

# **Elektrokinetische Bodensanierung: Numerische Modellierung des Stofftransportes unter Einfluss eines elektrischen Gradienten**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften an der  
Fakultät für Bauingenieur- Geo- und Umweltwissenschaften  
der Universität Karlsruhe  
genehmigte

## **Dissertation**

**von Dipl.-Geol. Roman Zorn**

aus Heilbronn

Karlsruhe 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2005

Referent: Prof. Dr. Dr. K. Czurda

Korreferent: Dr. habil. D. Rahner



## KURZFASSUNG

Die Dissertation befasst sich mit dem theoretischen Modellieren der wesentlichen Phänomene, die bei einer elektrokinetischen Bodensanierung auftreten können. Die elektrokinetische Bodensanierung ist eine innovative Bodensanierungstechnologie, die explizit vor allem in feinkörnigen, d. h. ton- und/oder schluffhaltigen Böden eingesetzt wird. Das Grundprinzip besteht darin, dass Elektrodenpaare in den Boden eingebracht und an eine Gleichspannungsquelle angeschlossen werden.

Im Weiteren werden die wesentlichen Grundlagen erläutert, die dafür verantwortlich sind, dass elektrokinetische Phänomene in tonhaltigen Böden auftreten können. Verantwortlich für diese Phänomene ist das Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht. Von den elektrokinetischen Phänomenen ist für die elektrokinetische Bodensanierung nur die Elektroosmose wichtig. Die gängige Annahme für den elektroosmotischen Durchfluss, die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung, gilt nur für große Verhältnisse von effektivem Porenradius zur diffusen Doppelschicht. Eine Gegenüberstellung mit einer analogen Entwicklung für kleine Verhältnisse von effektivem Porenradius zur Debye-Länge zeigt, dass bei kleinen diffusen Doppelschichten immer größere elektroosmotische Geschwindigkeiten und Durchflüsse erreicht werden. Ferner wird aufgezeigt, dass durch das Vorhandensein elektrischer Doppelschichten durch die Elektroosmose selbstinduzierte Drücke entstehen können, die zu hydraulischen Rückflüssen innerhalb des Porenraums führen können. Dabei zeigt sich, dass die optimale Porenraumöffnungsweite für den elektroosmotischen Transport im Mikrometerbereich liegt.

Das mathematische Modell beschreibt sowohl den gekoppelten Transport von Masse und Ladung als auch die chemische Spezifikation eines Multikomponentensystems in Bezug auf ein angelegtes elektrisches Feld. Die Transportmechanismen beinhalten Elektroosmose, Elektromigration, Diffusion und Konvektion infolge eines hydraulischen Gradienten. Das Modell beschreibt elektrochemische Reaktionen an den Elektroden, es erlaubt auch chemische Reaktionen in der freien Porenlösung und Interaktionen zwischen Porenlösung und Boden, wie z. B. Ionenaustauschvorgänge. Es wird angenommen, dass die chemischen Reaktionen und Sorptionsprozesse schneller ablaufen als die Transportprozesse, so dass chemische und Adsorptions- Gleichgewichte angenommen werden. Da die Transportgleichungen auf der Erhaltung von Masse und Ladung basieren, müssen aus den dadurch resultierenden Gleichungssystemen nur die Transportprozesse zeitabhängig gelöst werden.

Die numerische Umsetzung wird anhand eines einfachen chemischen Systems mit NaCl für eindimensionale Verhältnisse genauer beschrieben und die auftretenden elektrokinetischen Phänomene, wie z. B. die Konzentrations- und Spannungsprofile im Medium näher erläutert. Vereinfachte analytische Modellansätze für ungeladene Stoffe, für kurze sowie lange Zeiträume werden mit dem numerischen Modell verglichen. Dabei konnten gute Übereinstimmungen erzielt werden, so dass mit Hilfe dieser Validierung eine erfolgreiche Umsetzung des numerischen Modells wiedergespiegelt wird. Die Plausibilität des numerischen Modells wird auch durch eine gelungene Anpassung experimenteller Daten unterstützt.

Die wichtigsten variablen Eingangsparameter für das numerische Modell werden diskutiert. Hilfreich sind beispielsweise die experimentelle Bestimmung der Porosität und die dazugehörige Porenraumverteilung mittels quecksilberporosimetrischer Untersuchungen.

Dadurch können elektroosmotisch besonders geeignete und weniger geeignete Porenbereiche lokalisiert, quantifiziert und in der numerischen Simulation berücksichtigt werden. Die Tortuosität und Bodenleitfähigkeit bzw. Oberflächenleitfähigkeit können neben klassischen Bestimmungsmethoden mittels elektrischer/elektrokinetischer Verfahren einfach ermittelt werden. Ferner wird die pH-Wert Abhängigkeit des Zeta-Potentials näher beschrieben und erläutert. Aus empirischen Zusammenhängen zeigt sich, dass bei basischen Bedingungen mit im Betrag sehr hohen Zeta-Potentialen und damit auch hohen elektroosmotischen Geschwindigkeiten gerechnet werden muss, während bei sehr niedrigen pH-Werten sogar eine Umkehrelektrosmose wahrscheinlich ist. Zeta-Potentiale können am effektivsten mittels elektrophoretischer Messungen bestimmt werden.

Aus elektroosmotischen Kleinversuchen mit unterschiedlich konsolidierten Proben kann aufgezeigt werden, dass die neu entwickelte korrigierte Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung, die die Porenraumverteilung und selbstinduzierte Drücke berücksichtigt, im Gegensatz zur klassischen Helmholtz-Smoluchowski Gleichung eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zeigt.

Anhand elektrokinetischer Laborversuche mit phenolkontaminierten Rotliegendesedimenten und eines Modellbodens (Kaolin-Quarz-Gemisch) konnte gezeigt werden, dass das Transportverhalten von Phenol direkt vom pH-Wert des Bodens beeinflusst wird. Wird an der Anode eine Stabilisierung des pH-Wertes vorgenommen, können die durch die Oxidation von Wasser an der Anode entstandenen Hydrogen-Ionen gepuffert werden. An der Kathode dagegen können die elektrolytisch gebildeten Hydroxyl-Ionen ungehindert in die Probe eindringen und sich in Richtung Anode bewegen. Somit wird nach einer gewissen Zeit der gesamte pH-Wert des Bodens erhöht. Die Dissoziation des ansonsten ungeladenen Schadstoffes in das negativ geladene Phenolat-Ion führt zu einer Ionenmigration des Schadstoffes in Richtung Anode. Durch die Oxidation von Phenol und Phenolat an der Anode werden freie Radikale gebildet. Die Kopplung dieser Phenoxyradikale führt schließlich zur Bildung von wasserunlöslichen Polymeren (Polyoxyphenylene). Durch das Einsetzen einer Pufferlösung an der Kathode wird verhindert, dass sich basische Bedingungen im Boden einstellen können. Somit wird undissoziiertes Phenol elektroosmotisch an der Kathode ausgetragen. Das gleiche gilt für den Modellboden, wobei im Unterschied zum kathodenkontrollierten Rotliegend-Boden das Katholyt nicht gepuffert werden muss, um einen elektroosmotischen Austrag von Phenol an der Kathode feststellen zu können, denn aufgrund der geringen Pufferkapazität gegenüber Hydrogen-Ionen kann die Säurefront ungehindert in den Boden eindringen. Bei fehlender Pufferung des Rotliegend-Bodens entwickeln sich die pH-Werte im Boden so, dass praktisch kein Phenol aus dem Boden ausgetragen werden kann.

Der elektroosmotische Austrag des Phenols aus dem Modellboden und dem kathodenkontrollierten Rotliegend-Boden kann durch ein einfaches neutrales Stoffmodell ausreichend simuliert werden. Die numerische Simulation der anodenkontrollierten Rotliegend-Probe konnte erfolgreich mit einem „schwachen Säuremodell“ durchgeführt werden, in dem der pH-Wert gekoppelte Transport von Phenol berücksichtigt wird. Zur Beschreibung der ungepufferten Phenolprobe wurde das Reaktionsmodell durch die Berücksichtigung der Adsorption von Hydrogen-Ionen an eine negative Oberfläche erweitert.

Die elektrochemische in-Situ Behandlung des chromatkontaminierten Talaelehms auf dem Testgelände „Hammerwerk Söllingen“ zeigt den direkten Einfluss der Chromspeziation und der Eh-pH Bedingungen auf die elektrokinetische Bodensanierung. Der Sanierungserfolg auf

dem „Hammerwerk Söllingen“ wurde durch die Bildung von stabilen nicht toxischen Chrom-Eisen-Hydroxiden erzielt. Als anodische Oxidationsprodukte wanderten  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in den Boden, die dafür sorgten, dass das hexavalente Chromat im Porenwasser in stabile, nicht toxische, trivalente Chromverbindungen reduziert wurde. Die ein- bzw. zweidimensionale Finite-Elemente-Modellierungen belegen eindrucksvoll die Effizienz einer eisengesteuerten Chromatreduktion.



**VORWORT**

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Angewandte Geologie (AGK) der Universität Karlsruhe erstellt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. K. Czurda möchte ich ganz besonders herzlich danken. Er gab mir die Möglichkeit, mich mit diesem äußerst interessanten und komplexen Thema auseinandersetzen zu dürfen. Zudem konnte ich mich immer auf seine hohen fachlichen Fähigkeiten und seine moralische Unterstützung verlassen.

Bei Herrn Dr. habil D. Rahner möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken. Er ist eine weltweit anerkannte Kapazität im Fachbereich der elektrokinetischen Bodensanierung.

Zu großem Dank bin ich auch Herrn Priv. Doz. Dr. R. Haus verpflichtet, der mir durch seine Aktivitäten am Lehrstuhl überhaupt erst ermöglichte, dass ich mich mit diesem Thema so intensiv beschäftigen durfte. Er ist ebenso eine Kapazität auf dem Gebiet der elektrokinetischen Bodensanierung und war immer bereit zu sachlich fundierten Diskussionen.

Zu großem Dank bin ich meinem Kollegen und Freund Herrn Dipl.-Geol. H. Steger verpflichtet, der für mich nicht nur durch seine „Praxisstärke“ eine ideale Ergänzung zu meinem theoretischen Wissen darstellt. Sehr häufig haben wir gemeinsam Erklärungen und Lösungsansätze gefunden.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen elektrokinetischen Mitstreitern, die am Lehrstuhl beschäftigt waren, Frau Dipl.-Geol. Carmen Kappeler, Frau Dipl.-Geol. G. Gregolec, Herrn Dipl.-Geol. H. Krauss, Herrn Dipl.-Geol. O. Sonnentag, Dipl.-Geol. Holger Ruthe und Herrn Dipl.-Geol. M. Becker. Diese Personen, zahlreiche Diplomanden und wissenschaftliche Hilfskräfte – bitte verzeiht mir, dass ich euch nicht alle namentlich nenne - haben mir trotz meiner zahlreichen Projektverantwortungen insbesondere geholfen, Zeit für die Umsetzung meiner Arbeit zu finden.

Außerdem möchte ich mich bei Frau Dipl.-Chem. C. Buschhaus bedanken, die mich immer fleißig und kompetent bei Laborarbeiten unterstützte.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei allen andern Kollegen, insbesondere denen, die am Forschungszentrum Umwelt beschäftigt sind und waren. Stellvertretend erwähnen möchte ich Herrn Dr. D. Weiler, der zu meinen Anfangszeiten ein äußerst wichtiger Ansprechpartner war und unseren „Laborleiter“ Herrn Dr. K. E. Roehl.

Ich bedanke mich für die gute Zusammenarbeit am „Phenolschaden“ des Solaris-Geländes in Chemnitz bei Prof. Schmidt und Dipl.-Geophys. Dahmen, EcoConcept GmbH Chemnitz, Dr. Fischer, Sächsisches Staatsministerium, Dipl.-Geol. Krüger und Dr. Schabroth, Umweltamt Chemnitz, Prof. Schneider, TU Bergakademie Freiberg und Herrn Dipl.-Ing. Gauder, In-TEC GmbH Chemnitz.

Im Rahmen des BmBF-Verbundvorhabens möchte ich mich sehr herzlich für die intensive Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Goldmann, INTUS e.V. Berlin bedanken.

Zudem möchte ich mich bei der Energie Baden-Württemberg AG, namentlich bei Herrn Dr. habil. Münch und den EnBW AG Tochterunternehmen S-Plus Umweltweltservice GmbH, namentlich insbesondere bei Herrn Dipl.-Geogr. Markus Borst, bedanken.

Außerdem möchte ich Herrn Dr. Kohler von der LfU Karlsruhe für seine objektive Einschätzung elektrokinetischer Fragestellungen danken.

Danken möchte ich allen „Mitgliedern“ des internationalen „Electrokinetic Network“ für den regen internationalen Austausch, der besonders intensiv während der EREM-Symposien (im 2. Jahreszyklus) war und ist.

Meinen Eltern, die mich in jeglicher Lebenssituation unterstützen/unterstützten und somit wesentlich zu meinem beruflichen Erfolg beigetragen haben, möchte ich einen besonderen Dank aussprechen. Sehr wichtig für mich sind ebenso meine „anderen“ Verwandten, insbesondere meine Großeltern und die Familie meiner Schwester.

Der größte Dank gebührt jedoch meiner Frau Simone, die mir sehr viel Verständnis und Liebe entgegenbrachte und immer versucht war, möglichst viele unangenehme Dinge von mir fern zu halten. Bedanken möchte ich mich auch bei meinen lieben Kindern Jonathan und Elvira, die mir sehr viel gegeben haben und mich nicht nur moralisch aufrüsteten.



für Aaron



---

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>III</b>
<b>Vorwort .....</b>	<b>VII</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>XI</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>XIV</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>XIX</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>7</b>
2.1 Tonmineralogie.....	7
2.1.1 Struktur und Aufbau.....	7
2.1.2 Oberflächenladung .....	9
2.2 Die elektrische Doppelschicht .....	10
2.2.1 Potentialniveaus .....	12
2.2.1.1 Herleitung der Gouy-Chapman Theorie.....	13
2.2.1.2 Zeta-Potential und Debye-Länge.....	14
2.2.1.3 Hypothetisches Doppelschichtmodell .....	15
2.3 Elektrokinetische Phänomene in tonhaltigen Böden .....	17
2.3.1 Elektroosmose .....	19
2.3.1.1 Theoretische Modelle der Elektroosmose .....	19
2.3.2 Elektromigration.....	27
<b>3 Mathematisches Modell.....</b>	<b>7</b>
3.1 Transport Modell .....	29
3.1.1 Stofffluss .....	29
3.1.1.1 Fluss infolge Diffusion.....	30
3.1.1.2 Fluss infolge Elektromigration.....	32
3.1.1.3 Fluss infolge „Konvektion“ (Fluidfluss) .....	33
3.1.2 Transportgleichungen der individuellen Stoffe.....	36
3.2 Modell der chemischen Reaktionen.....	36
3.3 Grenzbedingungen der Konzentrationen .....	41
3.4 Elektrische Feldverteilung .....	43
3.5 Druckverteilung .....	44
3.6 Lösungsschema des mathematischen Modells .....	46
<b>4 Modell .....</b>	<b>49</b>
4.1 Einleitung.....	49
4.2 Numerisches Modell.....	49
4.2.1 Numerische Lösung der relevanten Gleichungen .....	50

4.2.2	Numerische Simulation eines einfachen NaCl-Systems.....	51
4.2.2.1	Simulation ohne konvektiven Fluss (Run 1).....	55
4.2.2.2	Simulation mit konstantem konvektivem Fluss (Run 2).....	59
4.2.2.3	Simulation mit NaOH-Spülung an der Anode (Run 3).....	63
4.3	Plausibilität.....	67
4.3.1	Vergleich Predictor-Corrector- und Random-Walk-Verfahren.....	67
4.4	Analytische Modelle .....	69
4.4.1	Transport ungeladener Stoffe .....	69
4.4.2	Analytische Lösung für kurze Zeiträume .....	70
4.4.3	Analytische Lösung für lange Zeiträume .....	73
4.5	Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur.....	76
<b>5</b>	<b>Modellparameter .....</b>	<b>79</b>
5.1	Einleitung .....	79
5.2	Porosität.....	79
5.3	Tortuosität und Oberflächenleitfähigkeit .....	80
5.4	Zeta-Potential und konvektive Geschwindigkeit .....	82
5.5	Elektroosmotischer Durchlässigkeitsbeiwert .....	84
5.6	Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert .....	85
5.7	Elektrische Feldverteilung .....	85
<b>6</b>	<b>Elektrokinetische Laborversuche .....</b>	<b>89</b>
6.1	Einleitung .....	89
6.2	Elektrokinetische Dekontaminationsanlage .....	89
6.2.1	Versuchsaufbau.....	89
6.3	Phenolkontaminierte Böden .....	94
6.3.1	Verhalten von Phenol .....	95
6.3.2	Versuch 1, Kaolin/Quarz-Gemisch.....	98
6.3.3	Versuch 2, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung .....	101
6.3.4	Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung .....	102
6.3.5	Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe .....	104
6.3.6	Numerische Simulation der Phenolversuche .....	107
6.3.6.1	Simulation Versuch 1, Kaolin/Quarz-Gemisch .....	109
6.3.6.2	Simulation Versuch 2, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung.....	111
6.3.6.3	Simulation Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung.....	113
6.3.6.4	Simulation Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe.....	116
6.4	Elektroosmotische Kleinversuche .....	119
6.4.1	Ergebnisse.....	121
<b>7</b>	<b>Numerische Simulation eines Feldversuchs .....</b>	<b>125</b>
7.1	Testfeld „Hammerwerk Söllingen“ .....	125
7.1.1	Untersuchungsergebnisse .....	126

7.1.2 Numerische Simulation des Chromatschadens .....	127
<b>8 Schlussfolgerungen .....</b>	<b>133</b>
8.1 Zusammenfassung .....	133
8.2 Ausblick.....	136
<b>9 Literatur .....</b>	<b>141</b>

**ABBILDUNGSVERZEICHNIS**

Abb. 1-1: Schematische Darstellung einer elektrokinetischen Bodensanierung (nach ZORN et al. 2003a).....	2
Abb. 1-2: Einsatzbereiche elektrokinetischer in-Situ-Sanierungsverfahren. ....	3
Abb. 2-1: Aufbau des [SiO <sub>4</sub> ]-Tetraeders (links) und der Tetraederschicht (rechts) (nach MITCHELL 1993).....	7
Abb. 2-2: Aufbau der Oktaeder-Einheit (links) und der Oktaederschicht (rechts) (nach MITCHELL 1993).....	8
Abb. 2-3: Struktureller Aufbau von Zweischicht- und Dreischicht-Tonmineralen (nach MITCHELL 1993).....	9
Abb. 2-4: Modelle zur Beschreibung der Ionenverteilung angrenzend zu einer negativ geladenen Tonmineraloberfläche.....	11
Abb. 2-5: Theoretische elektrische Potentialverläufe angrenzend zu einer negativ geladenen Tonoberfläche.....	12
Abb. 2-6: Hypothetisches Mehrschichtmodell (oben) und Potentialverteilung (unten) angrenzend zu einer Tonmineraloberfläche (nach GÜVEN 1992).....	16
Abb. 2-7: Elektrokinetische Phänomene in Tonen (nach MITCHELL 1993).....	18
Abb. 2-8: Helmholtz-Smoluchowski Modell für die Elektroosmose (nach MITCHELL 1993).....	19
Abb. 2-9: Geschwindigkeitsprofile für verschiedene Debye-Längen in einer Kapillare (nach KRAUSS et al. 2001).....	23
Abb. 2-10: Selbstinduzierter Druckanteil für eine elektrisch beeinflusste Durchströmung.....	24
Abb. 2-11: Elektroosmotische Strömungsprofile aus einer modellierten Partikelbewegung für „kleine“ Porenradien (Nanometerkapillaren).....	25
Abb. 2-12: Elektroosmotische Strömungsprofile aus einer modellierten Partikelbewegung für „große“ Porenradien (Mikrometerkapillaren).....	26
Abb. 3-1: Schematisches Diagramm eines sich entwickelten Konzentrationsprofils innerhalb eines porösen Mediums beim Transport eines positiv geladenen Stoffes unter Einfluss eines hydraulischen und elektrischen Gradienten (nach ALSHAWABKEH & ACAR 1992).....	30
Abb. 3-2: Schematische Skizze für den gekrümmten Pfad $x_e$ in einem porösen Medium (nach DENISOV et al. 1996).....	31
Abb. 3-3: Ablaufschema des umgesetzten mathematischen Modells.....	47
Abb. 4-1: Konzentrations-, pH-Wert- und Potentialverteilung aus der numerischen Simulation eines NaCl- Systems (Run 1).....	56
Abb. 4-2: Numerisch berechneter Verlauf der Stromdichte für die NaCl Simulation (Run 1).....	58

---

Abb. 4-3: Numerisch berechneter Verlauf der lokalen elektrischen Leitfähigkeiten für die NaCl Simulation (Run 1).	59
Abb. 4-4: Konzentrations-, pH-Wert- und Potentialverteilung aus der numerischen Simulation eines NaCl- Systems (Run 2).	60
Abb. 4-5: Numerisch berechneter Verlauf der Stromdichte und der Austrag von Natrium an der Kathode für die NaCl Simulation (Run 2).	61
Abb. 4-6: Numerisch berechneter Verlauf der lokalen elektrischen Leitfähigkeiten für die NaCl Simulation (Run 2).	62
Abb. 4-7: Numerisch berechneter Druckverlauf für die NaCl Simulation (Run 2, bei $v_{eo} = 2,31 \cdot 10^{-7}$ m/s).	63
Abb. 4-8: Konzentrations-, pH-Wert- und Potentialverteilung aus der numerischen Simulation eines NaCl- Systems (Run 3).	64
Abb. 4-9: Numerisch berechneter Verlauf der Stromdichte für die NaCl Simulation (Run 3).	65
Abb. 4-10: Numerisch berechneter Verlauf der lokalen elektrischen Leitfähigkeiten für die NaCl Simulation (Run 3).	66
Abb. 4-11: Numerisch berechneter Druckverlauf für die NaCl Simulation (Run 3, bei $v_{eo} = 2,31 \cdot 10^{-7}$ m/s und Anodenspülung).	67
Abb. 4-12: Vergleich der Konzentrations-, pH-Wert- und Potentialverteilung für lange Zeiträume aus dem Random-Walk und Predictor-Corrector-Verfahren.	68
Abb. 4-13: Vergleich zwischen dem einfachen analytischen Modell und dem Finite-Differenzen-Modell.	70
Abb. 4-14: Vergleich der $H^+$ und $OH^-$ Konzentrationen (oben) und das zugehörige pH-Wert-Diagramm (unten) aus der analytischen Kurz-Zeit-Analyse und der numerischen Simulation für ein NaCl- System (nach DZENITIS 1996 und ZORN 1998).	72
Abb. 4-15: Voraussagen der Langzeit-Analyse für die $Na^+$ und $Cl^-$ Konzentrationen bei einer Trennung von NaCl im Vergleich zur numerischen Simulation (nach ZORN 1998).	75
Abb. 4-16: Experimentelle und modellierte $Na^+$ und $Cl^-$ Konzentrationsverteilung nach 90 Stunden (experimentelle Daten aus GREGOLEC et al. 2001).	76
Abb. 5-1: Diagramm zur Ermittlung der Tortuosität $\tau$ und Oberflächenleitfähigkeit $\sigma_s$ aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen. (Daten aus SHAPIRO 1990).	81
Abb. 5-2: Empirisch bestimmte Zeta-Potential/pH-Wert Abhängigkeiten für einen Kaolin.	83
Abb. 5-3: Beispiele für zweidimensionale Elektrodenkonfigurationen (nach ALSHAWABKEH et al. 1999).	86
Abb. 5-4: Berechnete elektrische Felder für verschiedene Elektrodenkonfigurationen.	87

Abb. 6-1: Automatisierte, computergestützte elektrokinetische Versuchsanlage (nach STEGER et al. 2001). .....	90
Abb. 6-2: Ansicht einer elektrokinetischen Versuchsanlage im Labor (nach HAUS 2002). .....	92
Abb. 6-3: Neu entwickeltes Programm zur Steuerung der Netzgeräte. ....	92
Abb. 6-4: Neu entwickeltes Programm zur Steuerung und Aufzeichnung des pH-Wertes. ...	93
Abb. 6-5: Pulver- und Texturpräparate einer repräsentativen Rotliegendprobe aus Chemnitz (nach ZORN et al. 2001a). ....	94
Abb. 6-6: Eh-pH-Diagramm von Phenol (nach BAILEY et al. 1983). ....	96
Abb. 6-7: pH-Wert-Stabilitätsdiagramm für Phenol. ....	97
Abb. 6-8: Phenolaustrag an der Kathode, Versuch Kaolin/Quarz (nach ZORN et al. 2001a). ....	99
Abb. 6-9: Phenol- und pH-Verteilung im Boden nach Versuchsende, Versuch Kaolin/Quarz (nach ZORN et al. 2001a). ....	100
Abb. 6-10: Entwicklung des pH-Wertes im Kathodeneluat, Versuch Kaolin/Quarz. ....	100
Abb. 6-11: Phenol- und pH-Verteilung im Boden nach Versuchsende, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung (nach RUTHE 2000). ....	101
Abb. 6-12: Schadstoffaustrag an der Kathode, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung (nach RUTHE 2000). ....	102
Abb. 6-13: Schadstoffaustrag an der Kathode, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (nach ZORN et al. 2001a). ....	103
Abb. 6-14: Phenol- und pH-Verteilung im Boden nach Versuchsende, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (nach ZORN et al. 2001a). ....	104
Abb. 6-15: Schadstoffaustrag an der Kathode, ungepufferte Rotliegend-Probe (nach ZORN et al. 2001a). ....	105
Abb. 6-16: Phenol- und pH-Verteilung im Boden nach Versuchsende, ungepufferte Rotliegend-Probe (nach ZORN et al. 2001a). ....	105
Abb. 6-17: Entwicklung des pH-Wertes im Kathodeneluat, ungepufferte Rotliegend-Probe (nach ZORN et al. 2001a). ....	106
Abb. 6-18: Numerische Simulation des Schadstoffaustrags im Kathodeneluat, Versuch 1, Kaolin/Quarz-Gemisch (neutrales Stoffmodell). ....	110
Abb. 6-19: Numerische Simulation der Phenolverteilung im Boden, Versuch 1, Kaolin/Quarz-Gemisch (neutrales Stoffmodell). ....	111
Abb. 6-20: Numerische Simulation des Schadstoffaustrags im Kathodeneluat, Versuch 2, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung (neutrales Stoffmodell). ....	112
Abb. 6-21: Numerische Simulation der Phenolverteilung im Boden, Versuch 2, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung (neutrales Stoffmodell). ....	112



---

Abb. 6-22: Numerische Simulation der Phenolverteilung im Boden, Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (schwach saures Stoffmodell).....	113
Abb. 6-23: Numerische Simulation der pH-Wert-Verteilung im Boden, Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (schwach saures Stoffmodell).....	114
Abb. 6-24: Numerische Simulation des Stromdichteverlaufs, Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (schwach saures Stoffmodell).....	115
Abb. 6-25: Numerische Simulation der Phenolverteilung im Boden, Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe (Sorbtiionsmodell). ....	116
Abb. 6-26: Numerische Simulation der pH-Wert-Verteilung im Boden, Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe (Sorbtiionsmodell). ....	117
Abb. 6-27: Numerische Simulation des Stromdichteverlaufs, Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe (Sorbtiionsmodell). ....	118
Abb. 6-28: Bauteile der Versuchsanordnung (nach SONNENTAG 2001). ....	119
Abb. 6-29: Schematische Skizze der Versuchsanordnung (aus SONNENTAG 2001). ....	120
Abb. 6-30: Dominierender Porendurchmesser, Porositäten und elektroosmotische Durchlässigkeitsbeiwerte unterschiedlich konsolidierter Tonproben (nach KRAUB et al. 2001). ....	122
Abb. 6-31: Vergleich experimenteller und berechneter elektroosmotischer Geschwindigkeiten. ....	123
Abb. 7-1: Aufbau des Testfeldes „Hammerwerk Söllingen“ (nach ZORN et al. 2001b) ....	125
Abb. 7-2: Aufbau der Elektrodenkonstruktion und wichtigste Reaktionsmechanismen während der Versuchsphase auf dem “Hammerwerk Söllingen” (nach ZORN et al. 2001b). ....	126
Abb. 7-3: Chromatkonzentrationen auf dem „Hammerwerk Söllingen“ a) vor b) nach 3 Monaten und c) 7 Monaten Versuchszeit (nach HAUS 2002). ....	127
Abb. 7-4: Interpolierte Chromatkonzentrationen aus den Messdaten bis zu einer Tiefe von 4,5 m vor dem elektrokinetischen Feldversuch (Eingangsdatensatz für numerische Simulation). ....	129
Abb. 7-5: Chromatkonzentrationen aus der numerischen Simulation nach 3 Monaten (links und nach 9 Monaten rechts). ....	129
Abb. 7-6.: Interpolierte Chromatkonzentrationen aus den Messdaten bis zu einer Tiefe von 4,5 m nach dem elektrokinetischen Feldversuch. ....	130
Abb. 7-7: Vereinfachte numerische Simulation des Chromattransports zur Anode auf dem Testgelände „Hammerwerk Söllingen“ (nach ZORN et al. 2001b). ....	131
Abb. 8-1: Dominierende Mechanismen in Abhängigkeit von der eingebrachten Energie (nach PAMUKCU 2005). ....	136
Abb. 8-2: Schematischer Ablauf einer Machbarkeitsstudie. ....	138

**TABELLENVERZEICHNIS**

Tab. 1-1: Bodensanierungsverfahren und –konzepte sowie generelle Strategien bei Vorhandensein von Kontaminationen in Bezug auf die hydraulische Durchlässigkeit des Untergrundes.....1

Tab. 2-1: Klassifikation der vier elektrokinetischen Phänomene (nach ABRAMSEN 1934 und SHAW 1980).....17

Tab. 3-1: Charakteristische Zeiträume für die wesentlichen Abläufe bei der elektrokinetischen Bodensanierung (nach JACOBS 1995a). ....37

Tab. 3-2: Nomenklatur für ein System mit Phenol und NaCl. ....41

Tab. 4-1: Nomenklatur für ein einfaches NaCl-System. ....52

Tab. 4-2: Diffusionskoeffizienten der NaCl-Simulation. ....54

Tab. 4-3: Parameter NaCl-Simulation: einfaches Beispiel.....54

Tab. 4-4: Initiale Bedingungen der NaCl-Simulationen.....55

Tab. 4-5: Parameter für die Simulation der experimentellen Trennung eines Sand/NaCl-Systems. ....77

Tab. 6-1: Versuchsparameter Laborversuche Phenol (nach HAUS et al. 2000, ZORN et al. 2001a und HAUS 2002). ....98

Tab. 6-2: Diffusionskoeffizienten für die Simulation der Phenolversuche. ....108

Tab. 6-3: Parameter, Simulation der Phenolversuche.....109

Tab. 6-4: Proben- und Versuchsparameter Ton Rauenberg (nach ZORN et al. 2000a, KRAUB 2000 und HAUS 2002). ....121

Tab. 7-1: Parameter für die Simulation des Testfeldes Hammerwerk Söllingen. ....128

## SYMBOLVERZEICHNIS

Symbol	Definition	SI Einheit
$a$	effektiver Porenradius einer Kapillare	m
$A$	Fläche	m <sup>2</sup>
$c_i$	Konzentration der Spezies in der Porenlösung	mol m <sup>-3</sup>
$c_0$	Konzentration der Ausgleichslösung	mol m <sup>-3</sup>
$c_p$	spezifische Wärmekapazität	J m <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
$Co$	COURANT-Zahl $Co = v \Delta t / \Delta x$	-
$D$	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D$	Porendurchmesser (Hg-Porosimetrie)	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_L$	longitudinale hydrodynamische Dispersion	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_T$	transversale hydrodynamische Dispersion	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$E$	elektrisches Feld $E = -\nabla \phi$	V m <sup>-1</sup>
$h$	hydraulische Höhe	m
$i$	Stromdichte	A m <sup>-2</sup>
$I$	Stromstärke	A
$I$	Ionenstärke $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$	mol m <sup>-3</sup>
$j_i$	Gesamtmassentransport der Spezies $i$	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
$k_e$	elektroosmotischer Durchlässigkeitsbeiwert	m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$k_h$	hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert	m s <sup>-1</sup>
$K$	Anzahl der Knotenpunkte	-
$K$	Gleichgewichtskoeffizient	-
$K_h$	hydraulische Permeabilität	m <sup>2</sup>
$K_h^*$	effektive hydraulische Permeabilität	m <sup>2</sup>
$K_w$	Gleichgewichtskonstante des Wassers	-
$K_e$	elektroosmotische Permeabilität	N V <sup>-1</sup>
$K_e^*$	effektive elektroosmotische Permeabilität	m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$L$	Länge der Zelle	m
$M$	Anzahl der Erhaltungsgrößen	-
$n$	Porosität des Mediums	-
$n_f$	durchflusswirksame Porosität des Mediums	-
$N$	Anzahl an Kapillaren	-
$N$	Anzahl der beteiligten Stoffe	-

## Symbolverzeichnis

---

$p$	Druck	Pa
$p'$	dimensionsloser Druck	-
$Q$	Zu- oder Abflussrate	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$Q$	Wärmemenge	$\text{W m}^{-3}$
$Q_{eo}$	elektroosmotischer Durchfluss	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$Q_h$	hydraulischer Durchfluss	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$r$	Porenradius	m
$R_d$	Retardationskoeffizient	-
$R_g$	grid Peclet-Zahl	-
$R_i$	Produktionsrate des Stoffes i	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$S$	Platzhalter für den Namen eines Stoffes (chem. Reaktionsmodell)	-
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	K
$T$	Konzentration einer chemischen Erhaltungsgröße	$\text{mol m}^{-3}$
$u$	Mobilität der Ionen $u_i = D_i/RT$	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$v$	Gesamtgeschwindigkeit $v = v_c + v_{ei}$	$\text{m s}^{-1}$
$v_a$	Abstandsgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$v_c$	Geschwindigkeit infolge Konvektion	$\text{m s}^{-1}$
$v_f$	Filtergeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$v_h$	Geschwindigkeit infolge Druckgradienten	$\text{m s}^{-1}$
$v_{ei}$	Geschwindigkeit infolge Elektromigration	$\text{m s}^{-1}$
$v_{eo}$	Geschwindigkeit infolge Elektroosmose	$\text{m s}^{-1}$
$V$	Partikelgeschwindigkeit (Elektrophorese)	$\text{m s}^{-1}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$x$	kartesische Koordinate	m
$x_e$	tortuoser Pfad durch ein poröses Medium	m
$x'$	dimensionsloser Elektrodenabstand $x' = x/L$	-
$y'$	dimensionsloser Abstand von der Kanalwand $y' = y/a$	-
$z_i$	Ladung der Spezies i	-

*Griechische Buchstaben*

$\alpha$	Ebene im Oberflächenmehrschichtmodell	-
$\alpha_{ik}$	Gesamtverteilungskoeffizient	-
$\alpha_L$	longitudinale Dispersivität	m
$\alpha_T$	transversale Dispersivität	m
$\delta$	Dicke der Sternschicht	m
$\phi$	elektrisches Potential	V
$\phi_a$	angelegtes Potential	V
$\phi_0$	Oberflächenpotential	V
$\phi_\delta$	Stern-Potential	V
$\phi_L$	Potential in der freien Porenlösung	V
$\lambda$	thermische Leitfähigkeit	-
$\lambda_d$	diffuse Doppelschicht	m
$\nu$	Stoichiometrikoeffizient	-
$\rho$	Dichte	kg m <sup>-3</sup>
$\rho$	Ladungsdichte	C m <sup>-3</sup>
$\rho$	spezifischer Widerstand der Porenlösung	$\Omega$ m <sup>-1</sup>
$\rho_s$	spezifischer Widerstand des Bodens	$\Omega$ m <sup>-1</sup>
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit der Porenlösung	S m <sup>-1</sup>
$\sigma_s$	elektrische Leitfähigkeit des Bodens (Oberflächenleitfähigkeit)	S m <sup>-1</sup>
$\sigma_h$	Hammett Konstante	-
$\kappa$	Kehrwert der Länge der diffusen Doppelschicht	m <sup>-1</sup>
$\Lambda$	Oberflächenladungsdichte	C m <sup>-2</sup>
$\gamma$	Wichte $\gamma = \rho \cdot g$	N m <sup>-3</sup>
$\eta$	Viskosität	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\tau$	Geometriefaktor, der den Effekt der Tortuosität des Mediums beschreibt.	-
$\xi$	Ausdruck für eine Reaktion	-
$\zeta$	Zeta-Potential	V

*Physikalische Konstanten*

Symbol	Name	Wert	SI Einheit
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante	$8,854 \cdot 10^{-12}$ (Vakuum) $6,93 \cdot 10^{-10}$ (298 K Wasser)	$C V^{-1} m^{-1}$
$F$	Faraday Konstante	96485	$C mol^{-1}$
$g$	Gravitationskonstante	9,81	$m^2 s^{-1}$
$R$	Gas Konstante	8,314	$J K^{-1} mol^{-1}$

*Wichtige Indizes*

Symbol	Beschreibung
a	Anode oder angelegt
ar	Anodenreservoir
c	Kathode oder konstant
ei	infolge Elektromigration
h	hydraulisch
i	initial
i	mit Referenz zur Spezies $i(1, \dots, N)$
j	mit Referenz zur Erhaltungsgröße $j(1, \dots, k)$
j	mit Referenz zum Knotenpunkt $j(1, \dots, K)$
kr	Kathodenreservoir
m	Medium oder gemessen
r	Reservoir
s	Boden
T	Gesamt

*Wichtige Subindizes*

Symbol	Beschreibung
'	dimensionslos
*	effektiv
c	Konvektion
d	Diffusion
m	Migration

## 1 EINLEITUNG

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden im Altlastensektor mit innovativen Sanierungsmethoden große Fortschritte aus ökologischer sowie ökonomischer Sicht erzielt. Trotz dieser Entwicklung stellen geringdurchlässige Böden mit hohem Tonanteil sowie Wechsellagerungen auch heute noch nahezu unlösbare Anforderungen an diese Sanierungsverfahren. Die elektrokinetische Bodensanierung wird aufgrund ihrer speziellen Wirkungsweise den besonderen spezifischen Eigenschaften dieser Problemböden gerecht und schließt damit die bestehende Lücke bei der Sanierung organischer und anorganischer Kontaminationen in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone. Elektrokinetische Sanierungsverfahren können sowohl eigenständig als auch in Kombination mit gängigen Sanierungsmethoden eingesetzt werden.

Aufgrund der fehlenden Technik sieht die Sanierungspraxis für Schadensfälle in feinkörnigen Böden, meist alternativ zum kostenintensiven Bodenaushub, z. B. eine konventionelle Sicherung in Form der Einkapselung des Schadensherdes vor (Tab. 1-1).

Tab. 1-1: Bodensanierungsverfahren und –konzepte sowie generelle Strategien bei Vorhandensein von Kontaminationen in Bezug auf die hydraulische Durchlässigkeit des Untergrundes.

<b>Hydraulisch gut durchlässiger Untergrund</b>	<b>beides</b>	<b>Hydraulisch schwach durchlässiger Untergrund</b>
hydraulische Verfahren (Bodenwaschverfahren)	Auskoffern (Deponieren)	<b>elektrokinetische Bodensanierung</b>
pneumatische Verfahren (Bodenluftabsaugung)	Sicherungsverfahren (Einkapselung)	
mikrobielle, biologische Verfahren	passive Verfahren (z. B. reaktive Wände)	
Gaseinspeisung (z. B. Sauerstoffzugabe)	natural attenuation	
Thermische Verfahren		
Chemische Behandlung (Ozon, Tenside etc.)		

Gerade bebaute Altlaststandorte stellen an die Sanierungstechnik eine Vielzahl spezifischer und im Allgemeinen den Verfahrensspielraum einschränkender Anforderungen. Maßgeblich ist dabei die Vorgabe, dass eine Entnahme des Erdreiches nicht möglich oder zu vermeiden ist. Um eine kostengünstige und dauerhafte Dekontamination des Untergrundes zu erzielen, ist die Entwicklung innovativer Sanierungstechnologien notwendig, die insbesondere die spezifischen Eigenschaften des bindigen Bodens berücksichtigen.

## 1. Einleitung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass weitere Fortschritte bei der Entwicklung kostengünstiger und effektiver Sanierungsverfahren nur durch eine Kombination der bekannten Verfahren oder aber den Einsatz neuer Wirkungsprinzipien möglich erscheinen.

Die elektrokinetische Bodensanierung stellt eine innovative Alternative zu den derzeit gängigen in-Situ-Sanierungsverfahren dar. Das Anwendungsspektrum umfasst ionogene und wasserlösliche Schadstoffe wie Schwermetalle, Phenole, BTX-Aromate, chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Pestizide. Bei dieser Methode werden Elektroden in den Boden gesteckt und an eine Gleichstromquelle angeschlossen. Dadurch wird ein elektrisches Feld induziert, das eine Bewegung der Schadstoffe zu den Elektrodenreservoirs verursacht. Als Haupttransportvorgänge treten die elektrochemischen Phänomene Elektroosmose (bei geladenen Bodenpartikeln) und/oder Elektromigration (für geladene Schadstoffe) auf (PROBSTEIN 1994, PROBSTEIN & HICKS 1993 und DZENITIS 1996). Die Elektromigration ist wirksam bei geladenen Schadstoffen wie z. B. Schwermetallen, Elektroosmose dagegen ist am besten geeignet bei ungeladenen Kontaminanten, die mit der Porenlösung bewegt werden, wie z. B. gelöste organische Moleküle. Durch Elektroosmose können in der Regel bei elektrischen Feldstärken von ca. 25-100 V/m Geschwindigkeiten von mehreren Zentimetern pro Tag erreicht werden. Elektromigrative Geschwindigkeiten sind laut ACAR et al. (1993) um ca. 5-40 mal schneller als elektroosmotische Geschwindigkeiten.

Diese potentiellen Vorteile einer elektrokinetischen Bodensanierung wurden gerade in den letzten Jahren experimentell durch eine Vielzahl von Laborversuchen mit Schwermetallen und Organika herausgearbeitet (z. B. ACAR et al. 1992, HICKS & TONDORF 1994, ACAR et al. 1994, RAHNER et al. 1995, etc.). Die ersten nennenswerten Feldversuche mit Schwermetallen wurden bei LAGEMANN (1993) vorgestellt, die je nach bodenchemischen Bedingungen unterschiedliche Erfolge erzielten. Als entscheidender Faktor erwies sich dabei der pH-Wert.

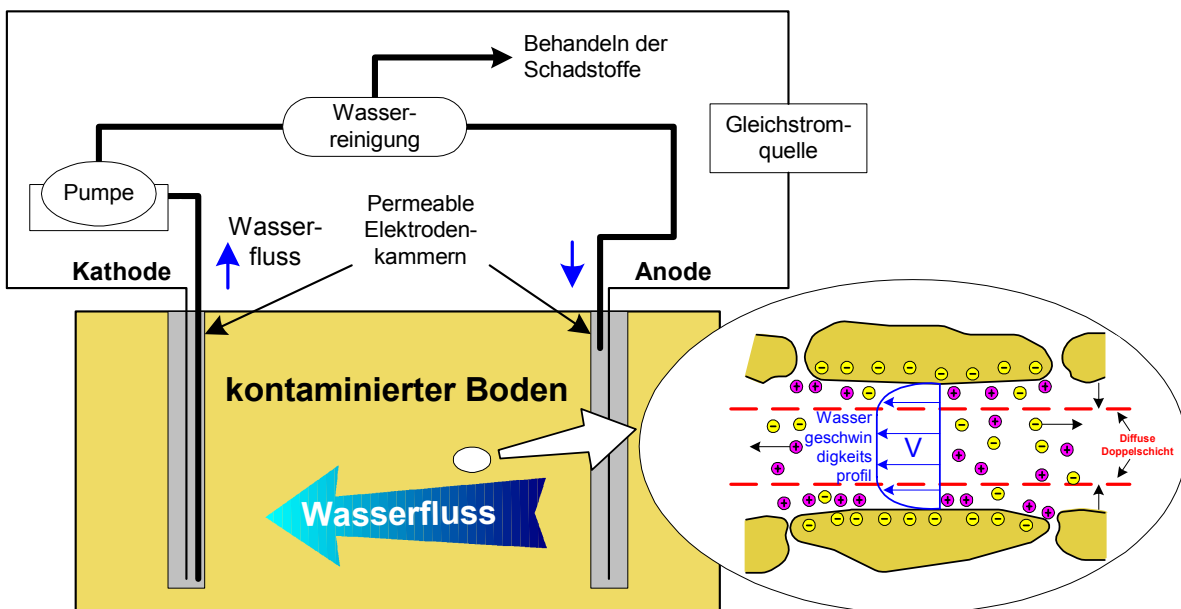


Abb. 1-1: Schematische Darstellung einer elektrokinetischen Bodensanierung (nach ZORN et al. 2003a).



Die elektrokinetische Bodensanierung ist ein Prozess, bei dem der Boden durchspült wird (engl.: „soil flushing“). Die Wirkung ist jedoch mit einer Vielzahl von Vorteilen gegenüber herkömmlichen hydraulischen (engl.: „pump-and-treat“) und pneumatischen (Bodenluftabsaugung) Sanierungsvarianten verbunden. So ist der elektrisch induzierte Massentransport (Ionen- oder Strömungsgeschwindigkeit) durch eine abnehmende Porengröße in gering durchlässigen Böden nicht negativ beeinflusst. Darüber hinaus ist der Schadstofftransport auf den Einflussbereich des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden beschränkt und kann somit sehr gezielt auf den Schadensherd ausgerichtet werden. Die Einführung elektrokinetischer Bodensanierungsverfahren ist somit in gering durchlässigen Böden, in wechsellagernden Sedimentserien und in Schadensfällen, bei denen die Unterbindung der Schadstoffdispersion von großer Bedeutung ist, besonders vorteilhaft (HAUS et al. 2002 und Abb. 1-2).

In einem tonhaltigen und/oder schluffigen Untergrund können elektrokinetische Verfahren auch in der ungesättigten Zone eingesetzt werden, da ein solcher Boden sehr leicht und schnell elektroosmotisch aufgesättigt werden kann. Grundsätzlich gilt, dass ein "gewisser" Wassergehalt im Boden vorhanden sein muss, um einen elektrokinetischen Austrag an den Elektroden erzielen zu können. Für einen elektroosmotischen Wassertransport wird nach den bisherigen Erfahrungen eine Sättigung des Bodens von ca. 80 % benötigt, um einen gleich bleibenden elektrisch induzierten Wassertransport aufrecht erhalten zu können (HAUS 2002). Ausreichende elektromigrative Transportgeschwindigkeiten werden dagegen schon bei einem dünnen zusammenhängenden Porenwasserfilm (50-70% Sättigung je nach Boden) initiiert (HAUS et al. 2002). Deshalb ist die Anwendung der elektrokinetischen Bodensanierung in ungesättigten Böden mit Schwermetallverunreinigungen besonders vorteilhaft (ZORN et al. 2000b).

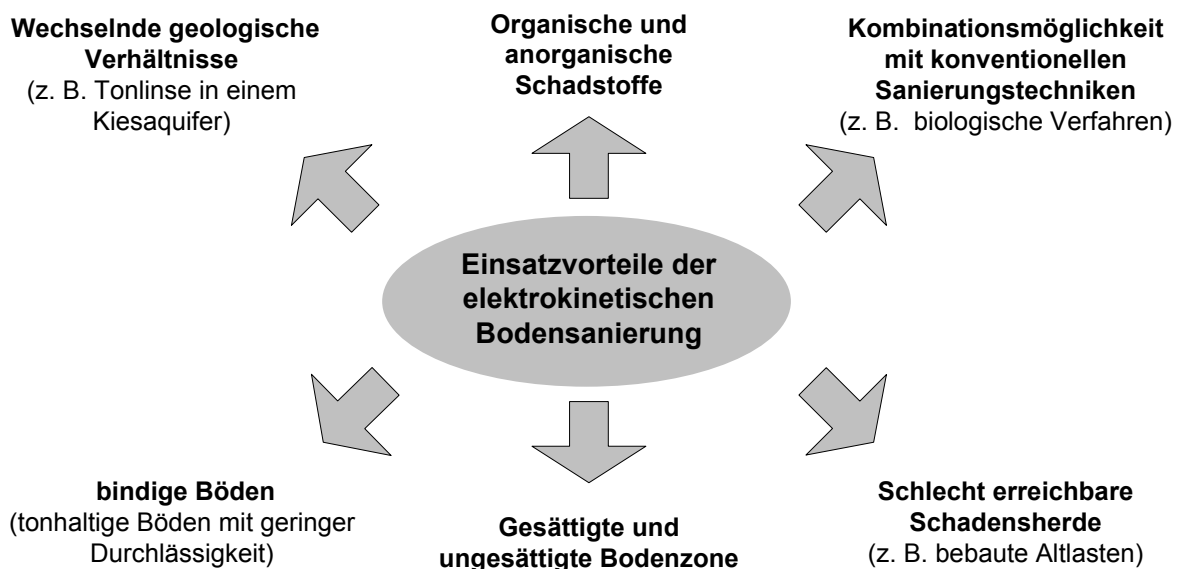


Abb. 1-2: Einsatzbereiche elektrokinetischer in-Situ-Sanierungsverfahren.

