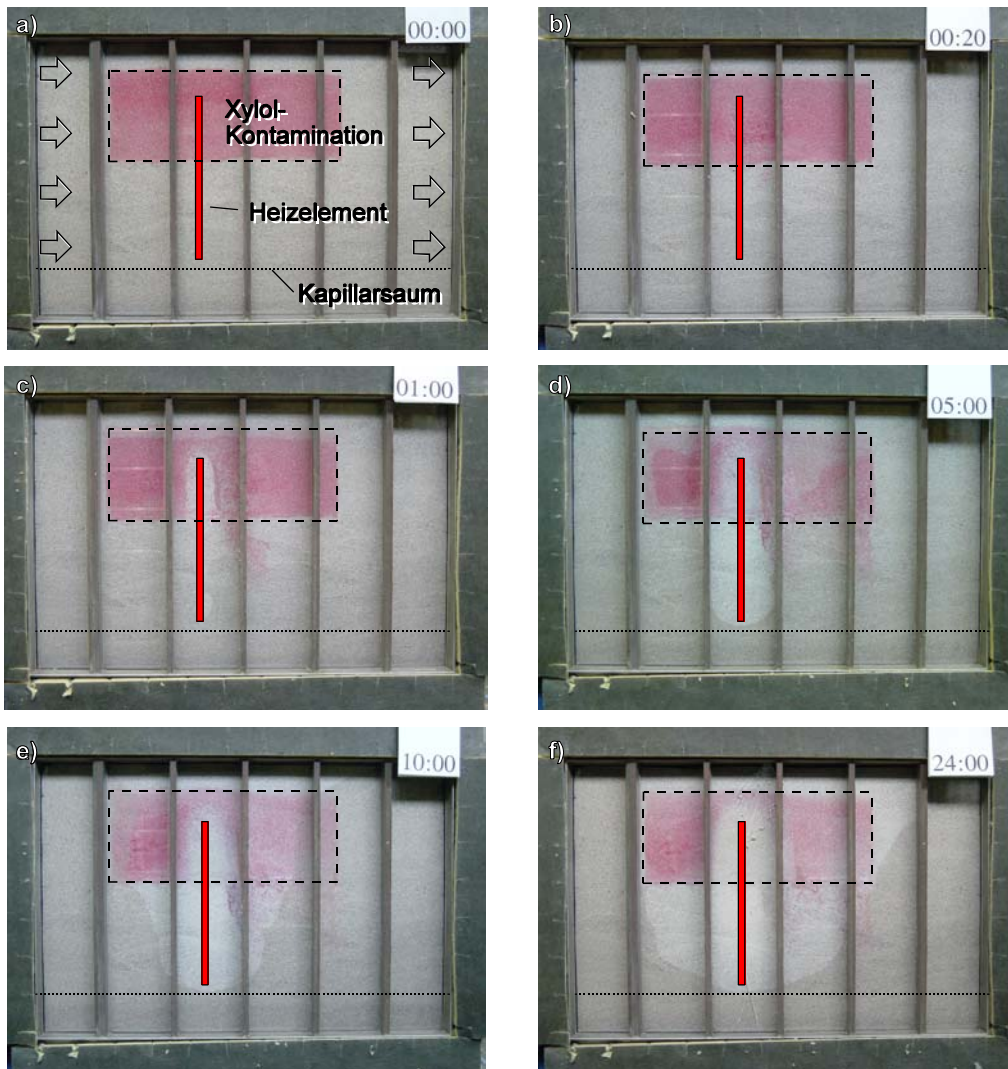


Abb. 7.3: Zeitlicher Verlauf des Schadstoffaustrags einer Xylol-Kontamination in einem homogenen, residualgesättigten Grobsand bei einer Sanierung mit  $T_{HE} = 200^{\circ}C$  und  $q_{BLA} = 0,15 \text{ m}^3/h$

Im folgenden verläuft der Wärmetransport analog zu den in Kap. 7.2 getroffenen Ausführungen. Es stellt sich eine "zwiebel" förmige Isolinienverteilung um die feste Wärmequelle ein. Im Inneren dieser Zwiebel bildet sich durch die fortschreitende Verdampfung eine Zone aus, in der das Wasser-Schadstoff-Gemisch vollständig in die Gasphase überführt wird. Dies zeigt sich auch anhand der sich nach einer Stunde um das Heizelement ausbildenden hellen Zone in Abb.7.3c. Der Schadstoff wird dann über die Bodenluft konvektiv transportiert. Besonders deutlich ist dieser Prozeß an den Rändern der Kontamination, in Abb.7.3 a-f gestrichelt dargestellt, zu erkennen, da die Gasströmung im unkontaminierten Bereich eine höhere relative Permeabilität besitzt und daher der Bereich der Schadstoffquelle teilweise umströmt wird. Durch die Strömung der Bodenluft von der Wärmequelle zum Extraktionsbrunnen in Richtung abnehmender Tempe-

raturen nimmt die Gleichgewichtskonzentration von Xylol in der Bodenluft ab, und es wird ein Teil des Schadstoffs in der Gasphase wieder auskondensiert.

Im Gegensatz zum Verfahren der Satttdampf-injektion nach Färber (1997) und Betz (1998) liegen bei der Erwärmung mit festen Wärmequellen keine räumlich stark begrenzte Temperaturgradienten im Boden vor. Daher erfolgt die Kondensation über den gesamten Bereich des Temperaturgradienten, und es kann sich keine Kondensationsfront ausbilden. Da neben der verstärkten Verdampfung die Erhöhung der Temperaturen auch die Grenz- und Oberflächenspannung sowie die Viskosität von Wasser und Schadstoff herabsetzt, nehmen die Residualsättigungen beider Fluide ab. Damit wird kapillar nur ein kleinerer Fluidanteil im Porenraum gehalten, und es kann zum schwerkraftinduzierten Strömen des überschüssigen Anteils der Phasen Wasser und Schadstoff kommen. Deutlich ist nach einer Stunde zu erkennen, wie der Schadstoff in Phase vom Bereich der ursprünglichen Kontamination nach unten fließt. Dabei ist der Druckgradient, der die Strömung der Bodenluft im porösen Medium bewirkt, vernachlässigbar gering im Vergleich mit den Kapillarkräften und der Schwerkraft und hat daher keinen Einfluß auf die Richtung der Strömung. Da jedoch der Volumenstrom an absinkendem Schadstoff nur gering ist, erreicht dieser nicht den 30 cm entfernt liegenden Kapillarsaum, sondern verteilt sich nur in der ungesättigten Bodenzone.

Mit zunehmender Versuchsdauer schreitet der Wärmetransport voran, und der Bereich, in den der mobilisierte Schadstoff geströmt ist, wird auf die Siedetemperatur des Wasser-Schadstoff-Gemisches erhitzt. Nach fünf Stunden hat sich der ausgetrocknete, heiße Bereich um die Wärmequelle so weit ausgebreitet, daß auch der verlagerte Schadstoff verdampft wird. Zudem hat die Rotfärbung der Schadstoffquelle schon lokal stark abgenommen, was auf eine Abnahme der Schadstoffkonzentrationen im Boden hinweist. Im weiteren Verlauf des Experiments nimmt die Ausdehnung der trockenen Zone um das Heizelement immer weiter zu, die einzige Ausnahme bildet der Kapillarsaumbereich, der infolge seiner hohen Wassersättigungen von über 90% nicht vollständig ausgetrocknet werden kann. Nach 24 Stunden werden im gesamten Bereich der ursprünglichen Kontamination Temperaturen von über 100°C erreicht, so daß auf Basis der Gesetze von DALTON und RAULT davon ausgegangen werden kann, daß dort kein Wasser-Schadstoff-Gemisch mehr vorliegen kann und daher der Boden vollständig abgereinigt wurde. Obwohl partiell immer noch eine rötliche Färbung in der ungesättigten Zone sichtbar ist, liegt jedoch dort kein Schadstoff mehr vor. Dieser wurde verdampft und ließ infolge des Destillationsprozesses den Tracer als Feststoff im Porenraum zurück. Leider war es aufgrund eines Materialversagens der Frontglasscheibe nicht möglich, das Experiment und damit die Visualisierung fortzuführen. Aus den Ergebnissen der Wärmetransportversuche kann jedoch geschlossen werden, daß die maßgeblichen Stofftransportprozesse zu dem Versagenszeitpunkt von 24 Stunden nahezu abgeschlossen sind.

Anhand der Visualisierung des Schadstoffverhaltens ist die Reinigungsleistung des Verfahrens *THERIS* in der ungesättigten Bodenzone gut bis sehr gut zu beurteilen. Auch wenn eine Mobilisierung von Schadstoffen in Phase nicht vollständig verhindert werden kann, so ist jedoch die mögliche Gefährdung von Grundwasser und Kapillarsaum aufgrund der lokal geringen mobilisierten Mengen als gering einzustufen. Zudem werden durch den langsamen Wärmetransportprozeß auch diejenigen Bereiche erhitzt und abgereinigt, in denen zuvor eine Verlagerung des Schadstoffes stattgefunden hat. Sollte trotzdem der Schadstoff den Grundwasserspiegel erreichen, so kann für den Fall eines LNAPLs der Schadstoff durch eine hydraulische Sicherung des

Grundwassers wieder erfaßt werden. Liegt jedoch ein DNAPL im Untergrund vor, so muß der Erwärmungsvorgang langsam mit geringen Temperaturgradienten und über längere Zeiträume erfolgen, um einerseits einen Teil des Schadstoffes in situ zu verdampfen und so die Schadstoff-sättigung des Porenraums zu senken und andererseits die Gefahr einer Mobilisierung durch temperaturbedingte Änderungen der Stoffeigenschaften zu minimieren.