Das Hauptaugenmerk soll aber bei dieser Arbeit dem theoretischen Modellieren elektrokinetischer Prozesse gewidmet werden, da gerade im Hinblick auf die kommerzielle Anwendung den theoretischen Formulierungen eine wichtige Rolle zukommen wird. Nur mit einem plausiblen digitalen Modell lassen sich fundierte Voraussagen über Einsatzmöglichkeiten, Dekontaminationszeiten, etc. machen. Ebenso können theoretische Modelle zum Verständnis der wesentlichen physikalischen und chemischen Prozesse beitragen. Theoretische Modelle in der Elektrokinetik beinhalten auch einen Teil Grundlagenforschung, denn viele Phänomene, wie z. B. die Elektroosmose, können durch gängige theoretische Ansätze nicht in allen Fällen richtig erfasst werden, so dass es einer ständigen Modifizierung der wesentlichen Grundlagen in der Vergangenheit bedurfte und in der Zukunft bedürfen wird.

Pionierarbeit für komplexe numerische Modelle (nicht geschlossen lösbar) leisteten SHAPIRO & PROBSTEIN (1989) und SHAPIRO (1990), die einen Multispeziestransport beschrieben, der Elektromigration, Elektroosmose, Diffusion und chemische Reaktionen beinhaltet. Von JACOBS (1995a) und JACOBS & PROBSTEIN (1996) wurde dieses Modell verallgemeinert, verbessert und auf zweidimensionale Verhältnisse angewandt. Als erste formulierten EYKHOLT & DANIEL (1994) die Variation des elektroosmotischen Flusses. DZENITIS (1996) war dann der erste, der komplexe chemische Reaktionen und einen variierenden elektroosmotischen Durchfluss zuließ. Ein einfacheres numerisches Modell wurde von ACAR et al. (1990a und 1990b) für die Säure/Base Verteilung entwickelt und nacheinander verbessert von ALSHAWABKEH & ACAR (1992) und ACAR & ALSHAWABKEH (1994). Basierend auf diesen Arbeiten entwickelten ALSHAWABKEH & ACAR (1996) ein numerisches Modell, das komplexere chemische Reaktionen beschreiben kann, aber keine Variation des elektroosmotischen Flusses zulässt. Es gibt auch eine Reihe von Arbeiten (z. B. CHOI & LUI 1995), die davon ausgehen, dass die dominierenden Transportmechanismen Elektromigration und Diffusion darstellen, dies kann z. B. für Schwermetalle wie Cadmium zutreffen. Weitere allgemeine mathematische Formulierungen für gekoppelte elektrisch induzierte Prozesse findet man z. B. bei YEUNG (1990), CORAPCIOGLU (1991), MITCHELL (1993), YEUNG & MITCHELL (1993), YEUNG (1994), DALTA & YEUNG (1994), YEUNG & DALTA (1995), YEUNG & DALTA (1996), YEUNG et al. (1996), YU & NERETNIEKS (1996) und ARNEDAL & NERETNIEKS (2001). Darüber hinaus gibt es etliche weitere Arbeiten, die sich zumeist auf spezielle Schadstoffe konzentrieren, wie z. B. VEREDA ALONSO et al. (2001) und RODRIGUEZ MAROTO et al. (2001) auf Kupfer, MASCIA et al. (2005) auf Cadmium sowie MCKINLEY & SAVVIDOU (1997) auf verschiedene Schwermetalle.

Grundlage dieser Arbeit soll aber das komplexe numerische Modell von JACOBS & PROBSTEIN (1996) darstellen, da es die meisten Variationsmöglichkeiten zulässt und am allgemeinsten formuliert ist. Auszüge und Grundlagen des hier verwendeten Modells wurden schon in einer Reihe von Veröffentlichungen vorgestellt (HAUS & ZORN 1998, ZORN & HAUS 2000, ZORN et al. 2001d und ZORN et al. 2005a).

Die Anwendung elektrischer Felder kann im Untergrund dazu führen, dass die Untergrundtemperaturen teilweise erheblich erhöht werden (z. B. MITCHELL 1993 und YEUNG 1994). Verursacht wird dieser Temperatureffekt von einer teilweisen Umsetzung elektrischer Energie in das so genannte Joule-Heizen. Dieser Heizeffekt konnte insbesondere bei einer Reihe elektrokinetischer Feldanwendungen beobachtet werden (z. B. HO et al. 1999a und 1999b, LAGEMAN & POOL 2001 und GODSCHALK & LAGEMAN 2005). Mathematische

Formulierungen des thermischen Effekts können bei MITCHELL (1993), BARAUD et al. (1999) und CHEN et al. (2002a) nachgelesen werden. CHEN et al. (2000b) formulierte ein numerisches Modell, in dem aus einem statisch angelegten elektrischen Feld der Temperatureffekt berechnet werden kann. In diesem Modell werden ausschließlich elektroosmotische und hydraulische Prozesse berücksichtigt, so dass es nicht ohne weiteres auf die bei elektrokinetischen Fragestellungen häufig auftretenden komplexen Multispezies- und Reaktionsproblematiken angewendet werden kann.

Ein sehr innovativer Ansatz zur numerischen Modellierung insbesondere elektrokinetischer Feldanwendungen kann bei MATTSON et al. (2002a und 2002b) nachgelesen werden. Basis des Modells ist das Grundwassermodellierungsprogramm *Processing Modflow*. Damit Modflow verwendet werden kann, wurde ein externes Modul entwickelt, in dem elektromigrative Prozesse berücksichtigt werden können. Das „highlight“ dieses Modells stellt die Berücksichtigung ungesättigter Bodenverhältnisse dar. Chemische Reaktionen und zeitlich variierende elektrische Felder sind dagegen nicht implementiert, so dass dieser innovative Ansatz von MATTSON et al. (2002a und 2002b) nicht Gegenstand des hier vorgestellten Modells ist.

Prinzipiell kann man zwischen elektrokinetischem Stofftransport und elektrochemischem Stoffumsatz unterscheiden, wobei in dieser Arbeit nur die elektrokinetischen Stofftransportmechanismen berücksichtigt werden. Die theoretischen Grundlagen für einen elektrochemischen Stoffumsatz und deren Randbedingungen und Limitationen werden u. a. ausführlich bei RAHNER & GRÜNZIG (1994), RAHNER et al. (1995), RAHNER et al. (1997), NEUMANN et al. (1999), RAHNER et al. (2002) und RÖHRS et al. (2002) beschrieben.



## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 Tonmineralogie

Die bodenphysikalischen und -mechanischen Eigenschaften der meisten in der Natur vorkommenden gering durchlässigen Böden werden von den im Boden enthaltenen Tonmineralen bestimmt. Für die Anwendung elektrokinetischer Verfahren bei kontaminierten, feinkörnigen Böden ist in aller Regel die Anwesenheit von Tonmineralen entscheidend für einen wirtschaftlichen Einsatz eines solchen Verfahrens, denn ihre besonderen „elektrischen“ Eigenschaften machen einen Einsatz der elektrokinetischen Bodensanierung in den meisten Fällen erst sinnvoll. Da sich unterschiedliche Tonminerale unter Einfluss eines elektrischen Feldes anders verhalten, werden im Folgenden die wesentlichen in Bezug auf die Anwendung elektrokinetischer Verfahren wichtigen Strukturen und Eigenschaften näher betrachtet.

#### 2.1.1 Struktur und Aufbau

Unabhängig von Genese und Herkunft lassen sich Tonminerale und ihre Eigenschaften von bestimmten Strukturprinzipien ableiten, die auf die Kombinationsmöglichkeiten weniger Bauelemente zurückgeführt werden können (HEIM 1990). Tonminerale sind überwiegend wasserhaltige Alumosilikate und gehören zur Gruppe der Phyllosilikate (Schichtsilikate). Bauelemente sind die  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder und die  $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder ( $\text{M} = \text{Mg}^{3+}, \text{Al}^{2+}$  etc). Die Tetraeder sind über drei gemeinsame Sauerstoffionen in einer Ebene zu Schichten verknüpft, wobei die freien Spitzen in eine Richtung weisen (KÖSTER & SCHWERTMANN 1993). In einer Ebene sind die Tetraeder zu einem Netzwerk aus Sechseringen verbunden (Abb. 2-1).

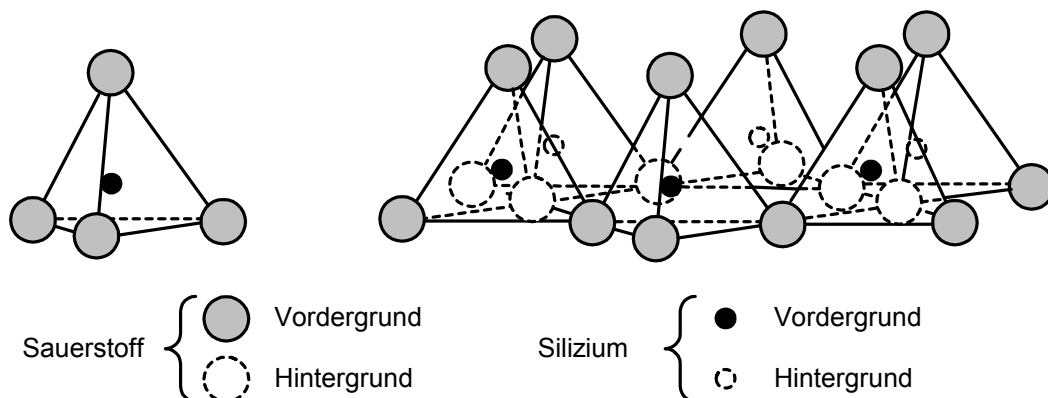


Abb. 2-1: Aufbau des  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders (links) und der Tetraederschicht (rechts) (nach MITCHELL 1993).

Die Oktaederschicht besteht aus zwei Lagen  $(\text{OH})^-$ -Ionen (Hydroxid-Ionen) in dichtester Kugelpackung (Abb. 2-2). Die bei dieser Packung entstehenden tetraedrischen Lücken bleiben in der Regel unbesetzt, wohingegen die oktaedrischen Lücken so viele Kationen<sup>+</sup> ent-

## 2.1. Tonmineralogie

halten, dass der Zusammenhalt der  $(OH)^-$ -Ionen, sowie ein völliger oder zumindest teilweiser Ladungsausgleich gewährleistet ist. Die Auswahl der Kationen<sup>+</sup> erfolgt nach passendem Ionenradius und nach dem Angebot oder der relativen Häufigkeit (HEIM 1990). Dies sind hauptsächlich  $Al^{3+}$  und  $Mg^{2+}$ ; untergeordnet auch  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  und  $Li^+$  (MITCHELL 1993).

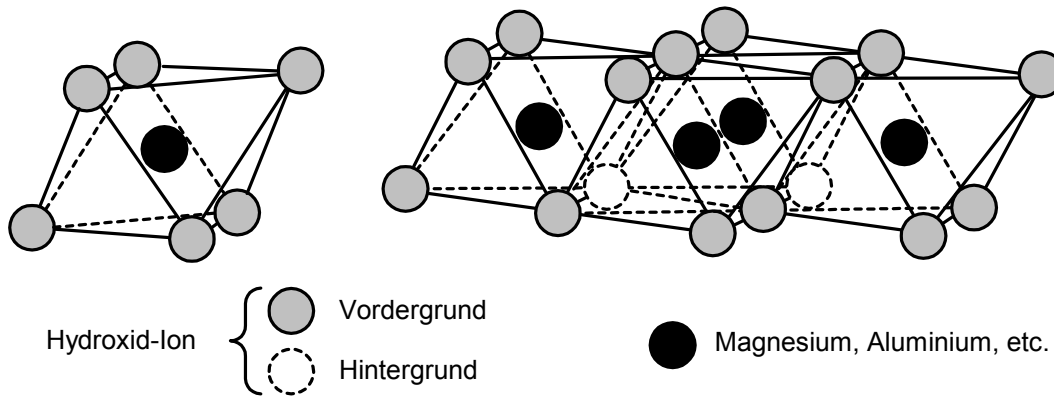


Abb. 2-2: Aufbau der Oktaeder-Einheit (links) und der Oktaederschicht (rechts) (nach MITCHELL 1993).

Erfolgt eine Belegung aller oktaedrischen Lücken mit zweiwertigen Kationen<sup>+</sup>, so erhält man einen vollständigen Ladungsausgleich (trioctaedrische Struktur). Bei einer Belegung mit  $Mg^{2+}$  entspricht dies dem Mineral Brucit  $Mg_3(OH)_6$ . Mit dreiwertigen Kationen<sup>+</sup> erhält man dann einen vollständigen Ladungsausgleich, wenn  $2/3$  aller Oktaederlücken belegt sind (dioktaedrische Struktur). Bei einer Belegung mit  $Al^{3+}$  entspricht dies dem Mineral Gibbsit  $Al_2(OH)_6$ . Die Minerale Brucit und Gibbsit stellen den Idealfall einer Belegung der Oktaederlücken dar. Im Gegensatz zur Tetraederschicht können somit Oktaederschichten auch eigenständige Minerale als Hydroxide einiger Metalle bilden (HEIM 1990).

Die Verknüpfung von Tetraeder- und Oktaederschichten erfolgt über die Sauerstoffionen der freien Spitzen der Tetraederschichten, welche  $(OH)^-$ -Ionen der Oktaederschichten ersetzen. Bei den so gebildeten Schichtpaketen (= Elementarschichten) wird zwischen Zweischicht- (Tetraederschicht:Oktaederschicht = 1:1) und Dreischicht- (Tetraederschicht:Oktaederschicht = 2:1) Struktur unterschieden (KÖSTER & SCHWERTMANN 1993). Im Zwischenraum können austauschbare und/oder nicht austauschbare Kationen<sup>+</sup>, sowie  $H_2O$ -Schichten eingelagert sein, die Ladungsdefizite durch Anlagerung von Kationen<sup>+</sup>, wie beispielsweise  $Na^+$ ,  $K^+$  oder  $Ca^{2+}$ , ausgleichen (Abb. 2-3).

Tonminerale werden nach Chemismus und Kombination von Tetraeder- und Oktaederschichten, der Belegung der oktaedrischen Lücken (dioktaedrisch–trioctaedrisch) der Oktaederschichten sowie der Einlagerung von  $H_2O$ -Schichten unterteilt (MITCHELL 1993). Daneben können die meisten Tonminerale miteinander Wechsellagerungsstrukturen bilden („mixed-layer“-Minerale). In diesen können in regelmäßigem wie unregelmäßigem Wechsel mehrere Tonmineralschichttypen übereinander auftreten (KÖSTER & SCHWERTMANN 1993).

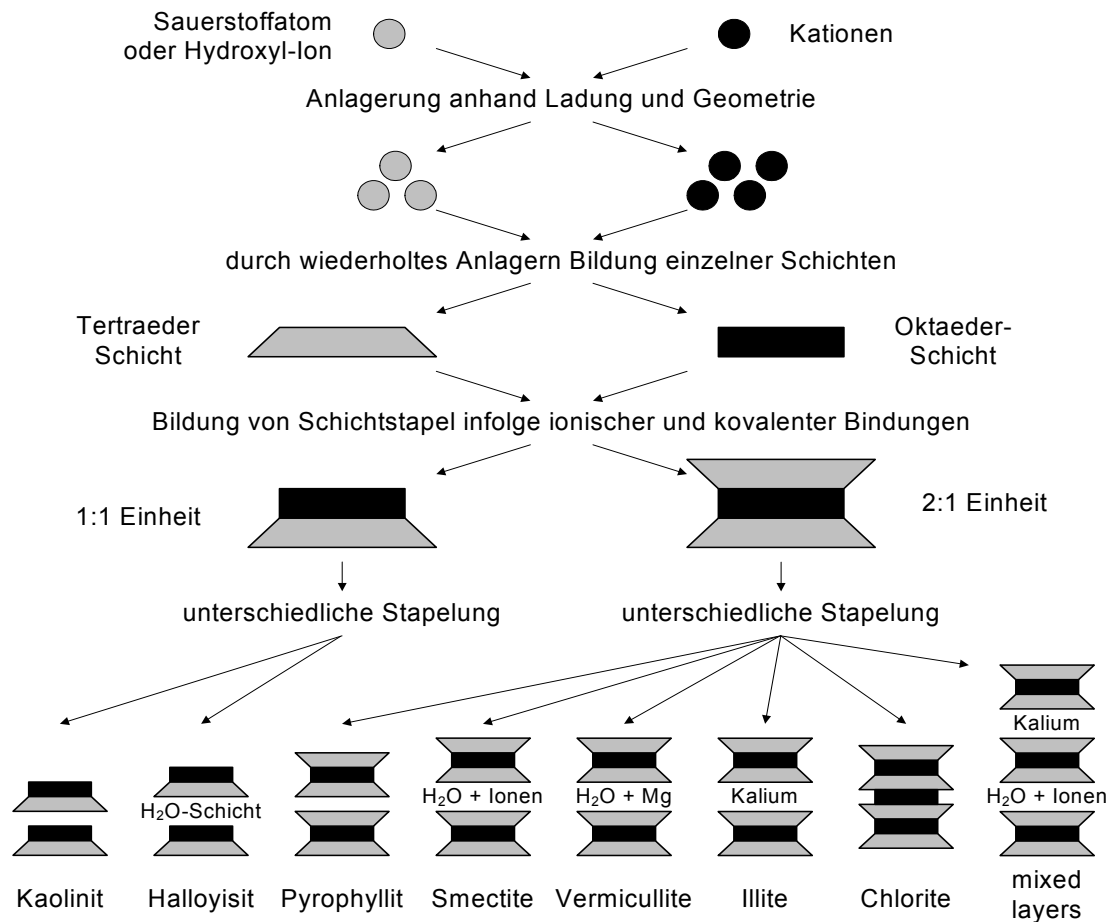


Abb. 2-3: Struktureller Aufbau von Zweischicht- und Dreischicht-Tonmineralen (nach MITCHELL 1993).

### 2.1.2 Oberflächenladung

Tonminerale besitzen eine Reihe von Eigenschaften, wie Quellfähigkeit, Plastizität oder Ionenaustauschfähigkeit, die sie neben der kleinen Korngröße deutlich von größeren klastischen Sedimenten unterscheiden. Diese Eigenschaften werden zunächst auf einen Korngrößeneffekt zurückgeführt, auf die mit abnehmendem Äquivalentdurchmesser rasch anwachsenden relativen Kornoberflächen. Diese stellen die eigentlichen Träger der speziellen Tonmineraleigenschaften dar. Hierbei werden die ein Tonmineral begrenzenden Flächen als „äußere Oberflächen“, die Flächen zwischen den einzelnen Tetraeder- und Oktaederschichten als „innere Oberflächen“ bezeichnet (HEIM 1990).

Die Tonmineraloberflächen werden chemisch und physikalisch dadurch wirksam, dass sie elektrische Ladungen tragen. Diese werden verursacht durch Gitterfehler, sowie durch isomorphe Substitution, zum Beispiel der Si<sup>4+</sup>-Kationen der Tetraederschichten durch Al<sup>3+</sup>-Kationen oder der Al<sup>3+</sup>-Kationen der Oktaederschichten durch Mg<sup>2+</sup>- oder Fe<sup>2+</sup>-Kationen. Diese durch die jeweiligen Strukturen bedingten Oberflächenladungen werden als permanente Ladungen bezeichnet, sind milieuunabhängig und überwiegend negativ (LAGALY 1993). Nach GRIM (1968) wird ca. 90% der permanenten Ladung durch isomorphe Substitution verursacht.

## 2.2. Die elektrische Doppelschicht

---

Demnach ist der isomorphe Ersatz höherwertiger durch niederwertigere Kationen die wichtigste Ursache für die Oberflächenladung von Tonmineralen.

Daneben können noch milieuabhängige variable Ladungen auftreten, welche durch Protonierung bzw. Deprotonierung aller auf Oberflächen von Tonmineralen auftretenden  $O^-$ ,  $(OH)^+$ - und  $(OH_2)^-$ -Ionen hervorgerufen werden. Diese können je nach Milieu positiv oder negativ geladen sein und treten vorwiegend an den Seitenflächen bzw. Kanten und Ecken von Tonmineralen auf (HEIM 1990 und JASMUND & LAGALY 1993).

Zerstörte Bindungen (engl. „broken bonds“) insbesondere an den Kanten der Tonminerale können Ladungsdefizite verursachen, die dann durch adsorbierte Kationen ausgeglichen werden (GRIM 1968 und MITCHELL 1993).

### 2.2 Die elektrische Doppelschicht

Die normalerweise negativ geladene Oberfläche von Tonmineralen hat zur Folge, dass adsorbierte Kationen durch starke elektrostatische Kräfte fest an die Tonpartikeloberflächen gehalten werden. Unabhängig von der Ursache der Oberflächenladung bedingt der Zwang zur Elektroneutralität eine Akkumulation von Kationen an die geladene Oberfläche. Zusätzliche Kationen und deren assoziierte Anionen liegen als Salzausfällungen an der Partikeloberfläche vor. In Kontakt mit Wasser gehen diese Salzausfällungen in Lösung. Die adsorbierten Kationen konzentrieren sich zum Ladungsausgleich an der Oberfläche. Mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche nimmt die Konzentration an Anionen zu, die Kationenkonzentration dagegen ab, bis schließlich wieder die Konzentration der Ausgleichslösung  $c_0$  ( $\text{mol/m}^3$ ) erreicht wird (Abb. 2-4 rechts unten).

Es stellt sich also ein Gleichgewicht ein zwischen elektrostatischen Anziehungskräften, die die Kationen an die Oberfläche ziehen und die Anionen von der Oberfläche abstoßen, Diffusionskräften, die einen Konzentrationsausgleich anstreben und thermischer Molekularbewegungen (HAUS 2002). Die Zone, in der die Ionenkonzentration nicht ausgeglichen ist, wird als diffuse Doppelschicht (engl. „DDL = **d**iffuse **d**ouble **l**ayer“) oder auch als elektrische Doppelschicht bezeichnet.

Viele theoretische Modelle wurden zur Beschreibung der Ionenverteilung angrenzend zu einer geladenen Oberfläche entwickelt (Abb. 2-4). Das einfachste dieser Modelle wurde von HELMHOLTZ (1879) postuliert. Sein Modell beschreibt die Ionenverteilung als zwei Schichten unterschiedlicher Ladung, eine an der Oberfläche (engl. „IHP= **I**nnner **H**elmholtz **P**lane“) und die andere, unmittelbar angrenzend zur Oberfläche in der Flüssigphase (engl. „OHP = **O**uter **H**elmholtz **P**lane“). Dieses Modell berücksichtigt aber nicht, dass aufgrund thermischer Molekularbewegungen bzw. dem Streben nach Konzentrationsausgleich die Kationen tendieren, von der geladenen Oberfläche wegzudiffundieren. Dieser Faktor wird im Gouy-Chapman Modell berücksichtigt (GOUY 1910 und CHAPMAN 1913). Ebenso wie beim Helmholtz Modell wird angenommen, dass die Oberflächenladung einheitlich in einer Schicht konzentriert ist. Die hydratisierten Kationen in der Porenlösung werden als Punktladungen betrachtet. Die Porenflüssigkeit wird als ein kontinuierliches Medium behandelt, das nur durch seine Dielektrizitätskonstante beeinflusst wird, die unabhängig von der Lage in der diffusen Doppelschicht als einheitlich angesehen wird.



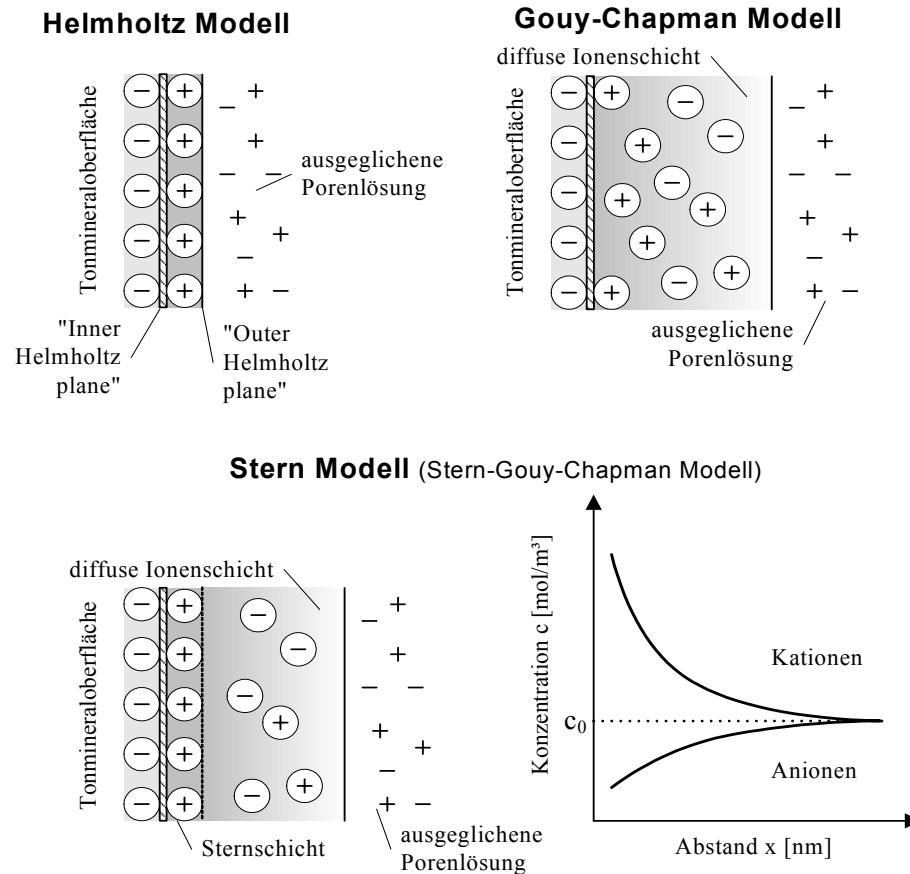


Abb. 2-4: Modelle zur Beschreibung der Ionenverteilung angrenzend zu einer negativ geladenen Tonmineraloberfläche.

Die reale Kationenkonzentration angrenzend zur Tonmineraloberfläche ist geringer als die mathematisch durch die Gouy-Chapman Theorie vorhergesagte Konzentration, da die Kationen hydratisiert vorliegen und deshalb eine finite Größe besitzen. Um diese Tatsache zu berücksichtigen, hat STERN (1924) die Region in der Nähe der Oberfläche aufgeteilt in eine kompakte Schicht aus stark elektrostatisch gebundenen hydratisierten Ionen unmittelbar angrenzend zur geladenen Oberfläche, gefolgt von einer diffusen Doppelschicht. Die Schicht, in der die Gegenionen knapp an der Oberfläche gehalten werden, wird als Sternschicht bezeichnet. Das so genannte Stern-Gouy-Chapman Modell\* wurde/wird in sehr vielen Fällen erfolgreich, trotz immer noch sehr starker Vereinfachungen, zur Beschreibung vieler Tonphänomene vor allem bei schwach elektrolythaltigen Systemen und niedrigen Oberflächenladungen herangezogen (z. B. BOLT 1955, VAN OLPHEN 1977, HUNTER 1981 und SPOSITO 1984).

\* im Englischen oft auch als „modified Gouy-Chapman theory (MGC)“ bezeichnet (z. B. CHANG & SPOSITO 1996 und GREATHOUSE & MCQUARRIE 1996)

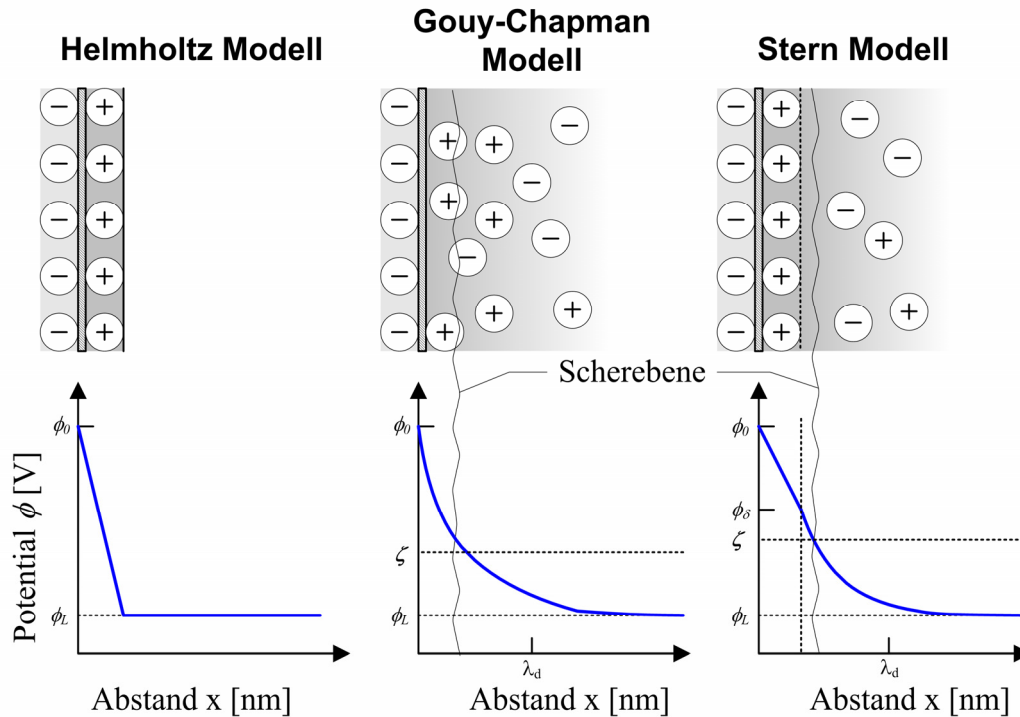


Abb. 2-5: Theoretische elektrische Potentialverläufe angrenzend zu einer negativ geladenen Tonoberfläche.

### 2.2.1 Potentialniveaus

Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche eines Tonminerals, der Sternschicht, der diffusen Schicht und der Gleichgewichtslösung existieren unterschiedliche Potentialniveaus, die beschrieben werden können (HAUS 2002). Das Stern-Potential  $\phi_s$  (V) ist das Potential an der äußeren Grenze der Stern-Schicht. Theoretische Potentialverläufe können rechnerisch ermittelt werden (z. B. VAN OLPHEN 1977, HUNTER 1981 und SPOSITO 1984, MITCHELL 1993, PROBSTEIN 1994 und Kapitel 2.2.1.1 Herleitung der Gouy-Chapman Theorie). Wie aus Abbildung 2-5 (rechts unten) hervorgeht, existiert in der Nähe des STERN-Potentials ein weiteres Potential, das elektrokinetische Potential oder Zeta-Potential  $\zeta$  (V), welches definiert wird als das Potential an der Scherfläche zwischen der geladenen Oberfläche und der elektrolythaltigen Lösung (PROBSTEIN 1994). Die Scherfläche selbst ist die Fläche, an welcher der mobile Anteil der diffusen Doppelschicht über die geladene Oberfläche gleiten oder fließen kann. Eine theoretische Abschätzung des Abstandes der Scherfläche von der geladenen Oberfläche ist sehr schwierig (MITCHELL 1993), wobei das Zeta-Potential anhand elektropheretischer Messungen und Strömungspotentialmessungen experimentell bestimmt werden kann (siehe Kapitel 5.4 Zeta-Potential und konvektive Geschwindigkeit). In Anlehnung an DZENITIS (1996) und PROBSTEIN (1994) wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass sich das Zeta-Potential knapp an die Tonmineraloberfläche anschließt und somit alle Ionen in der diffusen Doppelschicht, bis auf die Ionen in der Sternschicht, transportiert werden können. Die Dicke der diffusen Doppelschicht beeinflusst demnach nicht die Lage der elektrokinetischen Scherfläche in einem porösen Medium. Der Potentialabfall im Abstand zum Zeta-Potential kann dann mit der Gouy-Chapman Theorie beschrieben werden.

### 2.2.1.1 Herleitung der Gouy-Chapman Theorie

Für eine mathematische Herleitung der Gouy-Chapman Theorie müssen folgende idealisierte Annahmen getroffen werden (YEUNG 1992): (1) Die Ionen in der Porenlösung werden als Punktladungen betrachtet, (2) die Ionen interagieren nicht miteinander, (3) die Ladungen an der Oberfläche sind einheitlich verteilt, (4) die Partikeloberfläche ist eine geladene Fläche, die relativ groß gegenüber der Dicke der diffusen Doppelschicht ist, (5) die Dielektrizität  $\epsilon$  ( $C/V \cdot m$ ) des Mediums ist unabhängig von der Position (überall gleich groß).

Die Konzentration  $c_i$  ( $mol/m^3$ ) in der diffusen Doppelschicht kann durch die Boltzmann-Verteilung ausgedrückt werden (PROBSTEIN 1993),

$$c_i = c_{i0} \exp\left(\frac{\pm zF\phi}{RT}\right) \quad (2.1)$$

$c_{i0}$  ( $mol/m^3$ ) ist die Konzentration in der Ausgleichslösung,  $z_i$  ist die Valenz,  $F$  ist die Faraday Konstante ( $96487 C/mol$ ,  $\phi$  (V) ist das Potential,  $R$  ist die universelle Gaskonstante ( $8,314 J K^{-1}mol^{-1}$ ) und  $T$  (K) ist die absolute Temperatur.

Die Poisson-Gleichung in einer Dimension, bezogen auf die Ladungsdichte  $\rho$  ( $C/m^3$ ), Potential und Abstand von der Oberfläche  $x$  (m) lautet,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (2.2)$$

Die Ladungsdichte  $\rho$  in der diffusen Doppelschicht ist abhängig von der Konzentrationsverteilung,

$$\rho = F \sum z_i c_i \quad (2.3)$$

mit der Gleichung 2.1 und der Annahme eines univalenten so genannten 1:1 Elektrolytsystems ( $i = 2, z_+ = z_- \equiv z$  und  $c_0^+ = c_0^- = c_0$ ) folgt (Poisson-Boltzmann Gleichung),

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} &= zFc_0 \left[ \exp\left(-\frac{zF\phi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{zF\phi}{RT}\right) \right] \\ &= \frac{2zFc_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{zF\phi}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Mit den Grenzbedingungen für die erste Integration  $x \rightarrow \infty, \partial\phi/\partial x = 0$  und  $\phi = 0$  ergibt sich,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\sqrt{\frac{8zFc_0}{\epsilon}} \sinh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right) \quad (2.5)$$

und der zweiten Integration mit den Grenzbedingungen  $x = 0$  und  $\phi = \phi_0$  folgt ( $\phi_0$  ist das Oberflächenpotential in V, siehe auch Abb. 2-5),

$$\frac{\tanh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right)}{\tanh\left(\frac{zF\phi_0}{2RT}\right)} = \exp^{-\kappa x}, \text{ wobei } \kappa^2 = \frac{2c_0 F^2 z^2}{\varepsilon RT} \quad (2.6)$$

Da für kleine  $\phi$  und  $\phi_0$  der hyperbolische Tangens  $\tanh(x) \approx x$  angenähert werden kann, kann die Potentialverteilung angrenzend zu einer geladenen Oberfläche folgendermaßen berechnet werden,

$$\phi = \phi_0 \exp^{-\kappa x} \quad (2.7)$$

Diese so genannte Debye-Hückel Annäherung ist realistisch für kleine Oberflächenpotentiale.

Betrachtet man dagegen hohe Oberflächenpotentiale, dann ergibt sich bei der Annahme  $\tanh(x) \approx x$  außerhalb der diffusen Doppelschicht,

$$\phi = \frac{2RT}{zF} \tanh\left(\frac{zF\phi_0}{2RT}\right) \exp^{-\kappa x} \quad (2.8)$$

Angrenzend an eine hoch geladene Oberfläche ergibt sich dann mit  $\tanh(x) \approx 1$ :

$$\phi = \frac{2RT}{zF} \exp^{-\kappa x} \quad (2.9)$$

### 2.2.1.2 Zeta-Potential und Debye-Länge

Das dimensionslose Potential  $\zeta'$  berechnet sich z. B. nach HUNTER (1981) zu,

$$\zeta' = \frac{\zeta}{(RT/F)} \quad (2.10)$$

Der Nenner der Gleichung ist 0,02569 V bei 25°C. Für die meisten Böden ergeben sich Werte für  $\zeta'$  zwischen -4 und 1 (z. B. DZENITIS 1996 und HUNTER 1981). Die Dicke der diffusen Doppelschicht oder Debye-Länge (DDL oder DL) ist unabhängig vom Zeta-Potential und berechnet sich nach Probst (1994) zu,

$$\lambda_d = \left(\frac{1}{\kappa}\right)^{1/2} = \left(\frac{\varepsilon RT}{2IF^2}\right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Die Ionenstärke  $I$  (mol/m<sup>3</sup>) setzt sich aus der Summe der Valenzen und Konzentrationen zusammen

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (2.12)$$

Eine univalente Elektrolytlösung mit einer Ionenstärke von  $10 \text{ mol/m}^3$  hat bei  $25^\circ\text{C}$  eine Debye-Länge von  $3,04 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ , mit einem Zeta-Potential von  $-3,04 \text{ mV}$  und verursacht eine Feldstärke von ca.  $1,0 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ . Wie aus diesem Zahlenbeispiel hervorgeht, ist die Ausdehnung des elektrischen Feldes klein, aber seine Magnitude sehr groß. Wie aus den Gleichungen 2.11 hervorgeht, nimmt die diffuse Doppelschicht mit steigender Valenz und Konzentration ab.

### 2.2.1.3 Hypothetisches Doppelschichtmodell

Aufgrund der starken Vereinfachung der elektrischen Doppelschicht möchte ich an dieser Stelle ein hypothetisches Modell einer elektrischen Doppelschicht angrenzend zu einer negativ geladenen Tonoberfläche vorstellen. Dieses hypothetische Modell entspricht in weiten Teilen dem Modell, welches GÜVEN (1992) vorgestellt hat. Um ein realistischeres Bild einer elektrischen Doppelschicht zeigen zu können, sollte auf jeden Fall beachtet werden, dass die Gegenionen (Kationen) und die negativ geladenen Oberflächen hydratisiert vorliegen können. Die Annahme führt dann zu einem „hypothetischen“ Mehrschichtmodell (Abb. 2-6):

- „Inner Helmholtz-Plane“: Diese Schicht wird hauptsächlich durch orientierte Wassermoleküle (Dipole) gebildet. Zusätzlich können dehydrierte Gegenionen an die Oberfläche angezogen werden, wobei dann deren Hydratationsenergie kleiner ist als die elektrostatische Anziehungsenergie an die Oberfläche.
- „Outer Helmholtz-Plane“: Diese Schicht markiert den Beginn der diffusen Ionenschicht. Die OHP entspricht etwa der Dicke der Sternschicht, wobei anzumerken ist, dass laut der Theorie (STERN 1924) die Sternschicht in der mit  $\alpha$  bezeichneten Ebene begrenzt ist, da die Sternschicht die erste nicht mobile hydratisierte Gegenionenschicht repräsentiert (im Zentrum der Ionen endet dann eigentlich die Sternschicht). Da aber das Potentialgefälle innerhalb der OHP und Sternschicht gleich ist, wurde die Sternschicht bis zur OHP erweitert.
- In dieser Arbeit wird angenommen, dass die Scherfläche (Zeta-Potential) in der Nähe der OHP liegt.
- Die  $h_d$  Schicht markiert den Bereich, in dem das Potential auf einen Wert von  $\phi_0/\exp$  fällt.

Das Oberflächenpotential fällt im hypothetischen Doppelschichtmodell linear von der Partikeloberfläche bis zur IHP. In der OHP fällt es aufgrund der Hydrathüllen mit geringerer Steigung ebenfalls linear ab. Dann beginnt der diffuse Bereich mit einem exponentiellen Abfall des Potentials.

Anzumerken gilt, dass die Beschreibung der diffusen Doppelschicht als flexibel betrachtet werden soll. In Abhängigkeit von der Ionenstärke und der Größe des Oberflächenpotentials können sich einige der angegebenen spezifischen Ebenen nicht entwickeln, so dass sich die Multischichtstruktur reduziert.

## 2.2. Die elektrische Doppelschicht

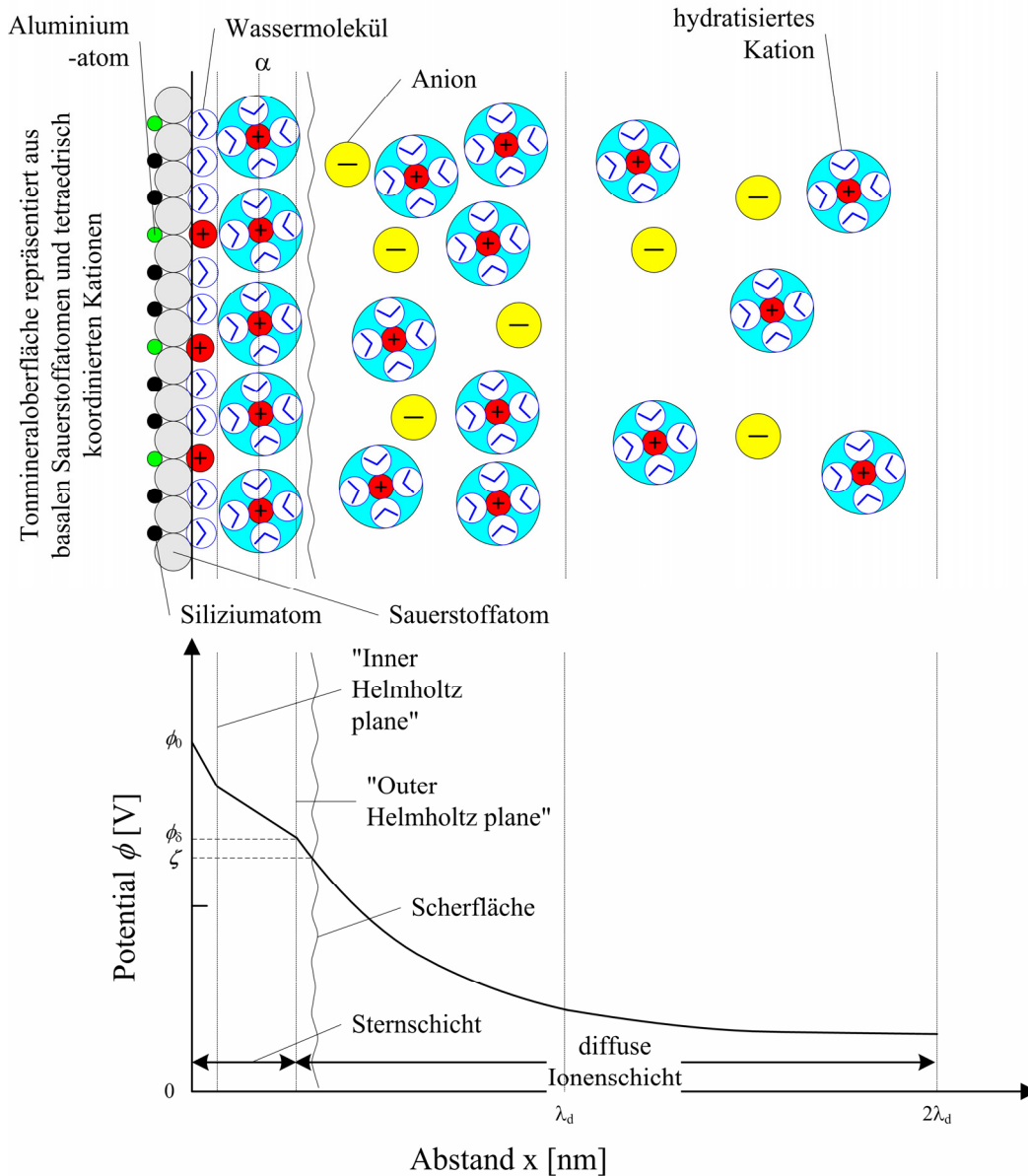


Abb. 2-6: Hypothetisches Mehrschichtmodell (oben) und Potentialverteilung (unten) angrenzend zu einer Tonmineraloberfläche (nach GÜVEN 1992).

Das hypothetische Doppelschichtmodell wurde deshalb aufgezeigt, um anschaulich zu machen, dass im Porenraum eines Tones dreidimensionale Oberflächen vorhanden sind, die in jeglicher Raumrichtung unterschiedliche Potentialniveaus verursachen können, d. h. in einem realen Ton muss aufgrund seiner Heterogenität (mineralische Zusammensetzung, Struktur, Gefüge, etc.) mit komplexen Potentialverteilungen gerechnet werden. Somit ist selbst das hypothetische Mehrschichtmodell nur eine „vage“ Anpassung an reale Bedingungen. Solche Modellbetrachtungen und Hinterfragungen sind aber äußerst wichtig, da das Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht die Grundvoraussetzung dafür ist, dass elektrokinetische Phänomene in tonhaltigen Böden überhaupt erst beobachtet werden können.

### 2.3 Elektrokinetische Phänomene in tonhaltigen Böden

In porösen geladenen Medien können vier verschiedene elektrokinetische Phänomene beobachtet werden. Unter elektrokinetischen Phänomenen werden im Folgenden nur diejenigen Phänomene verstanden, die ausschließlich in porösen geladenen Medien auftreten können, d. h. die Elektromigration wird gesondert besprochen, da dieser Prozess keine geladene Oberfläche voraussetzt. Generell können diese Phänomene unterteilt werden nach den treibenden Kräften, die für Relativbewegungen zwischen einer flüssigen und festen Phase verantwortlich sind (Tab. 2-1).

Tab. 2-1: Klassifikation der vier elektrokinetischen Phänomene (nach ABRAMSEN 1934 und SHAW 1980).

Elektrokinetisches Phänomen	Beschreibung	Ursache
Elektroosmose	Bewegung einer Flüssigkeit relativ zu einer stationären geladenen Festphase	Ein extern angelegter elektrischer Gradient
Elektrophorese	Bewegung geladener Partikel und/oder Kolloide relativ zu einer stationären Flüssigkeit	
Strömungspotential	Ein elektrisches Feld wird erzeugt, wenn ein Fluid entlang einer stationären geladenen Festphase fließt.	Die Bewegung der flüssigen Phase wird verursacht durch einen externen hydraulischen Gradienten
Sedimentationspotential	Ein elektrisches Feld wird erzeugt, wenn geladene Partikel und/oder Kolloide relativ zu einer stationären Flüssigkeit bewegt werden.	Die Bewegung der Partikel und/oder Kolloide wird durch die Gravitation verursacht.

In einer Gruppe können die Elektroosmose und die Elektrophorese zusammengefasst werden, bei der das Fluid und die Festphase durch den Einfluss eines extern angelegten elektrischen Feldes relativ zueinander bewegt werden. Dagegen werden das Strömungs- und Sedimentationspotential durch eine Relativbewegung zwischen Fluid und Festphase unter dem Einfluss eines hydraulischen Gradienten bzw. der Gravitation verursacht, d. h. dadurch wird eine Potentialdifferenz entlang des geladenen porösen Mediums induziert, die somit auch gemessen werden kann.

Die Elektroosmose und das Strömungspotential resultieren aus der Bewegung einer Elektrolytlösung, während die Elektrophorese und das Sedimentationspotential durch eine Bewegung geladener Kolloide und Partikel verursacht werden (PROBSTEIN 1994).

### 2.3. Elektrokinetische Phänomene in tonhaltigen Böden

Ein feuchter Ton verhält sich wie eine geladene Membran und seine elektrokinetischen Eigenschaften werden prinzipiell durch die Struktur der diffusen Doppelschicht an den feuchten Tonoberflächen bestimmt. Die vier elektrokinetischen Phänomene können der Abbildung 2-7 entnommen werden.

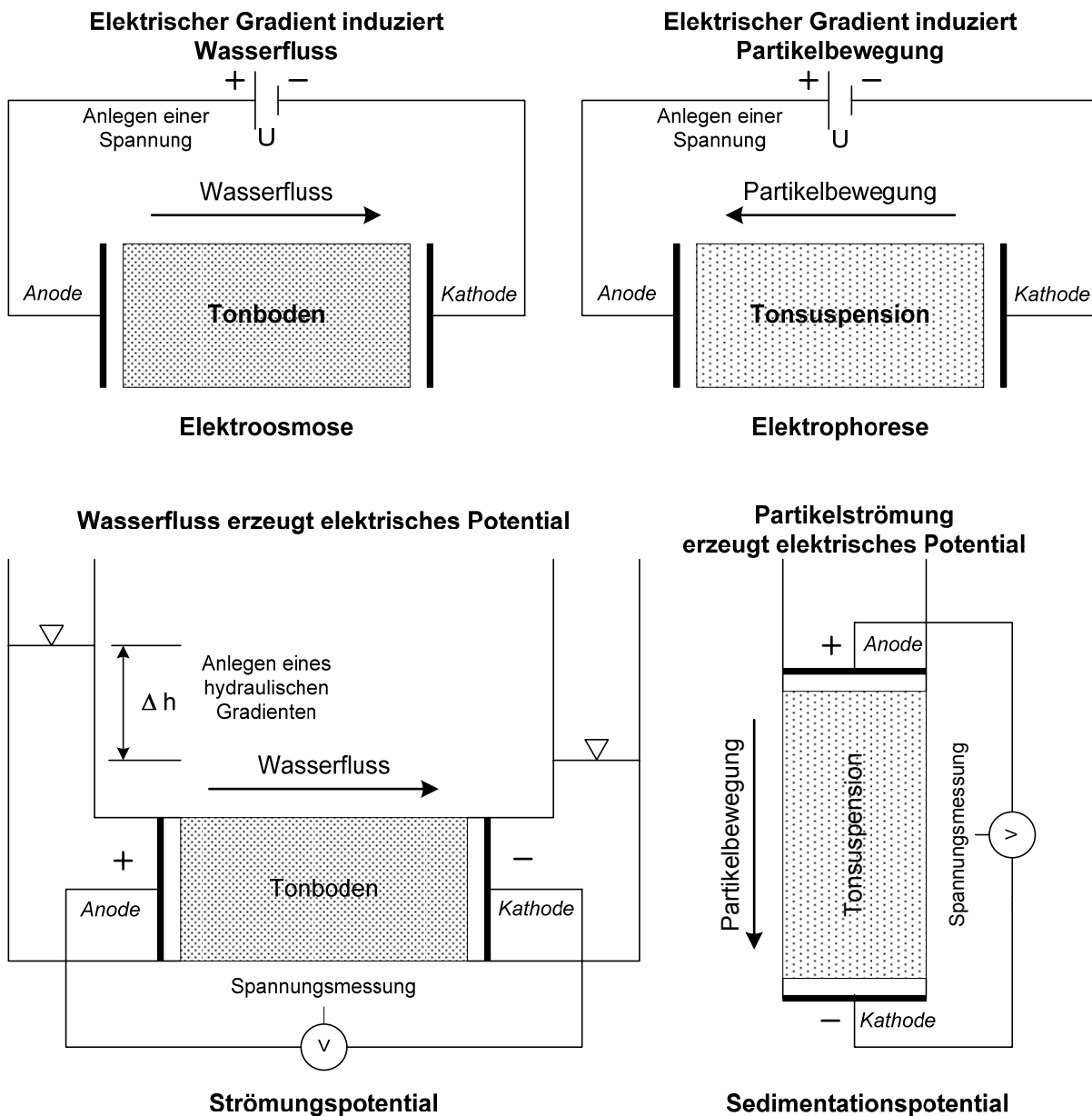


Abb. 2-7: Elektrokinetische Phänomene in Tonen (nach MITCHELL 1993).

Die Elektrophorese gewinnt dann an Bedeutung, wenn sehr hohe Wassergehalte und/oder große Porenradien im Boden vorhanden sind. Aufgrund gänzlich fehlender oder im Kornverband nicht zusammenhängender genügend großer Porenöffnungsweiten für einen elektrisch induzierten Partikeltransport, kann die Elektrophorese als Transportmechanismus in kompakten tonigen Böden vernachlässigt werden. Sedimentationspotential und Strömungspotential überlagern ein extern angelegtes elektrisches Feld nur unwesentlich und



haben deshalb nur eine geringe Bedeutung für den Massentransfer in elektrokinetischen Systemen. In Bezug auf die in-Situ Anwendung eines elektrischen Gleichstromfeldes zur Sanierung kontaminierter, feinkörniger Böden, ist von den vier oben definierten elektrokinetischen Phänomenen nur die Elektroosmose ein relevanter Stofftransportprozess.

### 2.3.1 Elektroosmose

#### 2.3.1.1 Theoretische Modelle der Elektroosmose

Die erste nennenswerte mathematische Beschreibung des elektrokinetischen Phänomens der Elektroosmose ist bei HELMHOLTZ (1879) beschrieben worden. Er betrachtete die unterschiedlichen Ladungen am Übergang zwischen einer Fest- und Flüssigphase virtuell als elektrischen Plattenkondensator. Überarbeitet und generalisiert wurde dieses Modell durch SMOLUCHOWSKI (1921). Das so genannte **Helmholtz-Smoluchowski Modell (HSM)** ist zwar eines der ersten theoretischen Modelle, aber das elektrokinetische Phänomen der Elektroosmose wird bis heute meistens anhand dieser theoretischen Formulierung beschrieben. Weitere Theorien zur Elektroosmose werden bei MITCHELL (1993) beschrieben. Hier in dieser Arbeit wird auf der Grundlage des HSM-Modells zusätzlich der Einfluss von extern auferlegten und selbstinduzierten Druckgradienten berücksichtigt.

Überträgt man nun die Eigenschaften eines elektrischen Plattenkondensators auf eine flüssigkeitsgefüllte Kapillare mit fixen Ionen eines Vorzeichens (eine Kondensatorplatte) in der Nähe oder an der Kapillaroberfläche und mobilen Ionen mit entgegengesetzten Vorzeichen (andere Kondensatorplatte), die in einer von der Feststoffoberfläche infinitesimal entfernten Lage in der Flüssigkeit konzentriert sind, kann eine mathematische Formulierung der Elektroosmose vorgenommen werden.

Geht man davon aus, dass die Oberfläche negativ geladen ist, muss unter der Annahme von Elektroneutralität zum Ausgleich ein Kationenüberschuss in der Flüssigkeit vorhanden sein (Abb. 2-8).

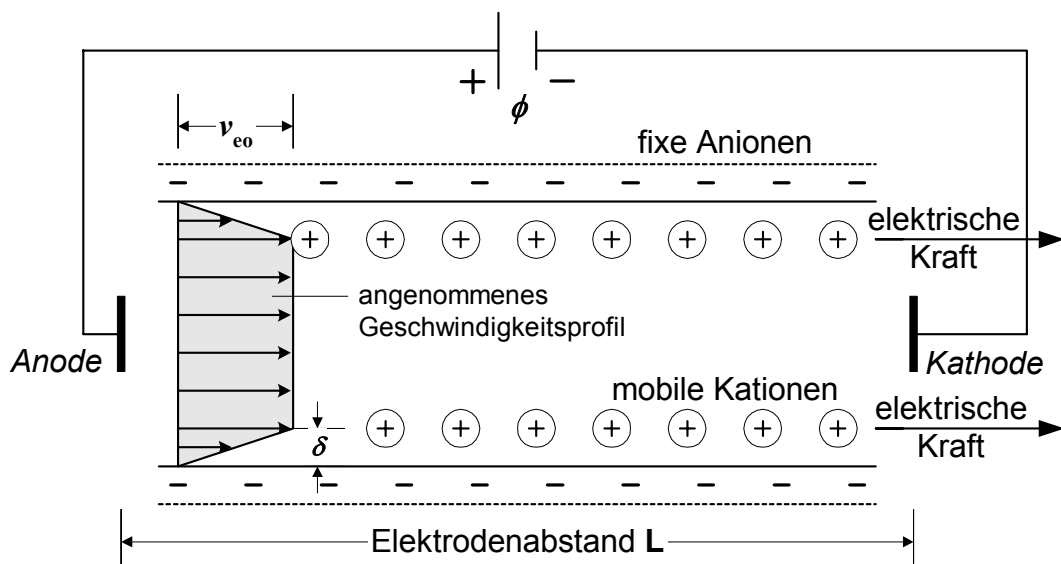


Abb. 2-8: Helmholtz-Smoluchowski Modell für die Elektroosmose (nach MITCHELL 1993).

### 2.3. Elektrokinetische Phänomene in tonhaltigen Böden

---

Die als mobil angenommene Kationenschicht bewegt sich nun nach Anschalten eines tangential zur negativ geladenen Oberfläche angelegten elektrischen Feldes entsprechend ihrer Polarität in Richtung der negativ geladenen Kathode. Das Helmholtz-Smoluchowski Modell geht davon aus, dass sich die mobilen Kationen in der Flüssigkeit über Reibungsschluss durch die Kapillare bewegen und ein „pfropfenförmiges“ Geschwindigkeitsprofil (engl. „plug-flow“) erzeugt wird. Die Scherfläche, an der der mobile Anteil der Kationen über die Kapillaroberfläche gleitet, ist im „Plattenkondensatorabstand“  $\delta$  (m) von dieser entfernt. Die Durchflussrate der Flüssigkeit hängt nun zum Einen von den elektrisch induzierten Kräften ab, die das flüssige Medium in Bewegung bringen, und hängt zum Anderen von den Reibungskräften ab, die zwischen der sich bewegenden Flüssigkeit und der stationären Kapillaroberfläche entstehen. Das HSM-Modell setzt zudem voraus, dass sich sofort nach Anschalten des elektrischen Feldes Gleichgewichtsbedingungen einstellen und die Flüssigkeit mit einer konstanten Geschwindigkeit durch die Kapillare fließt. Wenn angenommen wird, dass die Fließgeschwindigkeit an der Oberfläche gleich Null ist und die elektroosmotische Geschwindigkeit  $v_{eo}$  (m/s) linear in der elektrischen Doppelschicht bis zu einer konstanten mittleren Geschwindigkeit ansteigt, ergibt sich ein Geschwindigkeitsgradient in der elektrischen Doppelschicht von  $v_{eo} / \delta$  (1/s). Unter der Annahme, dass gängige hydrodynamische Gleichungen für viskose Flüssigkeiten und laminare Fließbedingungen in der elektrischen Doppelschicht vorherrschen, folgt nach dem NEWTON'schen Gesetz für die Viskosität, dass die Reibungskraft pro Flächeneinheit, oder anders ausgedrückt, die Scherspannung, mit  $\eta v_{eo} / \delta$  (N/m<sup>2</sup>) berechnet werden kann, wobei  $\eta$  die Viskosität in (Ns/m<sup>2</sup>) ist. Die elektrische Kraft pro Flächeneinheit ist  $-\Lambda \partial\phi / \partial L$ , wobei  $\Lambda$  (C/m<sup>2</sup>) die Oberflächenladungsdichte,  $\phi$  (V) das Potential (=Spannung) und  $L$  (m) der Elektrodenabstand ist. Werden nun die elektrische Kraft und die Reibungskraft gleichgesetzt,

$$\eta \frac{v_{eo}}{\delta} = -\Lambda \frac{\partial\phi}{\partial L} \quad (2.13)$$

kann nach Umformen die mittlere elektroosmotische Geschwindigkeit berechnet werden:

$$v_{eo} = -\frac{\Lambda \delta}{\eta} \frac{\partial\phi}{\partial L} \quad (2.14)$$

Wenn  $\varepsilon$  (F/m) die Dielektrizität des Mediums zwischen den hypothetischen Platten ist, kann aus der Elektrostatik folgende Beziehung abgeleitet werden (MITCHELL 1993),

$$\phi_L - \phi_s = -\zeta \frac{\Lambda \delta}{\varepsilon} \quad (2.15)$$

$\phi_s$  und  $\phi_L$  (V) sind die elektrischen Potentiale an der Scherfläche bzw. in der Flüssigkeit. Üblicherweise wird das Potential in der Flüssigkeit als Referenz oder Nullpotential angenommen. Die Differenz der beiden Potentiale ergibt das so genannte elektrokinetische Potential oder Zeta-Potential  $\zeta$  (V). Mit dem angenommenen Referenzpotential ergibt sich bei positiven mobilen Ionen ein negatives Zeta-Potential und umgekehrt. Das Zeta-Potential ist nun wie bei der Potentialbeschreibung der elektrischen Doppelschicht an einer Tonmineraloberfläche (siehe Kapitel 2.2 Die elektrische Doppelschicht), definiert als die Potentialdifferenz zwischen der Scherfläche in der diffusen Doppelschicht und der

Flüssigkeit. Nach Einsetzen der Gl. 2.15 in Gl. 2.14 erhält man nun die klassische Helmholtz-Smoluchowski Gleichung für die elektroosmotische Geschwindigkeit,

$$v_{eo} = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta} \frac{\partial \phi}{\partial L} \quad (2.16)$$

Die elektroosmotische Geschwindigkeit ist demnach direkt proportional zum Zeta-Potential und angelegten elektrischen Feld.

Für eine Anzahl von  $N$  Kapillaren mit dem Radius  $r$  (m) und der Gesamtquerschnittsfläche  $A$  (m<sup>2</sup>) senkrecht zur Fließrichtung ergibt sich für die Durchflussrate  $Q_{eo}$  (m<sup>3</sup>/s):

$$Q_{eo} = v_{eo} NA = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta} \frac{\partial \phi}{\partial L} N \pi r^2 \quad (2.17)$$

Wenn die Porosität eines porösen Mediums  $n$  (-) ist, dann ist die Gesamthohlraumfläche gleich  $nA$ , die wiederum gleich  $N \pi r^2$  sein muss. Deshalb ergibt sich für  $Q_{eo}$ :

$$Q_{eo} = \frac{\zeta \varepsilon n}{\eta} \frac{\partial \phi}{\partial L} A \quad (2.18)$$

Die Stromdichte  $i$  (A/m<sup>2</sup>) in dieser Gesamthohlraumfläche kann unter Vernachlässigung der Oberflächenleitfähigkeit nach dem Ohm'schen Gesetz berechnet werden mit (GERTHSEN 1999),

$$i = \frac{I}{nA} = \frac{\partial \phi}{\partial L} \sigma \quad (2.19)$$

wobei  $\sigma$  (S/m) die elektrische Leitfähigkeit in der Flüssigkeit und  $I$  (A) die Stromstärke ist. Aus den Gleichungen 2.18 und 2.19 ergibt sich für den elektroosmotischen Durchfluss dann folgende Beziehung:

$$Q_{eo} = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta \sigma} I \quad (2.20)$$

Aus Gleichung 2.20 geht hervor, dass die volumetrische elektroosmotische Flussrate proportional zum elektrischen Strom und unabhängig von der Porengröße ist. Dieses Phänomen wurde schon von WIEDEMANN (1852, 1856) beobachtet und später wurde die Richtigkeit dieser Annahme von QUINCKE (1861) und TERESCHIN (1887) anhand mehrerer Versuchsreihen mit unterschiedlich dicken Glaskapillaren und destilliertem Wasser als flüssigem Medium überprüft und weitgehend bestätigt.

Die Elektroosmose resultiert aus der Kraft, die ein angelegtes elektrisches Feld auf die hydratisierten Ionen in der diffusen Doppelschicht  $\lambda_d$  eines oberflächengeladenen Partikels ausübt. Durch die Anreicherung an hydratisierten Kationen in der diffusen Doppelschicht wird ein Nettowassertransport in Richtung des angelegten elektrischen Feldes erzeugt (Abb. 1-1). Die Bewegung des Fluids in der diffusen Doppelschicht wird durch viskose Interaktionen in die freie Porenlösung übertragen (JACOBS 1995a). Typischerweise wird in der Elektrokinetik davon ausgegangen, dass die diffuse Doppelschicht klein gegenüber dem

### 2.3. Elektrokinetische Phänomene in tonhaltigen Böden

---

effektiven Porenradius ist. Das daraus resultierende Geschwindigkeitsprofil für diesen Fall ist in Abbildung 1-1 dargestellt. Die elektroosmotische Geschwindigkeit ist außerhalb der diffusen Doppelschicht konstant. Direkt an der Oberfläche muss die Geschwindigkeit aufgrund der viskosen Bedingung von keiner Bewegung gleich Null sein, somit repräsentiert die konstante Geschwindigkeit  $v_{eo}$  die Geschwindigkeit am „äußeren Rand“ der diffusen Doppelschicht (PROBSTEIN 1994). Die Anziehungskräfte und Teilchendichte innerhalb der Doppelschicht nehmen von der Oberfläche in Richtung des freien Porenraums ab, so dass die viskosen Interaktionen ihr Maximum unmittelbar am Rand der diffusen Doppelschicht erreichen. In der freien Porenlösung ändert sich theoretisch die  $v_{eo}$  nicht mehr, da die viskosen Interaktionen nicht mehr weiter behindert werden.

Im Folgenden möchte ich kurz auf die beiden wichtigen Extremfälle für die Elektroosmose in einem angenommenen Kapillarmodell eingehen (nach PROBSTEIN 1994):

- Grenzfall 1: kleine Debye-Länge ( $a / \lambda_d \gg 1$ ): Ein großes Verhältnis von effektivem Radius zur Dicke der diffusen Doppelschicht.
- Grenzfall 2: große Debye-Länge ( $a / \lambda_d \ll 1$ ): Die Debye-Länge ist größer als der effektive Porenradius.

Die meisten Herleitungen für die Elektroosmose gehen von einer kapillaren Porengeometrie mit einem großen Verhältnis von der Länge  $L$  der Kapillare zum effektiven Porenradius  $a$  der Kapillare aus ( $L/a \gg 1$ ). Für kleine Debye-Längen (Fall I  $a/\lambda_d \gg 1$ ), konstantes Zeta-Potential, Druckgradient und elektrische Feldstärke kann die elektroosmotische Geschwindigkeit  $v_{eo}$  und der elektroosmotische Durchfluss  $Q_{eo}$  ( $m^3/s$ ) in der freien Porenlösung, wohlgermerkt nicht in der diffusen Doppelschicht, nach PROBSTEIN (1994) folgendermaßen ausgedrückt werden,

$$v_{eo}(r) = -\frac{\varepsilon\zeta E_x}{\eta} \left(1 - \exp^{-(a-r)/\lambda_d}\right) \quad (2.21)$$

$$Q_{eo} = -\frac{\varepsilon\zeta E_x}{\eta} \pi a^2 \left(1 - 2\frac{\lambda_d}{a}\right) \quad (2.22)$$

$E_x = -\partial\phi/\partial x$  ist die elektrische Feldstärke (V/m),  $x$  ist eine kartesische Koordinate in Richtung des elektrischen Feldes (m) und  $\phi$  ist das Potential (V). Für sehr kleine Debye-Längen, d. h.  $a / \lambda_d \rightarrow \infty$ , reduziert sich die Gleichung 2.21 zur Helmholtz-Smoluchowski Gleichung zur Berechnung der elektroosmotischen Geschwindigkeit  $v_{eo}$  (PROBSTEIN 1994),

$$v_{eo} = -\frac{\varepsilon\zeta E_x}{\eta} \quad (2.23)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die elektroosmotische Geschwindigkeit proportional zum Zeta-Potential und der elektrischen Feldstärke ist (bei konstanter Viskosität und Dielektrizität des betrachteten Fluids). Bei einem konstant angelegten Potential ist das Zeta-Potential der entscheidende Faktor für die Größe und Richtung der Wasserbewegung.

Für große Debye-Längen (Fall II  $a/\lambda_d \ll 1$ ) können nach PROBSTEIN (1994) für  $v_{eo}$  und  $Q_{eo}$  folgende Lösungen gefunden werden,

$$v_{eo}(r) = -\frac{a^2 - r^2}{4\eta} E_x \left( 2zFc_0 \sinh\left(\frac{zF\zeta}{RT}\right) \right) \quad (2.24)$$

$$Q_{eo} = -\frac{E_x}{8\eta} \pi a^2 \left( 2zFc_0 \sinh\left(\frac{zF\zeta}{RT}\right) \right) \quad (2.25)$$

Die so berechneten elektroosmotischen Geschwindigkeiten und Durchflüsse sind im Gegensatz zu den Gleichungen 2.21 und 2.22 abhängig von der Konzentration in der Porenlösung, wobei festzustellen ist, dass die Annahme überlappender diffuser Ionenschichten nur bei sehr geringen Konzentrationen plausibel ist.

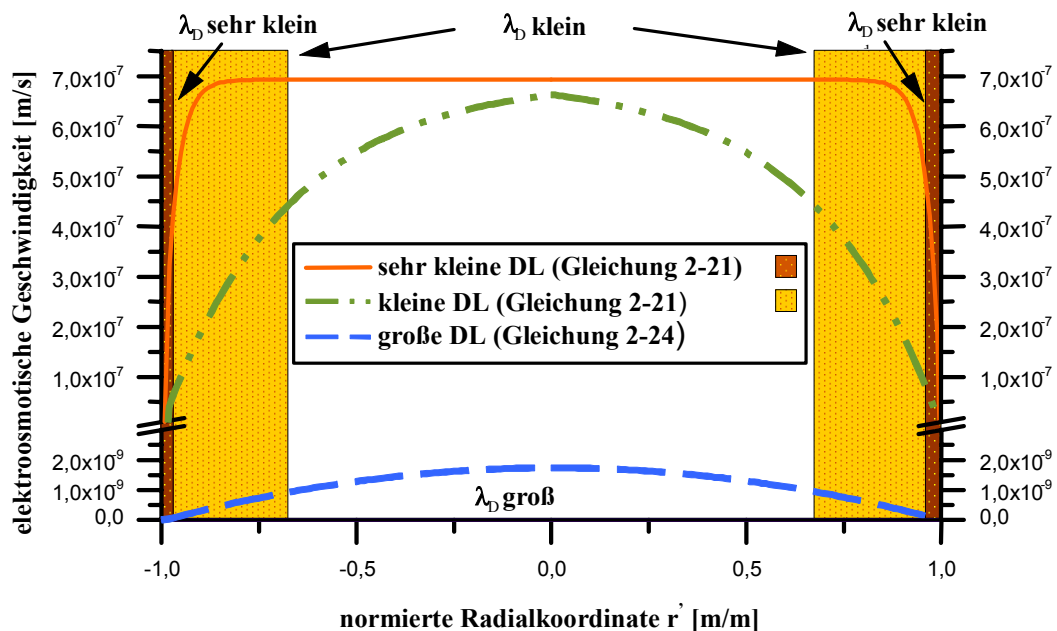


Abb. 2-9: Geschwindigkeitsprofile für verschiedene Debye-Längen in einer Kapillare (nach KRAUSS et al. 2001).

Ein Vergleich der beiden Fälle ist schwierig, da von jeweils unterschiedlichen Randbedingungen ausgegangen werden muss, aber die resultierenden Geschwindigkeitsprofile bei unterschiedlichen Debye-Längen zeigen, dass bei kleinen Debye-Längen in der Regel höhere Geschwindigkeiten erreicht werden (Abb. 2-9). Angenommen wurde ein effektiver Porenradius  $a$  von  $1,0 \cdot 10^{-8}$  m.

### 2.3. Elektrokinetische Phänomene in tonhaltigen Böden

Als weiteres Indiz für die bessere Wirkung der Elektroosmose bei geringen DEBYE-Längen kann der Durchfluss herangezogen werden. Der Durchfluss infolge eines Druckgradienten in einer Kapillare (Mikropore) berechnet sich nach (PROBSTEIN 1994) zu,

$$Q_h = \frac{\pi a^2}{8\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.26)$$

Das Verhältnis der Durchflüsse  $Q_{eo}/Q_h$  ist für den Fall I ( $a/\lambda_d \gg 1$ ) proportional zu  $1/a^2$  (Gl. 2.22 und 2.26), d. h. der elektroosmotische Fluss wird gegenüber einem hydraulischen Durchfluss bei fallenden Porengrößen immer effektiver, während für den Fall II ( $a/\lambda_d \ll 1$ ) das Verhältnis  $Q_{eo}/Q_h$  unabhängig vom kapillaren Porenradius ist, d. h. in Termen der erreichbaren Flussraten gibt es keinen bestimmten Vorteil mehr für ein elektrisches Feld gegenüber einem hydraulischen Gradienten.

Berücksichtigt man zudem den Einfluss eines externen Druckgradienten, ergibt sich für das Geschwindigkeitsprofil innerhalb einer Kapillare (PROBSTEIN 1994),

$$v(r) = v_{eo}(r) + \frac{r^2 - a^2}{4\eta} \frac{dp}{dx} \quad (2.27)$$

In diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass sich die viskosen Interaktionen bis in die freie Porenlösung ohne Druckverlust ausbreiten.

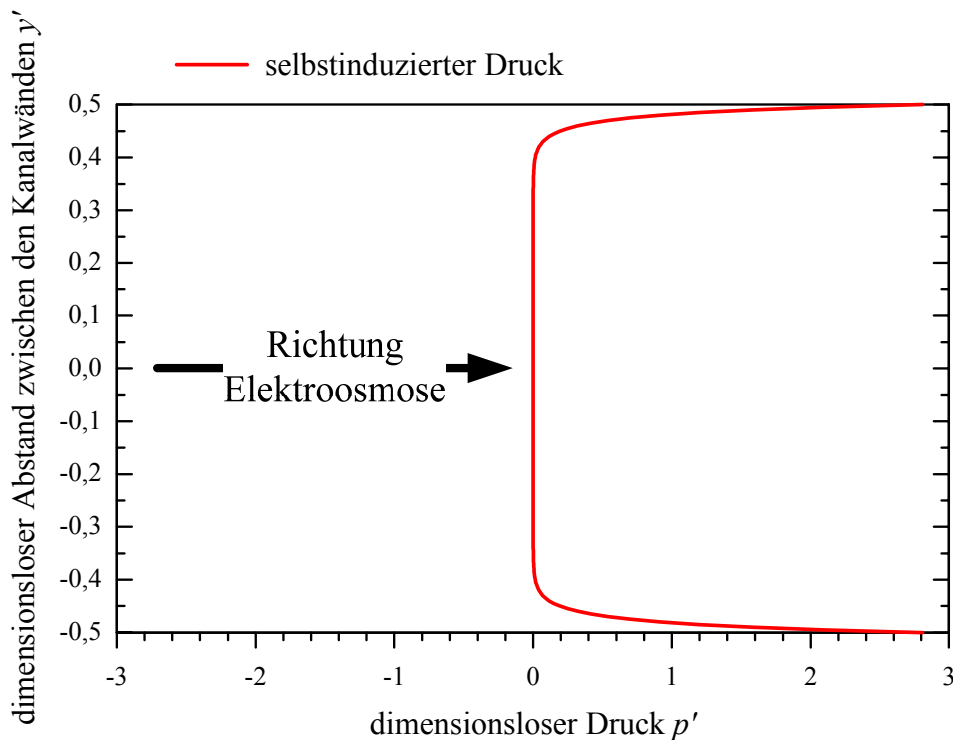


Abb. 2-10: Selbstinduzierter Druckanteil für eine elektrisch beeinflusste Durchströmung.

In Anlehnung an MEISEL (2004) kann der selbstinduzierte Druck infolge eines elektrischen Gradienten in einem durchströmten Kanal folgendermaßen berechnet werden,

$$p'(y') = -\frac{a\zeta\varepsilon}{\lambda_d\eta v_0} \exp\left(-\frac{a}{\lambda_d}\right) \cdot \sinh\left(\frac{y'a}{2\lambda_d}\right) \cdot E + \frac{a\zeta^2\varepsilon}{\lambda_d^2\eta v_0} \exp\left(-\frac{a}{2\lambda_d}\right) \cdot \sinh\left(\frac{y'a}{\lambda_d}\right) \quad (2.28)$$

$$p' = \frac{pa}{\eta v_0} \quad \text{und} \quad y' = \frac{y}{a}$$

wobei  $y$  die kartesische Koordinate in Richtung des Abstands der Kanalwände  $a$  (m),  $v_0$  (m/s) die mittlere konvektive Geschwindigkeit,  $p'$  der dimensionslose Druck und  $y'$  der dimensionslose Abstand von der Wand ist. Ein resultierendes Druckprofil über eine Kanalwand mit denselben Parametern wie für die Abbildung 2-9 (kleinen diffusen Doppelschichten) kann der Abbildung 2-10 entnommen werden.

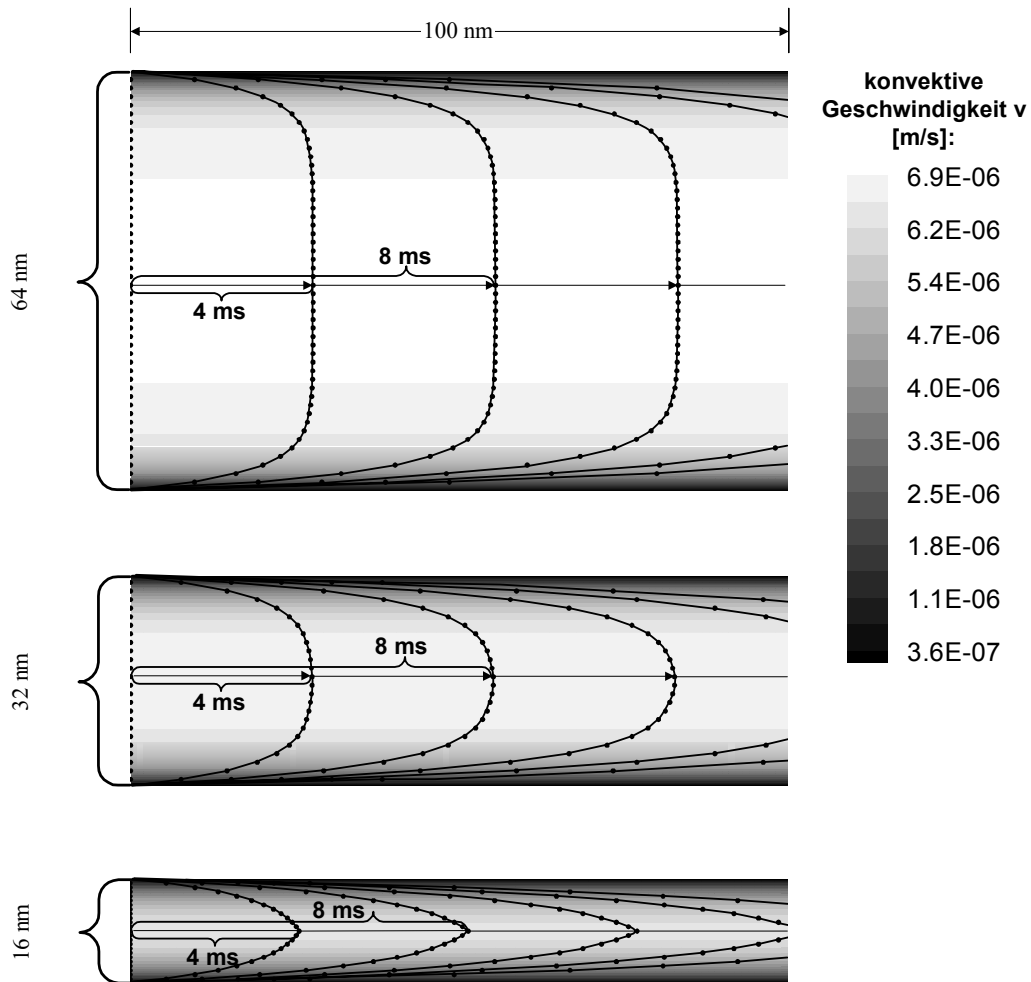


Abb. 2-11: Elektroosmotische Strömungsprofile aus einer modellierten Partikelbewegung für „kleine“ Porenradien (Nanometerkapillaren).

### 2.3. Elektrokinetische Phänomene in tonhaltigen Böden

Löst man die Gleichung 2.28 nach  $p(a)$  auf, kann man den so erhaltenen Druckwert als Randbedingung für die Gleichung 2.27 verwenden. Somit können Strömungsprofile für eine Kapillare unter unterschiedlichen Bedingungen berechnet werden. In den Abbildungen 2-11 und 2-12 werden unterschiedliche Kapillaröffnungsweiten und ihre daraus resultierenden Geschwindigkeitsprofile dargestellt. Zur Erstellung der Grafiken wurden die gleichen Parameter wie für die Abbildungen 2-9 bei kleinen diffusen Doppelschichten verwendet. Umso kleiner die „Poren“ im Nanometerporenbereich werden, desto geringer werden die Durchflüsse aufgrund der zunehmenden Beeinflussung durch sich überlagernde DDL. Eine nennenswerte Beeinflussung durch selbstinduzierte Drücke kann im Nanometerbereich für diesen speziellen Fall nicht festgestellt werden.

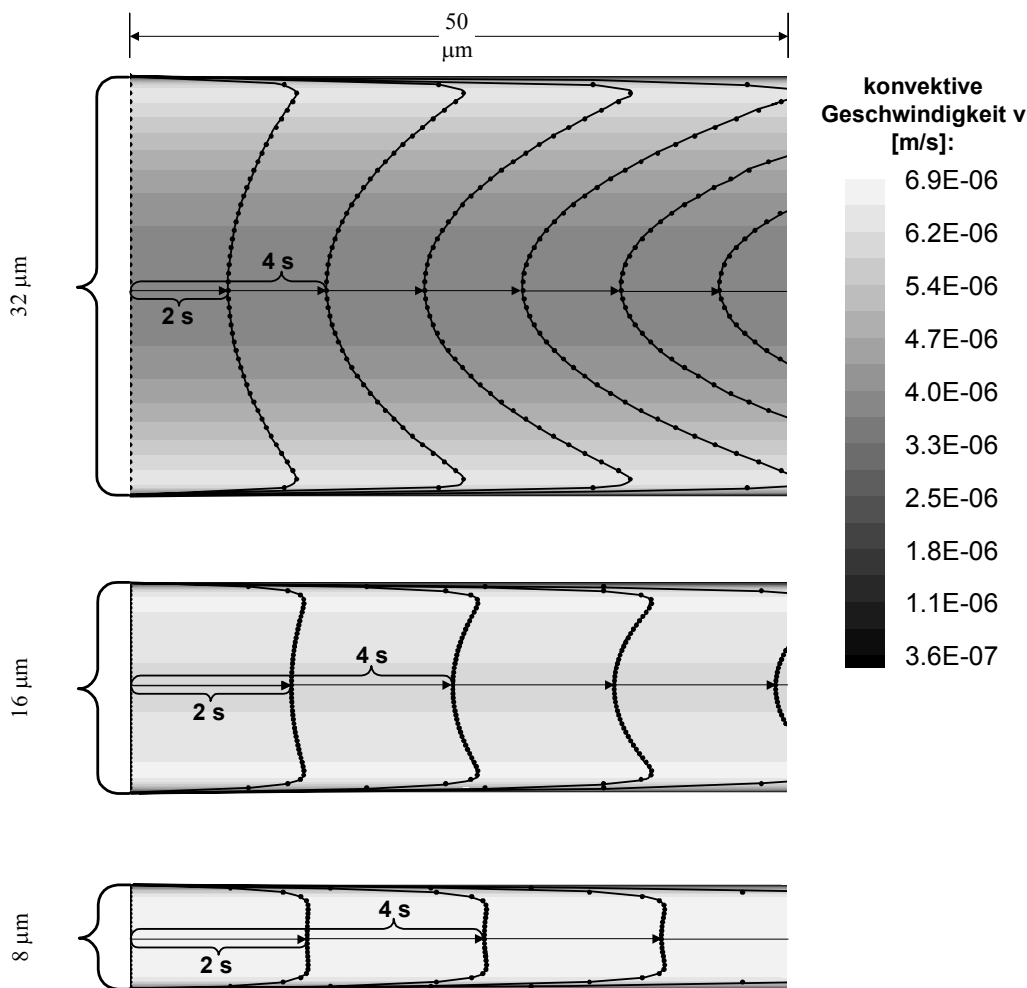


Abb. 2-12: Elektroosmotische Strömungsprofile aus einer modellierten Partikelbewegung für „große“ Porenradien (Mikrometerkapillaren).

Der selbstinduzierte Druck macht sich dagegen bei größeren Öffnungsweiten im Mikrometerbereich bemerkbar. Es kann quasi ein „hydraulischer Rückfluss“ in der Mitte der Öffnungsweite festgestellt werden. Die beiden Beispiele in den Abbildungen 2-11 und 2-12



sind nicht ohne weiteres auf „reale“ Strömungsverhältnisse in einem porösen Medium übertragbar, sie machen aber deutlich, dass die Größe der Porenraumöffnungen den elektroosmotischen Fluss merklich beeinflussen. Die gängige Annahme, dass die Elektroosmose unabhängig vom Porenradius ist, kann deshalb nicht ohne weiteres aufrecht erhalten werden. Bei großen Porenraumöffnungen (ab ca.  $>1$  mm) ist der hydraulische Rückfluss durch äußere und innere Drücke so gravierend, dass keine elektroosmotischen Prozesse beobachtet werden können. Porenraumöffnungen im Nanometerbereich (ca. 20 nm) verursachen insbesondere bei schwach elektrolythaltigen Böden überlagernde Doppelschichten, so dass auch in solchen Fällen der elektroosmotische Fluss erheblich reduziert wird. Ideale Bedingungen für elektroosmotische Prozesse sind daher im Mikrometerbereich zu erwarten.

### 2.3.2 Elektromigration

Elektromigration resultiert aus dem Zwang eines elektrischen Feldes auf die geladenen Moleküle in einer Porenlösung (siehe Abb. 1-1). Positiv geladene Ionen bewegen sich in Richtung des elektrischen Feldes von der Anode in Richtung der Kathode, negativ geladene Ionen migrieren dagegen von der Kathode zur Anode. Die Migrationsgeschwindigkeit aus dieser elektrischen Kraft ist proportional zur Ladung der Ionen und dem lokalen elektrischen Feld. Dieser Prozess ist typischerweise effizienter als Elektroosmose, da die auferlegte Kraft direkt auf die Moleküle und nicht auf die freie Porenlösung wirkt. Solange die Magnitude und Richtung des Stofftransports von der Ladung der Ionen abhängig sind, ist der Nettoeffekt einer Elektromigration stark abhängig von der Spezifikation der anwesenden Schadstoffe. Kommt ein signifikanter Anteil der Schadstoffe in geladener Form vor, wird die Elektromigration höchstwahrscheinlich der dominierende Transportmechanismus sein. Ein schlechter Austrag von Schadstoffen wurde in chemischen Systemen erzielt, bei denen die Möglichkeit besteht, dass das Vorzeichen der Nettoladung sich in irgendeiner Region zwischen den Elektroden ändert, z. B. wenn ein positiv geladenes Ion in einen negativen Komplex überführt wird (JACOBS 1995a und HICKS & TONDORF 1994). Die Elektromigration als dominierender Transportprozess wurde bisher in einer Reihe von schwermetallverunreinigten Böden erfolgreich eingesetzt (z. B. HAMED et al. 1991, PAMUKCU & WITTLE 1992, LAGEMAN 1993 und HICKS & TONDORF 1994, HAUS et al. 1999a und 1999b, ZORN et al. 2001e, ZHOU et al. 2003 und ZORN et al. 2003b).



### 3 MATHEMATISCHES MODELL

In diesem Kapitel wird ein mathematisches Modell elektrokinetischer Prozesse beschrieben und ein Lösungsansatz zur Simulation der Sanierung von Böden mit elektrischen Feldern entwickelt. Da sich diese Dissertation insbesondere in Bezug auf die numerische Modellierung an die Arbeiten vom Massachusetts Institute of Technology (MIT) anlehnt, bezieht sich die theoretische Entwicklung im Wesentlichen auf die Arbeiten vom MIT. Dabei sind insbesondere die Arbeiten von SHAPIRO & PROBSTEIN (1989), SHAPIRO (1990), SHAPIRO & PROBSTEIN (1993), JACOBS et al. (1994), JACOBS (1995a), JACOBS & PROBSTEIN (1996), DZENITIS (1996), DZENITIS (1997a) und DZENITIS (1997b) wichtig. In der Elektrokinetik kommen grundsätzlich mehrere Transportmechanismen in Frage. Das sind Elektroosmose, Elektromigration, konvektiver Transport infolge eines hydraulischen Gradienten und Diffusion. Die Elektrophorese und die bei einem elektrokinetischen Prozess auftretenden Strömungspotentiale und Sedimentationspotentiale werden im folgenden mathematischen Modell nicht berücksichtigt, da diese elektrokinetischen Phänomene in der Regel einen sehr geringen Einfluss auf den Gesamtmassentransport besitzen.

Das Modell beschreibt sowohl den gekoppelten Massen- und Ladungstransport als auch die chemische Spezifikation eines Multikomponentensystems in Bezug auf eine angelegte Spannung. Zudem kann das mathematische Modell die Interaktionen zwischen dem Stofftransport und den chemischen Reaktionen, die in der Porenlösung stattfinden, beschreiben und es besteht die Möglichkeit, bodenspezifische Kennwerte wie Sorptions- und Ionenaustauschvorgänge sowie elektrochemische Reaktionen an den Elektroden zu berücksichtigen.

#### 3.1 Transport Modell

Die Basis für das in dieser Arbeit benutzte elektrochemische Massentransportmodell wurde von SHAPIRO & PROBSTEIN (1989) gelegt. Mit diesem Modell wurden bei der Reproduzierung experimenteller Versuche sowohl für Schwermetalle als auch für organische Substanzen gute Ergebnisse erzielt (SHAPIRO & PROBSTEIN 1993, JACOBS et al. 1994 und HICKS & TONDORF 1994). Verallgemeinert und weiterentwickelt wurde das Modell von JACOBS (1995a) und JACOBS & PROBSTEIN (1996), insbesondere in Bezug auf die Handhabung der physikalischen und chemischen Reaktionen und die Erweiterung der Formulierung auf multidimensionale Verhältnisse. Eine allgemein verständliche Beschreibung des Modells findet man bei DZENITIS (1996). Das im Folgenden beschriebene Modell bezieht sich im Wesentlichen auf die drei zuletzt genannten Autoren. Bei den meisten folgenden numerischen Simulationen wurden eindimensionale Verhältnisse angenommen, aber die folgenden allgemeinen Transportgleichungen werden der Vollständigkeit und Allgemeingültigkeit halber in Vektorschreibweise wiedergegeben. Für den eindimensionalen Fall kann man die im Text folgenden Vektoren mit ihrer  $x$  Komponente ersetzen und den LAPLACE-Operator  $\nabla$  mit  $\partial/\partial x$ .

##### 3.1.1 Stofffluss

Der Gesamtfluss  $j_i$  ( $\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^2$ ) eines Stoffes  $i$  setzt sich aus der Summe folgender Transportphänomene zusammen (Abb. 3-1):

### 3.1. Transport Modell

- Konvektion aufgrund elektroosmotischer und hydraulischer Gradienten
- Konvektiver Transport infolge Elektromigration von geladenen Molekülen unter Einfluss eines elektrischen Feldes,
- Diffusion aufgrund von Konzentrationsgradienten im Medium.

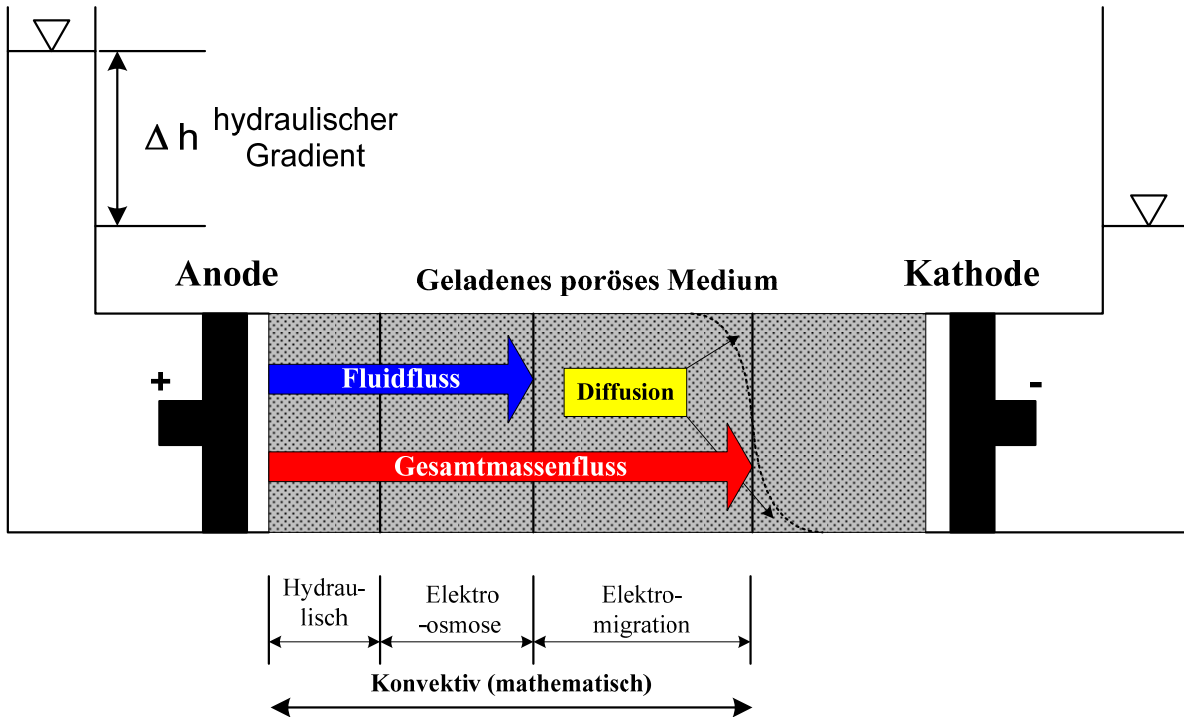


Abb. 3-1: Schematisches Diagramm eines sich entwickelnden Konzentrationsprofils innerhalb eines porösen Mediums beim Transport eines positiv geladenen Stoffes unter Einfluss eines hydraulischen und elektrischen Gradienten (nach ALSHAWABKEH & ACAR 1992).

Die Konzentrationen sind lokale Mittel in der freien Porenlösung, und der Fluss wird in Termen der Stoffkonzentrationen geschrieben, so dass nur eine mittlere Bewegung der Stoffe beschrieben wird. Vernachlässigt werden in erster Annäherung der Transport entlang der als klein gegenüber dem Porenraum angesehenen diffusen Doppelschicht und im eindimensionalen Fall das Auftreten des Effektes der hydrodynamischen Dispersion.

#### 3.1.1.1 Fluss infolge Diffusion

Der Fluss aufgrund der Diffusion infolge eines Konzentrationsgradienten ist gegeben durch das Fick'sche Gesetz (z. B. FETTER 1999),

$$j_i^d = -D_i^* \nabla c_i \quad (3.1)$$

$c_i$  ist die mittlere molare Konzentration bezogen auf das Fluidvolumen ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ). Der effektive molekulare Diffusionskoeffizient  $D_i^*$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) ergibt sich aus dem molekularen

Diffusionskoeffizient  $D_i$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) der freien Porenlösung und der Tortuosität  $\tau$  des Mediums zu (BEAR 1972),

$$D_i^* = D_i \tau \quad (3.2)$$

Die Tortuosität ist eine geometrische Eigenschaft des porösen Mediums und demnach unabhängig vom diffundierenden Stoff. Sie beschreibt die Behinderung der Diffusion durch die verschiedene Form und Größe der Diffusionswege in einem Porensystem (WAGNER 1992).

Um den Effekt der Abweichung des kapillaren Flusses durch ein poröses Medium von der linearen Distanz  $L$  zwischen den Elektroden zu berücksichtigen, führt man eine gestreckte axiale Koordinate  $x_e$  ein (Abb. 3-2), wobei gilt,

$$x = \sqrt{\tau} x_e \quad (3.3)$$

Die Tortuosität über das betrachtete poröse Medium ergibt demnach (WAGNER 1992),

$$\tau = \left( \frac{L}{L_e} \right)^2 \quad (3.4)$$

wobei  $L_e$  die absolute Wegstrecke des gekrümmten Flusses durch das Medium ist. Demnach ist der Tortuositätsfaktor immer kleiner oder gleich eins ( $\tau \leq 1$ ). SHACKELFORD & DANIEL (1991) geben für  $\tau$  in wassergesättigten Böden Werte zwischen 0,01 und 0,84 an.