## 7.4 Bewertung der Reinigungsleistung des Verfahrens

Für die untersuchte homogene Bodenstruktur konnte eine Massenbilanzierung von eingetragener sowie der während der thermischen Sanierung ausgetragenen und im Boden verbleibender Schadstoffmasse vorgenommen werden. Zur Erfassung der Austragspfade wurde die nach dem Phasenabscheider nach Abb. 7.1 angefallene Flüssigphase abpipettiert. Die Gasphase wurde über Aktivkohle geleitet, an der sowohl Wasser als auch Schadstoff adsorbierten und deren Temperatur und Gewicht zeitlich aufgelöst protokolliert wurde. Über die Temperatur und die Partialdrücke von Wasser und Chemikalie war dann die Ermittlung der adsorbierten Massenanteile  $m_w$  bzw.  $m_{\text{NAPL}}$  möglich. Über abschließend entnommenen Proben der Aktivkohle und chemische Analyse mit der HPLC konnte zusätzlich die auf der Aktivkohle adsorbierte Schadstoffmasse überprüft werden. Zudem wurde nach Abkühlung der Sandschüttung eine tiefenorientierte Beprobung in mehreren Vertikalen vorgenommen, um die Restbodenkonzentrationen des Schadstoffes chemisch zu bestimmen.

### 7.4.1 Entwicklung der Temperaturen im Dreiphasensystem Wasser-NAPL-Luft unter Schwerkrafteinfluß

In den eindimensionalen Untersuchungen zum Wärme- und Schadstofftransport konnte gezeigt werden, daß der Unterschied des Wärmetransportverhaltens von einem Zwei- zu einem Dreiphasensystem vor allem auf zwei Punkten beruht. Einerseits nimmt durch die zusätzliche Schadstoffphase die Gesamtflüssigphasensättigung  $S_t$  zu. Zudem hängen die Verdampfungsraten der Komponenten Wasser und Schadstoff des binären Gemisches nicht mehr nur über die Dampfdrücke von der Temperatur, sondern auch nach dem Gesetz von *RAOULT* von der Gemischzusammensetzung ab. Da diese in einem Dreiphasensystem maßgebenden Unterschiede hinsichtlich des Wärmetransports schon ausführlich in Kap. 6 dargestellt und diskutiert wurden, wird an dieser Stelle darauf verzichtet.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen zum reinen Wärmetransport wurde in allen Sanierungsexperimenten zusätzlich eine Bodenluftabsaugung betrieben, um die verdampften Schadstoffe aus der Sandschüttung zu entfernen. Diese Luftströmung bewirkt in der ungesättigten Zone neben den bei der Erwärmung ablaufenden Verdampfung und Volumenexpansion, durch die eine freie Konvektion des Schadstoffes in der Gasphase stattfindet, eine erzwungene Konvektion vom Injektions- zum Extraktionsquerschnitt, bei der nicht nur Stoffe, sondern auch Energie transportiert werden. Während sich bei den zweidimensionalen Versuchen mit freier Konvektion die Isolinien symmetrisch zur Ebene der festen Wärmequelle entwickeln, findet bei den Sanierungsexperimenten eine Stauchung der Isolinien zwischen Luftinjektion und Heizelement statt, während zwischen Heizelement und Luftextraktion die Isolinien in Richtung der Strömung gestreckt werden. Dies zeigt auch die Gegenüberstellung zweier Experimente in einer homoge-



nen Grobsandschüttung ohne bzw. mit einer Vakuumextraktion der Bodenluft nach Abb. 7.4, in der die Wärmequelle mit  $T_{HE} = 300^\circ\text{C}$  betrieben wurde. Des weiteren ist auch der Einfluß des Kapillarsaumes, in Abb. 7.4 gestrichelt eingezeichnet, auf den Wärmetransport durch den starken Gradient der Isolinien deutlich zu erkennen.

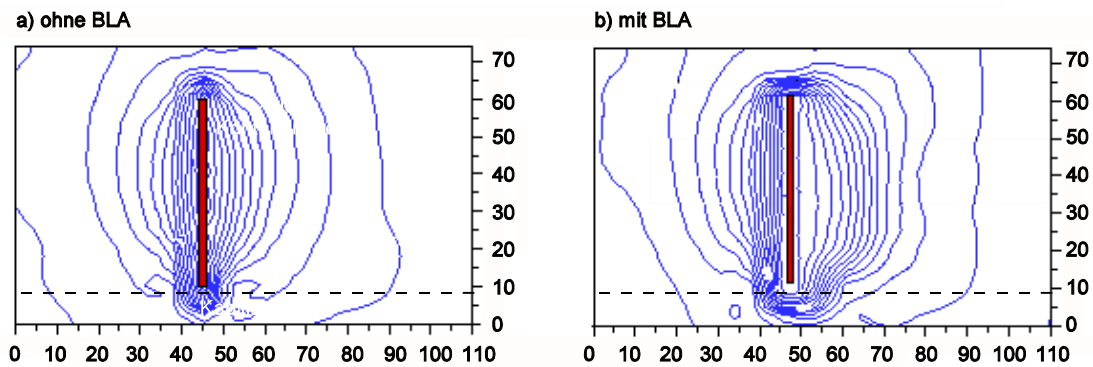


Abb. 7.4: Isolinien nach 3 Tagen Versuchsdauer in einer homogenen Grobsandschüttung  
a) ohne und b) mit laufender Bodenluftabsaugung

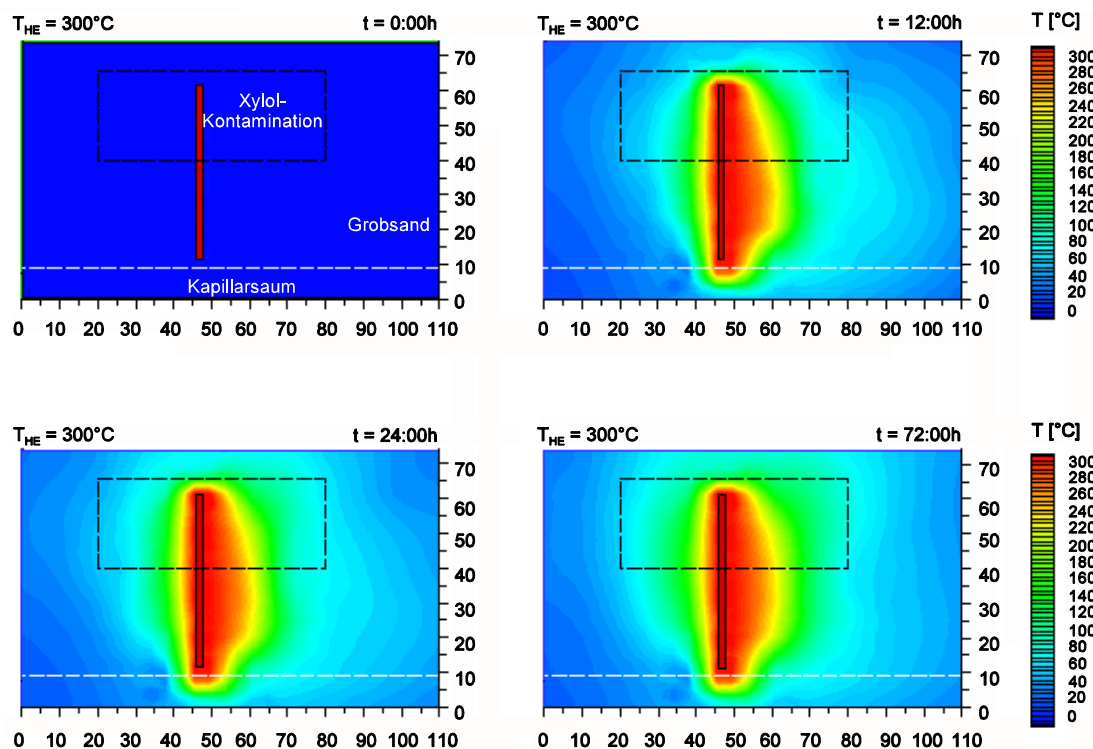


Abb. 7.5: Temperaturentwicklung in einer mit Xylol kontaminierten Grobsandschüttung bei  $T_{HE} = 300^\circ\text{C}$  und  $q_{BLA} = 0,15 \text{ m}^3/\text{s}$

Demensprechend differiert auch die räumlich-zeitliche Temperaturentwicklung bei den durchgeführten Sanierungsexperimenten von der für die reinen Wärmeexperimente beobachteten. So ist für die vier ausgesuchten Zeitpunkte in Abb. 7.5 eine deutliche Wärme"fahne" in Richtung des Extraktionsbrunnens zu erkennen, während in Abb. 7.2 die Wärmeausbreitung symmetrisch in horizontaler Richtung erfolgt.