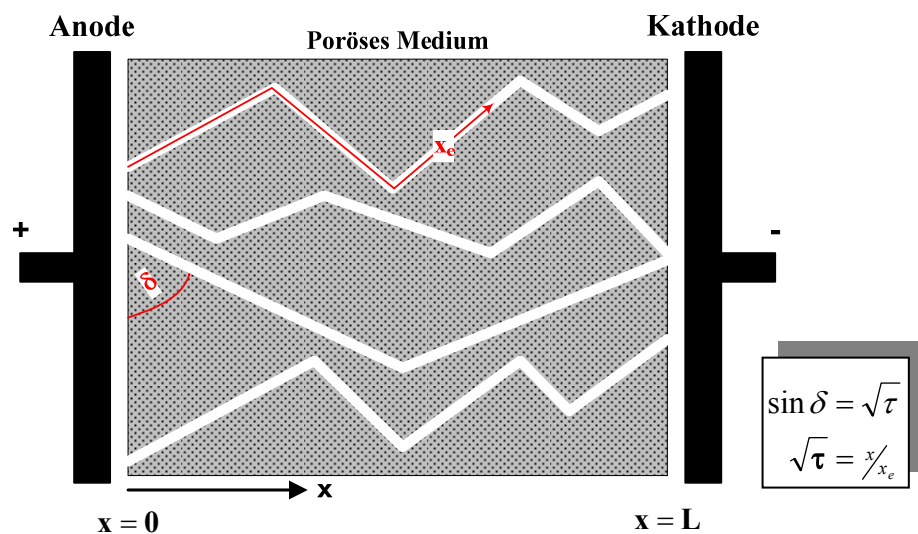


Abb. 3-2: Schematische Skizze für den gekrümmten Pfad  $x_e$  in einem porösen Medium (nach DENISOV et al. 1996).

Es muss beachtet werden, dass es unterschiedliche Definitionen für die Tortuosität gibt. Die in den Gleichungen (3.3) und (3.4) gegebene Definition wurde bisher am Lehrstuhl für angewandte Geologie (AGK) verwendet (z. B. WAGNER 1992, UPMEIER 1996). Dies ist auch die international am meisten benutzte Definition und wird deshalb auch im Folgenden

### 3.1. Transport Modell

---

angewendet. Weitere Veröffentlichungen, die sich mit dem Modellieren der elektrokinetischen Bodensanierung befassen, benutzen zumindest neuerdings ebenfalls diese Definition für die Tortuosität (z. B. ALSHAWABKEH & ACAR 1996).

Eine andere Definition der Tortuosität wurde bisher am Massachusetts Institute of Technology (MIT) verwendet (z. B. SHAPIRO 1990, JACOBS 1995a, DZENITIS 1996 und DENISOV et al. 1996),

$$\tau_0 = \left( \frac{L_e}{L} \right) \quad (3.5)$$

Die unterschiedlichen Definitionen stehen somit in folgender Beziehung:

$$\tau = \frac{1}{\tau_0^2} \quad (3.6)$$

Der Transport infolge Diffusion hat meistens einen geringeren Anteil am Massenfluss als die dominierenden Transportprozesse Elektroosmose und Elektromigration. Wobei die Diffusion unter bestimmten Umständen, wie z. B. bei steigenden Untergrundtemperaturen und/oder unter Erreichung stationärer Transportbedingungen, den dominierenden Transportprozess darstellen kann. Die Diffusionskoeffizienten für gelöste Stoffe haben Größenordnungen von ca.  $1,0 \cdot 10^{-9}$  bis  $9,3 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. Für adsorbierte Stoffe und Feststoffe ist er dagegen gleich Null.

Für den Fall, dass sich ein signifikantes Geschwindigkeitsprofil in den Poren als Resultat von angelegtem und/oder induziertem Druckgradienten entwickelt, müsste man eigentlich  $D_i^*$  aus Gleichung (3.1) auf einen effektiven Dispersionskoeffizienten und nicht auf die molekulare Diffusivität eines Stoffes beziehen. Nach WAGNER (1992) kann in Tonen ab  $k_f$ -Werten größer als  $2,0 \cdot 10^{-7}$  ms<sup>-1</sup> mit hydrodynamischer Dispersion gerechnet werden. Die Geschwindigkeiten, die bei elektrokinetischen Versuchen durch Elektroosmose erreicht werden, sind oft einige Größenordnungen größer als die Geschwindigkeiten infolge eines hydraulischen Gradienten, so dass man auch bei noch kleineren  $k_f$ -Werten mit einem solchen Effekt rechnen muss. Wie schon mal erwähnt, spielt die Diffusion aber keine so große Rolle für die globale Konzentrationsverteilung (s. a. Abb. 3-1), so dass eine mögliche hydrodynamische Dispersion im Modell nicht notwendigerweise berücksichtigt werden muss. Zusätzliche Erläuterungen und Ergänzungen siehe unter Punkt 3.1.1.3 *Fluss infolge „Konvektion“ (Fluidfluss)*.

#### 3.1.1.2 Fluss infolge Elektromigration

Der Beitrag der Migration zum Fluss ist,

$$\mathbf{j}_i^m = (\mathbf{v}_{ei}) c_i \quad (3.7)$$

Die Elektromigration resultiert aus der Kraft, die ein elektrisches Feld auf geladene, in der Porenlösung befindliche Moleküle ausübt. Die Geschwindigkeit infolge Elektromigration  $\mathbf{v}_{ei}$  ist proportional zu der Ladung der Ionen und dem lokalen elektrischen Feld,

$$\mathbf{v}_{ei} = -u_i z_i F \tau \nabla \phi \equiv K_{ei}^* \nabla \phi \quad (3.8)$$

wobei  $z_i$  die Valenz,  $u_i = D_i/RT$  die Mobilität (mol·s/kg) und  $K_{ei}^*$  einen effektiven Migrationskoeffizienten ( $m^2/V \cdot s$ ) darstellt. Mit der Definition der elektrischen Feldstärke  $E = -\nabla\phi$  (V/m) bewegen sich positiv geladene Ionen in Richtung des Feldes. Ungeladene Teilchen mit der Ladung  $z = 0$  und adsorbierte Stoffe mit keiner Mobilität ( $u = 0$ ) bewegen sich nicht durch Migration.

### 3.1.1.3 Fluss infolge „Konvektion“ (Fluidfluss)

Anschaulicher ausgedrückt handelt es sich beim Fluss infolge Konvektion um den Fluidfluss im Medium (s. a. Abb. 3-1), während die Flüsse infolge Migration und Diffusion als Speziesfluss bezeichnet werden können. Aus mathematischer Sicht ist die Elektromigration ein konvektiver Term. Im Folgenden werden aber aus anschaulichen Gründen unter Konvektion die Prozesse, die zu einem Fluidfluss führen, zusammengefasst. Das ausgetragene Porenvolumen bei einer elektrokinetischen Bodensanierung ist also immer ein Produkt des Fluidflusses.

Der von der Konvektion verursachte Fluss lautet (JACOBS 1995a),

$$j_i^c = (v_c) c_i \quad (3.9)$$

Die konvektive Geschwindigkeit  $v_c$  (m/s) ergibt sich aus der Summe der Geschwindigkeit infolge eines elektroosmotischen Gradienten  $v_{eo}$  und eines hydraulischen Gradienten  $v_h$  (m/s). Es gilt (JACOBS 1995a),

$$v_c = v_{eo} + v_h \quad (3.10)$$

Nach JACOBS & PROBSTEIN (1996) muss für die Berechnung der elektroosmotischen Geschwindigkeit  $v_{eo}$  die Tortuosität mit berücksichtigt werden. Die modifizierte Helmholtz-Smoluchowski Gleichung (Gl. 2.23) lautet dann,

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon \zeta \tau}{\eta} \cdot \nabla \phi \equiv K_e^* \nabla \phi \quad (3.11)$$

$K_e^*$  ist gleich der effektiven elektroosmotischen Permeabilität in  $m^2/(V \cdot s)$  (von JACOBS 1995a eingeführt, von DZENITIS (1997b) mittlere effektive Permeabilität  $k_a$  genannt). Man muss beachten, dass es unterschiedliche Definitionen für eine elektroosmotische Durchlässigkeit in der Literatur gibt.

Nach DZENITIS (1996) kann man z. B. auch schreiben:

$$\begin{aligned} K_e &= -\varepsilon n \zeta \tau \\ \xrightarrow{\text{daraus folgt}} v_{eo} &= -\frac{K_e}{n\eta} \nabla \phi \end{aligned} \quad (3.12)$$

$K_e$  ist die elektroosmotische Permeabilität in N/V,  $n$  ist die Porosität des Mediums.

### 3.1. Transport Modell

---

Für den eindimensionalen Fluss in einem inkompressiblen Medium erfordert die angenommene Massenerhaltung eine konstante elektroosmotische Geschwindigkeit über die gesamte Länge  $L$  (m) des Mediums. Variieren kann sie nur als Funktion der Zeit. Um aber zum Ausdruck zu bringen, dass die elektrische Feldstärke und das Zeta-Potential räumlich variieren können, muss die Gleichung 3.12 für eindimensionale Verhältnisse folgendermaßen modifiziert werden,

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon\tau}{\eta} \left\langle \zeta \frac{\partial\phi}{\partial x} \right\rangle \quad (3.13)$$

wobei (z. B. EYKHOLT & DANIEL 1994) gilt,

$$\langle f \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) \partial x \quad (3.14)$$

Die eckigen Klammern und das Integral bringen zum Ausdruck, dass die elektrische Feldstärke und das Zeta-Potential als räumliches Mittel betrachtet werden können. Das bedeutet, die  $v_{eo}$  wird über das räumlich variierende Zeta-Potential und das elektrische Feld berechnet, aber es wird angenommen, dass sie für einen gegebenen Zeitpunkt konstant über das gesamte Medium sind.

Grundlage für die Geschwindigkeit  $v_h$  aufgrund eines Druckgradienten ist das Darcy'sche Gesetz. (z. B. JACOBS 1995a).

$$v_h = -\frac{K_h}{n\eta} \nabla p \equiv K_h^* \nabla p \quad (3.15)$$

$K_h$  ist die hydraulische Permeabilität in  $m^2$ ,  $p$  ist der Druck in Pa und  $K_h^*$  ist die effektive hydraulische Permeabilität in  $m^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$ .

Im europäischen Raum wird anstelle der hydraulischen Permeabilität meist ein hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  (m/s) als Anhaltspunkt für die Durchlässigkeit eines Bodens angegeben, der mit der Filtergeschwindigkeit  $v_f$  in folgender Beziehung steht (z. B. MATTHEß & UBEL 1983)

$$v_f = -k_f \nabla h \quad (3.16)$$

wobei  $h$  die Druckhöhe in m ist.

Ebenso kann die Filtergeschwindigkeit über die Permeabilität ausgedrückt werden (MATTHEß & UBEL 1983),

$$v_f = -\frac{K_h}{\eta} \nabla p \quad (3.17)$$

Wird die durchflusswirksame Porosität  $n_f$  berücksichtigt, erhält man die Definition für die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  (z. B. HÖLTING 1992).



$$v_a = \frac{v_f}{n_f} = -\frac{K_h}{\eta n_f} \nabla p \quad (3.18)$$

Der Unterschied zwischen der Geschwindigkeit  $v_h$  (Gl. (3.15)) und der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  (Gl. 3.18) liegt in der Verwendung der durchflusswirksamen Porosität.

Für die Umrechnung von Permeabilität  $K_h$  und dem hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  gilt (MATTHEB & UBEL 1983):

$$K_h = \frac{k_f \cdot \eta}{\gamma_w} \quad (3.19)$$

wobei  $\gamma_w = \rho_w \cdot g$  die Wichte in  $\text{N/m}^3$  von Wasser ist.  $\rho_w$  ( $\text{kg/m}^3$ ) ist die Dichte von Wasser und  $g$  ( $\text{kg} \cdot \text{m/s}^2$ ) ist die Gravitationskonstante.

Die allgemeine Gleichung für die konvektive Geschwindigkeit lautet somit,

$$v_c = -\frac{K_e}{n\eta} \nabla \phi - \frac{K_h}{n\eta} \nabla p \quad (3.20)$$

Nun kann auch eine Erklärung gegeben werden, warum die hydrodynamische Dispersion in erster Annäherung vernachlässigt werden kann. Die hydrodynamische Dispersion resultiert aus dem Unterschied zwischen der mittleren Fluidgeschwindigkeit und den lokalen Geschwindigkeiten. Mit einheitlichen  $n$ ,  $\eta$ ,  $k_e$  und  $\nabla \phi$ , der Annahme eines inkompressiblen Flusses ( $\nabla \cdot v_c = 0$ ) und keinem von außen angelegtem Druckgradienten ( $\nabla p = 0$ ) entwickelt sich ein nahezu konstantes Geschwindigkeitsprofil (s. a. Kapitel 2.3.1 *Elektroosmose* und Abb. 3-1), so dass es zu keinem Dispersionsmechanismus kommt. Das ist nur eine erste Annäherung, denn Variationen des Zeta-Potentials und elektrischen Feldes während des Ablaufs der Elektroosmose verursachen Druckunterschiede und somit unterschiedliche Geschwindigkeiten im Medium.

Sind also innerhalb des betrachteten Mediums lokal größere Druckunterschiede z. B. durch lokal stark variierende elektroosmotische und/oder hydraulische Durchlässigkeiten, muss noch die mechanische Dispersion mit berücksichtigt werden. Die longitudinale hydrodynamische Dispersion  $D_L$  ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) berechnet sich nach FETTER (1999),

$$D_L = \alpha_L v_c + D_i^* \quad (3.21)$$

wobei  $\alpha_L$  (m) die longitudinale Dispersivität ist. Im zweidimensionalen Fall muss zusätzlich die transversale hydrodynamische Dispersion beachtet werden,

$$D_T = \alpha_T v_c + D_i^* \quad (3.22)$$

$\alpha_T$  (m) ist die transversale Dispersivität. In den folgenden Gleichungen wird zur Vereinfachung nicht mehr zwischen hydrodynamischer und molekularer Diffusion unterschieden. Beide Prozesse werden unter dem Koeffizienten  $D_i$  zusammengefasst.

### 3.1.2 Transportgleichungen der individuellen Stoffe

Die aus dem vorherigen Abschnitt resultierende Gesamtmassenflussgleichung lautet,

$$\mathbf{j}_i = (\mathbf{v}_c + \mathbf{v}_{ei})c_i - D_i \nabla c_i \quad (3.23)$$

Die makroskopische Massenerhaltungsgleichung für den Transport eines individuellen Stoffes kann nach z. B. JACOBS & PROBSTEIN (1996) folgendermaßen beschrieben werden,

$$\frac{\partial n c_i}{\partial t} + \nabla \cdot n \mathbf{j}_i = n R_i \quad (3.24)$$

$R_i$  ist die Stoffproduktionsrate infolge chemischer Reaktionen und physikalischer Transformationen (z. B. Ausfällung/Auflösung etc.). JACOBS (1995a) zeigte, dass die Gleichung 3.24 auch dann gilt, wenn bei der molaren Gesamtkonzentration  $c_i$  die molare adsorbierte Konzentration  $c_i^a$  mit berücksichtigt wird. Hergeleitet wird die Gleichung 3.24 durch eine Massenbilanz in einem infinitesimalen Kontrollvolumen (Details siehe JACOBS 1995a). Die Porosität kann aus der Gleichung 3.24 entfernt werden, wenn man annimmt, dass sie als konstant im Medium betrachtet werden kann, dies führt zu,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = R_i \quad (3.25)$$

Die aus dem vorherigen Abschnitt resultierende Gesamtmassenflussgleichung lautet,

$$\mathbf{j}_i = (\mathbf{v}_c + \mathbf{v}_{ei})c_i - D_i \nabla c_i \quad (3.26)$$

Setzt man die Gleichung 3.23 für den Stofffluss in die Gleichung 3.25 ein, erhält man die allgemeine elektrokinetische Konvektions-Diffusionsgleichung,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - (\mathbf{v}_c + \mathbf{v}_{ei}) \nabla c_i + D_i \nabla^2 c_i = R_i \quad (3.27)$$

Die Gleichung 3.27 ist die Grundlage des mathematischen Modells und der numerischen Formulierungen in dieser Arbeit.

## 3.2 Modell der chemischen Reaktionen

Das hier beschriebene chemische Reaktionsmodell basiert auf MOREL & HERING (1993), JACOBS (1995a), JACOBS & PROBSTEIN (1996) und DZENITIS (1996). Der Lösungsansatz für die chemischen Reaktionen basiert auf der Nutzung von Erhaltungsgrößen  $T_k$  (engl.: conserved oder total quantities), wie die Masse der Elemente oder die Nettoladung der beteiligten Stoffe, die während der chemischen Reaktionen und Sorptionsprozesse konstant sind. Diese Annahme eignet sich besonders gut, wenn die chemischen Reaktionen und Sorptionsprozesse schnell im Vergleich zu den Transportprozessen ablaufen. Eine Übersicht

über die Zeiträume, die bei der elektrokinetischen Bodensanierung auftreten, gibt Tabelle 3-1. Dabei geht hervor, dass die Zeiträume für homogene Reaktionen um einige Größenordnungen kleiner sind als die der Transportprozesse. Unter diesen Bedingungen können die individuellen Stofftransportgleichungen, die aufgrund ihrer langsamen Zeiträume sehr schwierig zu handhaben sind, durch Transportgleichungen, basierend auf Erhaltungsgrößen  $T_k$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) ersetzt und komplettiert werden mit chemischen Gleichgewichtsbedingungen, wobei angenommen wird, dass ein chemisches Gleichgewicht erreicht wird, bevor die charakteristischen Zeiträume der Transportprozesse erreicht werden. Dadurch wird erreicht, dass der Reaktionsterm aus den Transportgleichungen entfernt werden kann und damit nur die Zeiträume der Transportprozesse bei der nun viel zugänglicheren numerischen Integration gelöst werden müssen (JACOBS 1995a und JACOBS & PROBSTEIN 1996).

Tab. 3-1: Charakteristische Zeiträume für die wesentlichen Abläufe bei der elektrokinetischen Bodensanierung (nach JACOBS 1995a).

Transport Prozesse <sup>1</sup>		Chemische Prozesse <sup>2</sup>	
Elektromigration	$10^2$ s	Protonentransfer zu $\text{H}_2\text{O}$	$10^{-12}$ s
Elektroosmose	$10^4$ s	Dissoziation starke Säure	$10^{-8}$ s
Diffusion	$10^5$ s	Dissoziation schwache Säure	$10^{-6}$ s
		Anorganische Komplexbildung	$10^{-6} - 10^{-2}$ s
		Adsorption/Ionenaustausch	$10^1 - 10^4$ s
		Lösung/Ausfällung	$10^2 - 10^7$ s

<sup>1</sup> Basierend auf einer Längenskala von 0,01 m

<sup>2</sup> Übernommen von MOREL & HERING 1993

Man fasst die Konzentrationen der individuellen Stoffe  $c_i$  zu einer Gesamtmenge  $T_k$  zusammen, die durch chemische Reaktionen voneinander abhängig sind und/oder Sorptionsprozessen unterliegen. Dem eigentlichen Transportprozess unterliegt dann nur noch die Erhaltungsgröße  $T_k$ .

Der große Vorzug der Annahme von Erhaltungsgrößen ist, dass die Beschreibung der chemischen Prozesse separat in einem Modul oder einer Funktion in einem elektrokinetischen Bodensanierungsmodell betrachtet werden kann, so dass die Beschreibung verschiedener chemischer Systeme einen minimalen Einfluss auf den numerischen Code des Transportmodells hat. Zudem sind bei vielen kommerziell erhältlichen Programmen für chemische Gleichgewichte typischerweise Erhaltungsgrößen die Eingangsdaten für die Berechnung der unterschiedlichen chemischen Systeme. Dadurch kann man das neu entwickelte chemische Modell durch den Vergleich mit Standard-Gleichgewichtsprogrammen verifizieren, und zudem hat man sogar die Möglichkeit, solche Programme als Teil eines Modells für die elektrokinetische Bodensanierung zu nutzen (JACOBS 1995a).

Wie aus Tabelle 3-1 hervorgeht, ist es nicht immer möglich, von Gleichgewichtsbedingungen für alle chemischen Reaktionen, besonders bei längeren Zeiträumen auszugehen, z. B. bei

### 3.2. Modell der chemischen Reaktionen

---

lang andauernden Lösungs- und Ausfällungsprozessen könnte in den Zeiträumen der Transportprozesse kein Gleichgewicht erreicht worden sein, trotzdem kann die Annahme von Erhaltungsgrößen immer noch erfolgreich mit einigen Modifikationen angenommen werden, denn man kann die chemischen Reaktionen in zwei Gruppen unterteilen (JACOBS 1995a):

- schnelle Reaktionen, deren charakteristische Zeit viel kleiner ist als die der Transportprozesse.
- langsame Reaktionen, deren charakteristische Zeit ähnliche Größenordnungen hat wie die der Transportprozesse.

Reaktionen, die viel langsamer ablaufen als die Transportprozesse, können vernachlässigt werden. In den Zeiträumen der schnellen chemischen Reaktionen wird nur wenig oder keine Masse zu dem System infolge des Transports oder langsamer Reaktionen zu- oder abgeführt, während in den Zeiträumen der Transportprozesse die schnellen chemischen Reaktionen immer ein Gleichgewicht erreichen. Deshalb kann, in den Zeiträumen der Transportprozesse, die Existenz eines Pseudo-Gleichgewichtsstadiums angenommen werden, bei dem die Gesamtmenge verfügbarer Reaktanten und Produkte für chemische Transformationen durch den Transportprozess und die langsamen chemischen Reaktionen kontrolliert wird (JACOBS 1995a und JACOBS & PROBSTEIN 1996).

Bei der Berechnung der Erhaltungsgrößen werden also nur die schnellen chemischen Reaktionen betrachtet, die dazu gehörigen Transportgleichungen beinhalten nur noch die Produktionsrate der langsamen Reaktionen. Mit der Definition, dass die charakteristischen Zeiträume für die langsamen Reaktionen und Transportprozesse die gleiche Größenordnung besitzen, sind diese Gleichungen numerisch nicht mehr so schwierig umzusetzen.

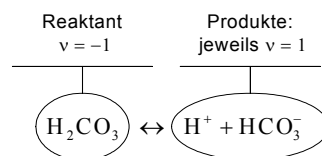
Für die Entwicklung des chemischen Reaktionsmodells müssen chemische Reaktionen und physikalische Transformationen (z. B. Adsorption) betrachtet werden,



Sie können in einer allgemeinen Form wiedergegeben werden,

$$\sum_{i=1}^N v_{ji} S_i = 0 \quad (3.29)$$

$N$  ist die Anzahl der beteiligten Stoffe,  $S$  ist ein Platzhalter für den Namen des Stoffes und  $v_{ji}$  ist der stoichiometrische Koeffizient des Stoffes  $i$  bei der chemischen Reaktion  $j$ . Er ist positiv für die Produkte und negativ für die Reaktanten. Als Beispiel möchte ich die Werte für die stoichiometrischen Koeffizienten für die folgende chemische Reaktion geben.



Der Ausdruck für eine Reaktion  $\xi_j$  wird definiert, um die Beziehung der Konzentration  $c_i$  des Stoffes  $i$  und des stoichiometrischen Koeffizienten zu verdeutlichen,

$$\frac{\partial c_i}{\partial \xi_i} = v_{ji} \quad (3.30)$$

An dieser Stelle ist es sinnvoll, einzelne Erhaltungsgrößen zu definieren, z. B. mit der Annahme der Erhaltung der Elementmasse kann  $T_k$  definiert werden als die gesamte Masse eines jeden Elementes oder mit der Annahme der Erhaltung der Ladung als Gesamtladung (JACOBS & PROBSTEIN 1996). Erhaltungsgrößen können auch definiert werden aus der Stoichiometrie einer chemischen Reaktion (MOREL & HERING 1993 und JACOBS & PROBSTEIN 1996). Für alle Fälle lautet die Beziehung (JACOBS & PROBSTEIN 1996),

$$T_k = \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} c_i \quad \forall k = 1, \dots, M \quad (3.31)$$

wobei  $\alpha_{ik}$  die Verteilung eines jeden Stoffes  $i$  in der Erhaltungsgröße  $T_k$  ausdrückt,  $N$  die Anzahl der Stoffe und  $M$  die Anzahl der Erhaltungsgrößen im System ist.

Unter Annahme der Erhaltung der Masse der Elemente kann diese Beziehung illustriert werden. Aus Gleichung 3.31 kann die Gesamtmenge eines jeden Elementes im System berechnet werden, wobei  $\alpha_{ik}$  die Anzahl eines Elementes  $k$  in der Molekularformel des Stoffes  $i$ ,  $N$  die Anzahl der Stoffe und  $M$  die Anzahl der Elemente ist, die unabhängig voneinander im System vorkommen. In der Matrixschreibweise beschreibt  $M$  die Anzahl der Reihen und  $\alpha_{ik}$  die Spalten einer Matrix. Typischerweise ist  $M$  gleich der Anzahl der Elemente im System, obwohl sie in einigen Fällen auch kleiner sein kann. Multipliziert man die individuellen Transportgleichungen (Gl. 3.25) durch  $\alpha_{ik}$  und summiert über  $i$ , erhält man,

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ik} \left( \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i - R_i \right) = 0 \quad (3.32)$$

Aber wenn die Gesamtmasse eines jeden Elementes erhalten bleibt, ergibt sich,

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ik} R_i = \frac{\partial T_k}{\partial \xi_i} = \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} v_{ij} = 0 \quad (3.33)$$

Mit der Gleichung 3.31 erhält man,

$$\frac{\partial T_k}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} \nabla \cdot \mathbf{j}_i = \sum_{i=1}^N \alpha_{ik} v_{ij} \frac{\partial \xi_i}{\partial t} = 0 \quad (3.34)$$

Diese  $k = 1, \dots, M$  Gleichungen sind die tatsächlichen Transportgleichungen, die nun über Zeit integriert werden müssen. Sind die Werte für die Erhaltungsgrößen für eine gegebene Zeit bekannt, können die individuellen Stoffkonzentrationen in der Porenlösung berechnet werden, indem die algebraischen Beziehungen der chemischen und sorptiven Gleichgewichte gelöst werden. Für ein chemisches System mit  $N$  chemischen Stoffen und  $M$  Erhaltungsgrößen ergibt sich folgendes System aus  $2N$  Gleichungen und  $2N$  Unbekannten:

$2N$  Unbekannte: Konzentration des individuellen Stoffes in der Porenlösung und der adsorbierten Menge im Boden  $\{c_1, \dots, c_N\}$ ,  $\{c_1^a, \dots, c_N^a\}$ .

### 3.2. Modell der chemischen Reaktionen

---

$2N$  Gleichungen:  $M$  Erhaltungsgleichungen (Gl. 3.31) mit den berechneten Werten für die Erhaltungsgrößen aus den Transportgleichungen (3.34).

➤  $N$  Adsorptionsisothermen

$$c_i^a = f_i(c_1, \dots, c_N) \quad (3.35)$$

➤ und  $N - M$  Gleichungen infolge des Massenwirkungsgesetzes

$$K_i = \prod_{j=1}^N (c_j)^{\nu_{ji}} \quad (3.36)$$

wobei  $K_i$  ein Gleichgewichtskoeffizient ist. Der Gleichgewichtskoeffizient muss nicht konstant sein, sondern kann, wenn notwendig, als Funktion der Konzentration, Temperatur, usw. definiert werden.

Zwei weitere Annahmen können gemacht werden, um die Lösung der verbleibenden Transportgleichungen zu vereinfachen:

1. Die Lösung wird als verdünnt angesehen, deshalb kann die Konzentration von Wasser als konstant angesehen werden und muss deshalb nicht mehr als ein Stoff behandelt werden.
2. Es wird eine Erhaltungsgröße definiert, die sich aus der Summe der geladenen Stoffe ergibt. Mit  $\alpha_{i0} = z_i$  und der Annahme von Elektroneutralität erhält man,

$$\sum_{i=1}^N z_i c_i = 0 \quad (3.37)$$

Mit der Gleichung 3.31 bedeutet das

$$T_0 = T_e = 0 \quad (3.38)$$

Mit dieser Annahme ist die Erhaltungsgröße  $T_0$  nicht mehr am Transport beteiligt und eine Elektroneutralität wird erzwungen durch ein angenommenes chemisches Gleichgewicht.

Um ein konkretes Beispiel in diesem Rahmen zu geben, wird ein System mit NaCl und Phenol betrachtet. Basierend auf der Tabelle 3-2, hat das System an Gleichungen in diesem Fall sechs Unbekannte  $\{c_1, \dots, c_6\}$  und es ergeben sich folgende Beziehungen,

$$\begin{aligned} T_0 &= T_e = H - OH - C_6H_5O^- + Na - Cl \\ T_1 &= C_6H_5OH + C_6H_5O^- \\ T_2 &= Na \\ T_3 &= Cl \end{aligned} \quad (3.39)$$

Das bedeutet, dass es  $N - M = 2$  Gleichgewichtsgleichungen geben muss, welche sich durch Gleichungen infolge der Massenwirkung ergeben,

$$\begin{aligned}
 K_w &= H \cdot OH \\
 K_{phenol} &= H \cdot C_6H_5O^- \cdot (C_6H_5OH)^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{3.40}$$

Dies ist nur eine mögliche Variante für ein solches System, aber es zeigt auf jeden Fall die großen Vorzüge der Umwandlung der Konzentrationen in Erhaltungsgrößen. Obwohl sechs Stoffe am System beteiligt sind, ergeben sich nur drei Gleichungen für den zeitabhängigen Transport, denn  $T_0$  wird immer als Null angesehen.

Tab. 3-2: Nomenklatur für ein System mit Phenol und NaCl.

Stoff	Konzentration $c_i$ (Kursiv)	Erhaltungsgröße	Symbol
$H^+$	$H$	Ladung	$T_0$
$OH^-$	$OH$	Phenol (Gesamt)	$T_1$
$C_6H_5OH$	$C_6H_5OH$	Na	$T_2$
$C_6H_5O^-$	$C_6H_5O$	Cl	$T_3$
$Na^+$	$Na$		
$Cl^-$	$Cl$		

### 3.3 Grenzbedingungen der Konzentrationen

In diesem Kapitel werden die Grenzbedingungen behandelt, die bei der Integration der Transportgleichungen benutzt werden. Eine typische Grenzbedingung ist, dass in den externen „randlichen“ Bereichen kein Fluss existiert (engl. no flow boundary), da eine impermeable, nicht reaktive und nicht leitende Begrenzung angenommen wird. Die Elektrodenreservoirs sind aus zwei Hauptkomponenten aufgebaut:

- Einer Filterplatte, die den Boden von der Lösung im Reservoir trennt
- Einer aktiven Elektrode, die in der Lösung der Kammer eingetaucht ist

Das Innere der Elektrodenreservoirs wird bei der Berechnung nicht mit einbezogen, um zu vermeiden, dass die unbestimmte Natur der Konvektion in der Lösung des Reservoirs und die komplizierten Phänomene in der Nähe der aktiven Elektroden berücksichtigt werden müssen. Die Konzentrationen in der Filterplatte und die Konzentrationen der Lösung im Reservoir müssen deshalb genauer spezifiziert werden.

Die Elektroden können klassifiziert werden durch den Abfluss (JACOBS 1995a)

$$Q_{in,out} = v_c A_m \tag{3.41}$$

### 3.3. Grenzbedingungen der Konzentrationen

$Q$  ist der Zu- oder Abfluss in  $\text{m}^3/\text{s}$  und  $A_m$  ist die Querschnittsfläche des porösen Mediums in  $\text{m}^2$ .

- Förderelektroden (engl. sink electrodes): Die Porenlösung fließt vom Boden in das Reservoir der Elektrode ( $Q_{\text{out}} > 0$ ), und
- Schluck- oder Quellelektroden (engl. source electrodes): Die Lösung fließt vom Reservoir der Elektrode in den Boden ( $Q_{\text{in}} \leq 0$ )

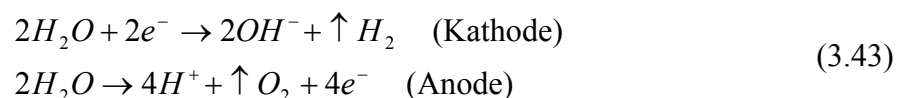
Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, wie mit den Reservoirs einer Elektrode verfahren werden kann:

- Drainierte Elektrode: An der Förder-Elektrode wird die Porenlösung gefördert und an der Schluck-Elektrode wird Flüssigkeit nachgeführt.
- Gewaschene Elektrode: Eine externe Lösung zirkuliert durch das Reservoir. Ziel kann es zum Beispiel sein, im Reservoir konstante pH-Wert Bedingungen zu erreichen.

In beiden Fällen bleibt das Volumen  $V_r$  ( $\text{m}^3$ ) der Flüssigkeit in den Elektrodenreservoirs konstant, da  $Q_{\text{in}} = Q_{\text{out}}$  ist. Es wird angenommen, dass das Elektrodenreservoir über einen konstanten Flächenquerschnitt mit dem Medium  $A_m$  verbunden und gut durchmischt ist, so dass von einer einheitlichen Konzentration  $c_r$  im Reservoir ausgegangen werden kann. Durch Integration der Gleichung 3.10 für die konvektive Geschwindigkeit  $v_c$  über das Volumen des Reservoirs erhält man nach DZENITIS (1996) eine gewöhnliche Differentialgleichung für die Masse der Spezies  $i$ ,

$$V_r \frac{\partial c_r}{\partial t} = \underbrace{Q_{\text{in}} c_{i,\text{in}} - Q_{\text{out}} c_{i,\text{out}}}_{\text{Einfluss Konvektion}} - \underbrace{\int_{A_m} \mathbf{j}_i \cdot \partial A}_{\text{Gesamt-massenfluss}} + \underbrace{V_r R_i + \int_{A_m} \frac{v_{ei}}{F} \mathbf{i}_i \cdot \partial A}_{\text{Produktion chemisch (Lösung) elektrochemisch}} \quad (3.42)$$

wobei  $\partial A$  in diesem Fall die erreichbare Fläche für den Massentransfer ausdrückt. Das Integral über den Massenfluss  $\mathbf{j}_i$  (Gl. 3.23) berechnet die Masse des Stoffes  $i$ , die in oder aus dem Reservoir infolge Elektromigration, Elektroosmose oder Diffusion fließt. Der Konvektionsterm  $v_c$  (Gl. 3.10) drückt aus, ob der Fluss vom Reservoir in den Boden ( $c_r$  wird als Konzentration im Boden unmittelbar an der Grenze zum Reservoir angenommen) oder vom Boden in das Reservoir fließt (die Konzentration vom porösen Medium an der Grenze zum Reservoir wird beibehalten). Die beiden letzten Terme beschreiben die Produktion infolge chemischer Reaktionen und Sorptionsprozesse sowie elektrochemische Reaktionen (FARADAY'sches Gesetz).  $\mathbf{i}$  ist die Stromdichte in  $\text{A}/\text{m}^2$  und  $v_{ei}$  ist ein elektrochemischer stoichiometrischer Koeffizient, der die Mol eines Stoffes  $i$  liefert, die pro Mol der Ladung in einem elektrischen Kreislauf produziert oder zerstört werden. Ist die Elektrolyse von Wasser die einzige elektrochemische Reaktion, gilt sowohl für  $\text{H}^+$  als auch für  $\text{OH}^-$   $v_{ei} = 1$ ,





Die elektrochemischen Produktionsraten an den Grenzen (Elektroden) ergeben im eindimensionalen Fall dann,

$$R_H = \frac{nA_m}{V_{ar}} \frac{\mathbf{i}}{F} \quad (\text{Anode}) \quad (3.44)$$

und,

$$R_{OH} = \frac{nA_m}{V_{kr}} \frac{\mathbf{i}}{F} \quad (\text{Kathode}) \quad (3.45)$$

### 3.4 Elektrische Feldverteilung

Das elektrostatische Potential für einen gegebenen Zeitpunkt wird berechnet mit der Annahme von der Erhaltung der Ladung. Angenommen wird, dass die Bodenmatrix leitend ist. Die gesamte Stromdichte  $\mathbf{i}$  ergibt sich dann aus der Verteilung der Ionen durch den Transport in der Porenlösung und der Leitfähigkeit im Boden nach dem Ohm'schen Gesetz zu (JACOBS & PROBSTEIN 1996),

$$\mathbf{i} = F \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{j}_i - \sigma_s \nabla \phi \quad (3.46)$$

wobei  $\sigma_s$  die mittlere elektrische Leitfähigkeit des Boden ist, die man auch als Oberflächenleitfähigkeit bezeichnen kann (s. a. Kapitel 5.3 *Tortuosität und Oberflächenleitfähigkeit*).

Eine Ladungsbilanz in einem infinitesimal kleinen Volumen des porösen Mediums führt zu (JACOBS 1995a),

$$\frac{\partial}{\partial t} = F \sum_{i=1}^N z_i c_i + \nabla \cdot \mathbf{i} = F \sum_{i=1}^N z_i R_i = 0 \quad (3.47)$$

Mit der Gleichung 3.37 folgt (JACOBS & PROBSTEIN 1996),

$$\frac{\partial T_0}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (3.48)$$

und mit der Gleichung 3.38 wird angenommen, dass sich die Ladung gegenseitig aufhebt (Elektroneutralität) und schließlich zur Stromkontinuitätsbedingung (JACOBS 1995a, JACOBS & PROBSTEIN 1996 und DZENITIS 1996) führt,

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (3.49)$$

Im eindimensionalen Fall bedeutet dies, dass die Stromdichte für einen gegebenen Zeitpunkt konstant über das poröse Medium ist (DZENITIS 1996).

Die Substitution der Gleichung 3.46 in die Gleichung 3.49 zeigt, dass der Fluss der individuellen Spezies nicht unabhängig ist, sich aber unter dem Zwang folgender Beziehung verhält (JACOBS & PROBSTEIN 1996),

$$\nabla \cdot \left( F \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{j}_i \right) = \nabla \cdot (\sigma_s \nabla \phi) \quad (3.50)$$

Mit der Substitution der Ausdrücke für den Stofffluss (Gl. 3.23) in die Gleichung 3.50 und der Vernachlässigung der Verteilung infolge Konvektion, ergibt sich mit der Neuordnung der Terme folgende Gleichung (JACOBS & PROBSTEIN 1996 JACOBS 1995a),

$$\nabla \cdot \left( F \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{v}_{ei} c_i \right) - \nabla \cdot (\sigma_s \nabla \phi) = \nabla \cdot \left( F \sum_{i=1}^N z_i D_i^* \nabla c_i \right) \quad (3.51)$$

Wenn man nun noch die Definition der Geschwindigkeit infolge Elektromigration  $\mathbf{v}_{ei}$  (Gl. 3.8) in die Gleichung 3.51 einsetzt, erhält man schließlich diese Gleichung (JACOBS 1995a, JACOBS & PROBSTEIN 1996 und DZENITIS 1996),

$$-\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = \nabla \cdot \left( F \sum_{i=1}^N z_i D_i^* \nabla c_i \right) \quad (3.52)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi$$

wobei die elektrische Leitfähigkeit durch das Ohm'sche Gesetz definiert ist als,

$$\sigma = \tau \sigma_p + \sigma_s = F^2 \tau \sum_{i=1}^N z_i^2 u_i c_i + \sigma_s \quad (3.53)$$

Deshalb kann zu jeder Zeit das elektrostatische Potential aus der individuellen Stoffkonzentrationsverteilung gefunden werden durch die Lösung der Gleichung 3.52 durch geeignete Grenzbedingungen ( $\sigma_p$  ist die Leitfähigkeit in der Porenlösung in S/m).

Im eindimensionalen Fall kann man als Grenzbedingung entweder von einem konstanten Potential  $\Delta \phi$  oder von einer konstanten Stromstärke  $i$  (A) ausgehen.

Mit der initialen Bedingung für alle  $x$  bei  $t = 0$  und der angelegten Spannung  $\phi_a$  (SHAPIRO 1990) für den initialen elektrischen Gradient

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\phi_a}{L} \quad (3.54)$$

kann für den Fall konstanter Spannung durch die Randbedingungen für jeden Zeitpunkt  $\phi(x=0) = \phi_a$  und  $\phi(x=L) = 0$  die elektrostatische Potentialverteilung berechnet werden.

Für den Fall konstanter Stromstärke lauten die Randbedingungen dagegen  $\phi(x=0) = i_a / \langle \sigma \rangle$  und  $\phi(x=L) = 0$ , um die elektrostatische Potentialverteilung zu berechnen.  $i_a$  ist die angelegte Stromstärke und  $\langle \sigma \rangle$  die gemittelte elektrische Leitfähigkeit zum Zeitpunkt  $t$ .

### 3.5 Druckverteilung

In Rahmen dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass das poröse Medium als gesättigt und inkompressibel angesehen werden kann. Diese Annäherungen werden gemacht, um eine steigende Komplexität der folgenden Formulierungen zu vermeiden. In einem gesättigten

porösen Medium wird die Druckverteilung mit einer analogen Prozedur zur elektrostatischen Potentialverteilung berechnet. Mit der Annahme der Massenerhaltung der Porenlösung führt das Aufsummieren von Gleichung 3.10 in Analogie zur Gleichung 3.49 für die Ladungserhaltung zu folgender Kontinuitätsbedingung (JACOBS & PROBSTEIN 1996, DZENITIS 1996 und JACOBS 1995a).

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_c = 0 \quad (3.55)$$

Substituiert man diesen Ausdruck für die elektroosmotische und hydraulische Druckverteilung zu einer Porenlösungsgeschwindigkeit unter der Annahme konstanter Viskosität  $\eta$  der Porenlösung und Porosität  $n$  des Mediums, erhält man folgende Beziehung (JACOBS & PROBSTEIN 1996, DZENITIS 1996 und JACOBS 1995a).

$$-\nabla \cdot (K_h \nabla p) = \nabla \cdot (K_e \nabla \phi) \quad (3.56)$$

Die Druckverteilung kann dann berechnet werden, falls die Potentialverteilung im Medium bekannt ist. In den externen Bereichen des zu berechnenden Bereichs wird normalerweise von einer „no flow boundary“ und für den Druck auf die Elektrodenreservoirs wird meist von einem Atmosphärendruck ausgegangen. In einer Dimension ist deshalb der angelegte Druckgradient  $\Delta p$  gleich Null, d. h. der gesamte konvektive Fluss ist ein Resultat der Elektroosmose.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Umsetzung der Grenzbedingungen von EYKHOLT & DANIEL (1994) für eindimensionale Verhältnisse aufgezeigt.

Für den eindimensionalen Fall kann die Gleichung 3.11 umgeschrieben werden,

$$v_{eo} = \left\langle K_e^* \frac{\partial \phi}{\partial x} \right\rangle \quad (3.57)$$

Die elektrische volumetrische Flussrate  $Q_{eo}$  berechnet sich demnach z. B. nach EYKHOLT & DANIEL (1994) zu,

$$Q_{eo} = \left\langle K_e^* \frac{\partial \phi}{\partial x} \right\rangle A_m \quad (3.58)$$

wobei die Klammer benötigt wird, um die räumliche Variation von  $K_e^*$  zum Ausdruck zu bringen, da nicht von einem konstanten Zeta-Potential über das gesamte Medium ausgegangen werden kann.

Die Porendrücke in einem inkompressiblen porösen Material von konstanter Fluidichte können abgeschätzt werden über ein Bilanzieren der volumetrischen Flussrate. Die Flussrate ergibt sich aus einem als räumlich konstant angesehenen hydraulischen Gradienten und einem elektroosmotischen Gradienten,

$$\frac{Q_{eo}}{A_m} = -\frac{1}{K_h} \frac{\partial p}{\partial x} + \left\langle K_e^* \frac{\partial \phi}{\partial x} \right\rangle \quad (3.59)$$

### 3.6. Lösungsschema des mathematischen Modells

Sobald die Permeabilität  $K_h$  als konstant über das Medium angesehen wird, kann die Bilanzierung der Flussrate herangezogen werden, um den Druckgradienten zu berechnen. Gleichung 3.58, eingesetzt in 3.59 ergibt,

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{1}{K_h} \left( \overbrace{\left\langle K_e^* \frac{\partial \phi}{\partial x} \right\rangle}^{p \text{ gemittelt}} - \overbrace{K_e^* \frac{\partial \phi}{\partial x}}^{p \text{ lokal}} \right) \quad (3.60)$$

Bei einem externen Druckgradienten  $\Delta p = 0$  kann der innere, von der Elektrosmose herrührende Druckgradient berechnet werden, indem der lokale Druck vom mittleren Druck des Mediums abgezogen wird.

### 3.6 Lösungsschema des mathematischen Modells

Der Ablauf zur Umsetzung des mathematischen Modells ähnelt den Schemen, die von JACOBS (1995a) und JACOBS & PROBSTEIN (1996) beschrieben werden.

Aus einer bekannten räumlichen Verteilung der einzelnen Stoffe zu einer Zeit  $t$  mit den Konzentrationen  $\{c_i, \dots, c_N\}^t$ ,  $\{c_i^a, \dots, c_N^a\}^t$  ergeben sich folgende Schritte.

1. Berechnung der Werte und Variablen, die eine räumliche Abhängigkeit aufweisen oder abhängig sind vom ionischen Milieu oder Bodenkennwerte darstellen. (Zeta-Potential, hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert, Diffusionskoeffizienten der Stoffe, usw.).
2. Lösung für konstante Strombedingungen  $\nabla \cdot \mathbf{i} = 0$  zur Zeit  $t$  (Gl. 3.49) mit den geeigneten Grenzbedingungen, um die räumliche Verteilung des elektrischen Potentials  $\phi(x, t)$  zu erhalten. Alternativ dazu können gemessene oder „extern“ berechnete elektrische Felder berücksichtigt werden.
3. Lösung aufgrund der Bedingung der Massenerhaltung  $\nabla \cdot \mathbf{v}_c = 0$  (Gl. 3.55) der Porenlösung mit den geeigneten Grenzbedingungen, um die räumliche Verteilung der Druckverteilung  $p(x, t)$  zu erhalten.
4. Berechnung des Stofftransportes  $\mathbf{j}_i$  (Gl. 3.23) aus der bekannten Konzentrationsverteilung, des elektrischen Potentials und der Druckverteilung aus den Schritten 2 und 3.
5. Integrieren der gewöhnlichen Differentialgleichungen (Gl. 3.42), welche die Grenzbedingungen an den Elektroden beschreiben, um die Werte der Konzentrationen für einen neuen Zeitschritt  $t + t\Delta$  in den Elektrodenreservoirs zu erhalten.
6. Integration der Transportgleichungen für die Erhaltungsgrößen  $T_k$  (Gl. 3.34), um die neuen Werte für den nächsten Zeitschritt  $t + t\Delta$  zu erhalten. Alternativ können externe chemische Gleichgewichtsprogramme berücksichtigt werden.
7. Lösen aufgrund der chemischen und adsorptiven Gleichgewichtsbedingungen (Gl. 3.31, 3.35 und 3.36), um die räumliche Verteilung jeden Stoffes für einen neuen Zeitschritt  $t + t\Delta$  zu erhalten  $\{c_i, \dots, c_N\}^{t+\Delta t}$ ,  $\{c_i^a, \dots, c_N^a\}^{t+\Delta t}$ .

Das Ablaufschema des umgesetzten mathematischen Programms kann der Abbildung 3-3 entnommen werden.

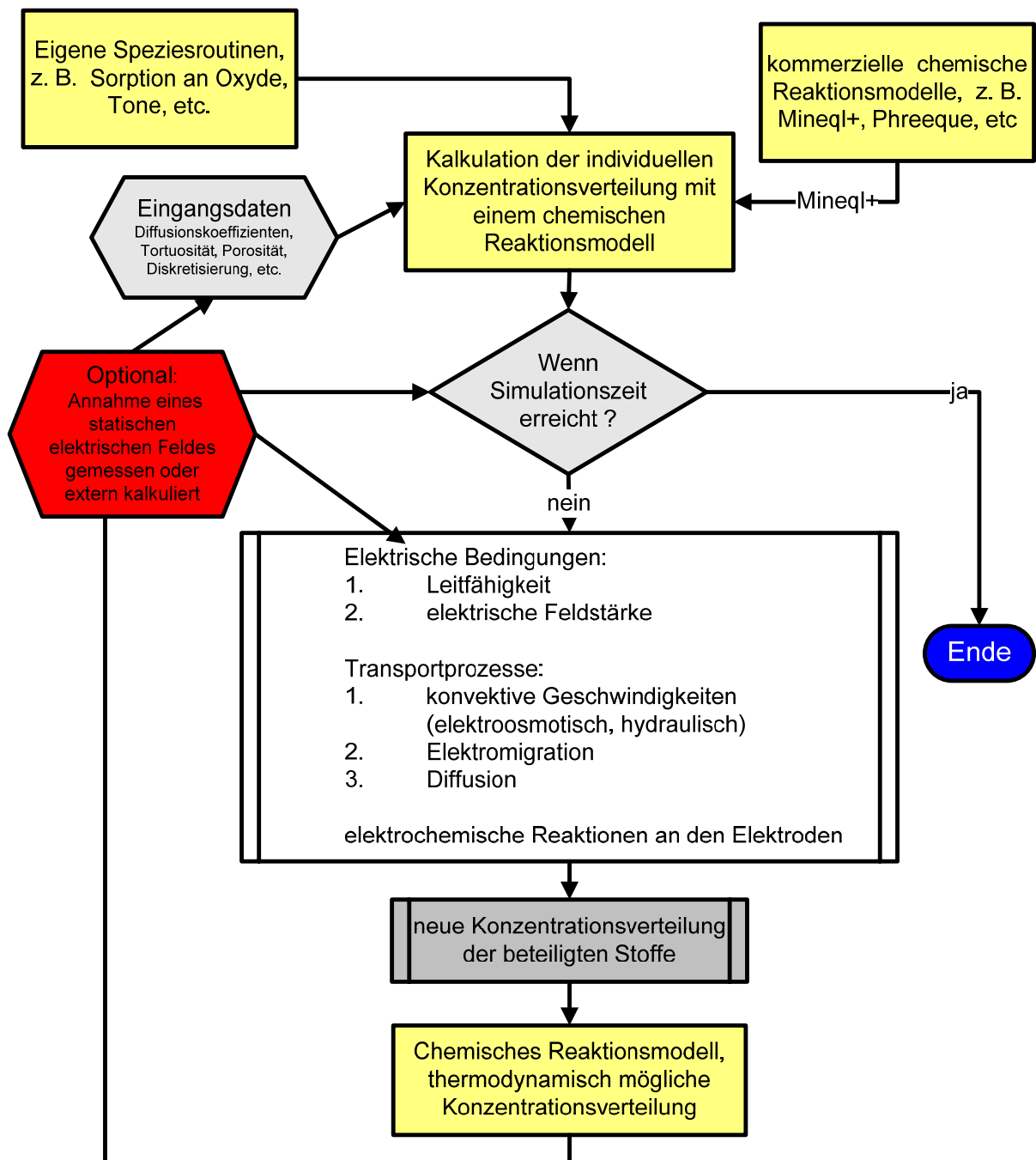


Abb. 3-3: Ablaufschema des umgesetzten mathematischen Modells.



## 4 MODELL

### 4.1 Einleitung

Als Lösungsmethoden der mathematischen Grundlagen kommen generell zwei unterschiedliche Ansätze in Frage:

- Analytische Lösungen mit geeigneten Vereinfachungen der allgemeinen Transportgleichung und der chemischen Reaktionen sind geschlossene Formelausdrücke und daher im Allgemeinen mit sehr geringem Aufwand berechenbar.
- Numerische Lösungen stellen im Allgemeinen die besseren Lösungsmethoden für das Modellieren elektrokinetischer Vorgänge dar, da sie in der Lage sind, das mathematische Modell genauer zu beschreiben und eine Variation in Raum und Zeit ermöglichen.

### 4.2 Numerisches Modell

Numerische Modelle zerlegen den Raum in homogene Teilstücke. Als Lösungsmethoden kommen Finite-Differenzen-Verfahren, Finite-Elemente-Verfahren und Random-Walk-Verfahren in Frage. Auf eine detaillierte prinzipielle Unterscheidung möchte ich an dieser Stelle nicht eingehen (siehe dazu z. B. KINZELBACH & RAUSCH 1995 und RANNACHER & STEIN 1997). Ein wesentlicher Unterschied der Finite-Verfahren besteht in der Unterteilung des Modellgebietes. Bei den Finite-Differenzen-Verfahren wird der Raum in rechteckige Zellen zerlegt, während bei den Finite-Elemente-Verfahren eine Vielzahl von geometrischen Unterteilungen des Raumes in Frage kommt. Dadurch ist ein solches Verfahren flexibler, da auch krummlinige Ränder effizienter nachgebildet werden können (KINZELBACH & RAUSCH 1995), deshalb sind für mehrdimensionale Verhältnisse Finite-Elemente-Verfahren zu bevorzugen. So wurde auch das bisher einzige zweidimensionale Modell für die elektrokinetische Bodensanierung von JACOBS (1995b) mit einem solchem Verfahren umgesetzt (2-D „*Model of the soil electroremediation process Version 1.0*“ vom Mai 1995), weitere Details findet man dazu bei JACOBS & PROBSTEIN (1996), JACOBS (1995a) und JACOBS et al. (1994). Für eindimensionale Verhältnisse genügt aber ein Finite-Differenzen-Modell, da die Geometrie des Modellgebietes relativ einfach ist. Random-Walk-Verfahren basieren auf Analogien, die zwischen stochastischen Differentialgleichungen und Massentransportgleichungen aufgestellt werden können (MCKINLEY & SAVVIDOU 1997). Ein wesentlicher Vorteil von Random-Walk-Verfahren besteht darin, dass sie definitiv mit dem Problem der „Massenerhaltung und -konstanz“ besser zurecht kommen als die Finite-Verfahren.

Die numerische Lösung der elektrokinetischen Prozesse ist schwierig, weil die Lösung nicht nur die Interaktionen zwischen dem Transport der Masse und der Ladung beschreiben muss, sondern auch ein stark nichtlineares System von partiellen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen involviert ist. Auch die Entwicklung dünner Grenzschichten, lokal sehr hoher elektrischer Felder und kinematischer Stöße, die auf die Porenlösung ausgeübt werden, erschweren plausible Modellrechnungen. Diese Faktoren resultieren in mehreren Zwängen bei der numerischen Umsetzung, wie z. B. bei der Diskretisierung und den Zeitintervallen, um eine numerische Stabilität zu erreichen.

Um mit diesen Schwierigkeiten fertig zu werden, können verschiedene Integrationsschemata verwendet werden. In vielen anderen Themenbereichen (z. B. Gasdynamik) müssen ähnliche Konvektions-Diffusions-Gleichungen gelöst werden, so dass viele Probleme auf die Elektrokinetik übertragen werden können. Verschiedene Lösungsansätze findet man z. B. bei ROJANI (1996), PRESS et al. (1992), AMES (1992), HUGHES (1989) und ORAN & BORIS (1987).

Die Intention dieser Arbeit ist es nicht, konkret auf die umgesetzten Lösungsschemata einzugehen, sondern es sollen vielmehr die Ergebnisse aus den einzelnen Modellierungen diskutiert werden. Die umgesetzten Lösungsschemata können jeweils bei den angegebenen Referenzen nachgeschaut werden. Ferner sei angemerkt, dass im eindimensionalen Fall Validierungen mit analytischen Verfahren und detaillierte Vergleiche mit „einfachen“ Laborversuchen (z. B. regelbare Randbedingungen) möglich sind. Im zweidimensionalen Fall war dies aufgrund fehlender Vergleiche mit definierten Versuchen und analytischen Lösungen im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig möglich. Der zweidimensionale Fall wird trotzdem behandelt, da damit wichtige Rückschlüsse und Interpretationshilfen für Feldanwendungen gefunden werden können. Außerdem sind mehrdimensionale Modelle wichtige „zukünftige“ Hilfsmittel für die Planung und Überprüfung „realer“ Feldanwendungen.

### 4.2.1 Numerische Lösung der relevanten Gleichungen

Verschiedene Lösungsschemata der allgemeinen elektrokinetischen Transportgleichung (Gl. 3.27) wurden in dem eigens für diese Arbeit entwickelten Computerprogramm implementiert. Es gilt zu unterscheiden zwischen ein- und zweidimensionalen Lösungsansätzen.

Im eindimensionalen Fall können zwei unterschiedliche Lösungen ausgewählt werden:

- Eine numerische Lösung mit dem „Predicor-Corrector“ Finite-Differenzen Schema nach TAGMETS & STERNBERG (1974). Grundlage dieses Lösungsschemas ist die klassische Crank-Nicolson-Methode (NOORISHAD et al. 1992).
- Eine numerische Lösung auf der Grundlage der Random-Walk-Partikel-Methode von TOMPSON & GELHAR (1990).

Details zu diesen Lösungsschemata können bei MCKINLEY & SAVVIDOU (1997) nachgelesen werden.

Im zweidimensionalen Fall wurde versucht, exakt das von JACOBS (1995a und 1995b) beschriebene Finite-Elemente-Modell umzusetzen. Die Lösungsmethode ist die Standard Galerkin-Methode oder eine modifizierte Form der Galerkin-Methode. Der zweidimensionale Code ist zwar noch nicht ausgereift und es konnte auch keine „Validierung“ des Modells vorgenommen werden, dennoch werden später bei der Betrachtung eines Feldversuchs zweidimensionale Berechnungen zur Erläuterung und zum Verständnis der Ergebnisse herangezogen. Das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit liegt auf der eindimensionalen numerischen Umsetzung. Die elektrische Feldverteilung und die Druckverteilung werden im eindimensionalen Fall mit dem oben beschriebenen Finite-Differenzen Schema berechnet, im zweidimensionalen Fall wiederum mit der Galerkin-Methode. Zudem können extern berechnete elektrische Felder berücksichtigt werden, die dann als statisch angesehen werden, d. h. sie ändern sich weder räumlich noch zeitlich.



Die resultierenden Gleichungen aus chemischen Reaktionsmodellen können, wenn einfache chemische Systeme vorliegen, anhand analytischer Lösungen berechnet werden. Sind viele Stoffe und chemische Reaktionen zu berücksichtigen, sind die resultierenden Reaktionsgleichungen nicht mehr analytisch lösbar. Es müssen Näherungsverfahren eingesetzt werden, um die einzelnen Stoffkonzentrationen berechnen zu können. Solange die erste Ableitung der Gleichung noch analytisch lösbar ist, kann die Newton-Raphson-Methode verwendet werden. Ansonsten kommen Bisection-Verfahren zum Einsatz. Die eingesetzten Algorithmen können PRESS et al. (1992) entnommen werden.

Die Diskretisierung muss bei den numerischen Simulationen ausreichend hoch und die Zeitschritte möglichst gering gewählt werden, um eine Stabilität in der Zeitintegration zu erhalten. Es soll also verhindert werden, dass es zu einer scheinbaren Durchmischung infolge zu geringer Diskretisierung und/oder zu großer Zeitschritte kommt (=numerische Dispersion). Um numerische Dispersion zu vermeiden, muss die Courant-Zahl  $Co$  erfüllt sein (z. B. KINZELBACH & RAUSCH 1995),

$$Co = \frac{v_i \Delta t}{\Delta x} < 1 \quad (4.1)$$

$\Delta t$  (s) ist das Zeitintervall für die Berechnungen,  $\Delta x$  (m) ist der Abstand zwischen den Diskretisierungspunkten und  $v$  ist die Gesamtgeschwindigkeit des Stoffes, die sich aus Elektromigration und Konvektion ergibt (Gl. 3.10). Es ist zudem sinnvoll, eine maximale grid Peclet-Zahl  $R_g$  einzuführen,

$$(R_g)_i = \frac{v_i \Delta x}{D_i} < 2 \quad (4.2)$$

Bei großen grid Peclet-Zahlen ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass oszillierende Effekte insbesondere bei scharfen Konzentrationsfronten entstehen können (TOMPSON & GELHAR 1990). Deshalb wird in Anlehnung an Jacobs (1995a) eine grid Peclet-Zahlen von maximal 2 zugelassen. Im zweidimensionalen Fall (Finite-Elemente-Methode) ist in den Gleichungen 4.1 und 4.2  $\Delta x$  mit einer charakteristischen finiten Elementgröße zu ersetzen.

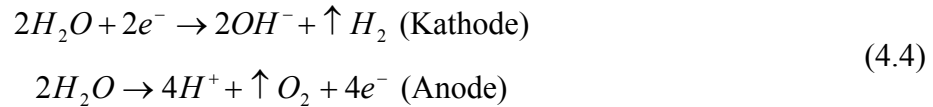
#### 4.2.2 Numerische Simulation eines einfachen NaCl-Systems

Im folgenden Kapitel sollen anhand eines einfachen NaCl-Systems die wesentlichen Merkmale und Prozesse, die mit dem numerischen Modell berechnet werden können, aufgezeigt werden. Als ersten Schritt muss man immer ein chemisches Reaktionsmodell erstellen. Zur Vereinfachung für das Beispiel NaCl wird davon ausgegangen, dass bodenchemische Austauschprozesse nicht stattfinden und alles NaCl als vollständig gelöst angesehen werden kann. Das führt zu dem in Tabelle 4-1 dargestellten System.

Es wird angenommen, dass im NaCl-System als Reaktionen nur die Dissoziation von Wasser (JACOBS 1995a),



und die Elektrolyse von Wasser an den Elektroden stattfinden,



Tab. 4-1: Nomenklatur für ein einfaches NaCl-System.

Stoff	Konzentration $c_i$	Erhaltungsgröße	Symbol
$H^+$	$H$	Ladung	$T_0$
$OH^-$	$OH$	$H_2O$	$T_{H_2O}$
$Na^+$	$Na$	Na	$T_{Na}$
$Cl^-$	$Cl$	Cl	$T_{Cl}$

Aus Gleichung 4.3 kann entnommen werden, dass die Bildungsrate der Hydrogen- und Hydroxyl-Ionen gleich groß ist. Dies führt zur Definition der folgenden Erhaltungsgrößen, bei denen der Generationsterm Null wird (DZENITIS 1996 und JACOBS 1995a):

$$T_0 = T_e = H - OH + Na - Cl = 0 \tag{4.5}$$

$$T_1 = T_{H_2O} = H - OH \tag{4.6}$$

$$T_2 = T_{Na} = Na \tag{4.7}$$

$$T_3 = T_{Cl} = Cl \tag{4.8}$$

Kombiniert man die individuellen Stofftransportgleichungen mit der Definition der Erhaltungsgrößen, ergeben sich demnach folgende Transportgleichungen (JACOBS 1995a) :

$$\frac{T_{H_2O}}{\partial t} = \nabla \cdot (j_H - j_{OH}) = 0 \tag{4.9}$$

$$\frac{T_{Na}}{\partial t} = \nabla \cdot (j_{Na}) = 0 \tag{4.10}$$

$$\frac{T_{Cl}}{\partial t} = \nabla \cdot (j_{Cl}) = 0 \tag{4.11}$$

Folgt man dem Lösungsschema (Kapitel 3.6 *Lösungsschema des mathematischen Modells*), werden die Konzentrationen der individuellen Stoffe aus den Werten der Erhaltungsgrößen durch Lösung der beteiligten chemischen Gleichgewichte berechnet. In diesem Fall ist das sehr einfach, denn nur die chemische Gleichgewichtskonstante von Wasser muss erfüllt sein (DZENITIS 1996 und JACOBS 1995a), da  $N - M = 1$  ist,

$$K_w = H \cdot OH \tag{4.12}$$

Damit führen die Gleichungen 4.6 und 4.12 entweder zu,

$$T_{H_2O} = H - \frac{K_w}{H} \tag{4.13}$$

oder zu,

$$T_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_w}{OH} - OH \quad (4.14)$$

Um rechnerische Fehler zu vermeiden, wird die Gleichung 4.13 für saure Bedingungen ( $T_{\text{H}_2\text{O}} > 0$ ) und die Gleichung 4.14 für basische Bedingungen ( $T_{\text{H}_2\text{O}} < 0$ ) verwendet. Daraus ergibt sich nach JACOBS (1995a) folgende Lösung,

$$\begin{aligned} H = b, \quad OH = \frac{K_w}{b} \quad T_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0 \\ H = \frac{K_w}{b}, \quad OH = b \quad T_{\text{H}_2\text{O}} < 0 \end{aligned} \quad (4.15)$$

wobei

$$b = \frac{|T_{\text{H}_2\text{O}}| + \sqrt{T_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 4K_w}}{2} \quad (4.16)$$

Eigentlich müsste für jede Erhaltungsgröße ( $T_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $T_{\text{Na}}$  und  $T_{\text{Cl}}$ ) eine Transportgleichung aufgestellt werden. Aber man kann eine der Transportgleichungen ersetzen, wenn die Elektroneutralitätsbedingung  $T_e = 0$  (Gl. 4.5) explizit genutzt wird. Aus dieser Bedingung ergibt sich für (JACOBS 1995a),

$$T_{\text{H}_2\text{O}} = Cl - Na \quad (4.17)$$

so dass für jede Zeit  $T_{\text{H}_2\text{O}}$  aus  $T_{\text{Na}}$  und  $T_{\text{Cl}}$  errechnet werden kann. Es verbleiben also nur noch zwei Stoffe, die transportiert werden müssen, was sich insbesondere auf die Computerrechenzeit positiv auswirkt. In dieser Arbeit wurde deshalb ein besonderes Augenmerk auf das chemische Reaktionsmodell gelegt, da man, wenn kompliziertere chemische Systeme beschrieben werden sollen, zuerst das chemische Reaktionsmodell ändern muss. Die Umsetzung der anderen Punkte des Lösungsschemas, wie z. B. Transportprozesse und elektrochemische Reaktionen an den Elektroden, können allgemeiner behandelt werden, da sie in der Regel für alle betrachteten Systeme gleich sind.

Die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Stoffe können z. B. aus VANCÝSEK (1993) entnommen werden (Tab. 4-2). Im Folgenden sollen anhand numerischer Simulationen verschiedene Einflussfaktoren auf den elektrokinetischen Transport näher beleuchtet werden. Die Komplexität der numerischen Simulationen und des betrachteten Systems wird dabei sukzessive erhöht und verschiedene Aspekte näher beleuchtet. Um die Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse zu ermöglichen, ist das betrachtete System immer das in der Tabelle 4-1 angegebene System. Die Eingabeparameter für die numerische Simulation können in den Tabellen 4-3 und 4-4 nachvollzogen werden. Das erste Beispiel (Run 1) wurde DZENITIS (1996) nachempfunden, um die Richtigkeit der numerischen Simulation im Rahmen dieser Arbeit überprüfen zu können. Die folgenden Simulationen wurden mit einem eindimensionalen Finite-Differenzen Code durchgeführt.

## 4.2. Numerisches Modell

Tab. 4-2: Diffusionskoeffizienten der NaCl-Simulation.

Stoff	Molekularer Diffusionskoeffizient $D$ [m <sup>2</sup> /s]
H <sup>+</sup>	$9,311 \cdot 10^{-09}$
OH <sup>-</sup>	$5,237 \cdot 10^{-09}$
Na <sup>+</sup>	$1,334 \cdot 10^{-09}$
Cl <sup>-</sup>	$2,032 \cdot 10^{-09}$

Tab. 4-3: Parameter NaCl-Simulation: einfaches Beispiel

Parameter	Einheit	Symbol	Run 1	Run 2	Run 3*
Länge des Mediums	m	$L$	0,10	0,10	0,10
Durchmesser der Probe	m	$d$	0,05	0,05	0,05
Reservoirvolumen	Anode	$V_{ar}$	0		0
	Kathode	$V_{ar}$	0	0	0
Angelegtes Potential	V	$\phi$	10	10	10
Hydraulischer Gradient (positiv in Richtung Anode)	-	$k_f$	0	0	0
Porosität	-	$n$	0,49	0,49	0,49
Tortuosität	-	$\tau$	0,33	0,33	0,33
Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert	m/s	$k_f$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Zeta-Potential	V	$\zeta$	0	-0,1	0
Konvektive Geschwindigkeit	m/s	$v_c$	0	$2,31 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-7}$
Dielektrizitätskonstante der Porenlösung	F/m	$\varepsilon$	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-10}$
Viskosität der Porenlösung	Pa · s	$\eta$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Oberflächenleitfähigkeit	S/m	$\sigma_s$	0	0	0
Dissoziationskonstante Wasser	-	$K_w$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$

\* Angenommen wird, dass die Anode mit einer 0,01 molaren NaOH-Lösung gewaschen wird.

Tab. 4-4: Initiale Bedingungen der NaCl-Simulationen.

Parameter	Einheit	Symbol	Wert
Initiale Konzentration im Medium	mol/m <sup>3</sup>		
Na <sup>+</sup>		$T_{\text{Na}}$	10
Cl <sup>-</sup>		$T_{\text{Cl}}$	10
Initiale Konzentration in den Elektrodenkammern	mol/m <sup>3</sup>		
Na <sup>+</sup>		$T_{\text{Na}}$	10
Cl <sup>-</sup>		$T_{\text{Cl}}$	10

#### 4.2.2.1 Simulation ohne konvektiven Fluss (Run 1)

Die Simulation wurde bei zu vernachlässigenden elektroosmotischen Geschwindigkeiten durchgeführt. Zudem soll dem Boden kein hydraulischer Gradient auferlegt werden, so dass gilt  $v_c = 0$  und deshalb das System von der Elektromigration dominiert wird. Eine solche Situation kann annähernd in Systemen erwartet werden, bei denen hohe Hintergrund-Elektrolytkonzentrationen auftreten und assoziiert sind, entweder mit einem niedrigen Oberflächenpotential und/oder einer hohen hydraulischen Durchlässigkeit im Boden. Zur weiteren Vereinfachung wird davon ausgegangen, dass die Reservoirvolumina zu vernachlässigen sind, so dass alle Stoffe im Boden verbleiben. Als Anwendungsbereich solch rein elektromigrativer Prozesse kommen zum Beispiel reaktive Wände in Frage (GREGOLEC et al. 2001). Angedacht ist beispielsweise das Zurückhalten von primären Kationen vor der permeablen reaktiven Wand, um bei hohen Konzentrationen an Kalzium (mit den entsprechenden Koionen) ein „Verstopfen“ (engl.: clogging) der permeablen Wand zu verhindern.

Abbildung 4-1 zeigt die fortschreitende Konzentrationsverteilung, pH-Wert-Verteilung sowie die sich sukzessive entwickelnde Potentialverteilung als Funktion von  $x' = x/L$ , eine dimensionslose Position vom Anodenende aus in Richtung Kathode. Dargestellt werden die Parameter für frühe Zeitpunkte (bis 2 h) und für lange Zeiträume (5 Tage), wenn das System einen sichtbaren stationären Zustand erreicht hat. Die Simulation zeigt sehr schön die gekoppelte Bewegung der beteiligten Stoffe. Die positiv geladenen Natrium-Ionen wandern unter Einfluss des elektrischen Feldes in Richtung negativ geladener Kathode, während die negativ geladenen Chlorid-Ionen zur positiv geladenen Anode wandern. Damit steigt die Natriumkonzentration an der Kathode an, während sie an der Anode langsam fällt. Die Chlorid-Ionen bewegen sich gegen die Richtung des elektrischen Feldes, so dass ihre Konzentration an der Anode steigt und an der Kathode dagegen fällt. Währenddessen finden durch den induzierten Stromfluss Elektrodenreaktionen statt. An der Anode werden Hydrogen-Ionen bzw. an der Kathode Hydroxyl-Ionen produziert, die langsam in das Medium wandern. Das Medium bleibt elektrisch neutral, da das H<sup>+</sup> oder OH<sup>-</sup>-Ion jeden Unterschied

## 4.2. Numerisches Modell

zwischen der  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ -Konzentration ausmacht. Die asymmetrische Verteilung der Konzentrationen liegt daran, dass die beteiligten Ionen unterschiedliche Mobilitäten aufweisen (Tab. 4-2). Das zugehörige pH-Wert Diagramm zeigt, wie sich die Säure- bzw. Basenfronten entwickeln und wann sie beginnen, miteinander zu interagieren.

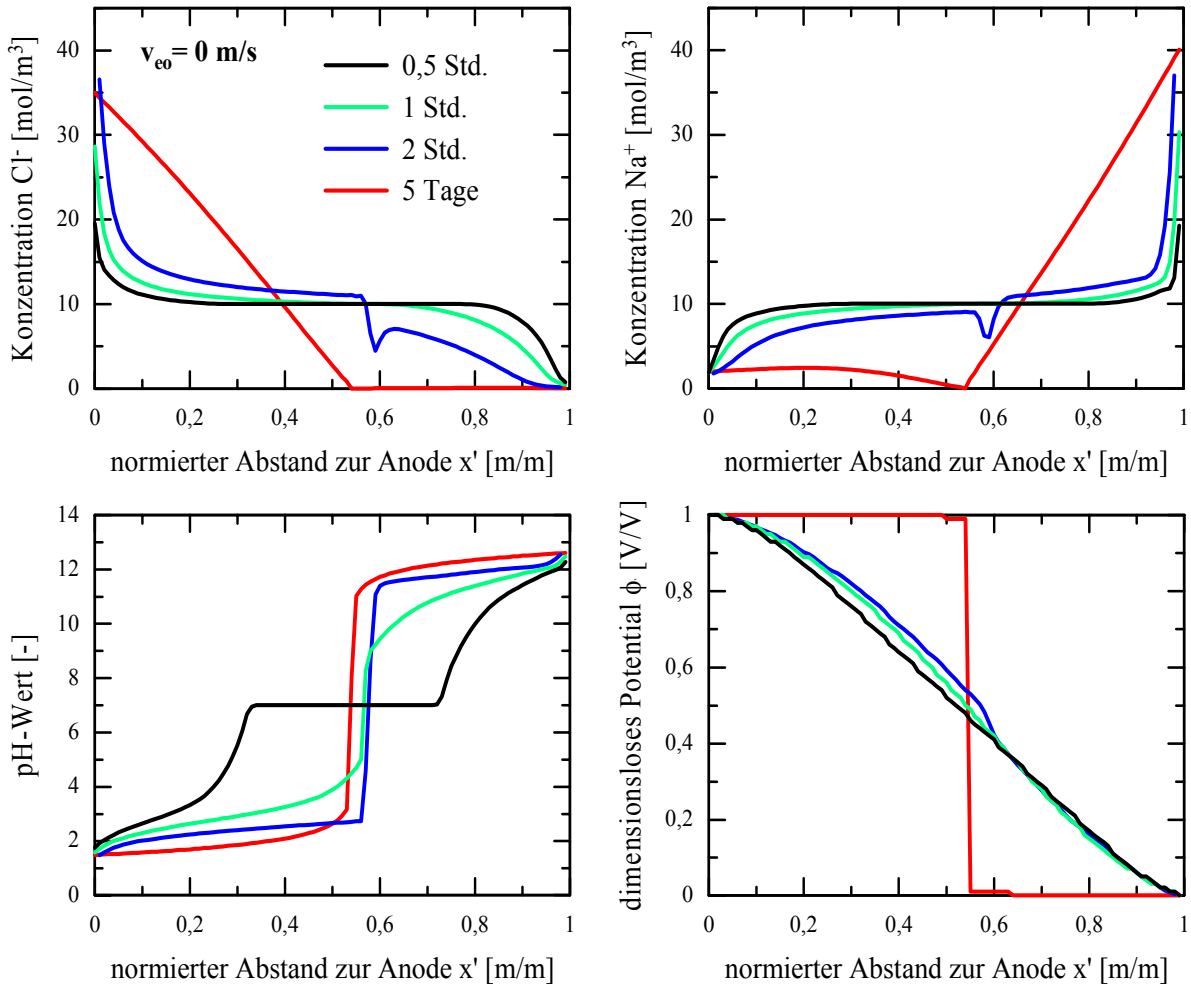


Abb. 4-1: Konzentrations-, pH-Wert- und Potentialverteilung aus der numerischen Simulation eines NaCl- Systems (Run 1).

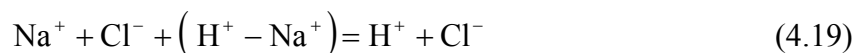
Das Ansteigen der Ionenstärke (Gl. 2.12) in der Nähe der Elektrodenräume führt zu höheren Leitfähigkeiten, deshalb bilden sich dort auch niedrige Potentialgradienten aus (Abb. 4-1 rechts unten). Die Leitfähigkeit erhöht sich tatsächlich überall nur an den Stellen, an denen die elektrische Feldstärke groß wird, also nach langen Zeiträumen in einem stationären Zustand in der Mitte des Mediums. Das liegt daran, dass  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  von dieser Region in größeren Raten entfernt werden, so dass die Leitfähigkeit dort stark fällt und damit in einem positiven feedback Mechanismus die lokale elektrische Feldstärke dagegen stark ansteigt. Die Konzentrationsverteilung im Medium gerade für längere Zeiträume spiegelt die Potentialverteilung wieder, d. h. die binären Zonen HCl auf der Anodenseite und NaOH auf

der Kathodenseite können exakt lokalisiert werden. Ein Experiment kann deshalb über die Potentialverteilung kontrolliert werden

Mit der Annahme, dass das angelegte Potential konstant ist, repräsentiert die Stromdichte die mittlere Leitfähigkeit des Mediums (Abb. 4-2). Am Anfang steigt die mittlere Leitfähigkeit, da  $H^+$  und  $OH^-$  von der Anode bzw. von der Kathode aus in das Medium wandern, später aber fällt die Stromdichte und es beginnen nun niedrige mittlere Leitfähigkeiten zu dominieren. Der Abfall der mittleren Leitfähigkeit zu einem Plateau ist charakteristisch für elektrokinetische Versuche, bei denen die Elektrodenreservoirs nicht behandelt werden (DZENITIS 1996), um das chemische System zu kontrollieren, z. B. die Zugabe von einer stark leitfähigen Lösung wie NaOH in das Anodenreservoir nach einer gewissen Zeit. Das frühe Ansteigen der Leitfähigkeit lässt sich dadurch erklären, dass ein schnelleres Ion ein langsamerer ersetzt (z. B.  $H^+$  ersetzt  $Na^+$ , DZENITIS 1996), d. h. die Gesamtionenkonzentration und damit auch die mittlere Leitfähigkeit im System wird erhöht. Um dieses Verhalten besser verstehen zu können, kann ein dimensionsloser Leitfähigkeitswechsel definiert werden (DZENITIS 1996),

$$\Delta\sigma' = \frac{\sum_{\text{Reakt+Prod}} u_i z_i^2 v_i}{-\sum_{\text{Reakt}} u_i z_i^2 v_i} \quad (4.18)$$

Das bedeutet, dass ein Verhältnis gebildet wird zwischen der durch chemische Reaktionen und Transport entstandenen neuen Leitfähigkeit in Termen der Reaktanten und Produkte und der initialen Leitfähigkeit der Porenlösung. Wenn  $\Delta\sigma' > 0$  bedeutet dies eine Leitfähigkeitszunahme im System. Aus Abbildung 4-1 geht hervor, dass an der Anode HCl gebildet wird, während  $H^+$  und  $Na^+$  in Richtung Kathode bewegt werden. Das führt zu folgender Reaktionsgleichung,



In der Klammer stehen immer das neu gebildete Ion ( $H^+$  wird hinzugefügt, deshalb Plus) und das initiale Koion ( $Na^+$  wird wegtransportiert, deshalb Minus). Dies ergibt nun einen Leitfähigkeitswechsel von,

$$\Delta\sigma' = \frac{u_H - u_{Na}}{u_{Na} + u_{Cl}} = 2,37 \quad (4.20)$$

Es entstehen höhere Leitfähigkeiten und somit niedrige elektrische Felder in der Nähe der Anode, solange  $H^+$  eine signifikant höhere Mobilität besitzt als  $Na^+$ . In der Nähe der Kathode lautet die Version der Gleichung 4.19 folgendermaßen,



Aus den dimensionslosen Leitfähigkeiten geht hervor, dass die Leitfähigkeit sowohl an der Anode als auch an der Kathode zunimmt, deshalb erhöht sich auch die mittlere Leitfähigkeit des gesamten Systems. Die etwas stärker beeinflusste Potentialverteilung an der Anode (Abb.

4-1 rechts unten) erklärt sich durch die größeren Mobilitätsunterschiede von  $H^+$  und  $Na^+$  an der Anode gegenüber  $OH^-$  und  $Cl^-$  an der Kathode.

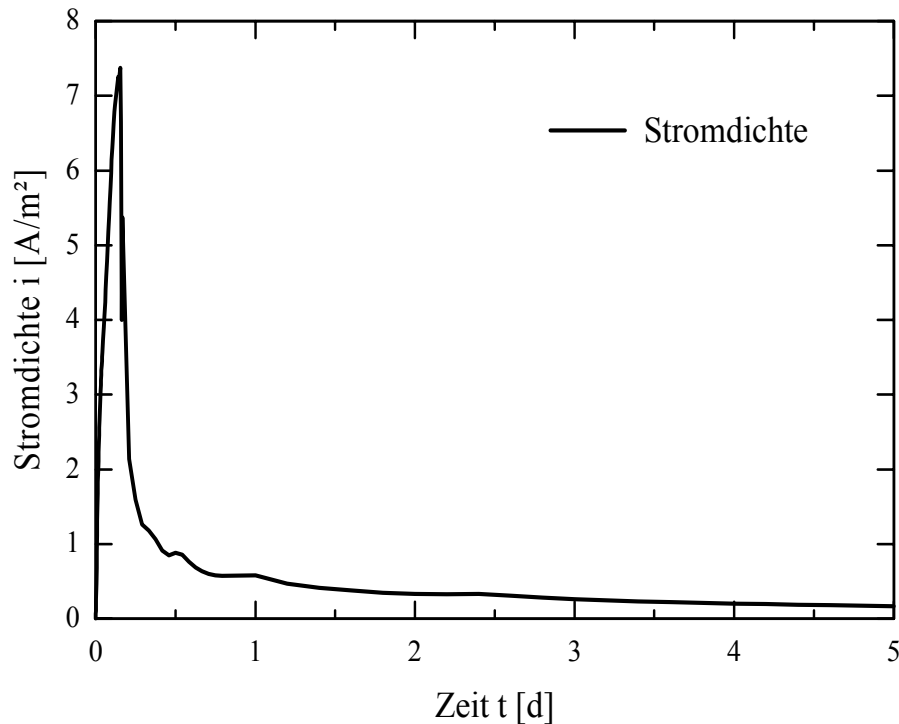


Abb. 4-2: Numerisch berechneter Verlauf der Stromdichte für die NaCl Simulation (Run 1).

Der Verfall der mittleren Leitfähigkeit nach einer gewissen Zeit lässt sich dadurch erklären, dass sich an der Stelle, an der sich  $H^+$  und  $OH^-$  treffen, Wasser bildet, deshalb also Ionen der Porenlösung entzogen werden und damit die mittlere Leitfähigkeit sinkt. Eine Oberflächendarstellung mit Projektion in die  $x',t$ -Ebene (Konturplot) verdeutlicht die sich sukzessive entwickelnden Leitfähigkeitszonen (Abb. 4-3). Die mittlere Leitfähigkeit  $< 0,05$  S/m (Linie „sehr kleine Leitfähigkeiten“) gibt den Bereich an, der durch schwach leitendes Wasser (praktisch deionisiertes Wasser) geprägt wird, und die mittlere Leitfähigkeit  $> 0,15$  S/m (Linie „hohe Leitfähigkeiten“) gibt den Bereich an, an denen die an der Anode produzierten  $H^+$ -Ionen das System dominieren.

Numerische Instabilitäten treten durch eine zu geringe Diskretisierung auf, wenn sich lokal hohe elektrische Felder entwickeln. Dies ist aber bei langen Zeiträumen nicht so wichtig, da man dann von einem stationären Zustand ausgehen kann.



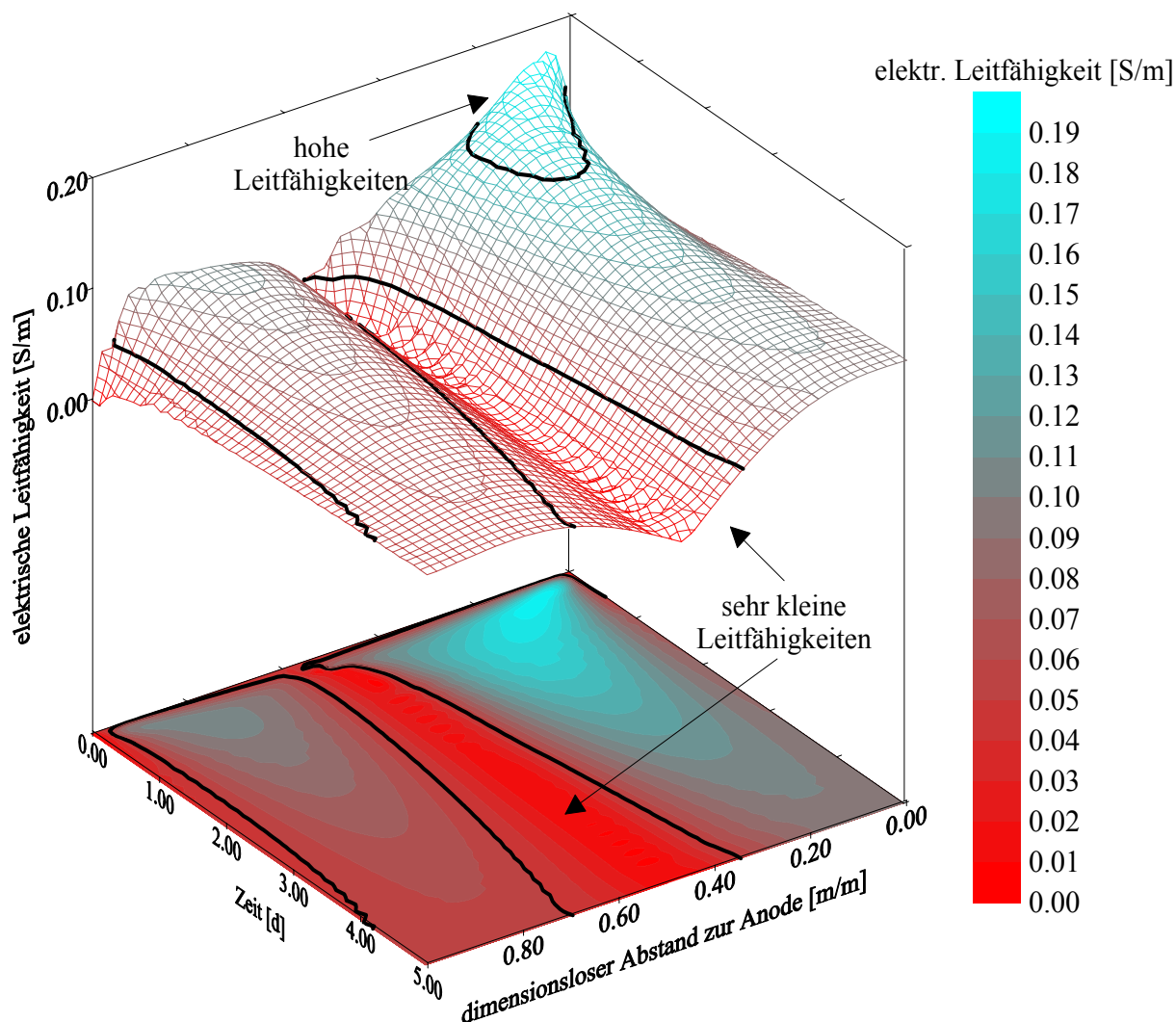


Abb. 4-3: Numerisch berechneter Verlauf der lokalen elektrischen Leitfähigkeiten für die NaCl Simulation (Run 1).

#### 4.2.2.2 Simulation mit konstantem konvektivem Fluss (Run 2)

Um den Einfluss der Elektroosmose zu verdeutlichen, wurde eine numerische Simulation mit konstanter elektroosmotischer Geschwindigkeit durchgeführt (Parameter siehe Tab. 4-2, 4-3 und 4-4). Die meisten feinkörnigen Böden zeigen ein solches Verhalten, vor allem dann, wenn das dominierende Tonmineral ein nahezu konstantes Oberflächenpotential besitzt. Dadurch ergibt sich immer ein gekoppelter Transport des Speziesflusses infolge Elektromigration und des Fluidflusses infolge Elektroosmose. Im Gegensatz zu den Bedingungen bei Run 1 werden bei dieser Simulation Elektrodenreservoirvolumina angenommen, d. h. die beteiligten Stoffe können aus dem Medium ausgetragen werden. Die klassischen Anwendungsbereiche für eine elektrokinetische Bodensanierung verfolgen genau dieses Ziel. Die Simulation zeigt, dass die  $\text{Cl}^-$ -Ionen entsprechend ihrer Polarität

## 4.2. Numerisches Modell

elektromigrativ von der Kathode in Richtung der Anode transportiert werden (Abb. 4-4). Dieser elektromigrative Transport wird durch die Elektroosmose und den sich punktuell entwickelnden niedrigen Spannungsgradienten behindert, so dass auch nach langen Zeiträumen  $\text{Cl}^-$  im Medium verbleibt. Anders verhalten sich die positiv geladenen Natriumionen. Sie werden im Laufe der Zeit fast vollständig durch den gekoppelten Transport aus dem Medium ausgetragen. Analog zum Natriumtransport entwickelt sich sukzessive eine Säurefront, die immer näher in Richtung der Kathode wandert. Bei noch etwas längerer Simulationszeit würde man dann einen kompletten Säuredurchbruch zur Kathode erreichen. Entsprechend der gegebenen Konzentrationsverteilungen entwickelt sich die Potentialverteilung im Medium (Erläuterung siehe Run 1).

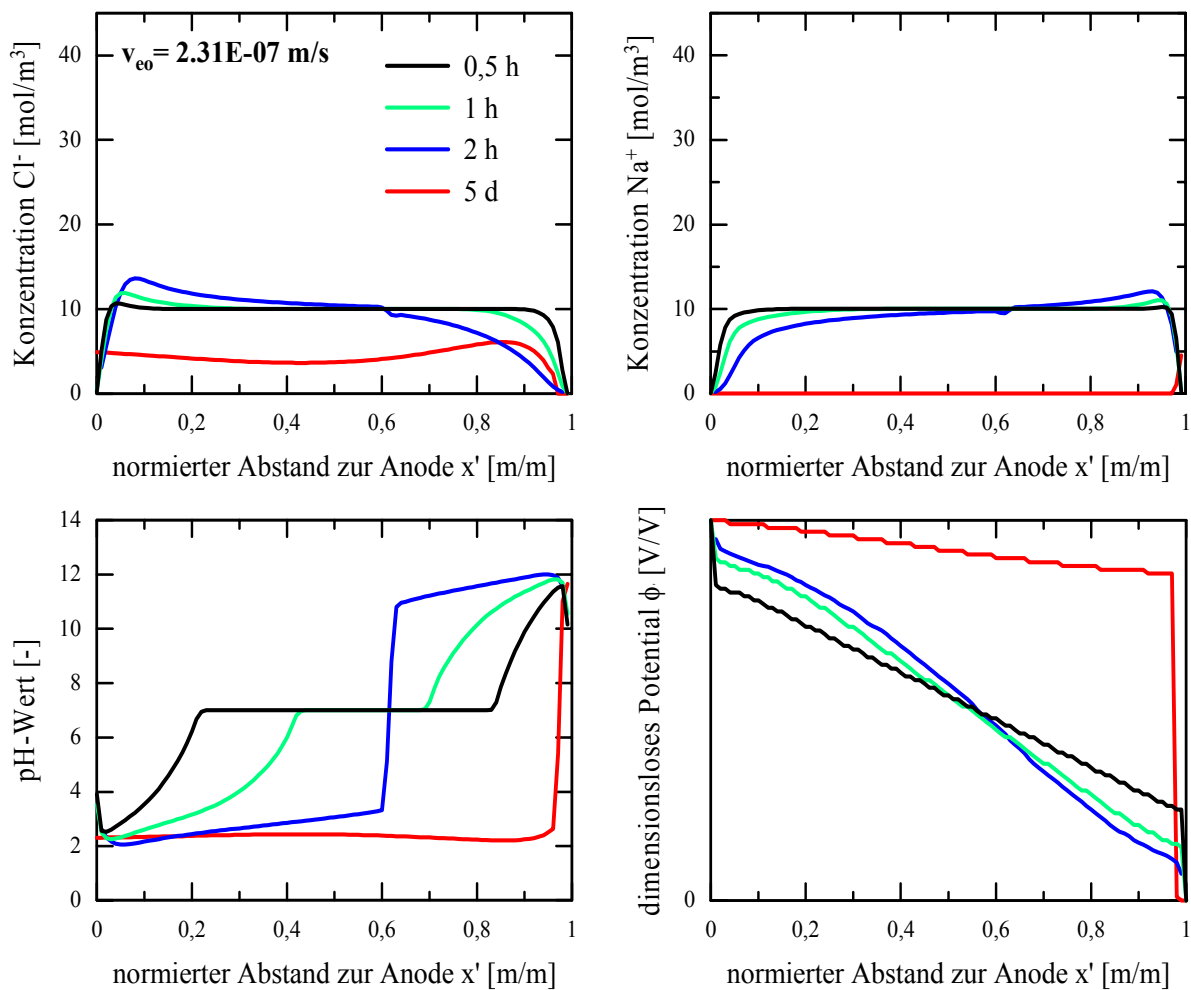


Abb. 4-4: Konzentrations-, pH-Wert- und Potentialverteilung aus der numerischen Simulation eines NaCl- Systems (Run 2).

Der Verlauf der Stromdichte zeigt, dass auch bei Run 2 die Stromdichte zu Beginn stark ansteigt und im weiteren Verlauf wieder rapide sinkt (Abb. 4-5). Die mittlere Leitfähigkeit des Systems wird erhöht, da  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  von der Anode bzw. von der Kathode aus zu

Beginn schneller in das Medium wandern als Natrium-Ionen aus dem System entfernt werden. Später fällt auch hier die Stromdichte und es beginnen nun tendenziell niedrige mittlere Leitfähigkeiten zu dominieren.

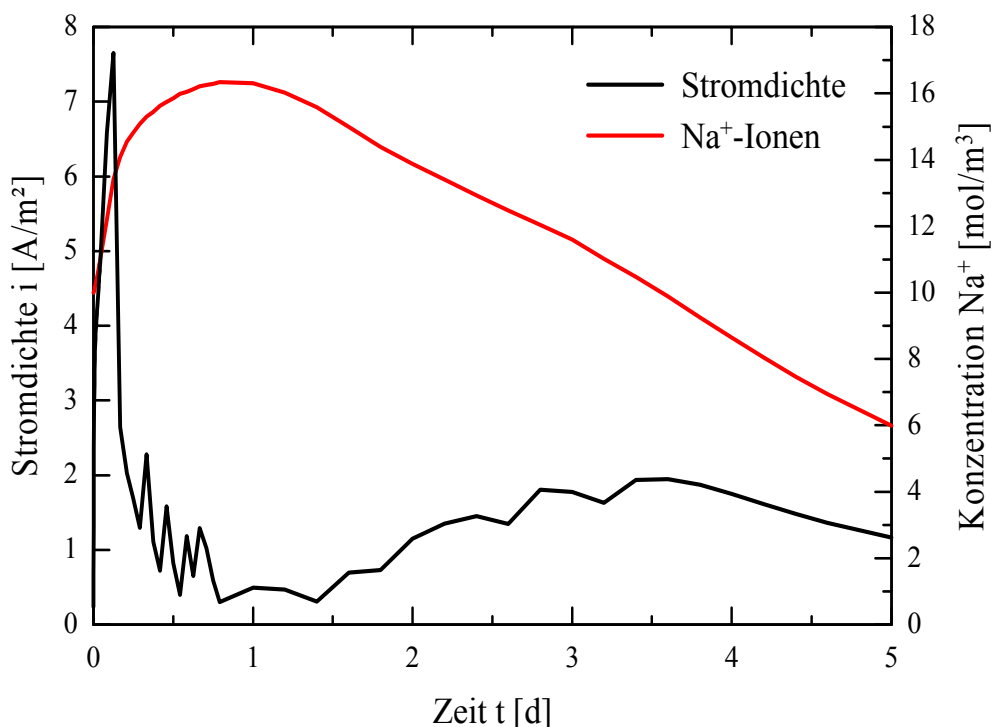


Abb. 4-5: Numerisch berechneter Verlauf der Stromdichte und der Austrag von Natrium an der Kathode für die NaCl Simulation (Run 2).

Hauptverantwortlich für den Abfall der Stromdichte ist der sukzessive Austrag der Natrium-Ionen an der Kathode (Abb. 4-5). Man erkennt aber, dass der Austrag der Ionen nur gegen Ende der Simulation dominiert, d. h. im Medium müssen große lokale Konzentrationsunterschiede vorhanden sein, die quasi elektrisch „isolierend“ wirken.

Zur weiteren Erklärung kann eine Darstellung des zeitlichen Verlaufs der lokalen elektrischen Leitfähigkeitsverteilung im Medium herangezogen werden (Abb. 4-6), denn die Summe der lokalen elektrischen Leitfähigkeiten zu einer gegebenen Zeit spiegelt exakt die Stromdichte wieder (Voraussetzung konstant angelegte Spannung). Jede einzelne lokale elektrische Leitfähigkeit gibt Aufschluss über den Gesamtionengehalt am betrachteten Punkt. Sind also zu einem gegebenen Zeitpunkt die lokalen elektrischen Leitfähigkeiten über einen größeren Bereich des Mediums gering, ergeben sich niedrige Stromdichten (siehe Erläuterung Run 1). Die lokal sehr niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten in der Simulation zwischen ca. 0,5 und 2 Tagen sind demnach für den Verlauf der Stromdichte verantwortlich. In Abbildung 4-6 ist die Grenzlinie für eine mittlere Leitfähigkeit von 0,05 S/m graphisch hervorgehoben.