#### 7.4.2 Massenbilanzierung und Erfassung der Hauptschadstofftransportpfade

Bei der Visualisierung der bei der thermischen In-situ-Sanierung mit festen Wärmequellen ablaufenden Stofftransportprozesse wurde im Gegensatz zu den eindimensionalen Untersuchungen nur eine geringe Mobilisierung von Schadstoff in Phase beobachtet. Dagegen war deutlich die Destillation von Schadstoff und gelöstem Tracer zu erkennen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde auch für die Massenbilanzexperimente ein starker Massenausrag über die Bodenluft und nur ein geringer Anteil in flüssiger Phase verlagertes Chemikalie erwartet.

Tatsächlich konnte keinerlei Verfrachtung von Schadstoff in den Kapillarsaumbereich während des drei Tage dauernden Experimentes nachgewiesen werden. Es wurde rein ein Stoffausrag über die Gasphase beobachtet, der in Abb. 7.6 dargestellt ist. Die Sanierung der Grobsandschüttung erzielte innerhalb der ersten 24 Stunden einen Massenausrag von über 60% des eingebauten Schadstoffes. Der Verdampfungsvorgang erfolgte dabei gleichmäßig über die Gesamthöhe der Kontamination, so daß nach 72 Stunden insgesamt ca. 86% der eingebauten Schadstoffmasse ausgetragen werden konnten. Es zeigt sich, daß innerhalb der sehr begrenzten Zeitspanne von 3 Tagen eine hohe Austragsrate und somit eine gute Sanierung erzielt werden konnte.

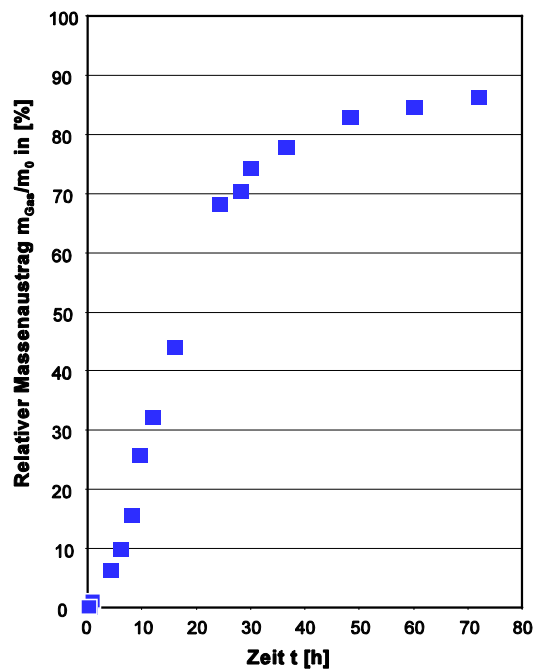


Abb. 7.6: Gasphasenausrag aus der homogenen bzw. heterogenen Bodenstruktur

Die in verschiedenen Horizonten gezogenen Bodenproben bestätigten die hohe Sanierungsleistung dieses Verfahrens auch bei gering durchlässigen Bodenbereichen in der ungesättigten Bodenzone. In Abb. 7.7 sind die Analyseergebnisse der tiefenorientiert nach Versuchsende und erfolgter Abkühlung entnommenen Bodenproben für die verschiedenen betrachteten Ebenen dargestellt. Zur besseren Einordnung sind zusätzlich noch die Anfangskonzentrationsverteilung, der Sanierungszielwert nach Orientierungswerte  $\Sigma\text{CKW}$  gemäß der Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, Baden-Württemberg (1993) und die Nachweisgrenze der Bodenkonzentrationen von 0,1 mg/kg Boden für das HPLC-Verfahren eingetragen.

Es zeigt sich für die beiden Probenebenen im Bereich der ursprünglichen Kontamination eine deutliche Abnahme der Bodenkonzentrationen um zwei bis vier Größenordnungen. Der Sanierungszielwert wird mit Ausnahme einer Probenahmestelle in beiden Lotrechten erreicht bzw. unterschritten. Auffällig ist jedoch, daß nach Sanierungsende auch im ehemals unkontaminierten ungesättigten Zone nun Bodenkonzentrationen derselben Größenordnung wie im Bereich der Schadstoffquelle vorliegen. Dies wird durch die vielfältigen Wärme- und den damit gekoppelten Stofftransportprozessen hervorgerufen. So bewirkt die Mobilisierung infolge der temperaturbedingten Abnahme von Ober- und Grenzflächenspannung sowie Dichte und Viskosität eine Verschleppung des Schadstoffes in Schwerkraftrichtung. Gleichzeitig erfolgt durch die Verdampfung von Wasser und Schadstoff eine Volumenvergrößerung und über die Bodenluftabsaugung ein konvektiver Transport mit der Luftströmung. Liegen nach einer bestimmten konvektiv zurückgelegten Wegstrecke Temperaturen im Boden unterhalb des Gemischsiedepunktes vor, kondensieren Wasser und NAPL teilweise, was zu einer Zunahme der Bodenkonzentrationen führt. Zusätzlich verbreitet sich die Chemikalie durch die beschleunigten diffusiven Prozesse. Die Reichweite dieser Prozesse ist jedoch innerhalb des betrachteten Versuchszeitraumes von drei Tagen begrenzt. So ist in keiner einzigen Bodenprobe der Probenahmeebene 3, die in einer horizontalen Entfernung von 15 cm zur Kontamination gelegen ist, noch im Bereich des Kapillarsaumes eine Erhöhung der Schadstoffkonzentrationen nachzuweisen.

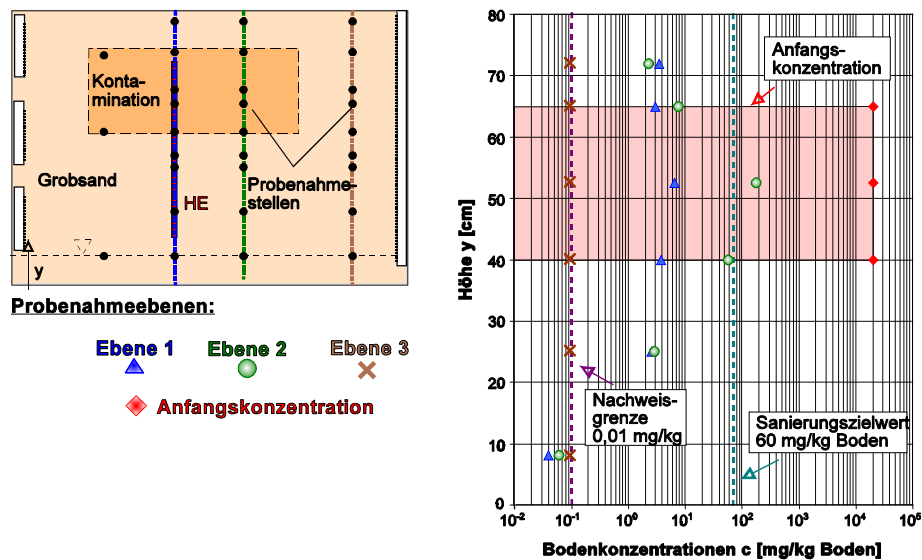


Abb. 7.7: Darstellung der Probenahmeebenen und Analyseergebnisse der nach Versuchsende gezogenen tiefenorientierte Bodenproben

Abschließend kann das Verfahren *THERIS* hinsichtlich seiner Sanierungsleistung, definiert durch die Qualität der Reinigung des Untergrundes pro Zeiteinheit, sehr positiv bewertet werden. In den Laboruntersuchungen war die Dekontamination einer Schadstoffquelle mit hohen Bodenkonzentration bis weit unter den Sanierungszielwert innerhalb von Tagen auch bei gering durchlässigen Bodenbereichen mit höheren Wassersättigungen möglich. Eine Mobilisierung von Schadstoff in Phase war zwar in den Visualisierungsexperimenten zu beobachten, infolge des weiteren Erwärmungsvorganges wurde jedoch keine dauerhafte Verlagerung von Schadstoff im Boden verursacht.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick auf weitere Arbeiten

Die in den letzten Jahren immer intensiver werdenden Untersuchungen auf dem Gebiet der thermischen In-situ-Dekontaminationsverfahren zur Sanierung einer Verunreinigung der ungesättigten Bodenzone mit wasserunlöslichen Schadstoffen zeigen die Brisanz dieser Schadensherde hinsichtlich umweltpolitischer und technischer Gesichtspunkte auf. Gerade problematische Schadensfälle, von denen hohe und langfristige Gefährdungspotentiale ausgehen, können mit dem Verfahren der herkömmlichen Bodenluftabsaugung nicht mehr effizient und wirtschaftlich saniert werden. Auch der Einsatz der Verfahren der Dampf- oder Dampf-Luft-Gemisch-Injektion benötigt eine Mindestdurchlässigkeit des Bodens, da ansonsten keine nennenswerten Energiemengen in den Untergrund eingetragen werden können. Für diese Schadensfälle bietet das Verfahren THERIS eine sinnvolle thermische Unterstützung der Bodenluftabsaugung. Durch die erreichbaren Temperaturen im Hochtemperaturbereich können gering durchlässige oder gar bindige Bodenschichten gezielt erwärmt und die dort vorhandenen Schadstoffe durch die um Größenordnungen gesteigerten Dampfdrücke effektiv in die Gasphase überführt werden. Das verdampfte Wasser-Chemikalien-Gemisch wird über komplex zusammenhängende Wärme- und Stofftransportprozesse von der gering permeablen Schicht zu Bereichen höherer Durchlässigkeit transportiert und kann dort über die Bodenluftabsaugung erfaßt und aus dem Untergrund entfernt werden.

In ersten experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab wurde die Wärmeausbreitung und der Schadstofftransport in einem porösen Medium in Abhängigkeit der Permeabilität und der Wassersättigung bei Temperaturen bis 300°C untersucht. Es zeigt sich, daß nahe des Heizelements Temperaturen weit über dem Siedepunkt von Wasser erreicht werden und dort eine Verdampfung auch von mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen bewirkt wird. Mit zunehmender Entfernung vom Heizelement wird die erreichbare Temperaturerhöhung bezogen auf die natürliche Bodentemperatur aber niedriger. Es konnte außerdem gezeigt werden, daß der Bodenfeuchtegehalt einen großen Einfluß auf den Wärmetransport und auf die Geschwindigkeit der Wärmeausbreitung hat. Da Wasser eine hohe Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu trockenem Sand besitzt, wird in Bodenbereichen, in denen sich noch Wasser befindet, die Wärme schneller weitertransportiert, was insgesamt zu einer gleichmäßigeren Temperaturverteilung führt.

Nachdem in der ersten Projektphase durch die im Rahmen dieses Berichts dargestellten Arbeiten gewonnenen Kenntnisse des Wärme- und Schadstofftransports die Grundlagenkenntnisse erworben werden konnten, wird die eigentliche technologieentwicklung des In-situ-Sanierungsverfahrens in der zweiten Projektphase über weiterführende Laborexperimente (2D) sowie 3D-Experimente im Technikumsmaßstab bis zur Anwendungsreife vorgenommen. Dabei werden nicht nur die festen Wärmequellen als einzige Möglichkeit zum Energieeintrag betrachtet, vielmehr soll auch die Kombination mit einer Dampf-injektion untersucht werden. Gerade bei heterogenen Bodenstrukturen mit unterschiedlichen Durchlässigkeiten erfolgt dann die Wärmeausbreitung nicht alleine aufgrund reiner Wärmeleitung, sondern es wird infolge des Durchströmens des porösen Mediums mit Dampf die Wärme auch konvektiv transportiert.

## Literaturverzeichnis

- Abriola, L.M., Pinder, G.F., 1985a: „A Multiphase Approach to the Modeling of Porous Media Contamination by Organic Compounds: 1. Equation Development“, *Wat. Resour. Res.*, Vol.21, No.1, 11-18.
- Abriola, L.M., Pinder, G.F., 1985b: „A Multiphase Approach to the Modeling of Porous Media Contamination by Organic Compounds: 2. Numerical Simulation“, *Wat. Resour. Res.*, Vol. 21, No. 1, 19-26.
- Adamson, A.W., 1982: „Physical Chemistry of Surfaces“, 4th Ed., Wiley, New York, ISBN 0-471-07877-8.
- Ambrose, D., 1980: „Vapour-Liquid Critical Properties“, National Physical Laboratory, Teddington, *NPL Rep. Chem.*, Vol. 107
- Anderson, W.G., 1986: „Wettability Literature Survey - Wettability Measurements“, *J. Pet. Technol.*, Vol. 38, 1246-1262.
- Anderson, W.G., 1987: „Wettability Literature Survey - Part 4: Effects of Wettability on Capillary Pressure“, *J. Pet. Technol.*, Vol. 39, 1283 - 1300.
- Atkins, P.W., 1993: „Kurzlehrbuch Physikalische Chemie“, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Baehr, H.D., Stephan, K., 1998: „Wärme- und Stoffübertragung“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-64458-X.
- Baehr, H.D., 1989: „Thermodynamik“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-50773-6.
- Barczewski, B., 1999: Arbeitsunterlagen zur Grundfachvorlesung „*Meßtechnik I*“, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Bear, J., 1972: „Dynamics of Fluids in Porous Media“, Dover Publications, Inc., New York., ISBN 0-486-65675-6.
- Betz, C., 1998: „Wasserdampfdestillation von Schadstoffen im porösen Medium: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie“, Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 97, ISBN 3-921694-97-3.
- Bhirud, V.L., 1978: „Saturated Liquid Densities of Normal Fluids“, *AIChE Journal*, Vol. 24, 1127-1131.
- Boltzmann, L., 1884: „Ableitung des Stefanschen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie“, *Ann. Phys. Ser. 2*, Vol. 22, 291-294.
- Bennedson, M., Scott, J., Hartley, J., 1985: „Use of Vapour Extraction Systems for In-Situ Removal of Volatile Organic Compounds From Soil“, Proceedings of the 5th International Conference on Hazardous Wastes and Hazardous Materials, *HMCRI*, 92-95.
- Breuer, H., 1996: „dtv-Atlas zur Physik, Band 1: Mechanik, Akustik, Thermodynamik, Optik“, 4. Ed., Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH&Co. KG, München, ISBN 3-423-03226-X.
- Breuer, H., 1996: „dtv-Atlas zur Physik, Band 2: Elektrizität, Magnetismus, Festkörper, Moderne Physik“, 4. Ed., Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH&Co. KG, München, ISBN 3-423-03227-X.
- Briggs, L.J., McLane, J.W., 1907: „The Moisture Equivalent of Soils“, U.S. Dept. Agr. Bur. Soils, Bulletin 45, 23

- Brinkmann, C., 1998: „Untersuchungen zum Verhalten von Dichtungsübergängen im Staudammbau“, Mitteilungen, Institut für Geotechnik, Universität Stuttgart, Heft 43, ISBN 3-921837-43-1.
- Brock, J.R., Bird, R.B., 1955: *AIChE Journal*, Vol. 1, No. 174.
- Bronstein, I.N., Semendjajew, K.A., 1991: „Taschenbuch der Mathematik“, 25. Auflage, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart - Leipzig.
- Brooks, R.H., Corey, A.T., 1964: „Hydraulic Properties of Porous Media“, *Hydrology Papers*, Colorado State University, Fort Collins, Colorado
- Brooks, R.H., Corey, A.T., 1966: „Properties of Porous Media Affecting Fluid Flow“, *J. Irrig. Drain. Div.*, ASCE, 92, 61-88.
- Brutsaert, W., 1967: „Some methods of calculating unsaturated permeability“, *Trans. ASAE*, Vol. 10, 400-404.
- Buettner, H.M., Daily, W.D., 1995: „Cleaning contaminated soil using electrical heating and air stripping“, *J. Env. Eng.*, August 1995, 580-589.
- Burdine, N.T., 1953: „Relative permeability calculations from pore-size distribution data“, *Trans. AIME*, 198, 71-77.
- Carman, P.C., 1941: „Capillary Rise and Capillary Movement of Moisture in Fine Sands“, *Soil Sci.*, Vol. 52, 1-14.
- Chahal, R.S., 1965: „Effect of temperature and trapped air on metric suction“, *Soil Sci.*, Vol. 100, 1445-1455.
- Chen, J., Hopmans, J.W., Grismer, M.E., 1999: „Parameter estimation of two-fluid capillary pressure-saturation and permeability functions“, *Adv. In Water Resources*, Vol. 22, No. 5, 479-493.
- Childs, E.C., Collins-Georg, N., 1948: „Soil Geometry and Soil-Water Equilibria“, *Disc.*, Faraday Society, No. 3, 78-85.
- Class, H., 2001: „Theorie und numerische Modellierung nichtisothermer Mehrphasenprozesse in NAPL-kontaminierten porösen Medien“, Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 105, ISBN 3-933761-08-5.
- Corey, A.T., 1954: „The Interrelation between Gas and Oil Relative Permeabilities“, *Producer's Monthly*, Vol. 9, No. 1, November, 38-44.
- Corey, A.T., 1994: „Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media“, *Water Resour. Pub.*, Littleton, Colorado
- Croisé, J., 1996: „Extraktion von flüchtigen Chemikalien aus natürlichen Lockergesteinen mittels erzwungener Luftströmung“, Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 89, ISBN 3-921694892.
- Davis, E.L., 1998: „Steam Injection for Soil and Aquifer Remediation“, *EPA/540/S-97/505*, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma.
- Davis, E.L., 1997: „How Heat can enhance In-situ Soil and Aquifer Remediation: Important Chemical Properties and Guidance on Choosing the Appropriate Technique“, *EPA/540/S-97/502*, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma.
- De Fillipis, F., 1989: „The Pressure and Temperature Dependence of the Interfacial Tension of Hydrocarbon-Water Systems Using Axisymmetric Drop Shape Analysis“, M.Sc. Thesis, University of Toronto.
- Demond, A.H., Roberts, P.V., 1991: „Effect of Interfacial Forces on Two-Phase Capillary Pressure-