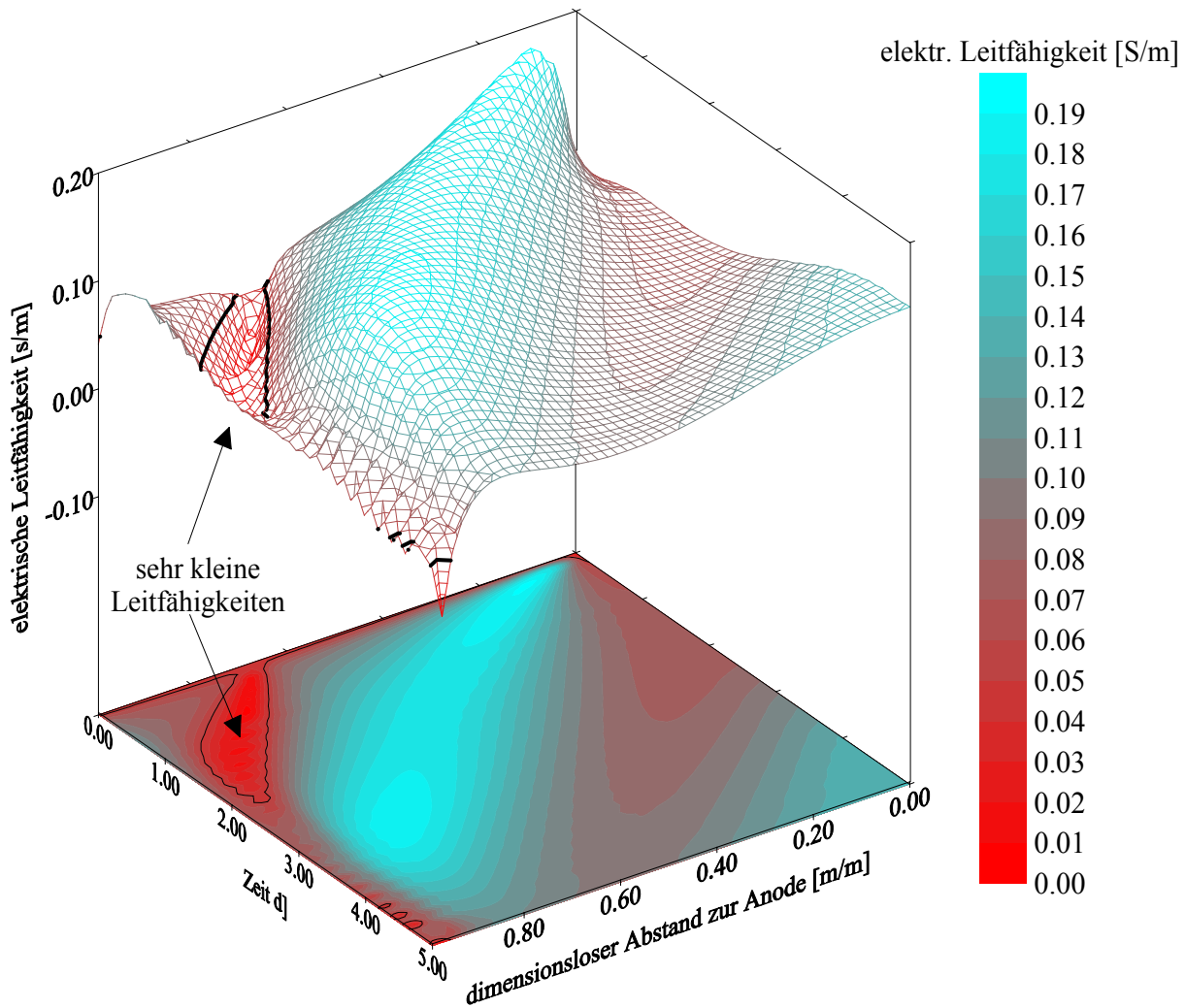


Abb. 4-6: Numerisch berechneter Verlauf der lokalen elektrischen Leitfähigkeiten für die NaCl Simulation (Run 2).

Nach Gleichung 3.60 für die Druckverteilung bleibt bei konvektiver Geschwindigkeit  $v_c = 0$  der Druck im Medium konstant, bei Geschwindigkeiten  $v_c > 0$  bildet sich aber je nach Größe und Linearität von  $v_c$  ein induzierter Druckgradient aus (Abb. 4-7). Verantwortlich dafür, dass die lokalen Geschwindigkeiten sich unterscheiden, sind lokal variierende elektrische Feldstärken, d. h. der Druckgradient spiegelt die Spannungsverteilung im Medium wieder. Der Druckverlauf im Medium nach langen Zeiträumen zeigt, dass negative Druckgradienten sich im Laufe der Zeit entwickeln. In der Realität bedeutet das, dass ein Boden durch die unterschiedlichen lokalen elektroosmotischen Geschwindigkeiten konsolidiert wird. Die Konsolidation durch Elektroosmose ist seit Jahrzehnten bekannt und wird in einer Reihe von Publikationen beschrieben, z. B. bei ESRIG & GEMEINHARDT (1967), ESRIG (1968), ESRIG (1971), MITCHELL (1993).

Die Auswirkungen auf den Druckverlauf werden dann noch viel gravierender, falls pH-abhängige Zeta-Potentiale angenommen werden, da aus einer solchen Annahme stark variierende elektrische Felder resultieren. Ebenso würden sich die Effekte bei geringeren hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwerten verstärken.

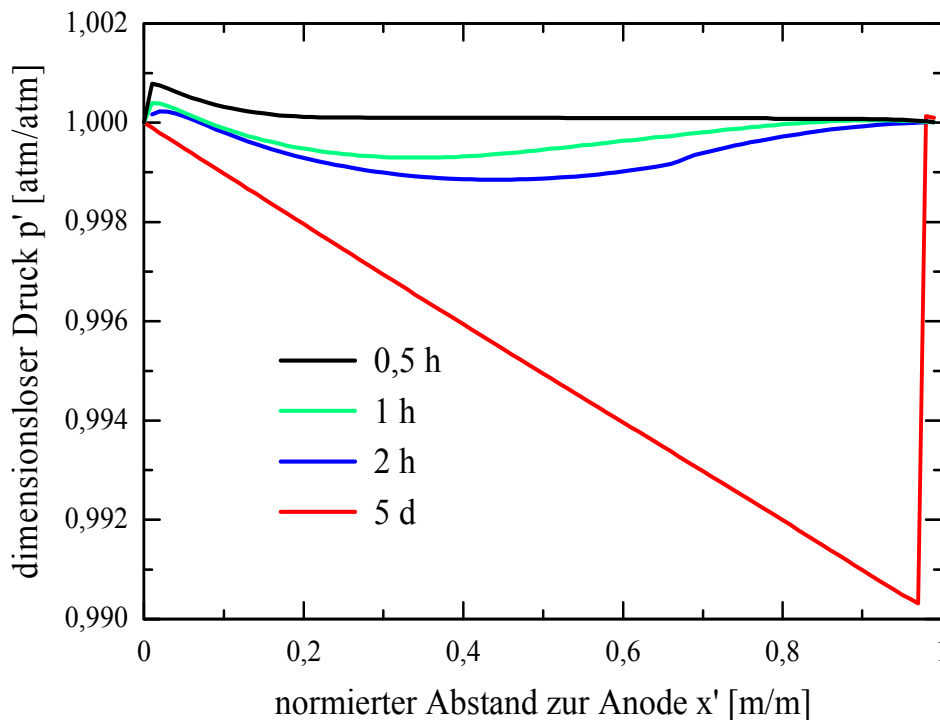


Abb. 4-7: Numerisch berechneter Druckverlauf für die NaCl Simulation (Run 2, bei  $v_{eo} = 2,31 \cdot 10^{-7}$  m/s).

#### 4.2.2.3 Simulation mit NaOH-Spülung an der Anode (Run 3)

Sehr häufig werden bei elektrokinetischen Experimenten Pufferlösungen an den Elektrodenkammern eingesetzt, um zu verhindern, dass sich Säure- bzw. Basenfronten im Medium ausbilden können. Bei sehr vielen Schwermetallen (z. B. Pb, Cd, Zn, etc.) müssen beispielsweise eher saure Bedingungen vorherrschen, um den Schadstoff aus dem Boden entfernen zu können. Basische Bedingungen können hilfreich sein, um z. B. anionisch vorliegende Schwermetalle (z. B. Chromat, Arsenat, etc.) zu transportieren. Außerdem helfen basische Bedingungen bei Böden, die im sauren Milieu niedrige Zeta-Potentiale (oder sogar positive) aufweisen, wie z. B. in kaolinreichen Böden (LORENZ 1969, WILLIAMS & WILLIAMS 1978 und DZENITIS 1996), um den elektroosmotischen Fluss aufrecht zu halten. Exemplarisch für einen pH kontrollierten Versuch, wurde eine Simulation durchgeführt, bei der die Anode mit einer 0,01 molaren NaOH-Lösung gespült bzw. gepuffert wird. Ansonsten gelten die gleichen Bedingungen wie in der Simulation für Run 2 (Parameter siehe Tab. 4-2, 4-3 und 4-4).

## 4.2. Numerisches Modell

Die Simulation zeigt, dass die  $\text{Cl}^-$ -Ionen entsprechend ihrer Polarität elektromigrativ von der Kathode in Richtung der Anode transportiert werden (Abb. 4-4). Anders wie bei Run 2 werden die  $\text{Cl}^-$ -Ionen fast vollständig aus dem Medium entfernt. Verantwortlich dafür ist die gleich bleibende Linearität des elektrischen Feldes, d. h. es herrschen zu fast jeder Zeit optimale Bedingungen für einen elektromigrativen Transport der  $\text{Cl}^-$ -Ionen (Abb. 4-4 rechts unten).

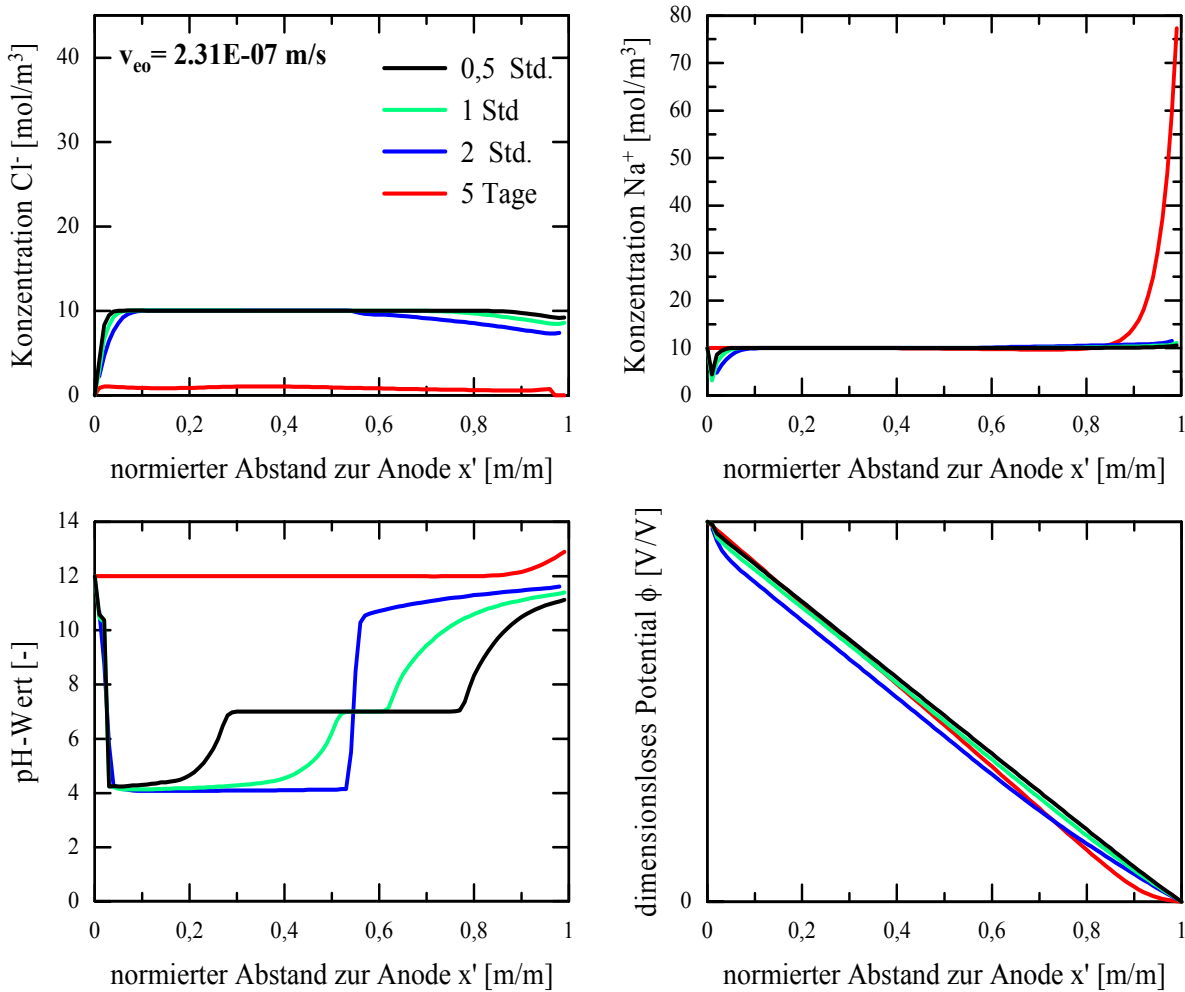


Abb. 4-8: Konzentrations-, pH-Wert- und Potentialverteilung aus der numerischen Simulation eines NaCl- Systems (Run 3).

Die vektoriell entgegengesetzte Elektroosmose wirkt sich in diesem Fall kaum aus. Die Na-Konzentration wird kontinuierlich durch die zugeführten Natriumionen an der Anode aufrecht gehalten. Zu Beginn fällt die Natriumkonzentration an der Anode, da aufgrund der sich entwickelnden punktuell unterschiedlichen Potentialgradienten (im Medium herrschen höhere Gradienten vor) die Ionen vom Anodenbereich schneller wegtransportiert werden als sie vom Anodenreservoir in das Medium wandern. Gegen Ende ergeben sich keine Potentialunterschiede, so dass keine Konzentrationsunterschiede im Anodenbereich innerhalb

des betrachteten Mediums und im Anodenreservoir zu verzeichnen sind. Die hohen  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen im Kathodenbereich ergeben sich ebenfalls durch punktuell schwankende elektrische Felder. Die Tatsache, dass zu Beginn die Elektromigration und Elektroosmose den Nachschub an Natrium-Ionen dominieren, verursacht die sich entwickelnden pH-Werte. Dieser Effekt ist nur für kurze Zeiträume relevant. Danach werden durch die Zugabe der NaOH-Lösung basische Bedingungen im Medium erzeugt.

Die Stromdichte steigt zu Beginn und nähert sich dann einem Plateau (Abb. 4-9). Anders als bei Run 1 und 2 werden ständig Natrium-Ionen in das Medium transportiert, so dass die Stromdichte bzw. mittlere Leitfähigkeit stetig erhöht werden. Das Plateau gegen Ende der Simulation markiert aber nicht den Bereich an dem ein Gleichgewicht erreicht wird zwischen zugeführten und ausgetragenen Ionen.

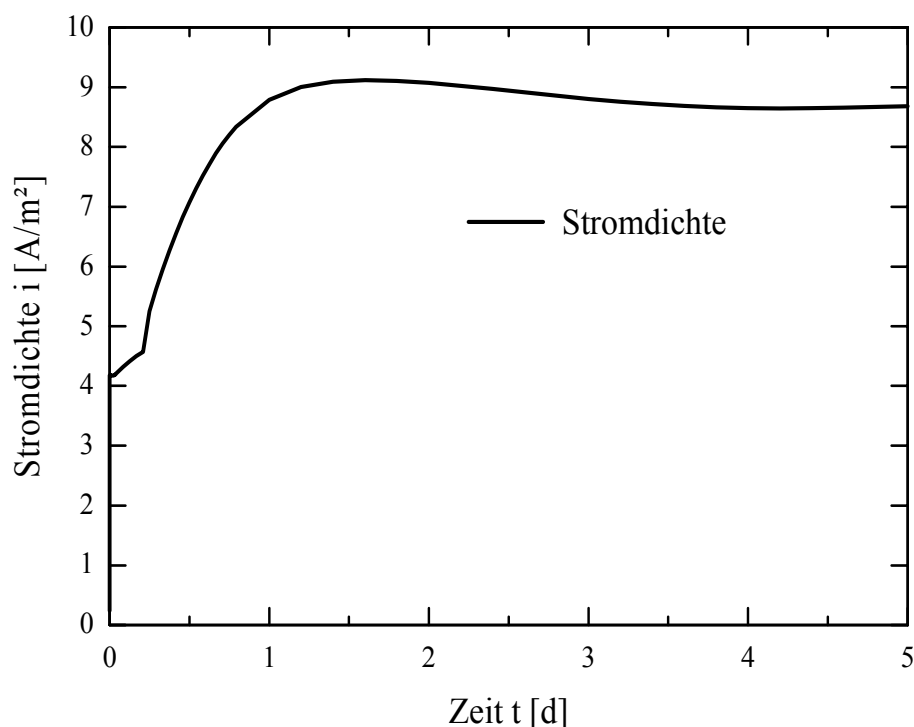


Abb. 4-9: Numerisch berechneter Verlauf der Stromdichte für die NaCl Simulation (Run 3).

Die Darstellung des zeitlichen Verlaufs der lokalen elektrischen Leitfähigkeitsverteilung im Medium zeigt (Abb. 4-6), dass im Medium die lokalen elektrischen Leitfähigkeiten im Kathodenbereich stark erhöht und somit verantwortlich sind für die hohen Stromdichten. Im Kathodenbereich sind zu diesem Zeitpunkt noch hohe Natriumkonzentrationen (siehe Abb. 4-8) zu verzeichnen. Bei noch längerer Simulationszeit würden die heterogen verteilten Natriumkonzentrationen immer weniger werden und die Stromdichte sich langsam einem Endwert nähern. Die lokal sehr hohen elektrischen Leitfähigkeiten in der Simulation sind in der Abbildung 4-10 graphisch hervorgehoben (Grenzlinie für eine mittlere Leitfähigkeit von 0,19 S/m). Die Spülung bzw. Pufferung der Elektrodenkammern mit hoch elektrolythaltiger Lösung wird also immer die Stromdichte und damit die Stromkosten bei einem realen

Sanierungsfall erhöhen, wobei die elektrokinetischen Prozesse durch die meist gleich bleibenden „linearen“ elektrischen Felder optimiert werden.

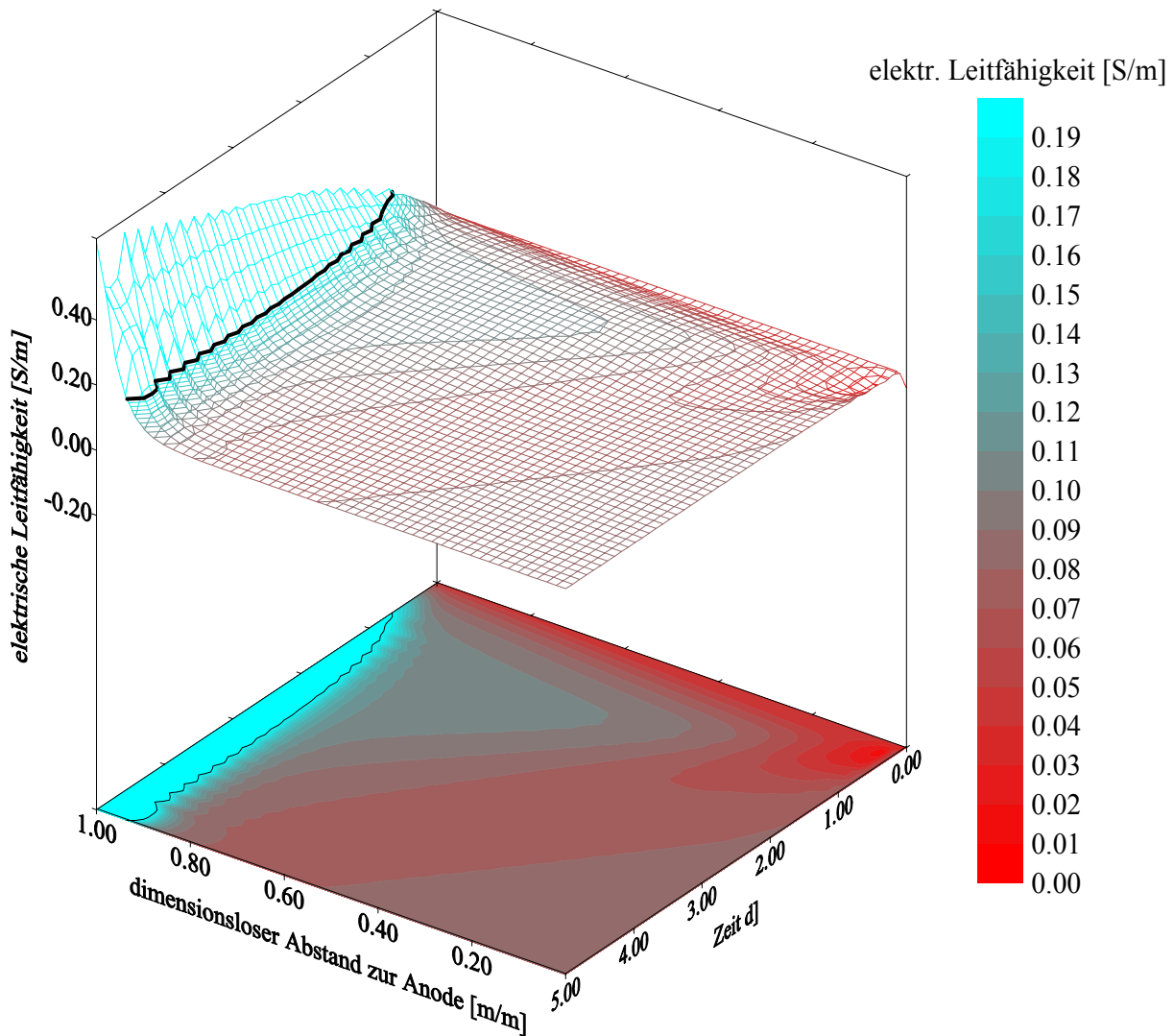


Abb. 4-10: Numerisch berechneter Verlauf der lokalen elektrischen Leitfähigkeiten für die NaCl Simulation (Run 3).

Der Druck innerhalb des Mediums verändert sich nicht signifikant, was wiederum die Linearität des elektrischen Feldes widerspiegelt (Abb. 4-11). Beim Vergleich der Abbildungen 4-7 und 4-11 sollte man beachten, dass in den  $t, x', \sigma$ -Diagrammen jeweils eine andere Skalierung verwendet wurde.



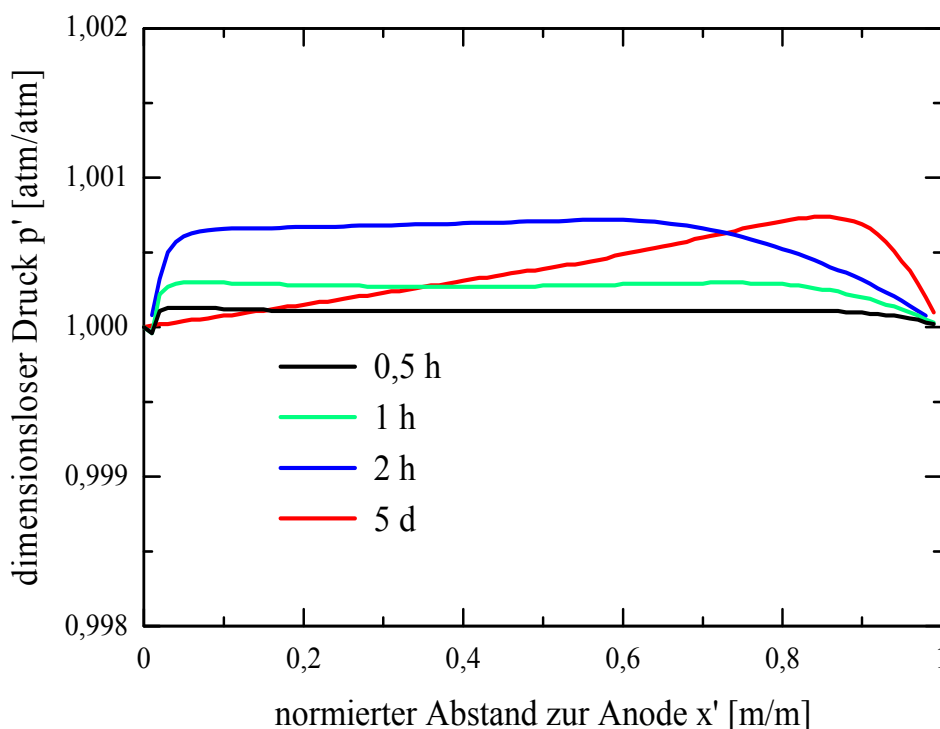


Abb. 4-11: Numerisch berechneter Druckverlauf für die NaCl Simulation (Run 3, bei  $v_{eo} = 2,31 \cdot 10^{-7}$  m/s und Anodenspülung).

### 4.3 Plausibilität

Um Plausibilität des verwendeten numerischen Codes nachweisen zu können, werden in den folgenden Kapiteln die numerischen Lösungen untereinander verglichen. Zudem wird versucht mit Hilfe vereinfachter analytischer Verfahren die numerische Lösung zu „validieren“. Zusätzlich wird eine numerische Simulation mit einem Experiment aus der Literatur verglichen. Die zweidimensionale FEM wird hier nicht besprochen, da der numerische Code nicht so ausgereift ist wie die eindimensionalen Lösungen. Ein Vergleich mit einfachen eindimensionalen Lösungen ist zudem nicht einfach umzusetzen.

#### 4.3.1 Vergleich Predictor-Corrector- und Random-Walk-Verfahren

Grundlage für den Vergleich der beiden Verfahren ist wiederum das „einfache“ chemische System NaCl und die Parameter aus Run 1 (siehe Tab. 4-2, 4-3 und 4-4). Beide Programmversionen sind bis auf den Transportkalkulationsschritt identisch. Die Konzentrationsverteilung wird nach jedem Zeitschritt für alle Diskretisierungspunkte neu berechnet. Die resultierenden Konzentrationen werden dann als Ausgangswerte für den nächsten Zeitschritt genommen.

Der Vergleich der beiden Simulationsverfahren zeigt, dass die Trennung der Ionen bei dem Random-Walk-Verfahren stärker vorausgesagt wird als beim Predictor-Corrector-Verfahren (Abb. 4-12). Die Simulation mit Random-Walk-Verfahren prognostiziert in der Mitte des Mediums eine breitere Zone, an denen die Cl- und Na-Ionen entfernt werden. Dieser Bereich wird im pH-Wertdiagramm sehr deutlich sichtbar. Entsprechend sind dann auch die

### 4.3. Plausibilität

Unterschiede in der Potentialverteilung. Insgesamt zeigten die Simulationen mit dem Random-Walk-Verfahren größere Schwankungen (in Abb. 4-12 deshalb geglättet dargestellt).

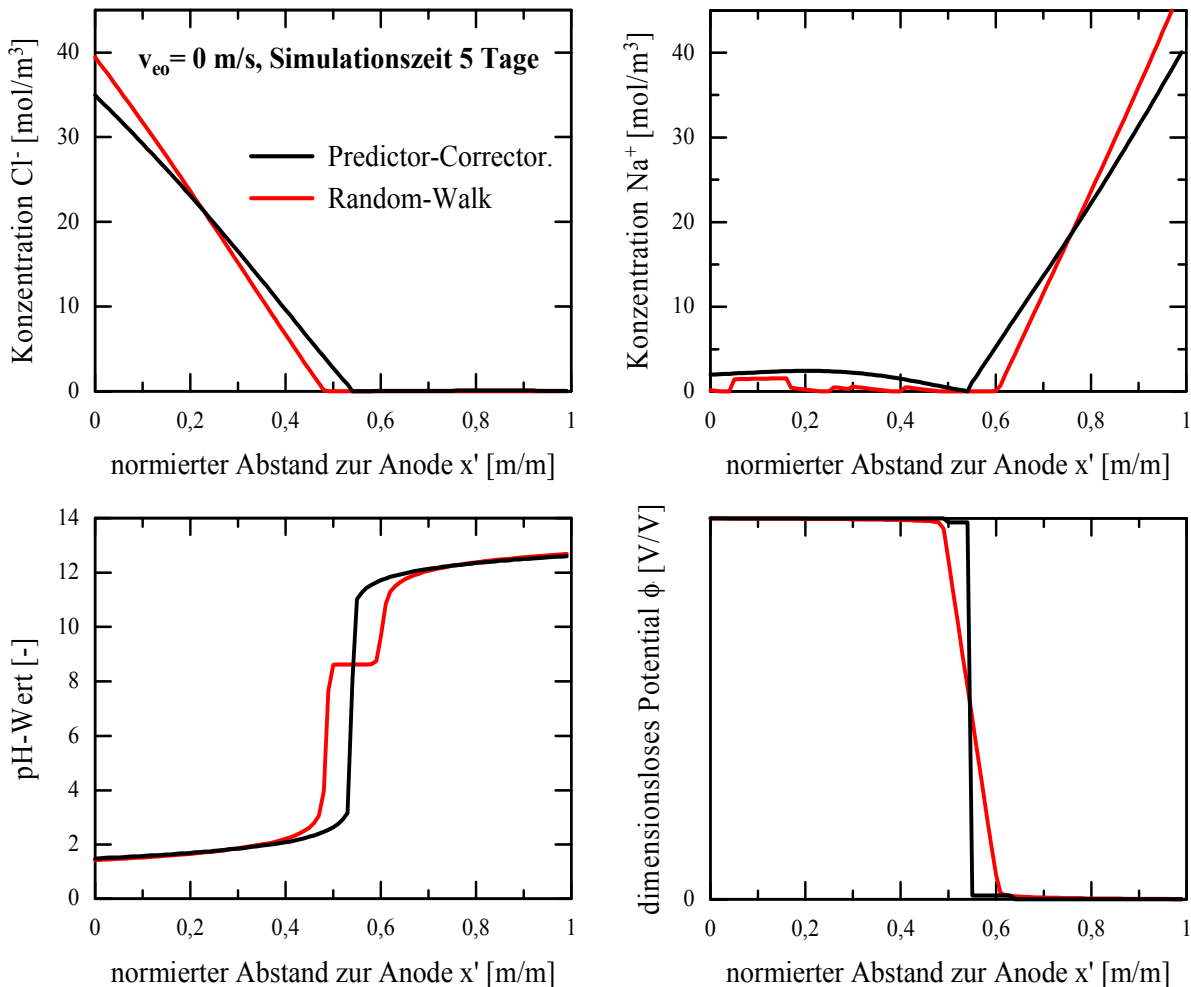


Abb. 4-12: Vergleich der Konzentrations-, pH-Wert- und Potentialverteilung für lange Zeiträume aus dem Random-Walk und Predictor-Corrector-Verfahren.

Gründe für die unterschiedlichen Ergebnisse können in der stochastischen Natur des Random-Walk-Modells liegen. In Frage kommen die Bereiche, in denen Transportparameter lokal stark variieren, wobei angemerkt werden muss, dass solche Fluktuationen ein Merkmal der Random-Walk-Verfahren sind (TOMPSON & DOUGHERTY 1988). Alternativ könnten numerische Undulationen und Dispersionen für die Unterschiede verantwortlich sein. Numerische Dispersion kann gerade bei Predictor-Corrector-Verfahren bei zu großer Diskretisierung auftreten (z. B. MCBRIDE 1985 und NOORISHAD et al. 1992).

Abschließend kann trotzdem festgehalten werden, dass beide Verfahren ähnliche und vergleichbare Ergebnisse liefern. MCKINLEY & SAVVIDOU (1997) haben ebenfalls diese beiden Verfahren miteinander verglichen und dabei viel größere Abweichungen festgestellt, d. h. die hier umgesetzten Lösungsansätze liefern plausible Ergebnisse.

#### 4.4 Analytische Modelle

Zu einem besseren physikalischen Verständnis über das Verhalten eines chemischen Systems bei einer elektrokinetischen Bodensanierung können analytische Lösungen beitragen, da sie leichter umzusetzen und nachzuvollziehen sind als numerische Lösungen. Dabei werden aber viele Vereinfachungen gemacht, die nicht immer in die Praxis übertragen werden können, deshalb sind es schließlich doch numerische Modelle, die besser die Wirklichkeit solcher Systeme beschreiben. Der Hauptgrund aber, warum im Rahmen dieser Arbeit die analytischen Modelle beschrieben werden, liegt darin, dass man die numerisch berechneten Modelle unter bestimmten Voraussetzungen mit analytischen Modellen überprüfen kann. Beginnen möchte ich mit einem einfachen analytischen Modell von BRUELL et al. (1992), das für den elektrokinetischen Transport von organischen Schadstoffen erfolgreich angewendet wurde.

##### 4.4.1 Transport ungeladener Stoffe

Das vorliegende Stofftransportmodell wurde von BRUELL et al. (1992) zur Beschreibung von elektrokinetischen Laborversuchen mit unpolaren organischen Verbindungen erfolgreich verwendet. Mit der Annahme von Unpolarität finden in einem solchen Fall keine elektromigrativen Prozesse statt und die allgemeine elektrokinetische Konvektions-Diffusionsgleichung reduziert sich zu,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - v_c \nabla c_i + D_i \nabla^2 c_i = R_i \quad (4.22)$$

Geht man nun von einem Einstoffsystem aus, kann die relative Konzentrationsverteilung  $c/c_0$  des zurückgebliebenen Schadstoffes im Boden mit Berücksichtigung eines dimensionslosen Retardationsfaktors  $R_d$  nach BRUELL et al. (1992) folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - 0.5 \operatorname{erfc} \frac{xR_d - v_c t}{2(R D t)^{0.5}} \quad (4.23)$$

Diese Gleichung kann benutzt werden, um den konvektiv induzierten Schadstofftransport für eindimensionale Verhältnisse zu simulieren. Diese Gleichung ist zwar eine sehr grobe Vereinfachung, aber gerade für unpolare organische Kontaminanten, die sich chemisch wenig reaktiv verhalten, kann dieses sehr vereinfachte Modell gute Ergebnisse liefern (BRUELL et al. 1992) und SEGALL & BRUELL 1992). Hier in dieser Arbeit kann mit Hilfe der Gleichung 4.23 der numerische Code überprüft und validiert werden, d. h. die numerische Simulation eines Einstoffsystems mit einem ungeladenen Stoff sollte annähernd die gleichen Ergebnisse liefern wie das vereinfachte analytische Modell.

Ein Vergleich des analytischen und des numerischen Modells mit den gleichen Eingangsparametern liefert quasi identische Ergebnisse (Abb. 4-13). Grundlage für die Berechnung ist ein Einstoffsystem ohne Retardation ( $R = 1$ ) und Tortuosität ( $\tau = 1$ ) mit einer einheitlichen konvektiven Geschwindigkeit von  $2,31 \cdot 10^{-7}$  m/s, eines Diffusionskoeffizienten von  $8,65 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s (z. B.  $D$  von Tetrachlorethan) und mit einer Ausgangskonzentration  $c_0$  von 0,1 mol/m<sup>3</sup>. Anzumerken gilt, dass sich im numerischen Modell die Variation der Ausgangskonzentration auf die zeitlich abhängige Konzentrationsverteilung im Medium auswirkt. Beim analytischen Modell ist dies nicht der Fall, d. h. das analytische Modell gilt nicht für sehr geringe und/oder sehr große Konzentrationen. Ein Vergleich ist also nur bei

„mittleren Konzentrationsbereichen“ möglich. Die Übereinstimmung mit dem Random-Walk-Verfahren ist fast identisch, so dass auf eine Darstellung in Abbildung 4-13 verzichtet wird.

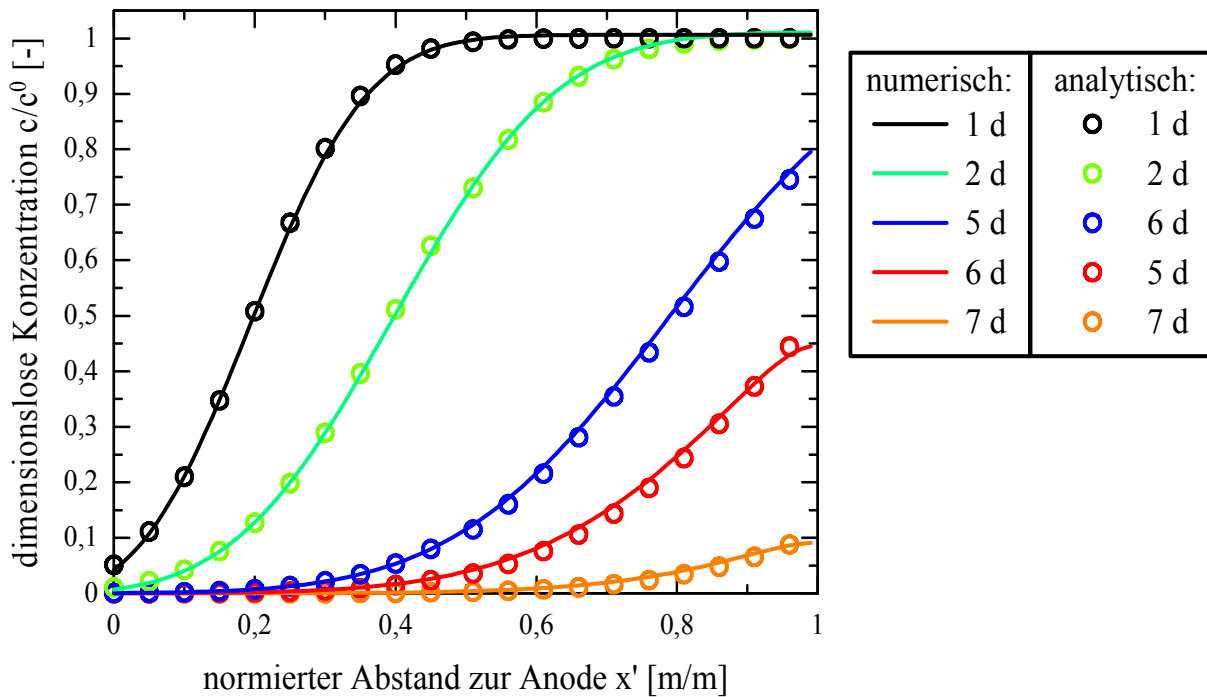


Abb. 4-13: Vergleich zwischen dem einfachen analytischen Modell und dem Finite-Differenzen-Modell.

Mit diesem Vergleich kann somit die Plausibilität der numerischen Lösung der allgemeinen elektrokinetischen Konvektions-Diffusionsgleichung nachgewiesen werden.

#### 4.4.2 Analytische Lösung für kurze Zeiträume

Aus der numerischen Simulation geht hervor, dass bei kurzen Zeiträumen von zwei voneinander unabhängigen binären Zonen unterschiedlicher Elektrolytkonzentration ausgegangen werden kann (Abb. 4-1). Durch die Reaktionen an den Elektroden wird den binären Zonen jeweils ein neues Ion zugeführt, das weiter in das poröse Medium wandert, während die Konzentration vom initialen Koion fällt und vom initialen Gegenion dagegen steigt. Für die Anodenregion eines einfachen NaCl- Systems bedeutet das:  $H^+$  ist das neue Ion,  $OH^-$  das initiale Koion und  $Cl^-$  das initiale Gegenion. Dieses frühe Verhalten kann mit einer von DENISOV et al. (1996) entwickelten analytischen Lösung der Konvektion-Diffusions-Gleichung beschrieben werden. Die entscheidende Annahme von DENISOV et al. (1996) ist, dass die Diffusion für kurze Zeiträume keine Rolle spielt (siehe Tab. 3-1), und somit reduziert sich die Ordnung der Transportgleichung. Die beiden binären Zonen können unabhängig voneinander betrachtet werden, da sie sich gegenseitig bei kurzen Zeiträumen nicht beeinflussen. Unter der Voraussetzung von Elektroneutralität kann die Gegenion-Konzentration (z. B.  $Cl^-$  für die Anodenzone) eliminiert werden, und damit können die

beiden verbleibenden Transportgleichungen kombiniert werden zu nur noch einer zeitabhängigen, die dann schließlich mit dem Charakteristikenverfahren gelöst werden kann (DENISOV et al. 1996, DZENITIS 1996 und ZORN 1998).

Eine Vernachlässigung des Diffusionsterms in der Konvektion-Diffusions-Gleichung für gelöste Stoffe ohne Ablauf von Reaktionen führt zu (DZENITIS 1996),

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \underbrace{\mathbf{v}_c \cdot \nabla c_i}_{\text{Konvektion}} = - \underbrace{z_i v_i F \nabla \cdot (c_i \mathbf{E})}_{\text{Migration}} \quad (4.24)$$

Die Herleitungen der analytischen Lösungen können bei DENISOV et al. (1996), DZENITIS (1996) und im Detail bei ZORN (1998) nachgelesen werden. Deshalb möchte ich an dieser Stelle auf weitere Ausführungen verzichten.

Ein Vergleich der Konzentrationsprofile eines NaCl-Systems mit der Kurz-Zeit-Analyse zeigt, dass diese relativ einfache Analyse recht gut mit der vollen numerischen Simulation für kurze Zeiträume übereinstimmt (Abb. 4-14 oben, Parameter siehe Tab. 4-2, 4-3 und 4-4). Man kann erkennen, dass die Übereinstimmung der  $\text{H}^+$ -Ionen besser ist als die der  $\text{OH}^-$ -Ionen. Das liegt daran, dass die Kurz-Zeit-Analyse dann am besten funktioniert, wenn das Verhältnis der Mobilitäten der Ionen in den binären Zonen möglichst groß ist. Im Falle eines NaCl-Systems werden zwei binäre Zonen betrachtet. Die Anodenregion wird dadurch bestimmt, dass die  $\text{H}^+$ -Ionen die Natrium-Ionen ersetzen, während in der Kathodenregion  $\text{OH}^-$ -Ionen die  $\text{Cl}^-$  Region an der Anode ersetzen. Das Verhältnis  $u_{\text{H}}/u_{\text{Na}}$  ist ca. 7, während das Verhältnis  $u_{\text{OH}}/u_{\text{Cl}}$  ungefähr 2,6 ist. Die theoretische Voraussetzung, dass die  $\text{OH}^-$ -Ionen die  $\text{Cl}^-$ -Ionen überholen und quasi ersetzen, ist im Kathodenbereich für ein NaCl-System nicht ideal erfüllt. Die Abweichungen werden in einem pH-Wert-Diagramm noch viel deutlicher (Abb. 4-14 unten).

Die Kurz-Zeit-Analyse kann gute Voraussagen liefern über die Konzentrationsverteilung und Änderungen in den Leitfähigkeiten sowie über den Ort und Zeitpunkt, wann und wo sich die Säure- und Basenfronten treffen. Sobald diese Fronten miteinander interagieren, kann die Kurz-Zeit-Analyse nicht mehr angewendet werden. Limitiert ist die Analyse durch das Vernachlässigen der Diffusion, die z. B. dann eine große Rolle spielt, wenn sich lokal kleine Felder entwickeln (DZENITIS 1996).

Ein direkter Vergleich zwischen der Kurz-Zeit-Analyse und der numerischen Simulation ist zwar nicht möglich. Aber es kann festgehalten werden, dass das numerische Modell das Kurz-Zeit-Verhalten ausreichend widerspiegelt.

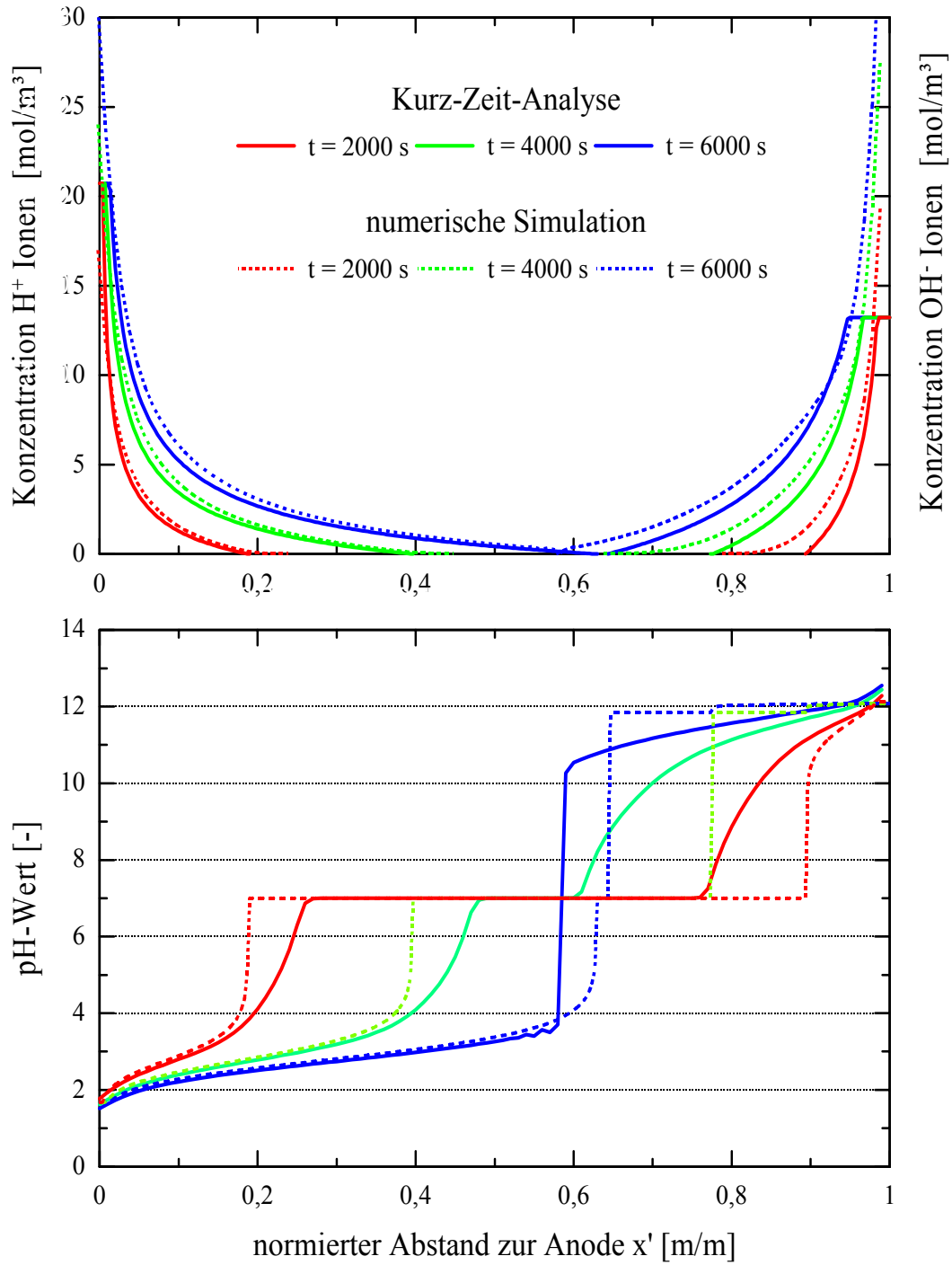


Abb. 4-14: Vergleich der H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> Konzentrationen (oben) und das zugehörige pH-Wert-Diagramm (unten) aus der analytischen Kurz-Zeit-Analyse und der numerischen Simulation für ein NaCl- System (nach DZENITIS 1996 und ZORN 1998).

#### 4.4.3 Analytische Lösung für lange Zeiträume

Bei der elektrokinetischen Bodensanierung wurde in einigen Fällen beobachtet, dass der Austrag der Schadstoffe nicht einsetzte oder aufhörte und somit der Boden immer noch stark kontaminiert war (z. B. JACOBS et al. 1993, DZENITIS 1997a.), d. h. es wurde bei längerer Versuchszeit ein unveränderlicher stationärer Zustand erreicht („steady state“). Ein solcher Zustand ist natürlich nicht wünschenswert. Verschiedene Ursachen können für einen solchen Zustand verantwortlich sein. Oftmals sind die Produkte, die durch Elektrolyse von Wasser an den Elektroden entstehen, für den fehlenden Stoffaustrag verantwortlich, deshalb wird das chemische System vor allem bei Schwermetallschadensfällen durch geeignete Pufferlösungen kontrolliert (z. B. PAMUKCU & WITTLE 1992, HICKS & TONDORF 1994, ACAR et al. 1994, DZENITIS 1996 und 1997a.) und/oder es werden ionenselektive Membranen eingesetzt, um zu verhindern, dass die Elektrolyseprodukte in das Medium wandern können (z. B. OTTOSEN et al. 1997).