- Saturation Relationships“, *Wat. Resourc. Res.*, Vol. 27, No. 3, 423-437.
- Demond, A.H., Roberts, P.V., 1993: „Estimation of Two-Phase Relative Permeability Relationships for Organic Liquid Compounds“, *Wat. Resourc. Res.*, Vol. 29, No. 4, 1081-1090.
- Dev, H., Condorelli, P., Bridges, J., Rogers, C., Downey, D., 1987: „In Situ Radio Frequency Heating Process for Decontamination of Soil“, *American Chemical Society*.
- Dev, H., Sresty, G., Bridges, J., Downey, D., 1988: „Field Test of the Radio Frequency in Situ Soil Decontamination Process“, Proceedings Superfund '88 Ninth International Conference on Contaminant Soil Treatment, S. 498-502.
- Dev, H., Bridges, J., Sresty, G., Enk, J., Mshaiel, N., Love, M., 1989: „Radio Frequency Enhanced Decontamination of Soils Contaminated with Halogenated Hydrocarbons“, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, EPA/600/2-89/008
- DIN 12797, 1975: „Laborgeräte aus Glas: Pyknometer nach Gay-Lussac“.
- DIN 18121, 1998: „Untersuchung von Bodenproben - Wassergehalt - Teil 1: Bestimmung durch Ofentrocknung“.
- DIN 18123, 1996: „Bestimmung der Korngrößenverteilung“.
- DIN 51562, 1999: „Viskosimetrie - Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter“.
- Dorfner, 1994: Dorsilit Kristallquarzsande und -kiese, Datenblatt Nr. 8606, Gebr. Dorfner GmbH & Co., Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG, Scharhof 1, D-92242 Hirschau.
- Dorgarten, H.-W., 1989: „Das Verhalten hydrophober Stoffe im Boden und Grundwasser“, Mitteilungen, Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, ISSN 0343-1045.
- Dragun, J., 1991: „Geochemistry and Soil Chemistry Reactions Occuring During In-Situ Vitrification“, *Jour. Hazard. Mat.*, Vol. 26, No. 3, 343-364.
- Duhne, C.R., 1979: *Chem. Eng.*, Vol. 86, No. 15
- Dullien, F.A., 1992: „Porous Media Fluid Transport and Pore Structure“, 2nd ed., Academic Press
- DVGW Merkblatt W 113, 1983: „Ermittlung, Darstellung und Auswertung der Korngrößenverteilung wasserleitender Lockergesteine für geohydrologische Untersuchungen und für den Bau von Brunnen“.
- Eckert, E., 1966: „Einführung in den Wärme- und Stoffaustausch“, *Springer Verlag*, Berlin, Heidelberg, New York.
- Emmert, M., 1997: „Numerische Modellierung nichtisothermer Gas-Wasser-Systeme in porösen Medien“, Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 92, ISBN 3-921694-92-2.
- Fair, G.M., Hatch, L.P., 1933: „Fundamental Factors Governing the Streamline Flow of Water through Sand“, *J. Amer. Water Works Assoc.*, Vol. 22, 1551-1565.
- Färber, A., Wüst, W., 1993: „Voruntersuchungen zur thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung“, Wiss. Bericht WB 93/21 (HG 184), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Färber, A., Betz, C., 1995: „Thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung (TUBA): Planung, Aufbau und Meßtechnik der Versuchsstände“, Wiss. Bericht WB 95/8 (HG 217), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Färber, A., Betz, C., 1996: „Laboruntersuchungen zur nicht-isothermen Zweiphasenströmung bei der

- thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung“, Wiss. Bericht WB 96/16 (HG 232), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Färber, A., 1997: „Wärmetransport in der ungesättigten Bodenzone: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie“, Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 96, ISBN 3-921694-96-5.
- Fatt, I., Klikoff, W.A., 1959: „Effect of fractional wettability on multiphase flow through porous media“, *AIME Transactions*, Vol. 216, S.246.
- Fayer, M.J., Hillel, D., 1986: „Air encapsulation, 1: Measurements in a field soil“, *Soil Sci. Am. J.*, Vol. 50, 568-572.
- Feenstra, S., Cherry, J., 1988: „Subsurface Contamination by Dense Nonaqueous Phase Liquids (DNAPL) Chemicals“, Halifax, Nova Scotia.
- Feeser, V., 1975: „Die Bedeutung des Kalziumkarbonats für die bodenphysikalischen Eigenschaften von Löß, dargestellt anhand einer Untersuchung eines Lößbodens aus der Heilbronner Mulde“, Stuttgart, Baugrundinstitut, Vol. 7
- Ferrand, L.A., Milly, P.C.D., Pinder, G.F., Turrin, R.P., 1990: „A Comparison of Capillary Pressure-Saturation Relations for Drainage in Two- and Three-Fluid Porous Media“, *Adv. Wat. Res.*, Vol. 13, No.2, 54-63.
- Fetter, C.W., 1993: „Contaminant Hydrogeology“, Macmillian Publishing Company, New York, ISBN 0-02-337135-8.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979: „Groundwater“, Prentice-Hall, New Jersey, ISBN 0-133653-12-9.
- Frohn, A., 1989: „Einführung in die Technische Thermodynamik“, AULA-Verlag GmbH, Wiesbaden, ISBN 3-89104-497-6.
- Fuller, E.N., Schettler, P.D., Giddings, J.J., 1966: „A new methods for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients“, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 58, 19-27.
- Gambill, W.R., 1959: „How to Estimate Liquid Densities“, *Chem. Eng.*, New York, Vol. 66, 193-194.
- Gardner, W., Israelsen, O.W., Edlefsen, N.E., Clyde, H., 1922: „The capillary potential function and its relation to irrigation practise“, *Physical Review*, second series, July - December, S. 196
- Gardner, R., 1955: „Relation of Temperature to Moisture Tension in Soils“, *Soil Sci.*, Vol. 79, 262-267.
- Gauglitz, P.A., Roberts, J.S., Bergsman, T.M., Caley, S.M., Heath, W.O., Miller, M.C., Moss, R.W., Schalla, R., 1994: „Six-phase soil heating accelerates VOC extraction from clay soils“, *Proc. of Spectrum 94: International Nuclear and Hazardous Waste Management*, American Nuclear Society, 2081-2089.
- George, C.E., Lightsey, G. R., Jun, I., Fan, J., 1992: „Soil Decontamination via Microwave and Radio Frequency Co-Volatilization“, *Environmental Progress*, Vol. 11, No. 3, S. 216-219
- Gericke, K.-H., 1998: Arbeitsunterlagen zur Grundfachvorlesung *Physikalische Chemie I*, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig, <http://www.tu-bs.de/institute/pci/aggericke/PC1/>
- Gerthsen, C., Kneser, H.O., Vogel, H., 1992: „Physik“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Gibbs, J.W., 1876: „On the Equilibrium of Heterogeneous Substances“, *Trans. Connecticut Acad.*, 108-248.
- Grigull, U., Sandner, H., 1990: „Wärmeleitung“, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, ISBN 3-540-52315-4.



- Gröber, H., Erk, S., Grigull, U., 1988: „Die Grundgesetze der Wärmeübertragung“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, ISBN 3-540-02982-6.
- Grubb, D.G., Sitar, N., 1995: „Review of Technologies for In-Situ Cleanup of DNAPL“, *Geotechn. Spec. Pub.*, Vol. 46, No. 2, ASCE New York, 1646-1662.
- Gunn, R.D., Yamada, T., 1971: „A Corresponding States Correlation of Saturated Liquid Volumes“, *AIChE Journal*, Vol. 17, 1341 - 1345.
- Halim, N., 1999: „One- and Two-Dimensional Experiments for the Utilization of Local Heat Sources: Development of a Thermally Enhanced Soil Vapour Extraction“, Master's Thesis, Institut für Wasserbau, Stuttgart
- Hausenberg, I., Zaslavsky, D., 1963: „The Effect of Size of Water Stable Aggregates on Field Capacity, Department of Civil Engineering“, Technion, Haifa, P.H., Vol. 35, in Bear (1972), S. 483-487 zitiert
- Hell, F., 1982: „Grundlagen der Wärmeübertragung“, VDI-Verlag, ISBN 3-18-400529-1.
- Helmig, R., Class, H., Huber, R., Sheta, H., Ewing, R., 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*, Vol. 2.
- Helmig, R., 1998: „Gekoppelte Strömungs- und Transportprozesse im Untergrund - Ein Beitrag zur Hydrosystemmodellierung“, *Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 91*, ISBN 3-921694-91-7.
- Henry, W., 1803: „Experiments on the Quantity of Gases Adsorbed by Water at Different Temperatures and Under Different Pressures“, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, Vol. 93, 29-42 und 274-276.
- Heron, G., Van Zutphen, M., Christensen, T.H., Enfield, C.G., 1998: „Soil Heating for enhanced remediation of chlorinated solvents: A laboratory study on resistive heating and vapor extraction in a silty, low-permeable soil contaminated with trichloroethylene“, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, 1474-1481.
- Heron, G., Christensen, T.H., Enfield, C.G., 1998: „Henry's Law Constant for Trichloroethylene between 10 and 95°C“, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, 1433-1437.
- Ho, C.K., Udell, K.S., 1992: „An experimental investigation of air venting of volatile liquid hydrocarbon mixtures from homogeneous and heterogeneous porous media“, *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 11, 291-316.
- Hsieh, C.H., Ramey, H.J., 1983: „Vapour Pressure Lowering in Geothermal Systems“, *Soc. Petr. Eng. Journ.*, Vol. 23, 157-167.
- Hunt, J.R., Sitar, N., Udell, K.S., 1988a: „Nonaqueous Phase Liquid Transport and Cleanup: Part 1: Analysis of Mechanisms“, *Wat. Resour. Res.*, Vol. 24, No. 8, 1247-1258.
- Hunt, J.R., Sitar, N., Udell, K.S., 1988b: „Nonaqueous Phase Liquid Transport and Cleanup: Part 2: Experimental Studies“, *Wat. Resour. Res.*, Vol. 24, No. 8, 1259-1269.
- International Formulation Committee, 1967: „A formulation of the thermodynamic properties of ordinary water substance“, IFC Secretariat, Düsseldorf.
- Irmay, S., 1954: „On the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils“, *Trans. Amer. Geophys. Union*, Vol. 35, 463-467.
- Isherwood, W.F., Ziagos, J., Nichols, E., Krauter, P., Rice, D. 1992: „Enhancing aquifer cleanup with reinjection“, National Ground Water Association Meeting, Houston, Texas, 4. November.

- Itamura, M.T., Udell, K.S., 1993: „Experimental Cleanup of a Dense Non-Aqueous Phase Liquid in the Unsaturated Zone of a Porous Medium Using Steam Injection“, *Multiphase Transport in Porous Media*, ASME, HTD-Vol. 265, 57-62.
- Jakubith, M., 1991: „Chemische Verfahrenstechnik“, VCH-Verlag.
- Janssen, L.P.B.M., Warmoeskerken, M.M.C.G., 1987: „Transport Phenomena Data Companion“, Edward Arnold Publishers Ltd., ISBN 0-7131-3618-9.
- Jasper, J.J., 1972: „The surface tension of pure liquid compounds“, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 1, No. 4, 841-1009.
- Jerauld, G.R., Salter, S.J., 1990: „The Effect of Pore-Structure on Hysteresis in Relative Permeability and Capillary Pressure: Pore-Level Modeling“, *Transp. in Por. Media*, Vol. 5, 103-151.
- Jennings, H.Y., 1969: „The Effect of Temperature and Pressure on the Interfacial Tension of Benzene-Water and Normal Decane-Water“, *Journ. of Coll. and Interf. Sci.*, Vol. 24, 323-329.
- Johnson, P.C., Kemblowski, M.W., Colthart, J.D., 1990: „Quantitative Analysis for the Clean-Up of Hydrocarbon-Contaminated Soils by in-situ Soil Venting“, *Groundwater*, Vol. 28, No. 3, 413-429.
- Jonasson, S.A., 1989: „Estimation of the van Genuchten parameters from grain-size distribution“, in: Indirect methods for estimating the hydraulic properties of unsaturated soils, Riverside, California, Oct. 11 - 13.
- Jütterschenke, P., Patzak, A., 1996: „Thermische In-situ-Bodensanierung mit Hilfe hochfrequenter elektromagnetischer Felder“, *Terra Tech*, Vol. 5, 53-57
- Kinzelbach, W., 1987: „Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser“, R. Oldenburg Verlag, München, Wien, ISBN 3-486-26346-3.
- Klute, A., 1986: „Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Methods“, *2nd Ed. Am. Soc. Agr., Agr. Ser.*, Madison, Vol. 9.
- Kobus, H., Cirpka, O., Barczewski, B., Koschitzky, H.-P., 1993: „Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung VEGAS, Konzeption und Programmrahmen“, *Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart*, Heft 82, ISBN 3-921694-82-5.
- Kobus, H., 1994: *Arbeitsunterlagen zur Grundfachvorlesung Technische Hydromechanik*, Teil 1, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Kobus, H., 1995: *Arbeitsunterlagen zur Vertiefervorlesung Grundwasserhydraulik*, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Kobus, H., 1995: „Perspektiven der Wasserforschung“, DFG-Mitteilung 14, VCH Verlag, Weinheim
- Kobus, H., Barczewski, B., Koschitzky, H.-P. (Hrsg.), 1996: „Groundwater and Subsurface Remediation“, Springer-Verlag Berlin, ISBN 3-540-60916-4.
- Koch, R., 1995: „Umweltchemikalien: physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, ISBN 3-527-30061-9.
- Koorevaar, P., Menelik, G., Dirksen, C., 1983: „Elements of Soil Physics“, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokio, ISBN 0-444-42242-0.
- Kosugi, K., 1994: „Three-parameter lognormal distribution model for soil water retention“, *Wat. Resour. Res.*, 30, 2697-2703.
- Kozeny, J., 1927: „Über kapillare Leitung des Wassers im Boden“, *Sitzungsber. Akad. Wiss.*, Wien 136, 271-306.

- Krutter, H., Day, R.J., 1943: „Air-drive experiments on long horizontal consolidated cores“, *Pet. Technol.*, Vol. 6, 12ff
- Kuchling, H., 1999: „Taschenbuch der Physik“, Verlag H. Deutsch, Thun, Frankfurt/Main, ISBN 3-446-21054-7
- Kuening, J.P., 1892: „Metingen betreffende het oppervlak van Van der Waals voor megasels van Koolzuur en chloormethyl“, Dissertation 1892.
- Kueper, B.H., Frind, E.O., 1988: „An Overview of Immiscible Fingering in Porous Media“, *J. Contam. Hydrol.*, 2/88.
- Kuppusamy, T., Sheng, J., Parker, J.C., Lenhard, R.J., 1987: „Finite element analysis of multiphase immiscible flow through soils“, *Water Resour. Res.*, Vol. 23, 625-632.
- Land, C.S., 1968: „Calculation of imbibition relative permeability for two- and three-phase flow from rock properties“, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, Vol. 243, 149-156.
- Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Baden-Württemberg, 1987: „Bodenluftabsaugung - ein In-situ-Verfahren zur Sanierung von Bodenkontaminationen“, Fachgespräch, Karlsruhe.
- Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Baden-Württemberg, 1990: „Praxisbezogene Grundlagen und Kriterien für eine schadensfallgerechte Anwendung der Bodenluftabsaugung“, Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 5, Karlsruhe.
- Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Baden-Württemberg, 1985: „Hydraulische und pneumatische in-situ-Sanierungsverfahren“, Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle.
- Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Baden-Württemberg, 1998: „Hochfrequenztechnologien und Geodesorb-Verfahren - mögliche Verfahren zur Bodenerwärmung bei Bodenluftsanierungen“, Altlasten und Boden-News, 24-27.
- Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Baden-Württemberg, 1998: Altlasteninformationssystem „AlfaWeb“, Karlsruhe, unter <http://www.uis-extern.um.bwl.de/lfu/abt5/altlasten/index.html> (Freeware).
- Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Baden-Württemberg, 2001: „Verfahren zur Steigerung des Austrags bei Bodenluftabsaugungen - Modellvorhaben Mühlacker“, Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Band 31.
- Larson, R.G., Davis, H.T., Scriven, L.E., 1981: „Displacement of Residual Nonwetting Fluid from Porous Media“, *Chem. Eng. Sci.*, 36, 75-85
- 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.
- Lenhard, R.J., 1992: „Measurement and Modeling of Three-Phase Saturation-Pressure Hysteresis“, *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 9, 243-269.
- Leverett, M.C., 1939: „Flow of oil-water mixtures through unconsolidated sands“, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 149-171
- Leverett, M.C., 1941: „Capillary Behaviour in Porous Solids“, *Trans. AIME Pet. Eng. Div.*, Vol. 142, 152-169.
- Leverett, M.C., Lewis, W.B., 1941: „Steady Flow of Gas-Oil-Water Mixtures through unconsolidated sands“, *Trans. Soc. Pet. Eng.*, Vol. 142, 107-116.
- Lide, D.R., 1998: „CRC Handbook of Chemistry and Physics“, CRC Press, Boca Raton.
- Lide, D.R., Kehiaian, H.V., 1994: „CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data“,