Bei Nichtbehandlung der Elektroden kann es also zur Ausbildung eines quasi stationären Zustands kommen, den man oft dann beobachten kann, wenn nach längerer Versuchszeit niedrige Leitfähigkeiten und konvektive Geschwindigkeiten mit fehlendem Schadstoffaustrag assoziiert sind. Eine Möglichkeit besteht darin, dass die sich an den Elektroden generierten Ionen an einer Reaktionsfront treffen, d. h. bei der Verwendung inerte Elektroden wird an der Reaktionsfront Wasser aus Hydrogen- und Hydroxylionen gebildet. Die Leitfähigkeit in diesem Bereich ist enorm gering (siehe Abb. 4-3), so dass in diesem Bereich extrem hohe elektrische Felder generiert werden. Dieses elektrische Feld kann zur Elektromigration nicht genutzt werden, da in diesem praktisch nicht dissoziiertes Wasser gebildet wird und auch keine anderen Ionen mehr vorhanden sind, auf die das elektrische Feld wirken kann. Es bilden sich im stationären Zustand so kleine Potentialgradienten außerhalb der Reaktionsfront aus, so dass kein elektromigrativer Transport mehr möglich ist (siehe Abb. 4-1 rechts unten). Zudem können solche Zustände erreicht werden, wenn im Kathodenbereich durch die dort vorherrschenden basischen Bedingungen Ausfällungserscheinungen dominieren, die verhindern, dass der betrachtete Stoff aus dem Medium ausgetragen werden kann. Die beteiligten Stoffe können also in stationäre binäre Zonen getrennt werden, wobei jede Zone aus hauptsächlich zwei Ionen besteht (s. a. Abb. 4-1).

DZENITIS (1996 und 1997) hat für solche Zustände ein analytisches Modell entwickelt.

Falls nur zwei geladene Spezies mit konstanten Diffusionskoeffizienten beteiligt sind, führt die Annahme fehlender Elektromigration und eines zeitunabhängigen Konzentrationsverlaufs in einem quasi stationären Zustand in der Anodenregion zu (DZENITIS 1997b),

$$\begin{array}{c} \text{Konvektion} \\ \hline \text{v}_c \frac{\partial c_{a,c}}{\partial x} \end{array} = \begin{array}{c} \text{Diffusion} \\ \hline D_{a,c} \frac{\partial^2 c_{a,c}}{\partial x^2} \end{array} \quad (4.25)$$

$c_a$  ist die Ionenkonzentration an der Anode (entspricht der Konzentration der zwei dominierenden Ionen im Anodenbereich),  $c_c$  ist die Ionenkonzentration an der Kathode (entspricht der Konzentration der zwei dominierenden Ionen im Kathodenbereich),  $D_a$  ist der

#### 4.4. Analytische Modelle

---

reduzierte binäre Diffusionskoeffizient im Anodenbereich (Kombination aus den zwei beteiligten Stoffen) und  $D_c$  ist der reduzierte binäre Diffusionskoeffizient im Kathodenbereich (Kombination aus den zwei beteiligten Stoffen).

Auf eine Detailbeschreibung der analytischen Lösung der Gleichung 4.25 wird an dieser Stelle verzichtet, kann aber bei DZENITIS (1996) und DZENITIS (1997) und ZORN (1998) nachgelesen werden.

Um die numerische Lösung mit der Analyse bei stationären Zuständen vergleichen zu können, wurde die einfache Trennung von NaCl durch  $H^+$  und  $OH^-$  ohne konvektive Geschwindigkeit ( $\zeta = 0$ ) in Anlehnung an SHAPIRO (1990) und DZENITIS (1997b) für beide Varianten berechnet. Die Länge und die Querschnittsfläche des Mediums betragen  $10^{-1}$  m und  $10^{-3}$  m<sup>2</sup>. Die Reservoirvolumina und Oberflächenleitfähigkeit wurden vernachlässigt. Die Porosität und Tortuosität wurden jeweils eins gesetzt und für die Viskosität und Permittivität wurden die Standardwerte für Wasser benutzt. Das angelegte Potential und die initiale Konzentration betrug 10 V und 10 mol/m<sup>3</sup>. Es ist eine gute Übereinstimmung der numerischen Langzeitsimulation und der Analyse bei stationären Zuständen zu erkennen (Abb. 4-15).

Abschließend kann festgehalten werden, dass mit dem numerischen Modell das Langzeit-Verhalten plausibel berechnet werden kann.



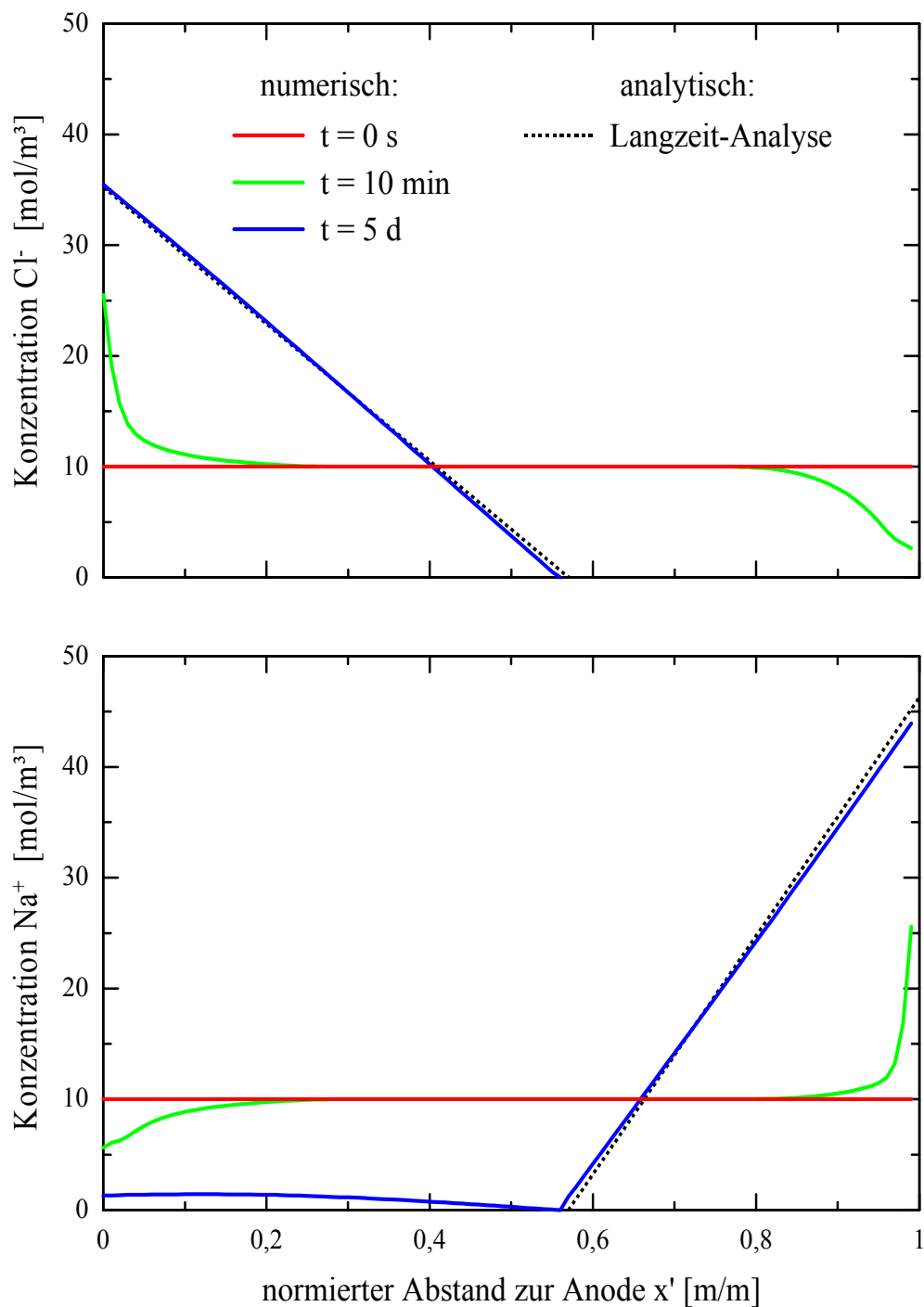


Abb. 4-15: Voraussagen der Langzeit-Analyse für die  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  Konzentrationen bei einer Trennung von  $\text{NaCl}$  im Vergleich zur numerischen Simulation (nach ZORN 1998).

### 4.5 Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur

GREGOLEC et al. (2001) hat die elektromigrative Trennung von NaCl in einem inerten Sandmedium nach 90 Stunden experimentell bestimmt. Der Versuch wurde so durchgeführt, dass keine konvektiven Geschwindigkeiten entstehen konnten (GREGOLEC et al. 2001). Dadurch bietet dieser Versuch eine ideale Möglichkeit, die Plausibilität des verwendeten numerischen Modells zu prüfen.

Die experimentellen Daten aus GREGOLEC et al. (2001) zeigen, dass in dem Versuch nach 90 Tagen nahezu stationäre Bedingungen erreicht wurden (Abb. 4-16). Die Konzentrationsverteilung wird durch die numerische Simulation recht gut nachgebildet. Die Natriumverteilung wird etwas besser wiedergespiegelt als die Chlorverteilung. Das liegt daran, dass im Modell die Umsetzung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen zu Chlorgas an der Anode nicht berücksichtigt wird. Die Umsetzung der  $\text{Cl}^-$ -Ionen zu Chlorgas wird aber im Experiment durch den Abfall der Cl-Konzentration an der Position  $x'=0$  dokumentiert. Trotzdem kann festgehalten werden, dass durch die numerische Simulation die experimentelle Trennung von NaCl für den Versuchsaufbau von GREGOLEC et al. (2001) vorausgesagt werden kann.

Die verwendeten Daten für die numerische Simulation können der Tabelle 4-5 entnommen werden.

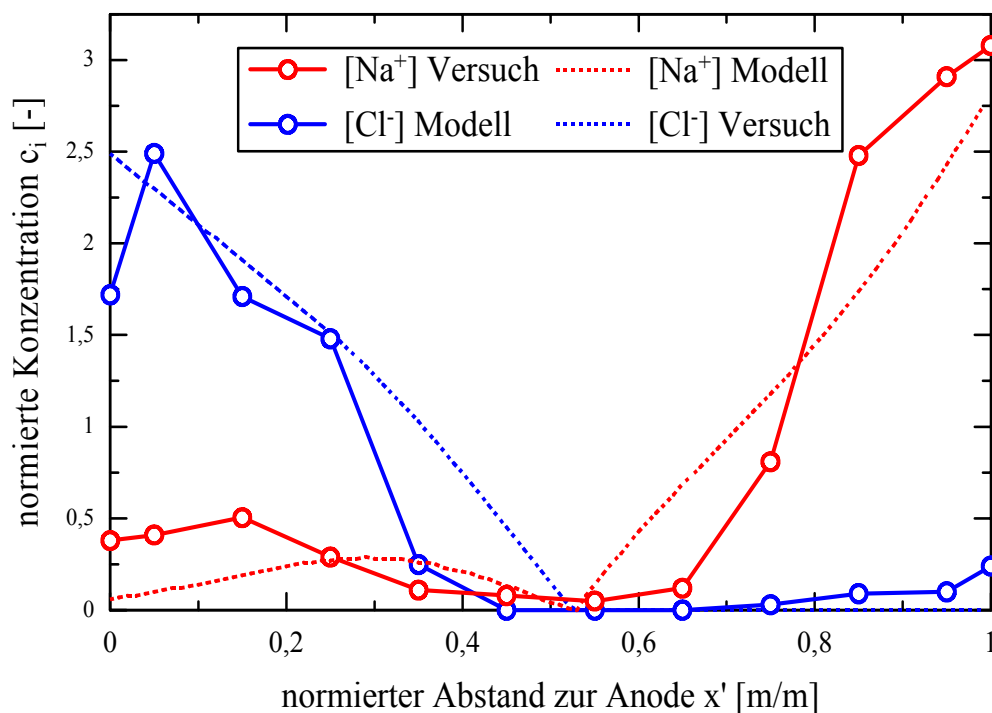


Abb. 4-16: Experimentelle und modellierte  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  Konzentrationsverteilung nach 90 Stunden (experimentelle Daten aus GREGOLEC et al. 2001).

Tab. 4-5: Parameter für die Simulation der experimentellen Trennung eines Sand/NaCl-Systems.

Parameter	Einheit	Symbol	Wert*
Länge des Mediums	m	$L$	0,225
Durchmesser der Probe	m	$d$	0,10
Natriumkonzentration	mol/m <sup>3</sup>	$c_{Na}$	18
Chlorkonzentration	mol/m <sup>3</sup>	$C_{Cl}$	20
Simulationsdauer	H	$t$	90
Reservoirvolumen	Anode	$V_{ar}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	Kathode	$V_{ar}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Angelegtes Potential	V	$\phi$	20
Hydraulischer Gradient (positiv in Richtung Anode)	-	$k_f$	0
Porosität	-	$n$	0,29
Tortuosität	-	$\tau$	0,33
Zeta-Potential	V	$\zeta$	0
Konvektive Geschwindigkeit	m/s	$v_c$	0
Dielektrizitätskonstante der Porenlösung	F/m	$\varepsilon$	$7,0 \cdot 10^{-10}$
Viskosität der Porenlösung	Pa · s	$\eta$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Oberflächenleitfähigkeit	S/m	$\sigma_s$	0
Dissoziationskonstante Wasser	-	$K_w$	$1,0 \cdot 10^{-14}$

\* experimentelle Daten aus GREGOLEC et al. (2001)



## 5 MODELLPARAMETER

### 5.1 Einleitung

Die Parameter, die im Massentransportmodell eingeführt wurden, müssen spezifiziert werden, bevor man Voraussagen über die Prozesse einer elektrokinetischen Bodensanierung machen kann. Die Dichte, Viskosität und Permittivität des Fluids sollen in dieser Arbeit denen reinen Wassers entsprechen. Die molekularen Diffusionskoeffizienten und Mobilitäten beziehen sich auf die Lösung der Substanzen in reinem Wasser, so dass diese Parameter als unabhängig vom Probematerial angenommen werden. Nun müssen noch die bodenspezifischen Parameter (Porosität, Tortuosität, hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert, Oberflächenleitfähigkeit und Oberflächenpotential) des Transportmodells spezifiziert werden.

### 5.2 Porosität

Die Porosität  $n$  ist nach FÜCHTBAUER (1988) definiert als der Volumenanteil aller Hohlräume (hier: Poren) am Gesamtvolumen und kann folgendermaßen berechnet werden:

$$n = \left( 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \right) \cdot 100\% \quad (5.1)$$

wobei  $\rho_d$  die Trockendichte und  $\rho_s$  die Korndichte in  $\text{g}/\text{cm}^3$  ist. Die Trockendichte  $\rho_d$  ist hierbei definiert als die Masse (g) einer Probe bezogen auf das Volumen ( $\text{cm}^3$ ) einschließlich der Poren (DIN 18125–T2). Die Korndichte  $\rho_s$  ist die Rohdichte der festen Einzelbestandteile einer Probe. Die Bestimmung erfolgt nach der DIN 18124–KP mit einem Kapillarpyknometer.

Das Porengrößenspektrum gibt die Verteilung der einzelnen Porengrößen, ausgedrückt durch deren Durchmesser  $D$  (nm) an. Daraus lassen sich ein dominierender Porendurchmesser bzw. mehrere dominierende Porendurchmesser einer Probe graphisch bestimmen.

Die Bestimmung von Porosität und Porengrößenspektrum erfolgte mittels Quecksilber (Hg)-Porosimetrie. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf der nicht benetzenden Eigenschaft des Quecksilbers bei Kontakt mit einem anderen Material. Modellhaft wird hierbei von einer Pore als Kapillare ausgegangen. Dem in eine Kapillare eindringenden Quecksilber wird ein Druck entgegengesetzt, der proportional zum Durchmesser der Kapillare ist. Durch Messung des Drucks, der dazu notwendig ist, um das Hg in die Kapillare zu drücken, sowie der Hg-Menge (Intrusionsvolumen), welche die Probe aufgenommen hat, kann der Durchmesser der Kapillaren (und somit die Porenraumöffnungsweiten), sowie die Porosität bestimmt werden (BAW 1991).

Die Messung erfolgte mit einem Hg-Porosimeter der Firma MICROMERITICS Corporation vom Modell AUTOPORE III ANALYZER. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus, des Messprinzips und der Datensammlung dieses Gerätes, sowie eine Diskussion eventueller Fehlerquellen und deren Kompensationsfaktoren bei der Messung beschreibt KRAUB (2000).

### 5.3. Tortuosität und Oberflächenleitfähigkeit

---

Die Auswertung der Daten erfolgte hinsichtlich der Porosität  $n$  (%), sowie dem vorhandenen Porengrößenspektrum der Probe mit Ermittlung des bzw. der dominierenden Porendurchmesser (nm).

Die Porosität ergibt sich direkt aus dem intrudierten Hg-Gesamtvolumen. Für die Ermittlung des Porengrößenspektrums wird die in der Probe intrudierte Hg-Volumendifferenz zwischen zwei Druckpunkten durch die dazugehörige Differenz der logarithmierten Porendurchmesser  $D$  dividiert:

$$\frac{\Delta V}{\Delta \log D} = \frac{V_{i+1}}{\log D_{i+1} - \log D_i} \quad (5.2)$$

Anschließend erfolgt eine logarithmische Auftragung von  $\Delta V/\Delta \log D$  über dem logarithmischen Porendurchmesser  $D$ . Dadurch wird eine Darstellung des gesamten Porengrößenspektrums der Probe ermöglicht und der dominierende Porendurchmesser kann graphisch aus dem Diagramm ermittelt werden. Eine ausführliche Diskussion der Auswertungsmöglichkeiten quecksilberporosimetrischer Messungen befindet sich in DULLIEN (1992) und KRAUB (2000).

### 5.3 Tortuosität und Oberflächenleitfähigkeit

Die Tortuosität kann durch Diffusionsversuche ermittelt werden. Die Stoffdiffusion wird durch einen effektiven Diffusionskoeffizient  $D^*$  ausgedrückt, der mit dem Diffusionskoeffizient  $D$  in freier Lösung nach Gleichung 3.2 in folgender Beziehung steht,

$$D_i^* = D_i \tau$$

Um Retardation zu vermeiden, sollte der Diffusionsversuch mit einem nichtreaktiven Stoff (Chlorid) durchgeführt werden. Zur Durchführung von Diffusionsversuchen, ihrer Auswertung und Gültigkeit seien an dieser Stelle die Arbeiten von WAGNER (1992) und UPMEIER (1996) genannt.

Ebenso kann die Tortuosität durch eindimensionale elektrische Leitfähigkeitsmessungen, abgeleitet aus einem Verfahren nach NADLER & FRENKEL (1980), bestimmt werden (SHAPIRO 1990). Bei dieser Methode werden Probekörper mit Elektrolyten von unterschiedlicher Leitfähigkeit einheitlich durchmischt. Nach Anlegen eines Wechselstromes wird die elektrische Leitfähigkeit jeder einzelnen Probe ermittelt. Für den eindimensionalen Fall errechnet sich dann die Leitfähigkeit im Probekörper aus (JACOBS 1995a),

$$\sigma = n(\tau \sigma_p + \sigma_s) \quad (5.3)$$

dadurch kann man bei bekannter Porosität die Tortuosität ermitteln, wenn die gemessenen Werte für die Leitfähigkeiten als Funktion der Leitfähigkeiten der Porenlösung aufgetragen werden, wie Abbildung 5-1 dargestellt. Der Vorteil gegenüber einem „klassischen“ Diffusionsversuch besteht darin, dass dabei auch die Oberflächenleitfähigkeit  $\sigma_s$  ermittelt werden kann.

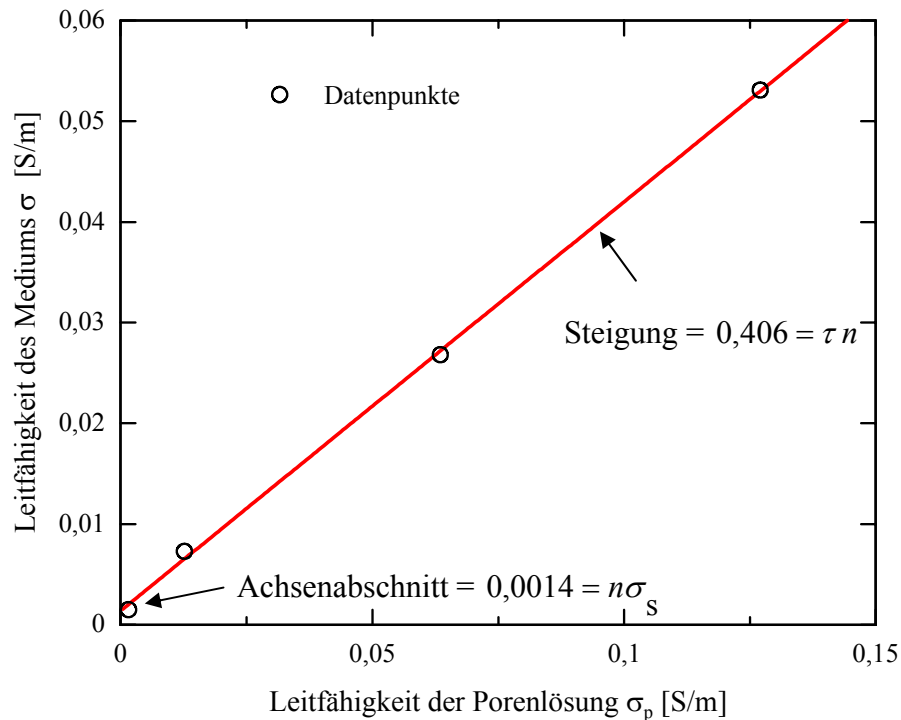


Abb. 5-1: Diagramm zur Ermittlung der Tortuosität  $\tau$  und Oberflächenleitfähigkeit  $\sigma_s$  aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen. (Daten aus SHAPIRO 1990).

Die Tortuosität lässt sich aber auch in einer elektrokinetischen Versuchszelle bestimmen. Nach Umstellung der Gleichung 3.53 und Berücksichtigung der Porosität und unter der Annahme, dass die Oberflächenleitfähigkeit vernachlässigt werden kann, die Probe gesättigt ist und es zu keiner Ausbildung von Konzentrationsgradienten kommt, berechnet sich die Tortuosität nach DZENITIS (1996) zu,

$$\tau = \frac{I_m L}{\Delta\phi A_t n \sigma_p} \quad (5.4)$$

wobei  $\Delta\phi$  die angelegte Spannung,  $A_t$  die Querschnittsfläche des Mediums, und  $I_m$  die gemessene Stromstärke ist.

Die Gleichung 5.3 kann aber auch auf die elektrokinetischen Versuchszellen angewandt werden. Der Unterschied besteht dann darin, dass in der Versuchszelle eine Gleichspannungsquelle anstatt einer Wechselstromanordnung verwendet wird. Wechselstrom hat den Vorteil, dass keine Elektrodenreaktionen und damit auf jeden Fall geringere Übergangsspannungen an den Elektroden zu verzeichnen sind, d. h. das Wechselstromverfahren ist das genauere Verfahren zur Bestimmung der Tortuosität und Oberflächenleitfähigkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Tortuosität in der elektrokinetischen Versuchszelle nach Gleichung (5.4) bestimmt. Ermittelt wurde sie folgendermaßen: Nachdem der Probekörper aufgesättigt worden war, wurden nach Einschalten der Gleichstromquelle die angelegte

#### 5.4. Zeta-Potential und konvektive Geschwindigkeit

---

Spannung und die dadurch resultierende Stromstärke abgelesen. Mit der bekannten Leitfähigkeit der Porenlösung, Porosität und Querschnittsfläche des Mediums ergaben sich dann die Werte für die Tortuosität.

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Tortuosität hat den großen Vorteil, dass es im Gegensatz zu einem Diffusionsversuch in einer elektrokinetischen Versuchszelle durchgeführt werden kann, dadurch ist also kein gesonderter Versuch vonnöten. Zudem ist praktisch kein Zeitaufwand mit diesem Verfahren verbunden.

Die im Transportmodell eingeführte Oberflächenleitfähigkeit (siehe Abb. 5-1) wird benötigt, da der Ladungstransport in der diffusen Doppelschicht vernachlässigt wird. Eine Vernachlässigung der diffusen Doppelschicht kann nur angenähert für mittlere bis hohe Ionenstärken angenommen werden, denn bei niedrigen Ionenstärken und den daraus resultierenden niedrigen Leitfähigkeiten gewinnt die diffuse Doppelschicht an Bedeutung, da sie dann nicht mehr als gering angesehen werden kann. Die daraus resultierenden hohen elektrischen Felder würden aber sehr kleine Zeitschritte für die numerische Simulation erzwingen, die nicht praktikabel sind. Deshalb wird als erste Annahme von einer konstanten Oberflächenleitfähigkeit über das betrachtete Medium ausgegangen.

Viele Autoren gehen davon aus, dass man die Oberflächenleitfähigkeit generell vernachlässigen kann (z. B. ALSHAWABKEH & ACAR 1996). Die im Folgenden modellierten Laborversuche hatten zum Teil niedrige Elektrolytkonzentrationen, so dass die Oberflächenleitfähigkeit in diesen Fällen berücksichtigt wurde. Generell wurde aber der Oberflächenleitfähigkeit keine signifikante Bedeutung beigemessen.

#### 5.4 Zeta-Potential und konvektive Geschwindigkeit

Möchte man den elektroosmotischen Durchlässigkeitsbeiwert rechnerisch ermitteln, muss das Zeta-Potential bestimmt werden, um den lokalen Wert für die elektroosmotische Permeabilität zu bestimmen (Gl. 3.10).

Es ist bekannt, dass der Wert für das Zeta-Potential in einigen Böden, besonders in Kaolinen, stark pH-Wert abhängig ist (z. B. EYKHOLT & DANIEL 1994). Die numerische Simulation in Kapitel 4.2.2 (*Numerische Simulation eines einfachen NaCl-Systems*) zeigt, dass sich große Variationen des pH-Wertes während einer elektrokinetischen Bodensanierung einstellen können. Wenn der elektroosmotische Fluss vorhergesagt werden will, ist es also notwendig, zu untersuchen, wie das Zeta-Potential des verwendeten Bodens mit dem pH-Wert variiert.

Meistens wird das Zeta-Potential mit Strömungspotential- oder Elektrophorese-Messungen bestimmt. Strömungspotentialmessungen werden gemacht, indem das elektrische Feld gemessen wird, den ein erzwungener Fluss durch ein poröses Medium induziert. Problematisch bei Strömungspotentialmessungen ist, dass der erzwungene Fluss parabolische Strömungsprofile in den Porenräumen erzeugt, die ein niederes Zeta-Potential vortäuschen. Das liegt daran, dass am Rande der Poren in der diffusen Doppelschicht „quasi“ kein Durchfluss erzwungen werden kann. Der Vorteil von Strömungspotentialmessungen besteht aber darin, dass ungestörte Proben verwendet werden können und somit die realen Strömungskanäle bei der Messung berücksichtigt werden. Bei Elektrophorese-Messungen wird die Partikelgeschwindigkeit unter Einfluss eines elektrischen Feldes in einer wässrigen



Sole gemessen. Das Zeta-Potential aus Elektrophoresemessungen wird unter Voraussetzung einheitlich geladener Partikel und kleiner diffuser Doppelschichten mit Hilfe der Helmholtz-Smoluchowski Gleichung bestimmt (z. B. PROBSTEIN 1994),

$$\zeta = \frac{\eta \mathbf{V}}{\varepsilon E} \quad (5.5)$$

$\mathbf{V}$  ist die gemessene Partikelgeschwindigkeit in m/s. Man beachte, dass die elektroosmotische Geschwindigkeit ebenfalls durch die Helmholtz-Smoluchowski Gleichung berechnet wird, wie im Kapitel 2.3.1 *Elektroosmose* gezeigt wurde. Die Voraussetzung einer kleinen Debye-Länge für die Gleichung 5.5 ist in einer Sole immer erfüllt, aber Kaolinpartikel sind nicht einheitlich geladen, so dass nur ein mittleres Zeta-Potential bestimmt wird (Details zu Zeta-Potential Messungen siehe z. B. HUNTER 1981). Der große Nachteil elektrophoretischer Verfahren besteht darin, dass für die Messung eine Suspension hergestellt werden muss, die nicht notwendigerweise die reale Ionenstärke in der Porenlösung eines Bodens widerspiegelt. Somit können die realen Strömungskanäle nicht nachgebildet werden. Elektrophoretische Messungen haben dennoch den entscheidenden Vorteil, dass sie einfach und schnell durchgeführt werden können. Das ist auch der Grund, warum in dieser Arbeit elektrophoretische Messungen zur Bestimmung des Zeta-Potentials durchgeführt wurden.

In Abbildung 5-2 sind empirische Beziehungen zwischen pH-Wert und Zeta-Potential dargestellt.

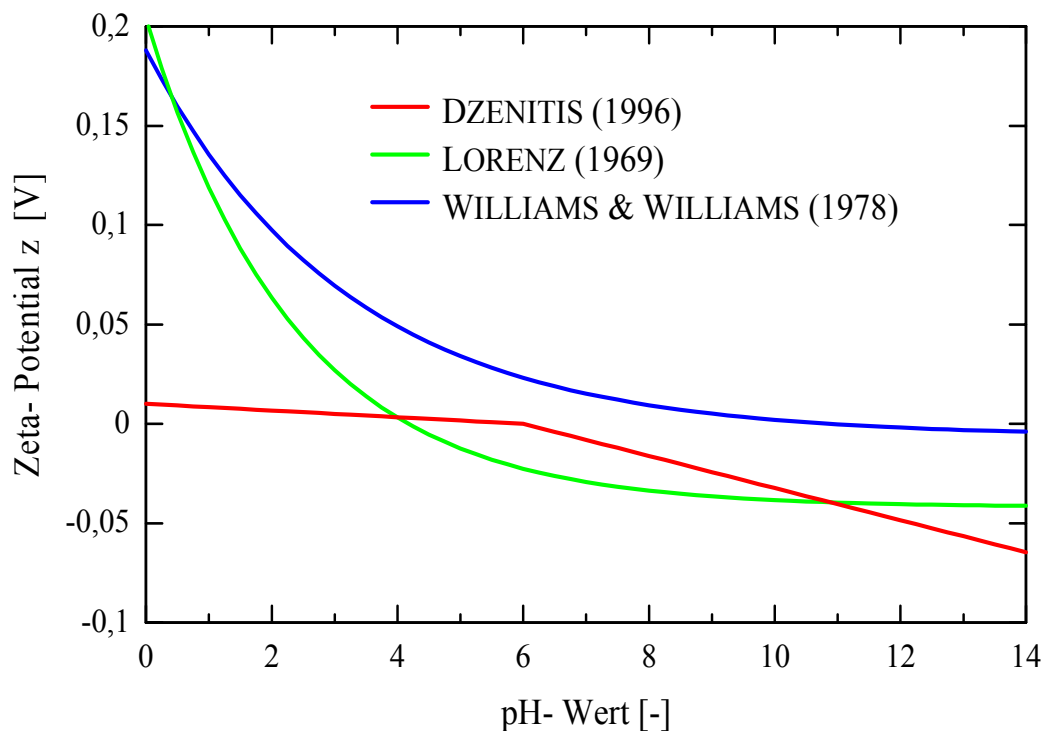


Abb. 5-2: Empirisch bestimmte Zeta-Potential/pH-Wert Abhängigkeiten für einen Kaolin.

Mit der Abbildung 5-2 soll darauf aufmerksam gemacht werden, wie problematisch die Abschätzung des Zeta-Potentials in ähnlichen Böden ist. Für seine Versuche verwendete DZENITIS (1996) einen H<sup>+</sup>-Kaolin und Na-Solen. LORENZ (1969) machte etliche Strömungspotentialmessungen an vielen verschiedenen Kaolinen, die durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden können. Die Untersuchungen von WILLIAMS & WILLIAMS (1978) an verschiedenen Kaolinen mit Elektrophoresemessungen können ebenfalls mit einer Exponentialfunktion angepasst werden. Da die Versuche an unterschiedlichen Kaolinen durchgeführt wurden, ist ein direkter Vergleich nicht möglich, aber man kann einen generellen Trend erkennen. Bei niedrigen pH-Werten ist das Zeta-Potential eines Kaolins positiv, bei hohen pH-Werten dagegen negativ. Die Kurvenanpassungen für die Daten von LORENZ (1969) und WILLIAMS & WILLIAMS (1978) sind nur gültig für höhere pH-Werte (ab ca. pH > 4 – 5), denn die experimentellen Werte für die Zeta-Potentiale für Kaoline liegen zwischen  $-0,06 \leq \zeta' \leq 0,01$  V (für das dimensionslose Zeta-Potential bei 25°C bedeutet das  $-2,34 \leq \zeta' \leq 0,39$ ). Somit sind diese beiden empirischen Formeln nur bedingt in einem Modell einsetzbar, da im Verlauf einer elektrokinetischen Bodensanierung in vielen Fällen sehr niedrige pH-Werte zu erwarten sind. Besser ist das Modell von DZENITIS (1996), aber die Beziehung wurde nur anhand eines bestimmten Kaolins (H<sup>+</sup>-Kaolin) hergeleitet, so dass sie nicht ohne Vorbehalte auf andere kaolinreiche Böden anzuwenden ist.

Es hat sich herausgestellt, dass die HSM-Gleichung für den elektroosmotischen Durchfluss im Vergleich zu experimentell bestimmten Durchflüssen in den meisten Fällen viel zu hohe Werte liefert (z. B. MITCHELL 1993, DZENITIS 1996, ALSHAWABKEH & ACAR 1996, HAUS & ZORN 1998, ZORN et al. 2001a). Das liegt daran, dass, wie im Kapitel 2.3.1.1 *Theoretische Modelle der Elektroosmose* ausführlich erläutert, die klassische HSM-Gleichung das Vorhandensein unterschiedlicher Porengrößen nicht berücksichtigt. Berücksichtigt man aber Ionenstärke und Porenraumöffnungsweiten, kann eine korrigierte elektroosmotische Geschwindigkeit berechnet werden. Unter Berücksichtigung der Porosität und Tortuosität ergibt sich aus den Gleichungen 2.27 und 2.21 folgende Gesamtgleichung für die konvektive „elektroosmotische“ Geschwindigkeit:

$$v_{eo} = n\tau \left( \left\langle -\frac{\varepsilon\zeta E}{\eta} \left(1 - \exp^{-\frac{a-r}{\lambda_d}}\right) + \frac{r^2 - a^2}{4\eta} \frac{dp}{dx} \right\rangle \right) \quad (5.6)$$

Die Ionenstärke kann mit chemischen Untersuchungen und die Porenraumöffnungsweiten können anhand quecksilberporosimetrischer Untersuchungen bestimmt werden.

Aufgrund der problematischen Bestimmung der elektroosmotischen Geschwindigkeiten wurden für das numerische Modellieren des elektrokinetischen Labordekontaminationsversuchs meist die experimentell bestimmten elektroosmotischen Geschwindigkeiten  $v_{eo}(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  verwendet, die leicht bei einem fehlenden hydraulischen Gradienten aus dem Volumenaustrag eines Versuchs ermittelt werden können.

## 5.5 Elektroosmotischer Durchlässigkeitsbeiwert

Der elektroosmotische Durchlässigkeitsbeiwert kann sehr leicht durch elektrokinetische Laborversuche in einer Analogie zum Darcy'schen Gesetz für den hydraulischen Durchfluss

ermittelt werden. Ohne hydraulischen Gradienten ergibt sich aus der Gleichung 3.58 die experimentell bestimmte  $k_{eo}^m$  ( $\text{m}^2/(\text{Vs})$ ) (z. B. MITCHELL 1993),

$$k_{eo}^m = \frac{Q_{eo}^m}{E \cdot A_m} \quad (5.7)$$

$Q_{eo}^m$  ist die Durchflussrate in  $\text{m}^3/\text{s}$ , die sich experimentell aus dem elektrokinetischen Laborversuch ergibt.

## 5.6 Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert

Die hydraulische Durchlässigkeit wird für die Berechnung des lokalen, durch Elektroosmose induzierten Drucks benötigt. Die hydraulischen Durchlässigkeiten wurden wie andere bodenmechanische Parameter, die nicht direkt für die numerische Simulation benötigt werden, wie z. B. Wassergehalt, Plastizität und Korngrößenverteilung entsprechend den gültigen DIN-Normen (Baugrund) ermittelt.

## 5.7 Elektrische Feldverteilung

Insbesondere im zweidimensionalen Fall kann es sinnvoll sein, die elektrischen Felder extern und nicht durch die modellierte Konzentrationsverteilung berechnen zu lassen, denn gerade im Technikums- und Feldmaßstab ist es praktisch unmöglich, den gesamten Ionenhaushalt innerhalb der Porenlösung und mineralogischen Variationen (Oberflächenleitfähigkeit, schwankende Zeta-Potentiale, etc.) zu erfassen. Zudem hat sich in einer Reihe von Feldstudien herausgestellt, dass sich gerade im Feldmaßstab das angelegte elektrische Feld stationär verhält (z. B. MATTSON & LINDGREN 2002, STEGER et al. 2004). Deshalb können im numerischen Modell extern berechnete und/oder gemessene Felder eingelesen werden, die dann als zeitlich nicht veränderbar angesehen werden.

Ausgehend von der Laplace-Gleichung,

$$\Delta\phi = \underbrace{\text{div grad}\phi}_{-E} \quad (5.8)$$

kann für einen symmetrischen Dipol folgende Lösung gefunden werden,

$$\phi = \frac{ze_0}{4\pi\epsilon_0} \ln \frac{(x+a)^2 + y^2}{(x-a)^2 + y^2} \quad (5.9)$$

mit der Anordnung der Elektroden bei  $-a$  und  $+a$ . Durch Drehungen, Verschiebungen oder Spiegelungen erhält man weitere Dipole. Sowohl diese als auch die Superposition dieser so erzeugten Dipole erfüllen die Laplace-Gleichung (5.8). Durch Gradientenbildung ergeben sich aus Gleichung 5.9 die entsprechenden Komponenten der Feldstärken, die den Transportprozess bestimmen.

Bislang wurde sehr wenig über die Effekte unterschiedlicher Elektrodenkonfigurationen auf die Effizienz elektrokinetischer Verfahren veröffentlicht. Bei den meisten bislang durchgeführten Studien im Labor und Feldmaßstab wurden Flächenelektroden eingesetzt, die zur Ausbildung eines annähernd eindimensionalen homogenen elektrischen Feldes führen. Als Beispiele für eine erfolgreiche Anwendung von Flächenelektroden im Feldmaßstab können die Dekontamination CKW-belasteter Böden (Details in HO et al. 1997, HO et al. 1999a, HO et al. 1999b) und die Immobilisierung eines Chromatschadens angeführt werden (HAUS et al. 1999 und HAUS & CZURDA 2000). Gerade aber im Hinblick auf größere Schadensfälle ist ein Einsatz von Flächenelektroden aus ökonomischer Sicht meist nicht sinnvoll. Um eine größere Schadensfläche abdecken zu können, sollten Brunnenelektroden Verwendung finden, die wesentlich einfacher und somit kostengünstiger erstellt werden können. Zudem können mit Hilfe von Brunnenelektroden auch Schadensherde in großer Tiefenlage erreicht werden. Denkbare Elektrodenkonfigurationen bei Einsatz von Brunnenelektroden können der Abbildung 5-3 entnommen werden.

● zentrale Elektrode (meist Kathode) ○ äußere Elektrode (meist Anode)

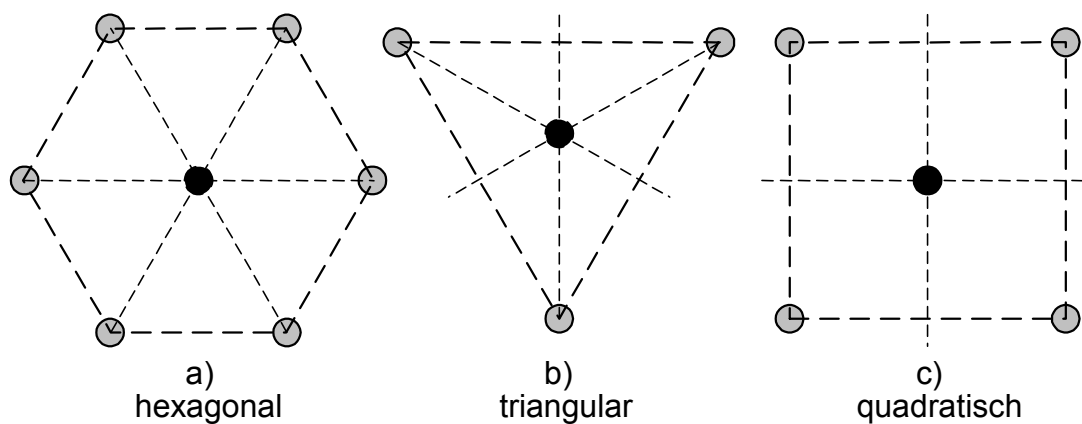


Abb. 5-3: Beispiele für zweidimensionale Elektrodenkonfigurationen (nach ALSHAWABKEH et al. 1999).

Solche punktförmigen Elektrodenkonfigurationen führen zur Ausbildung eines zweidimensionalen nichtlinearen elektrischen Feldes. Der Nachteil von zweidimensionalen elektrischen Feldern besteht darin, dass „inaktive“ Bereiche mit gleicher Polarität entstehen, in denen dann kein Schadstofftransport möglich ist, d. h. die Elektrodenkonfiguration sollte so „überdimensioniert“ werden, dass der gesamte Kontaminationsbereich erfasst wird (HAUS et al. 2002).

Die berechneten elektrischen Felder und Feldvektoren der vorgeschlagenen Elektrodenkonfigurationen aus Abbildung 5-3 zeigen sehr schön die inaktiven Bereiche und die Effizienz der einzelnen Konfigurationen (Abb. 5-4). Sehr gut erkennbar ist, dass die hexagonale Anordnung die effizienteste Variante ist.

Mit diesem weiteren Feature können „einfach“ zu berechnende elektrische Felder in das numerische Modell eingelesen werden, die nicht als gekoppelt mit den Transportprozessen und Konzentrationsverteilungen behandelt werden.

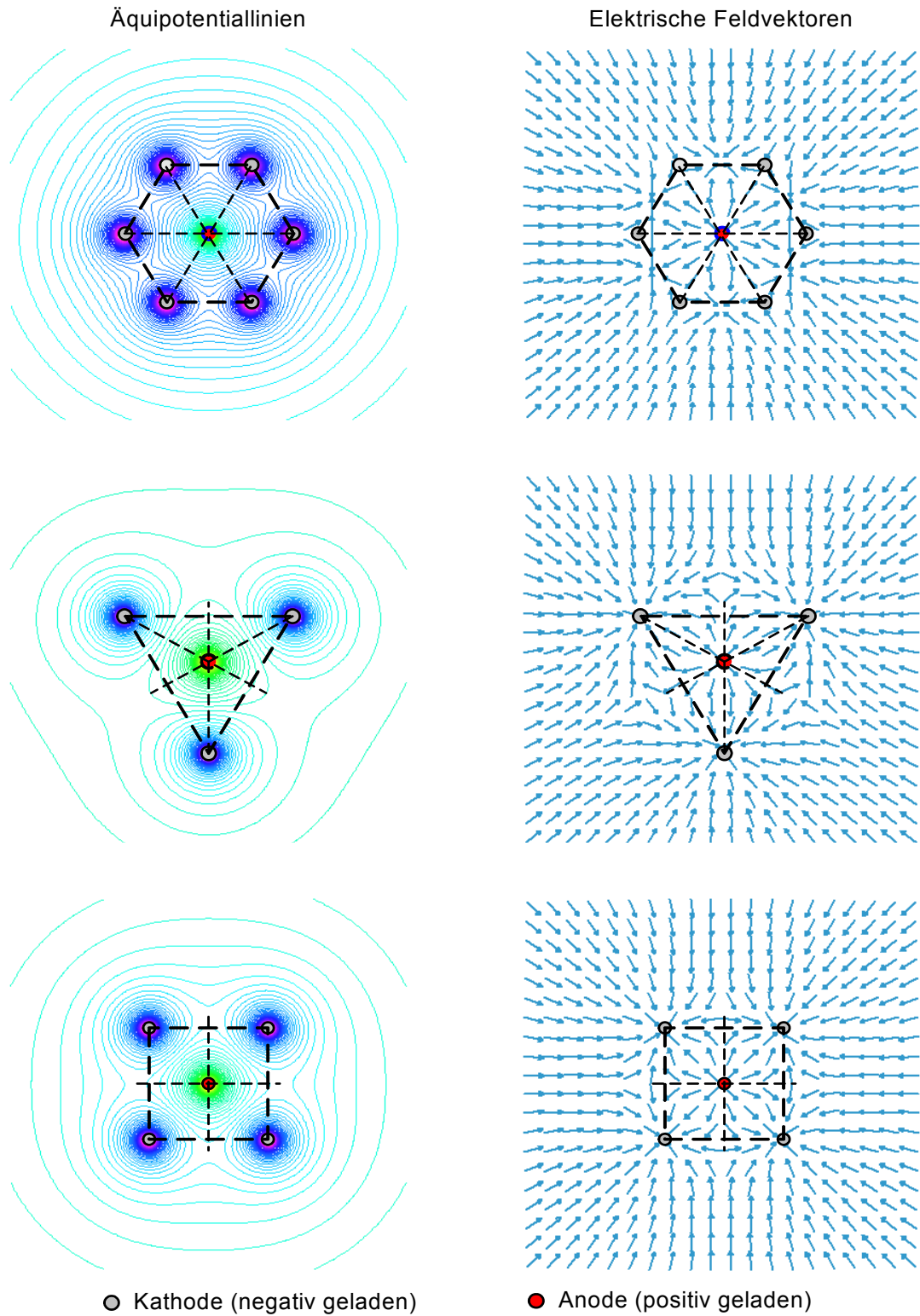


Abb. 5-4: Berechnete elektrische Felder für verschiedene Elektrodenkonfigurationen.



## 6 ELEKTROKINETISCHE LABORVERSUCHE

### 6.1 Einleitung

Die hier vorgestellten elektrokinetischen Laborversuche können unterteilt werden in,

- Elektrokinetische Dekontaminationsversuche, in denen ein Bodenvolumen zwischen ca.  $8,0 \cdot 10^{-4}$  und  $2,3 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup> behandelt werden kann.
- „Kleinversuche“ zur schnellen Bestimmung des elektroosmotischen Durchlässigkeitsbeiwertes (Volumen ca. 30 cm<sup>3</sup>).

### 6.2 Elektrokinetische Dekontaminationsanlage

Die experimentelle Bestimmung elektrokinetischer Parameter ist derzeit nicht standardisiert (HAUS 2002). Es liegen verschiedene Vorschläge für den Aufbau und die Herstellung von Versuchseinrichtungen für die Durchführung elektrokinetischer Sanierungsversuche vor, eine einheitliche Gestaltung hat sich aufgrund der vielfältigen Fragestellungen bislang jedoch nicht durchgesetzt (YEUNG et al. 1997). Der Versuchsaufbau einiger Laboranlagen ist bei MITCHELL & YEUNG (1991), SHAPIRO & PROBSTEIN (1993), EYKHOLT & DANIEL (1994), ACAR et al. (1994), GOLDMANN (1995) und HAUS & WEILER (1997) beschrieben. In der überwiegenden Zahl besteht der Versuchsaufbau aus einer 4-Elektroden-Anordnung mit zwei aktiven Stromelektroden und zwei passiven Elektroden im Boden zur Spannungsmessung. Die eigentlichen Unterschiede beziehen sich auf die Vielfalt der Messparameter, die Automatisierung, die Art der Dosierungseinrichtungen, die Möglichkeit zur Probennahme, das Elektrodenmaterial und die Herstellung des Kontaktes zwischen Boden und Elektrode (HAUS 2002). In YEUNG et al. (1997) ist eine Empfehlung über den Aufbau, das Design und die Herstellung einer elektrokinetischen Laborversuchsanlage beschrieben worden. Die dort vorgestellte Laboranlage ist sehr durchdacht und eignet sich als Standardanlage für elektrokinetische Versuche, wobei die im Folgenden beschriebene Anlage in bestimmten Punkten von der Anlage nach YEUNG et al. (1997) abweicht.