- CRC Press, Boca Raton.
- Lighty, J.S., Silcox, G.D., Persing, D.W., Cundy, V.A., 1990: „Fundamentals of the thermal remediation of contaminated soils. Particle and bed desorption models“, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 5, 750 - 757.
- Lingineni, S., Dhir, V.K., 1992: „Modeling of soil venting processes to remediate unsaturated soils“, *J. Env. Eng.*, Vol. 118, No. 1, 135-152.
- Liu, H.H., Dane, J.H., 1993: „Reconciliation between measured and theoretical temperature effects of soil water retention curves“, *Soil Sci. Soc. Am. Journ.*, Vol. 57, 1202-1207.
- Liu, H.H., Dane, J.H., 1995: „Improved Computational Procedure for Retention Relations of Immiscible Fluids Using Pressure Cells“, *Soil Sci. Soc. Am. Journ.*, Vol. 59, 1520-1524.
- Lorentz, S.A., Durnford, D.S., Corey, A.T., 1992: „Liquid retention measurement on porous media using a controlled outflow cell“, Dept. Of Chemical and Bioresource Engineering, Colorado State University, Fort Collins.
- Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.M., 1982: „Handbook of chemical property estimation methods: environmental behavior of organic compounds“, McGraw-Hill, NY.
- Mackay, D.M., Roberts, P.V., Cherry, J.A., 1985: „Transport of Organic Contaminants in Groundwater“, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.19, No. 5, 384-392.
- Mackay, D.M., Cherry, J.A., 1989: „Groundwater Contamination: Limits of Pump-and-Treat Remediation“, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 23, 630-636.
- Mandl, G., Volek, C.W., 1969: „Heat and Mass Transport in Steam-Drive Processes“, *J. Soc. Petr. Eng.*, No. 3, 59-79.
- McBride, J.F., Simmons, C.S., Cary, J.W., 1992: „Interfacial spreading effects on a one-dimensional organic liquid imbibition in water-wetted porous media“, *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 11, 1-25.
- McCafferey, F.G., 1972: „Measurement of Interfacial Tension and Contact Angles at High Temperature and Pressure“, *J. Canad. Petrol. Techn.*, Vol. 11, 26-32.
- Mendoza, C.A., Frind, E.O., 1990: „Advective-Dispersive Transport of Dense Organic Vapours in the unsaturated zone, 1. Model Development“, *Wat. Resour. Res.*, Vol. 26, No. 3, 379-387.
- Menegus, D.K., Udell, K.S., 1985: „A Study of Steam Injection into Water Saturated Capillary Porous Media“, *Heat Transfer in Porous Media and Particulate Flows, HTD*, Vol. 46, ASME, 151-157.
- Mercer, J.W., Cohen, R.M., 1990: „A Review of Immiscible Fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation“, *J. Contam. Hydrol.*, 6, 107-163.
- Merker, G.P., 1987: „Konvektive Wärmeübertragung“, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, ISBN 3-540-16995-4.
- Mersmann, A., 1980: „Thermische Verfahrenstechnik“, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, ISBN 3-540-09903-4.
- Mersmann, A., 1986: „Stoffübertragung“, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, ISBN 3-540-15920-7.

- Miller, C., 1975: „Stability of Moving Surfaces in Fluid Systems with Heat and Mass Transport, III. Stability of Displacement Fronts in Porous Media“, *AICE Journal*, Vol. 21, No. 3.
- Miller, D.G., 1963: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 2, No. 78.
- Moore, T.F., Slobod, R.L., 1956: „The effect of viscosity and capillarity on the displacement of oil by water“, *Prod. Monthly*, Vol. 20, 20-30.
- Morrow, N.R., Chatzis, I., Bennion, D.W., 1985: Relative permeabilities at reduced residual saturations, *Journ. Can. Pet. Techn.*, Vol. 24, No. 4, 62-69
- Mualem, Y., 1976: „A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media“, *Water Res. Res.*, Vol. 12, 513-522.
- Newmark, R.L., Aines, R.D., 1995: „Summary of the LLNL Gasoline Spill Demonstration-Dynamic Underground Stripping Project“, Lawrence Livermore Nat. Lab., UCRL-ID-120416.
- Nimmo, J.R., Miller, E.E., 1986: „The temperature dependance of isothermal moisture versus potential characteristics of soils“, *Soil Sci. Soc. Am. Journ.*, Vol. 50, 1105 - 1113.
- Oostrom, M., Hofstee, C., 2001: „The Flow Behaviour and Final Distribution of Liquid Carbon Tetrachloride in Unsaturated Heterogeneous Porous Media“, eingereicht bei *J. Contam. Hydrol.*
- Osoba, J.S., Richardson, J.G., Kerver, J.K., Hafford, J.A., Blair, P.M., 1951: „Laboratory measurements of relative permeability“, *Pet. Trans. AIME*, Vol. 191, 47-56.
- Owens, W.W., Archer, D.L., 1971: „The effect of rock wettability on oil-water related relative permeability relationships“, *Journ. Pet. Technolog.*, Vol. 23, 873-878
- Pankow, J.F., Cherry, J.A., 1996: „Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater“, Waterloo Press, ISBN 0-9648014-1-8.
- Pantazidou, M, Sitar, N., 1993: „Emplacement of Nonaqueous Liquids in the Vadose Zone“, *Wat. Resour. Res.*, Vol. 29, 705-722.
- Parker, J.C., Lenhard, R.J., 1987: „A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase Flow, 1: Saturation-pressure relations“, *Wat. Resour. Res.*, Vol. 23, 2187-2196.
- Parker, J.C., Lenhard, R.J., Kuppasamy, T., 1987: „A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media“, *Wat. Resour. Res.*, Vol. 23, 618-624.
- Parker, J.C., Lenhard, R.J., 1990: „Determining Three-Phase Permeability-Saturation-Pressure Relations from Two-Phase System Measurements“, *Journ. of Petrol. Sci. and Engin.*, Vol. 4, 57-65.
- Perkins, T.K., Johnson, O.C., 1963: „A review of Diffusion and Dispersion in Porous Media“, *Soc. Petr. Eng. Journ.*, Vol. 3, 30-84.
- Philip, J.R., de Vries, D.A., 1957: „Moisture Movement in Porous Media under Temperature Gradients“, *Eos Trans. AGU*, Vol. 38, Nr. 2, 222-232.
- Pitzer, K.S., 1955: *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, 3427.
- Poston, S.W., Ysrael, S., Hossain, A., Montgomery, E.F., Ramey, H.J., 1970: „The effect of temperature on irreducible water saturation and relative permeability of unconsolidated sands“, *Soc. Pet. Eng. J.*, 10, 171-180.
- Prandtl, L., 1904: „Über Flüssigkeitsbewegung bei sehr kleiner Reibung“, Verhandlungen der 3. Intern. Math. Congr., Heidelberg.
- Prandtl, L., 1965: „Führer durch die Strömungslehre“, 6. Auflage, Braunschweig, Vieweg.
- Prats, M., 1982: „Thermal Recovery“, *Soc. Pet. Eng.*, Dallas, Texas.

- Raoult, F.-M., 1886: „Sur le tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'ether“, *C.R. Acad. Sci. Paris*, Vol. 103, 1125-1127.
- Reichenberg, D., 1974: „The Viscosities of Gas Mixtures at Moderate Pressures“, *NPL Rept. Chem. 29*, National Physical Laboratory, Teddington, England.
- Reichenberg, D., 1975: „The Viscosities of Pure Gases at High Pressures“, *Natl. Eng. Lab., Rept. Chem. 38*, East Kilbride, Glasgow, Scotland.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987: „The Properties of Liquids and Gases“, 4th Ed., New York, McGraw Hill
- Reitsma, S., Kueper, B.H., 1998: „Non-equilibrium Alcohol Flooding Model for Immiscible Phase Remediation: 1. Equation Development“, *Adv. In Water Resources*, Vol. 21, No. 8, 649-662.
- Remmler, M. Roland, U. Kopinke, F.-D., Ondruschka, B., Struppe, H.G., Müller, S., 1997: „In-situ-Bodensanierung mit Hochfrequenztechnologie“, Symposium Altlasten, Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V. (ITVA Berlin), 20./21.Nov., Jena.
- Richardson, L.A., 1928: „The usefulness of capillary potential to soil moisture and plant investigators“, *Journ. Agric. Res.*, Vol. 37, No. 1, 719-742.
- Riedel, L., 1954: *Chem. Eng. Techn.*, Vol. 26, No. 83.
- Rippen, G., 1990: „Handbuch Umweltchemikalien: Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften“, Landsberg/Lech: ecomed Verlagsgesellschaft, ISBN 3-609-65600-X.
- Robinson, R.A., Stokes, R.H., 1965: „Electrolyte Solutions“, Butterworth Press, London.
- Rosinsky, R., Frank, J., 1991: „Hydraulische in-situ Bodensanierung“, *Eisenbahningenieur*, Vol. 42, No. 2, 68-70.
- Rowlinson, J.S., Widom, B., 1989: „Molecular Theory of Capillarity“, *Intern. Ser. Mon. Chem.*, Vol. 8.
- Scheidegger, A.E., 1961: „General Theory of Dispersion in Porous Media“, *Journ. Geophys. Res.*, Vol. 66, 3273-3278.
- Scheidegger, A.E., 1962: „The Physics of Flow Through Porous Media“, 2nd Ed., University of Toronto Press, Toronto, ISBN 0-8020-1849-1.
- Schiegg, H.O., 1979: „Verdrängungs-Simulation dreier nicht mischbarer Fluide in poröser Matrix“, Forschungsbericht 40, Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- Schmid, C., 2000: „Messung der Sättigungen in einem Zweiphasensystem mit Hilfe des Prinzips der Gamma-Adsorption“, Seminararbeit, Institut für Wasserbau, Stuttgart
- Schmidt, R., Koschitzky, H.-P., 1999: „Pilothaft Sanierung eines BTEX Schadens an einem ehemaligen Gaswerksstandort mit der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung (TUBA) durch Dampf-injektion“, *Wiss. Bericht WB 99/5 (HG 262)*, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Schmidt, R., 2001: „Wasserdampf- und Heißluftinjektion zur thermischen Sanierung kontaminierter Standorte“, *Mitteilungen*, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 106, ISBN 3-933761-09-3.
- Schwarzenbach, R.P., Westall, J., 1981: „Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater“, Laboratory sorption studies, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 15, 1360-1366.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 1993: „Environmental Organic Chemistry“, John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Schwille, F., 1981: „Groundwater Pollution in Porous Media by Fluids Immiscible With Water“, *Quality of Groundwater, Stud. Env. Sci. Vol. 17*, Elsevier Science, 451-463.
- Schwille, F., 1988: „Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media“, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Shah, F.H., Hadim. H.A., Korfiatis, G.P., 1995: „Laboratory Studies of Air Stripping of VOC-contaminated Soils“, *J. Soil Contamin.*, Vol. 4, No. 1, 93-109.
- She, H.Y., Sleep, B.E., 1999: „Removal of Perchloroethylene from a layered Soil system by steam flushing“, *Groundwater Mon. Rem.*, Spring 1999, 70-77.
- She, H.Y., Sleep, B.E., 1998: „The effect of temperature on capillary pressure-saturation relationships for air-water and perchloroethylene-water systems“, *Wat. Resour. Res.*, Vol. 34, No. 10, 2587-2597.
- Sheta, H., 1999: „Simulation von Mehrphasenvorgängen in porösen Medien unter Einbeziehung von Hysterese-Effekten“, Mitteilungen, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 100, ISBN 3-933761-03-4.
- 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.
- Sondhauß, P., 2000: „Bodensanierung mittels Wasserdampfstrippdestillation“, Abschlußbericht von Projekt Az. 09302, Förderung durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.
- Sresty, G., Dev, H., Carpenter, P., Blanchard, C., 1994: „Radio Frequency Heating“, Proceeding of the 5th Forum on Innovative Hazardous Waste Treatment Technologies, U.S. EPA, EPA/540/R-94/503, Mai 1994.
- Stefan, J., 1879: „Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und Temperatur“, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 79, Teil 2, 85-189.
- Stegemeier, G.L., Vinegar, H.J., 1995: „Soil Remediation by Surface Heating and Vacuum Extraction“, SPE/EPA Exploration and Production Environmental Conference, *Soc. Petr. Eng.*, 781 - 797.
- Stephan, K., Mayinger, F., 1998: „Thermodynamik, Band 1: Einstoffsysteme. Grundlagen und technische Anwendungen“, 13. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, ISBN 3-540-54648-6.
- Stephan, K., Mayinger, F., 1988: „Thermodynamik, Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen“, 13. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, ISBN 3-540-54459-3.
- Stephan, K., 1988: „Wärmeübergang beim Kondensieren und beim Sieden“, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, ISBN 3-540-18075-3.
- Stewart, L.D., Ginn, J., Hicken, S., 1998: „Field demonstration of thermally enhanced extraction for DNAPL source removal“, Nonaqueous-Phase Liquids, *The first Intl. Conf. on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*, Monterey, CA, May 18-21, 1998, 211-216.
- Stone, H.L., 1973: „Estimating of three-phase relative permeability and residual oil data“, *J. Can. Petr. Technol.*, Vol. 12, No. 4, 53-61.
- Stone, H.L., 1970: „Probability model for estimating three-phase relative permeability“, *J. Petr. Technol.*, Vol. 20, 214-218.

- Theurer, T., Koschitzky, H.-P., Färber, A., 2001: „Modellvorhaben Mühlacker: Modellhafte In-situ-Sanierung durch Dampf-injektion nach dem TUBA-Verfahren“, Wiss. Bericht WB 01/3 (HG 280), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Theurer, T., Winkler, A., Hiester, U., Koschitzky, H.-P., 2002: „Developing thermally enhanced in-situ remediation technology by experiment and numerical simulation“, eingereichter und angenommener Beitrag für die Bay Area Conference, 25.-29. März 2002, Berkeley, Kalifornien, USA.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1988: „The Superfund Innovative Technology Evaluation Program: Technology Profiles“, Site Report, *EPA/540/5-88/003*.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1991: „Technology Evaluation Report, Volume 1“, *EPA/540/5-89/004a*.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1992: „Dense Nonaqueous Phase Liquids: A Workshop Summary“, *EPA/600/R-92/030*.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1995a: „In Situ Remediation Technology Status Report: Thermal Enhancements“, *EPA/542/K/94/009*.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1995b: „In Situ Steam Enhanced Recovery Process“, Hughes Env. Systems, Inc., Innovative Technology Evaluation Report, *EPA/540/R-94/510*.
- Udell, K.S., Fitch, J.S., 1985: „Heat and Mass Transfer in Capillary Porous Media Considering Evaporation, Condensation and Non-Condensable Gas Effects“, *ASME/AIChE National Heat Transfer Conference*, Denver, Co.
- Udell, K.S., Stewart, L.D., 1989: „Field Study of In-situ Steam Injection and Vacuum Extraction for Recovery of Volatile Organic Solvents“, UCB-SEEHRL Report No.89-2, University of California, Berkeley.
- Udell, K.S., 1992: „Technologies for Contaminant Removal: Thermally Enhanced Removal of the Oily Phase“, Subsurface Restoration Conference (SRC), June 21-24, Dallas, Texas.
- Udell, K.S., Stewart, L.D., 1992: „Combined Steam Injection and Vacuum Extraction for Aquifer Cleanup“, *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, Weyer (ed.), Balkema, Rotterdam.
- Udell, K.S., Itamura, M., Alvarez-Cohen, L., Hernandez, M., 1994: „NAS Lemoore JP-5 cleanup demonstration“, Berkeley Environmental Restoration Center, University of California, Berkeley.
- Udell, K.S., 1996: „Heat and mass transfer in clean-up of underground toxic wastes“, *Annual Review of Heat Transfer*, Vol. 7, Begell House, Inc., New York, Wallingford, U.K..
- Umweltbundesamt, 2001: Umwelt Deutschland, Umweltbundesamt für Mensch und Umwelt, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, <http://www.umwelt-deutschland.de/index.html>
- 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: „Liquid Viscosity and Chemical Constitution of Organic Compounds: A New Correlation and a Compilation of Literature Data“, *Euratom*, 4735e, Joint Nuclear Research Center, Ispra Establishment, Italy
- Vargaftik, N.B., 1975: „Tables on the thermophysical properties of liquids and gases“, John Wiley, New York.
- VDI-Richtlinie 3897, 1997: „Emissionsminderung, Anlagen zur Bodenluftabsaugung und zum Grundwasserstrippen“, VDI-Verlag, GmbH; Düsseldorf.



- Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, Erlaß des Sozialministeriums und des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 16.09.1993, AZ:32-8984.00(UM), 57-8490.1.40(SM).
- Vinegar, H.J., de Rouffignac, E.P., Stegemeier, G.L., Hirsch, J.M., Carl, F.G., 1998: „In situ Thermal Desorption using Thermal Wells and Blankets“, Physical, Chemical and Thermal Technologies, *The first Intl. Conf. on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*, Monterey, CA, May 18-21, 1998, 25-35.
- Wagner, W., 1993: „Wärmeübertragung“, Vogel Fachbuch, ISBN 3-8023-1491-3.
- White, N.F., Duke, H.R., Sunada, D.K., Corey, A.T., 1970: „Physics of Desaturation in Porous Materials“, *Journal of Irrig. And Drain. Div. Proc. ASCE*, IR 2, 165-191.
- White, M.D., Oostrom, M., 2000: „STOMP - Subsurface Transport Over Multiple Phases, Theory Guide“, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.
- Wilkins, M.D., Abriola, L.M., Pennell, K.D., 1995: „An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase volatilization in unsaturated porous media: steady state mass transfer“, *Wat. Resour. Res.*, Vol. 31, No. 9, 2159-2172.
- Wilson, J.L., Conrad, S.H., 1984: „Is Physical Displacement of Residual Hydrocarbons a Realistic Possibility in Aquifer Restoration?“, *Proceedings, Petr. Hydrocarb. and Org. Chemicals in Groundwater*, National Water Well Association, Houston, Texas, 274-298.
- Wilson, J.L., Conrad, S.H., Mason, W.R., Peplinski, W., Hagan, E., 1990: „Laboratory Investigation of Residual Liquid Organics from Spills, Leaks and the Disposal of Hazardous Wastes in Groundwater“, EPA/600/6-90/004, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma.
- Winkler, A., Koschitzky, H.-P., Weiske, A., Gropper, H., 2001: Statusbericht "Thermische In-situ-Sanierungstechnologien", Arbeitskreis „Innovative Erkundungs-, Sanierungs- und Überwachungsmethoden“, Schriftenreihe des *altlastenforums* Baden-Württemberg e.V., Heft 4, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, ISBN 3-510-39004-0
- Wootan, W.L., Voynick, T., 1984: „Forced Venting to Remove Gasoline Vapor from a Large-Scale Model Aquifer“, *Am. Petr. Inst.*
- Yaws, C.L., 1999: „Chemical Properties Handbook“, McGraw Hill, New York, London, Tokio.
- Yow, J.L., ASCE, M., Aines, R.D., Newmark, R.L., Udell, K.S., Ziagos, J.P., 1995: „Dynamic Underground Stripping to Remediate a Deep Hydrocarbon Spill“, *Geoenvironment 2000*, 1306-1320.
- Yuan, Z., Udell, K.S., 1993: „Steam Distillation of a Single Component Hydrocarbon Liquid in Porous Media“, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol.36, No.4, 887-897.