#### 6.2.1 Versuchsaufbau

Die Bestimmung der elektroosmotischen Durchlässigkeit und des Schadstofftransportes erfolgte in automatisierten, computerunterstützten Sanierungszellen (Abb. 6-1). Diese speziell entwickelten Laborzellen können neben verdichteten und definiert kontaminierten Bodenproben auch aus Bohrkernen entnommene In-Situ-Proben aufnehmen. Der Durchmesser des probeaufnehmenden Zylinders wurde den Maßen von Bohrlinern und dem DIN-Proctortopf angepasst (HAUS 2002). Er weist einen Innendurchmesser von 100 mm, einen Außendurchmesser von 110 – 120 mm (abhängig ob Glas- oder Plexiglaszylinder) und eine variable Länge von 100 – 300 mm auf. Vor dem Einbau der Probe wird bei gestört entnommenen Proben normalerweise der optimale Wassergehalt eingestellt und die Probe nach DIN 18 127 proctorverdichtet.

## 6.2. Elektrokinetische Dekontaminationsanlage

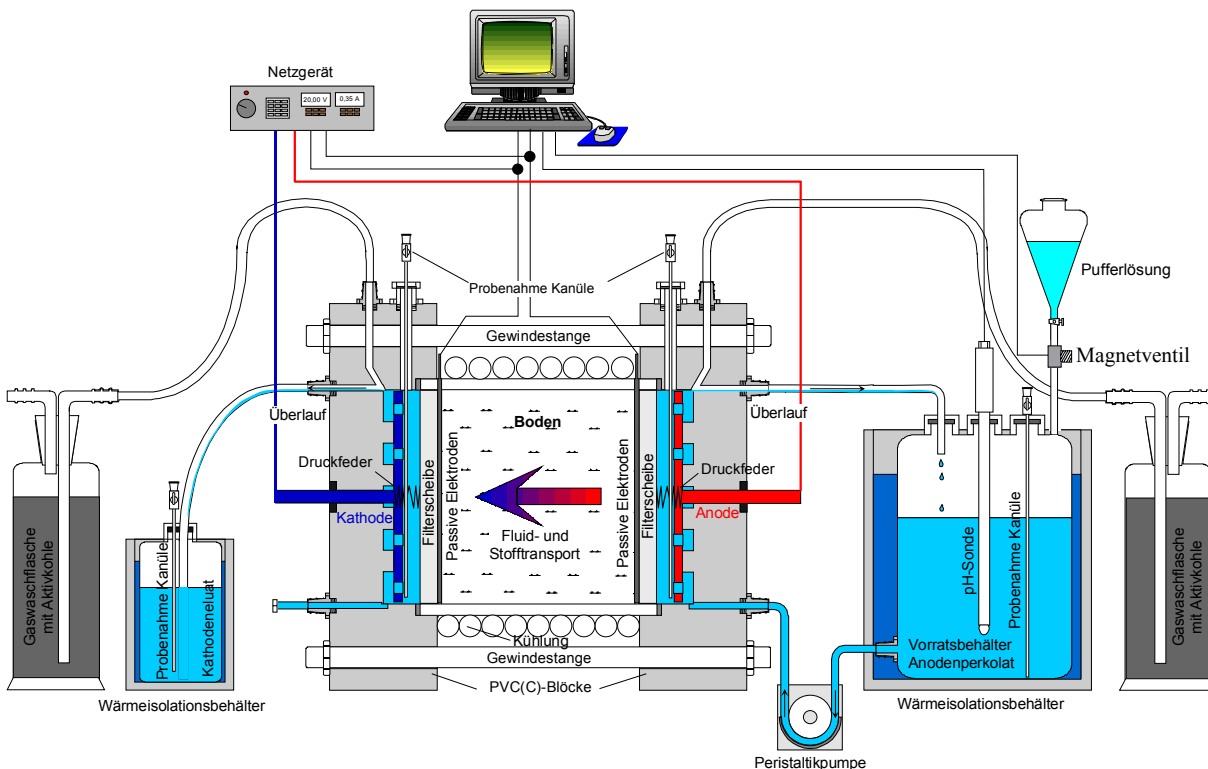


Abb. 6-1: Automatisierte, computergestützte elektrokinetische Versuchsanlage (nach STEGER et al. 2001).

Die Zylinder (Glas oder Plexiglas) mit eingebauter Probe wurden zwischen zwei Hartkunststoff-Blöcken (Kantenlänge 200 mm, Dicke 50 mm, Teflon oder Spezial-PVC), versehen mit je einer kreisrunden Fräsung, eingepasst, mit O-Ringen abgedichtet und mit vier Stahlgewindestangen fixiert. Der Bodenprobe liegen zu beiden Seiten jeweils 2-5 mm starke Filterplatten ( $\varnothing$  100 mm, Borosilikat) an, die eine gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten aus den Elektrodenkammern in den Boden unterstützen und ein Ausspülen von Feinkornpartikeln an den Probenenden verhindern. Als Alternative zu den Filterplatten kann auch ein geeignetes Filtervlies eingesetzt werden. An den Filterplatten folgen 5 mm starke Graphit-, Stahl- oder oxydbeschichtete (Iridium, Ruthen) Titanelektroden (DE NORA DEUTSCHLAND GmbH) mit einem Durchmesser von 100 mm. Diese sind mit Strömungskanälen versehen, um einen freien Zu- und Abfluss der Porenlösung zu gewährleisten. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Laborversuche wurden die oxydbeschichteten (Iridium, Ruthen) Titanelektroden verwendet. Diese Elektroden gewährleisten durch ihre Netzstruktur ein ideales Umspülen der Elektroden. Zudem wird durch ihre große Oberfläche die Bildung großer Gasblasen in den Elektrodenkammern nahezu verhindert. Als Gleichspannungsquelle fungiert ein Netzgerät der Firma Agilent (Typ 6645A).

Zwischen Filterplatte und Probenkörper sind zusätzlich passive Elektroden aus dem oben beschriebenen 0,5 mm dicken, beschichteten Titangitter eingebettet, um die im Boden vorhandene Spannung direkt messen und durch eine Sensorschaltung im Netzgerät steuern zu können. Diese Sensorschaltung oder Vorfühlerschaltung ist ein wesentliches Merkmal der hier verwendeten elektrokinetischen Laboranlage, denn mit Hilfe dieser Vorfühlerschaltung ist es möglich, definierte Spannungsrandbedingungen zu erzeugen. In der Möglichkeit, eine



Sensorschaltung verwenden zu können, unterscheidet sich die hier verwendete Anlage von der Anlage nach YEUNG et al. (1997).

Um stets einen konstanten Anpressdruck der Filter und Elektroden an die Bodenprobe sicherzustellen, wurden in den Elektrodenräumen gekapselte Druckfedern installiert, die bei auftretenden Quell- oder Schrumpfbewegungen des Bodens, Filter und Elektroden mit der Probe nachführen (HAUS 2002).

An der Oberseite der Hartkunststoff-Blöcke wurden Bohrungen eingelassen, um das Entweichen von Elektrolysegasen aus der Zelle zu ermöglichen. Seitlich wurden die Blöcke mit horizontalen Bohrungen versehen, um am Anodenblock eine Wassernachfuhr in die Zelle und am Kathodenblock den Ausfluss der Porenflüssigkeit aus der Zelle zu gewährleisten. Der Versuchsaufbau ermöglichte damit die permanente Bilanzierung der Zu- und Ablaufmengen (HAUS 2002). An der Anodenseite wurde die Wassernachfuhr in die elektrokinetische Zelle über einen pumpengesteuerten Überlauf geregelt. Auf diese Weise wurde ein hydraulischer Gradient in der Bodenprobe ausgeschlossen.

Zusätzliche Probenahmestellen an den Gaswaschflaschen und im Anodenvorratsbehälter ermöglichten eine vollständige Erfassung der Schadstoffverteilung im gesamten System (HAUS 2002).

Zudem wurden Anschlüsse für eine pumpengesteuerte Spülvorrichtung am Kathoden- und Anodenblock angebracht (Abb. 6-2). So war es möglich, eine vollautomatisierte computergesteuerte Pufferung des pH-Wertes an den Elektroden einzusetzen. Zur Regelung des pH-Wertes wurde ein System entwickelt, das es ermöglicht, vier parallel laufende Versuche getrennt aufzeichnen, puffern und steuern zu können. Die Strom- bzw. Spannungs- und Prozessparameter (pH-Wert, Leitfähigkeit, etc.) wurden vollautomatisiert und computer-gestützt gesteuert und ausgewertet (Abb. 6-2 und Abb. 6-3). Anmerken möchte ich, dass die neu entwickelten Computerprogramme von mir selbst, eigens für diese Arbeit, entwickelt wurden. Die Steuerung erfolgte über Magnetventile der Firma GEORG FISCHER AG und über Datenlogger und Relaisadapter der Firma AHLBORN Mess- und Regelungstechnik GmbH (alle gängigen Datenlogger der Firma AHLBORN Mess- und Regelungstechnik GmbH können eingesetzt werden, d. h. die Steuerung ist nicht vom Modelltyp abhängig).

Ein besonderes Augenmerk im Hinblick auf das Modellieren des Laborversuches muss auf Volumen und Aufbau der Elektrodenreservoirs oder -kammern geworfen werden, da diese wichtige Eingangsparameter für die numerische Simulation darstellen. Das Volumen der Elektroden setzt sich aus den Bohrungen im Innern der Hartgummiblöcke und den Elektroden ( $\varnothing$  100 mm, Tiefe 50 mm) zusammen. Die Elektroden sind mit neun kreisrunden Löchern ( $\varnothing$  12 mm, Tiefe 50 mm) versehen, um eine freie Zirkulation des Spülmittels zu ermöglichen. Das Volumen mit den Bohrungen in den Hartgummiblöcken errechnet sich dann unter der Annahme, dass das Probematerial genau im Plexiglaszylinder zentriert ist, zu ca.  $4,82 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup>. Da es bei der Versuchsdurchführung zu Quellungen oder Schrumpfungen kommen kann, muss mit Veränderungen der Volumina während des Versuches gerechnet werden. Bei nicht gleicher Anpresskraft der Druckfedern muss zudem von ungleichen Volumenänderungen ausgegangen werden. Deshalb wurden die Volumina in den Versuchen zu Beginn und Ende des Versuchs ausgelitert und der Mittelwert für numerische Simulationen verwendet.

## 6.2. Elektrokinetische Dekontaminationsanlage

In den Zylinder können zur Messung der lokalen Spannungsverteilung zudem passive Elektroden eingebracht werden. Üblicherweise werden dort inerte Drähte verwendet, wie z. B. oxydbeschichtete Titandrähte oder Platindrähte.

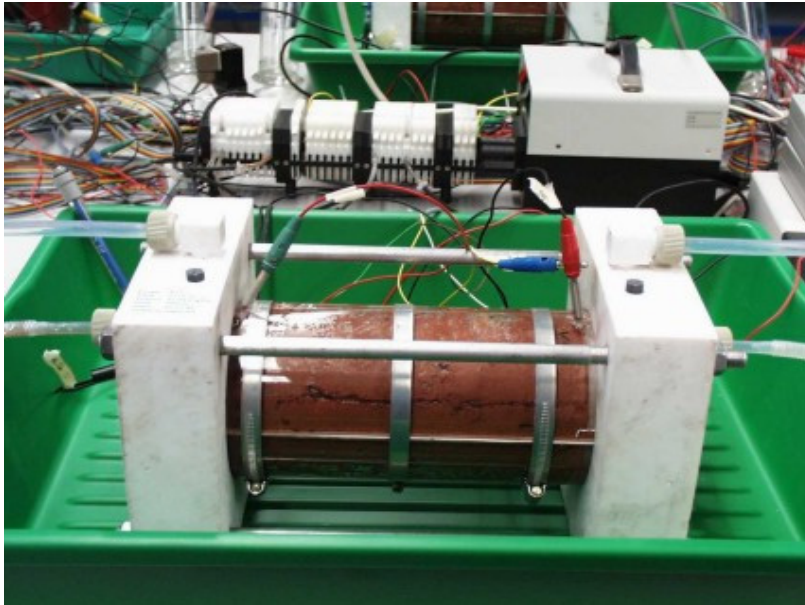


Abb. 6-2: Ansicht einer elektrokinetischen Versuchsanlage im Labor (nach HAUS 2002).

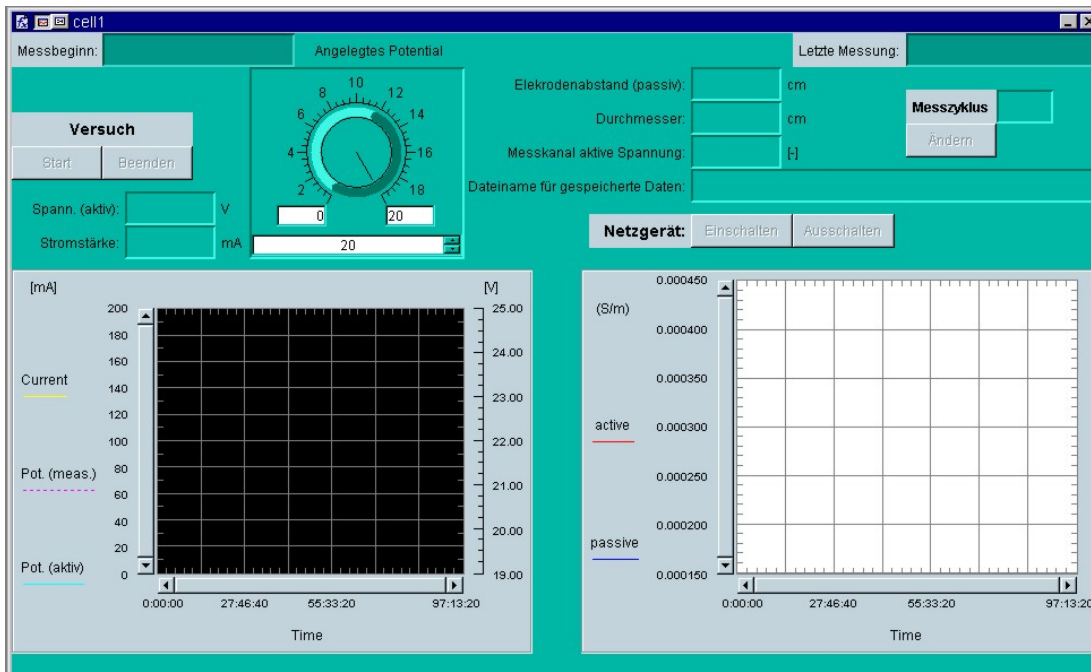


Abb. 6-3: Neu entwickeltes Programm zur Steuerung der Netzgeräte.

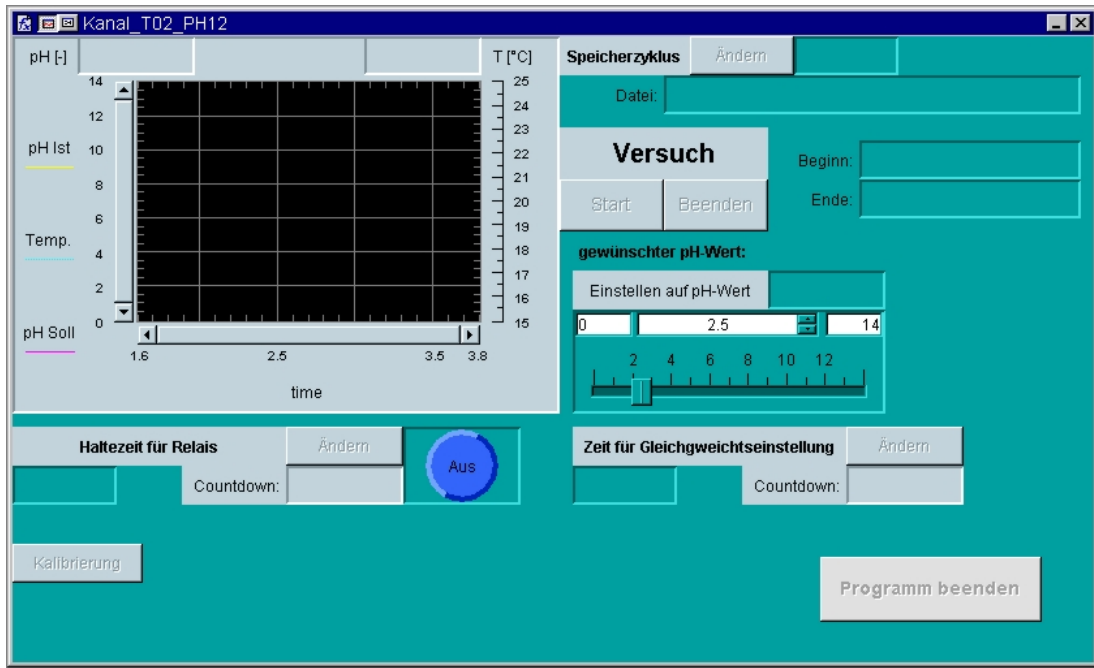


Abb. 6-4: Neu entwickeltes Programm zur Steuerung und Aufzeichnung des pH-Wertes.

Durch die Berücksichtigung des Porenspektrums kann die korrigierte HSM-Gleichung erfolgreich angewendet werden. Im numerischen Modell werden über das Reaktionsmodell Ionenstärken berechnet, so dass für jede Position die Dicke der diffusen Doppelschicht berechnet werden kann. Ein komplettes Einlesen von Datendateien aus quecksilberporosimetrischen Untersuchungen ist nicht direkt implementiert, aber es kann ein dominierender Porendurchmesser eingegeben werden, so dass auch im numerischen Modell die korrigierte Form der HSM-Gleichung verwendet werden kann.

### 6.3 Phenolkontaminierte Böden

Anhand elektrokinetischer Laborversuche an phenolkontaminierten Proben soll die prinzipielle Anwendungsmöglichkeit der numerischen Modelle auf ihre Einsetzbarkeit in organisch kontaminierten Böden getestet werden.

Für die Durchführung der Laborversuche wurden natürliche Gesteine (Rotliegendton der Vorerzgebirgssenke) eines aktuellen Schadensfalles (Solaris-Gelände Chemnitz) in Spezialverfahren ungestört und tiefenhorizontiert entnommen und in Laborversuchen unter realitätsnahen Bedingungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass neben dem Gefüge und dem Mineralbestand der natürliche pH-Wert des Untergrundes von entscheidender Bedeutung ist. Die Rotliegendsedimente bestehen hauptsächlich aus den Mineralen Chlorit, Illit/Muskovit, irregulären Chlorit/Illit Wechsellagerungen, Kaolinit, Feldspäten, Quarz und Hämatit, der für eine ausgeprägte Rotfärbung der Proben verantwortlich ist, sowie aus den Karbonatmineralen Calcit und Dolomit (HAUS et al. 2000a, ZORN et al. 2001a und HAUS et al. 2001). Ein typisches Röntgendiffraktogramm einer Rotliegendprobe aus Chemnitz zeigt die Abbildung 6-5. Der Schadensfall wird ausführlich bei ZORN et al. (2000), RUTHE (2000), SONNENTAG (2001), ZORN et al. (2001e), HAUS (2002), ZORN et al. (2004a), ZORN et al. (2004b) und RUDOLPH (2005) beschrieben. Diesen Referenzen können weitere Details entnommen werden.

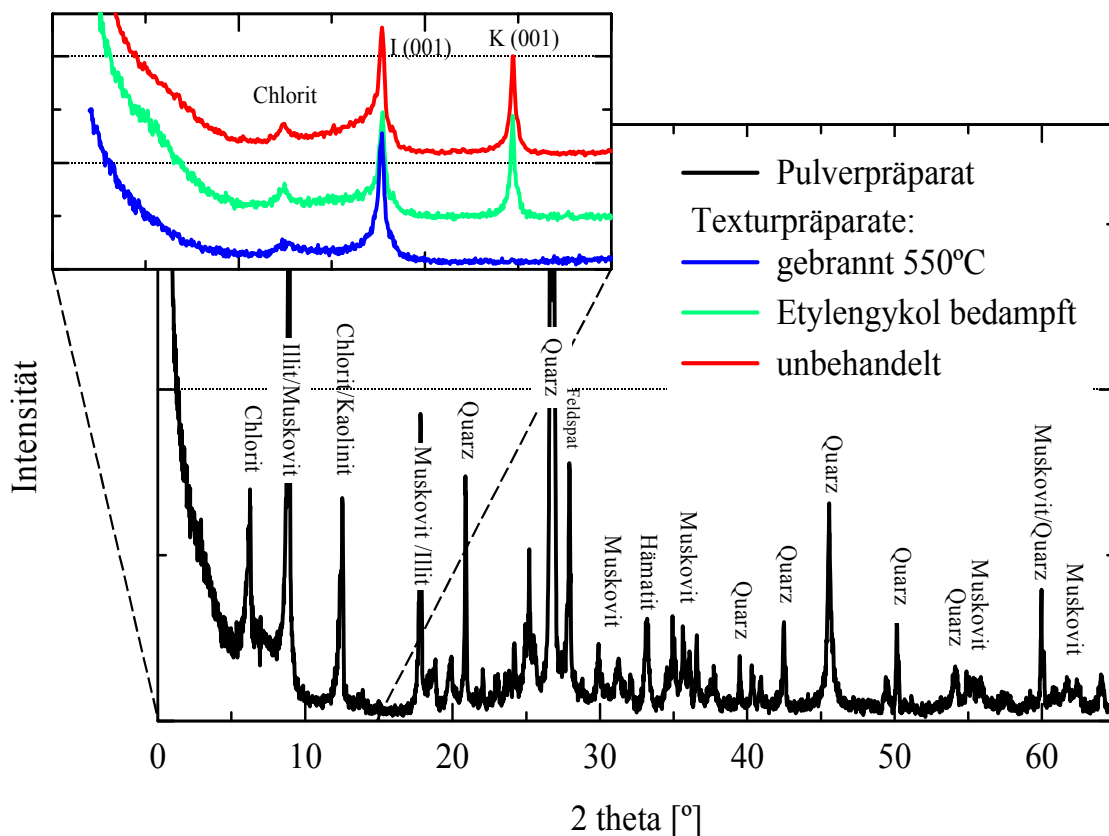


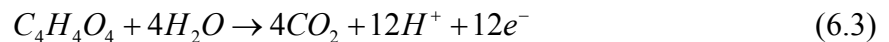
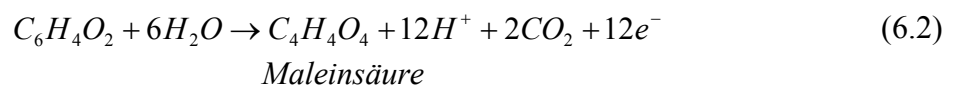
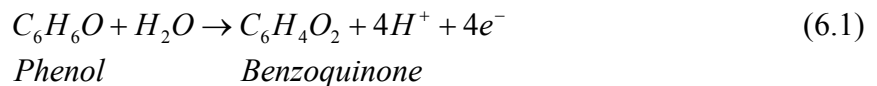
Abb. 6-5: Pulver- und Texturpräparate einer repräsentativen Rotliegendprobe aus Chemnitz (nach ZORN et al. 2001a).

### 6.3.1 Verhalten von Phenol

Phenol und Phenolat liegen unter natürlichen Bedingungen in einem Gleichgewicht vor, das direkt vom pH-Wert abhängig ist. Die Lage des Gleichgewichtes wird neben der Elektrolytkonzentration, dem Lösungsinhalt, der Temperatur und dem pH-Wert auch von den sorptiven Eigenschaften und damit der mineralogischen Zusammensetzung des Untergrundes bestimmt (ZORN et al. 2001a).

Im Zuge der Bilanzierung von Austragsraten und Restgehalten während der Sanierung gewinnen für Phenol zusätzlich Redoxprozesse und Radikalbildungen im Anodenbereich an Bedeutung. BAILEY et al. (1983) konstruierten ein Eh-pH-Diagramm für Phenol unter Berücksichtigung bekannter Messdaten (Abb. 6-6).

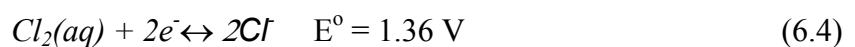
Im Zuge der anodischen Oxidation von Phenol in wässriger Lösung konnte, abhängig von der Stromstärke, der Phenolkonzentration, dem pH-Wert des Elektrolyten sowie der Temperatur, die anteilig schwankende Bildung von Hydro- und Benzoquinonen, Maleinsäure und anderer Abbauprodukte, sowie Kohlendioxid (SHARIFIAN & KIRK 1986) beobachtet werden. Maleinsäure ist dabei Indikator für den Ringbruch, CO<sub>2</sub> stellt das Abschlussprodukt dar. Die Reaktionsreihe ist dabei wie folgt zu beschreiben:



Der Einfluss der Phenolkonzentration in der Ausgangslösung zeichnet sich vor allem in einer zunehmenden Unterdrückung der CO<sub>2</sub>-Produktion in Zusammenhang mit der Elektropolymerisation von Phenol und einer dadurch begründeten Passivierung der Elektrode ab (SHARIFIAN & KIRK 1986).

Die Elektropolymerisation im Bereich der Anode spielt eine möglicherweise bedeutende Rolle, falls ionenmigrative Bewegungen von Phenolat als Transportmechanismus in Betracht zu ziehen sind. MENGOLI & MUSIANI (1987) stellen fest, dass anodisch gebildete Phenolpolymerisate chemisch inerte, schlecht zu oxidierende oder hydrolysierende, sowohl in basischem als auch saurem Medium stabile und in Wasser unlösliche Verbindungen darstellen. Einen guten Überblick über die seit langem bekannte Phenolpolymerisation findet sich bei HAY (1967). Prinzipiell ist festzustellen, dass die Elektropolymerisationsreaktionen in alkalischem Milieu deutlich besser ablaufen (MENGOLI & MUSIANI 1994). Die Oxidierbarkeit von Phenol führte ganz aktuell zu Untersuchungen hinsichtlich einer Kombination elektrokinetischer Verfahren und Fenton-Prozesse (YANG & LONG 1999).

In den meisten Porenwässern natürlicher Systeme stellt Cl<sup>-</sup> ein primäres Anion dar. Deshalb ist folgende mögliche anodische Reaktion von Bedeutung (ZORN et al. 2004b):



### 6.3. Phenolkontaminierte Böden

Steigende Chlorgaskonzentrationen ( $\text{Cl}_2$ ) an der Anode können zur Bildung von hochreaktivem HOCl führen,



HOCl kann in Wasserbehandlungsanlagen verwendet werden, weil es sehr wirksam als Oxidant und Desinfizant wirkt (schnelle mikrobielle Abbauraten). Phenol reagiert sehr schnell unter dem elektrophilen Angriff von HOCl, besonders dann, wenn Phenol dissoziiert als Phenolat-Anion vorliegt (STUMM & MORGAN 1996). Die Dechlorinierungsrate ist generell pH-Wert abhängig, wobei Chlorphenole fast bei jedem pH-Wert gebildet werden können (Details siehe in Lee 1967 und STUMM & MORGAN 1996).

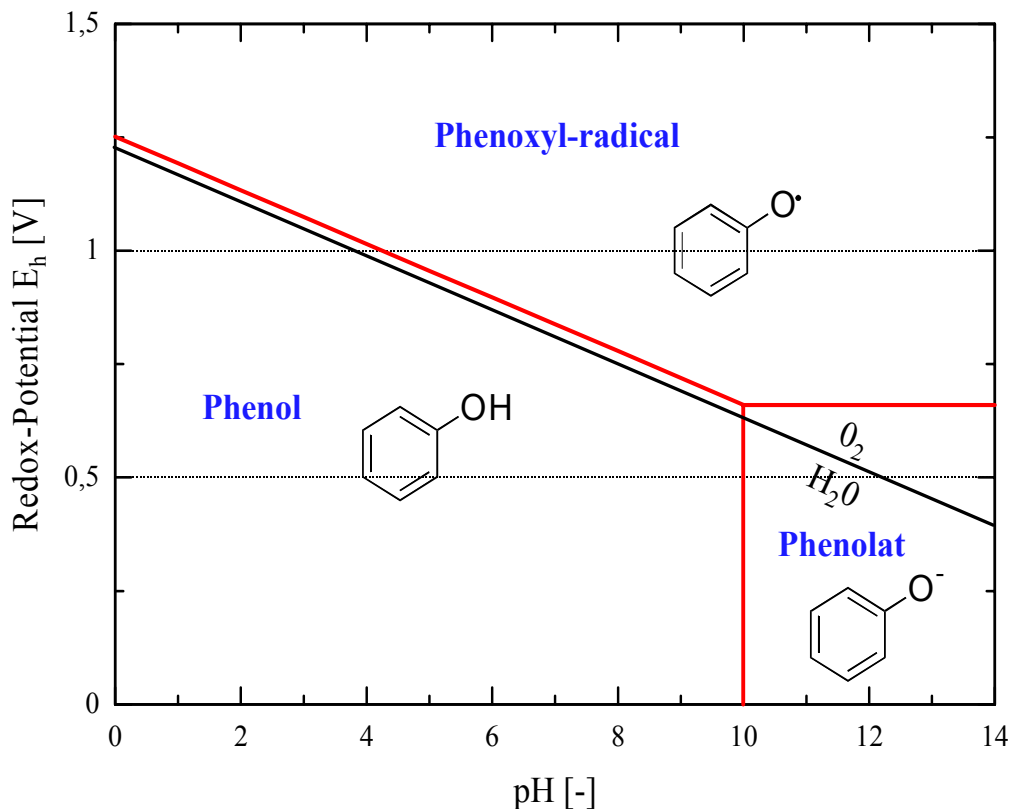


Abb. 6-6: Eh-pH-Diagramm von Phenol (nach BAILEY et al. 1983).

Für die spätere numerische Simulation wurden weder Anodenreaktionen noch die Bildung von Phenoxylradikalen im Boden berücksichtigt. Die Abhängigkeit des  $\text{p}K_{\text{Ph}}$ -Wertes von den Milieubedingungen kann unter Berücksichtigung der dimensionslosen Hammett-Konstante  $\sigma_h$  abgeschätzt werden (z. B. BAILEY et al. 1983 und STUMM & MORGAN 1996),

$$\text{p}K_{\text{Ph}} = \text{p}K_{\text{Ph}} - \sigma_h \quad (6.6)$$

Werte für Hammett-Konstanten können z. B. bei ROCHESTER (1971), ROSS et al. (1975) und LYMAN et al. (1990) entnommen werden.

In Abbildung 6-7 ist die im numerischen Modell umgesetzte pH-pK Abhängigkeit dargestellt.

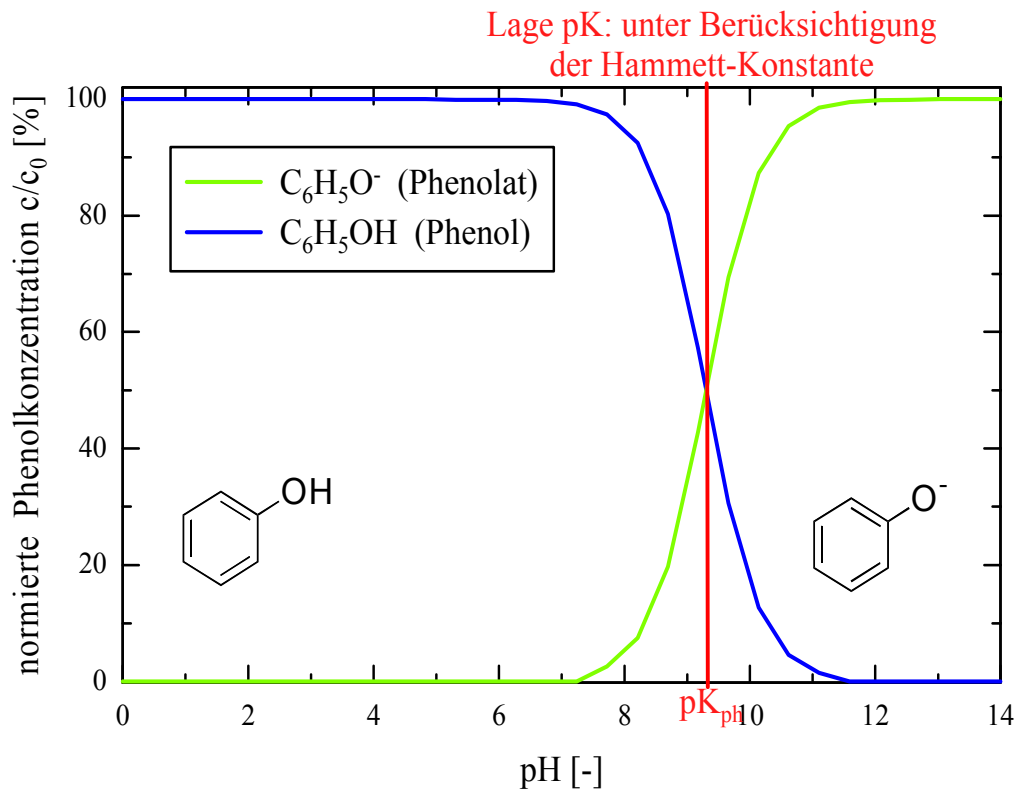


Abb. 6-7: pH-Wert-Stabilitätsdiagramm für Phenol.

Auf die an der Anode während des Versuches entstandenen Reaktionsprodukte wird im Laufenden nicht weiter eingegangen. Weiteres bitte ich den Referenzen HAUS (2002), ZORN et al. (2004a) und RUDOLPH (2005) zu entnehmen.

Exemplarisch sollen hier vier verschiedene elektrokinetische Laborversuche vorgestellt werden. Die Versuchsparameter, -bedingungen und -ergebnisse der einzelnen Versuche können der Tabelle 6-1 entnommen werden.

### 6.3. Phenolkontaminierte Böden

Tab. 6-1: Versuchsparameter Laborversuche Phenol (nach HAUS et al. 2000, ZORN et al. 2001a und HAUS 2002).

Einheit	Versuch 1: Kaolin/ Quarz-Gemisch	Proben Solaris:			
		Versuch 2: Kathodenkontrolle	Versuch 3: Anodenkontrolle	Versuch 4: pH nicht kontrolliert	
<i>Ausgangsbedingungen:</i>					
In-Situ pH	[-]	6,38	6,97	7,90	8,13
c <sub>Phenol</sub>	[mg/kg]	512	138,55	34	70
Wassergehalt	[%]	15,3	12,6	14,7	16,3
Karbonatgehalt	[%]	-	16,69	6,49	9,77
Tonfraktion	[%]	21,1	12,0	10,7	18,0
Schlufffraktion	[%]	25,0	30,3	29,4	63,0
Sandfraktion	[%]	53,9	57,6	59,8	19,0
k <sub>r</sub> -Wert	[m/s]	1,9·10 <sup>-9</sup>	5,07·10 <sup>-10</sup> bis 1,23·10 <sup>-9</sup>		
<i>Versuchsbedingungen:</i>					
konstante Bedingungen		Spannung	Spannung	Spannung/ Stromstärke	Spannung
pH-Neutralisierung		Nein	Kathode	Anode	Nein
Stromstärke	[A]	0,0075 - 0,03	0,06-0,125	0,06-0,25	0,03-0,08
Stromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]	0,95 - 3,82	7,64 – 15,92	7,64 – 31,83	3,8 – 10,19
Spannung	[V]	20	20	6,64 – 20	20
K <sub>e</sub> -Wert zu Beginn	[m <sup>2</sup> /Vs]	2,8·10 <sup>-9</sup>	8,23·10 <sup>-10</sup>	3,34·10 <sup>-09</sup>	2,4·10 <sup>-09</sup>
Mittlerer K <sub>e</sub> -Wert	[m <sup>2</sup> /Vs]	9,83·10 <sup>-10</sup>	7,6·10 <sup>-10</sup>	9,13·10 <sup>-10</sup>	1,0·10 <sup>-09</sup>
Mittlere Austragsrate	[ml/d]	120,01	n.b.	201,97	124,86
Mittlere Feldstärke	[V/m]	181,18	93,02	63,24 – 190,48	179,00
Versuchsdauer	[d]	26	14,8	6	7,6
<i>Versuchsende:</i>					
Phenolaustrag	[%]	90,53	73,26	0,76	23,84
Phenol Boden	[%]	4,01	2,93	1,08	46,65
Bilanz	[%]	<b>94,54</b>	<b>76,19</b>	<b>1,84</b>	<b>70,49</b>

#### 6.3.2 Versuch 1, Kaolin/Quarz-Gemisch

Das Kaolin/Quarz-Gemisch wurde ausgewählt, um das elektrokinetische Transportverhalten von Phenol in einem vergleichsweise sauren Boden mit sehr geringen Karbonatgehalten und geringer Kationenaustauschkapazität (KAK) zu untersuchen (Tab. 6-1). In der Literatur ist zudem eine große Anzahl von Versuchen mit kaolinitischen Modellböden beschrieben worden (ACAR et al. 1992, HAUS & WEILER 1997, etc.), so dass ein direkter Vergleich mit bisher vorliegenden Versuchsergebnissen möglich ist. Ferner bietet ein solcher Versuch ideale Bedingungen, um das neu entwickelte numerische Modell einzusetzen und zu überprüfen.



Im Verlaufe des elektrokinetischen Durchströmungsversuches war nach etwa 2 durchströmten Porenvolumen ein annähernd 90-prozentiger Phenolaustrag zu verzeichnen (Abb. 6-8).

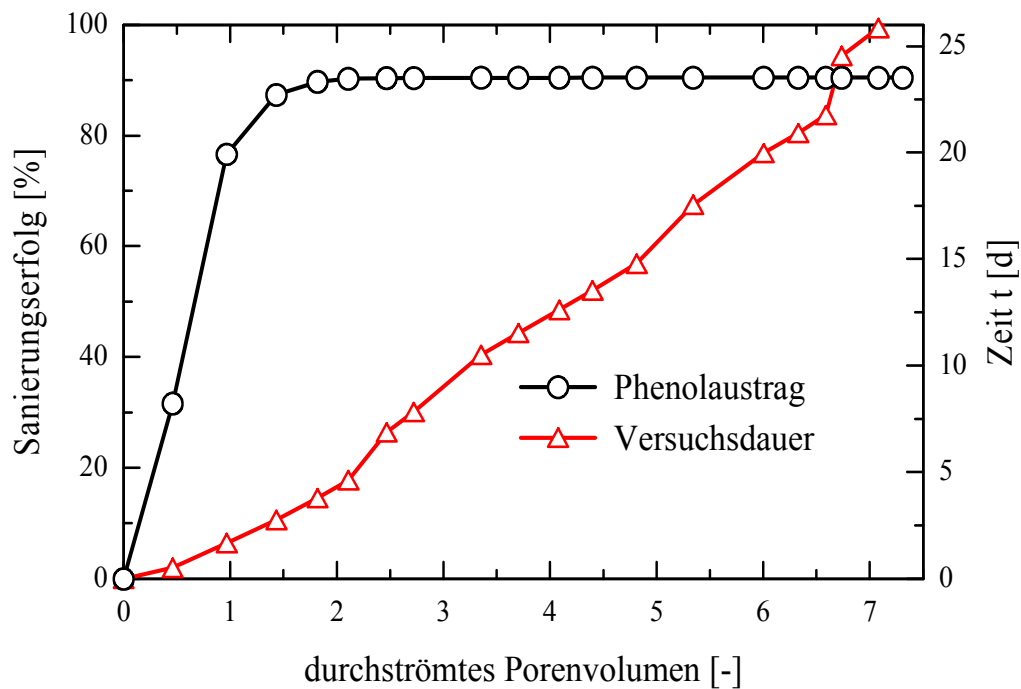


Abb. 6-8: Phenolaustrag an der Kathode, Versuch Kaolin/Quarz (nach ZORN et al. 2001a).

Das Phenol wurde mit dem elektroosmotisch induzierten Wasserfluss an der Kathode ausgetragen. Dementsprechend wurden die Phenolkonzentrationen im Boden nach Versuchsende gegenüber der Ausgangskonzentration stark reduziert (Abb. 6-9). Die Bildung von Hydroxyl-Ionen infolge der Elektrolyse von Wasser an der Kathode (Gl. 3.43) ließ die pH-Werte im Kathodeneluat zu Beginn des Versuches deutlich ansteigen (Abb. 6-10 und ZORN et al. 2001a).

Nach wenigen Tagen jedoch fiel der pH-Wert im Kathodeneluat kontinuierlich bis auf einen pH-Wert von kleiner als 7 ab. Es kam zu einer Neutralisationsreaktion zwischen den  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen, da die Säurefront bis zur Kathodenkammer vorgedrungen war. Dies erklärt die Abnahme der pH-Werte im Boden nach Versuchsende. Der gekoppelte, richtungsgleiche Transport der Hydronium-Ionen, hervorgerufen durch die Elektroosmose und Elektromigration, verstärkte die Ausbildung einer Säurefront. Zudem ist die Mobilität der Hydronium-Ionen fast doppelt so hoch wie die der Hydroxyl-Ionen (Das Verhältnis von  $u_{\text{H}^+}$  zu  $u_{\text{OH}^-}$  beträgt 1,78). Die anodische Säurefront konnte ungehindert in das Kaolin/Quarz-Gemisch eindringen, da der Kaolin nur über eine geringe Kationenaustauschkapazität und eine dementsprechend geringe Pufferwirkung gegenüber den Hydronium-Ionen verfügt, zudem das Kaolin/Quarz-Gemisch keine nachweisbaren Karbonatanteile enthielt (Tab. 6-1 und ZORN et al. 2001a).

Die Phenolabnahme im Boden dokumentiert, dass Rückhaltemechanismen dieses Modellbodens gegenüber Phenol, wie z. B. die Adsorption, nur eine untergeordnete Rolle spielten (Abb. 6-8 und Tab. 6-1). Festzustellen bleibt, dass im Falle des Kaolin/Quarz-

### 6.3. Phenolkontaminierte Böden

Gemisches das Phenol als ungeladenes Molekül elektroosmotisch an der Kathode ausgetragen wurde (ZORN et al. 2000). Vergleichbare Ergebnisse werden z. B. bei SHAPIRO & PROBSTEIN (1989), ACAR et al. (1992), SHAPIRO & PROBSTEIN (1993) und HAUS & WEILER (1997) beschrieben.

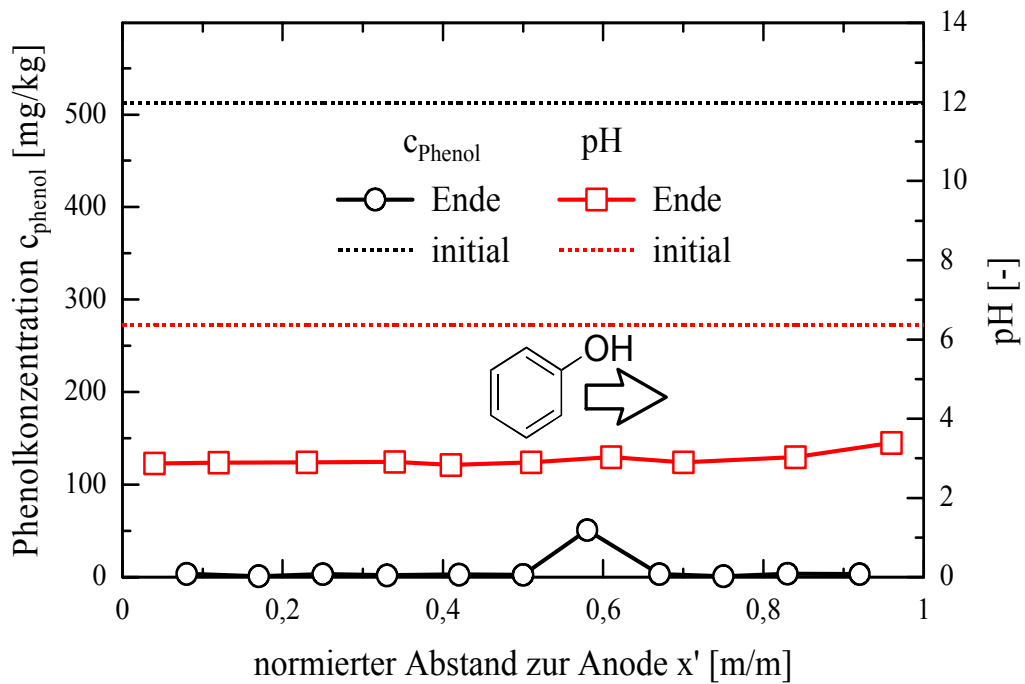


Abb. 6-9: Phenol- und pH-Verteilung im Boden nach Versuchsende, Versuch Kaolin/Quarz (nach ZORN et al. 2001a).

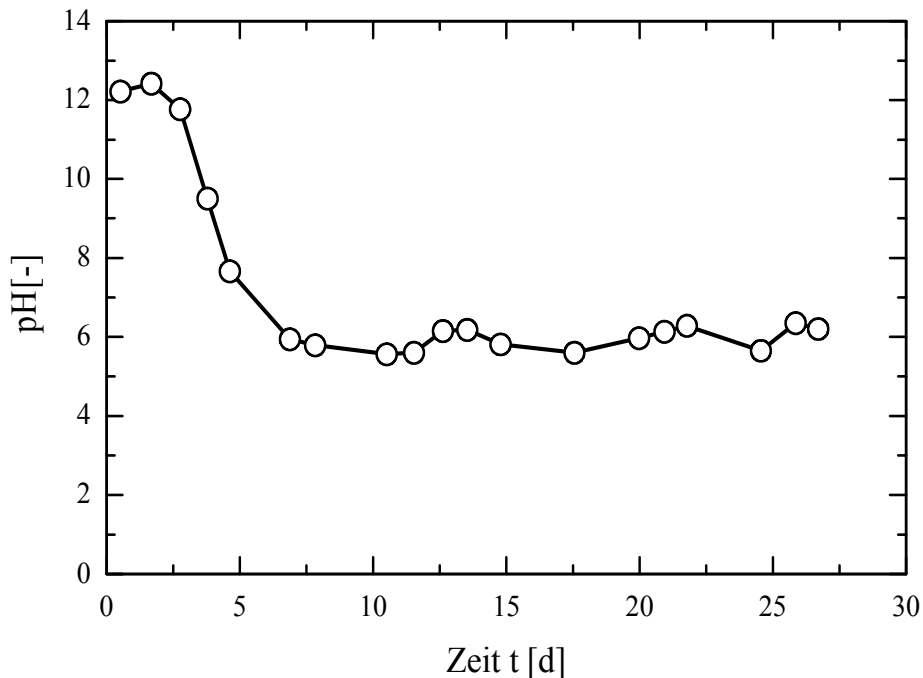


Abb. 6-10: Entwicklung des pH-Wertes im Kathodeneluat, Versuch Kaolin/Quarz.

### 6.3.3 Versuch 2, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung

Im Gegensatz zu dem Kaolin/Quarz-Gemisch handelt es sich bei Kern IXb nicht um einen Modellboden, sondern um einen natürlichen, phenolkontaminierten Boden aus der Testbohrung (C-BF) Chemnitz. Die wesentlichen Unterschiede von Kern IXb zu dem Kaolin/Quarz-Gemisch können der Tabelle 6-1 entnommen werden. Zu erwähnen sind vor allem die signifikant höheren Karbonatanteile. Ebenso zu beachten ist die Tatsache, dass sich das Mineralgemisch aus verschiedenen oberflächenaktiven Mineralen zusammensetzt (siehe Abb. 6-5). Die elektrokinetischen Versuche mit den Rotliegend-Proben wurden unter gleichen Versuchsbedingungen wie der Versuch „Kaolin/Quarz“ durchgeführt. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Versuche.

Zum Vergleich mit dem Versuch 1 wurde ein elektrokinetisches Experiment mit kathodischer pH-Stabilisierung durchgeführt. Ziel war es, ähnlich wie bei Versuch 1, das Phenol vorwiegend elektroosmotisch aus dem Boden zu entfernen. Aufgrund der hohen Pufferkapazität des Bodens kann bei Nichtbehandlung der Elektrodenreaktionen ein Durchbruch der Säurefront nicht festgestellt werden (z. B. ZORN et al. 2000b und HAUS et al. 2000). Deshalb erfolgte im Kathodenkreislauf die Pufferung der Hydroniumionen mit Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Die Spülflüssigkeit der Kathodenkammer wurde ständig  $\text{pH} < 7$  gehalten. Somit wurde gewährleistet, dass das Phenol vorwiegend elektroosmotisch aus dem Boden entfernt wurde.

Unter diesen Bedingungen konnte also die anodische Säurefront ungehindert in den Boden eindringen und den pH-Wert des Bodens insgesamt erniedrigen (Abb. 6-11).

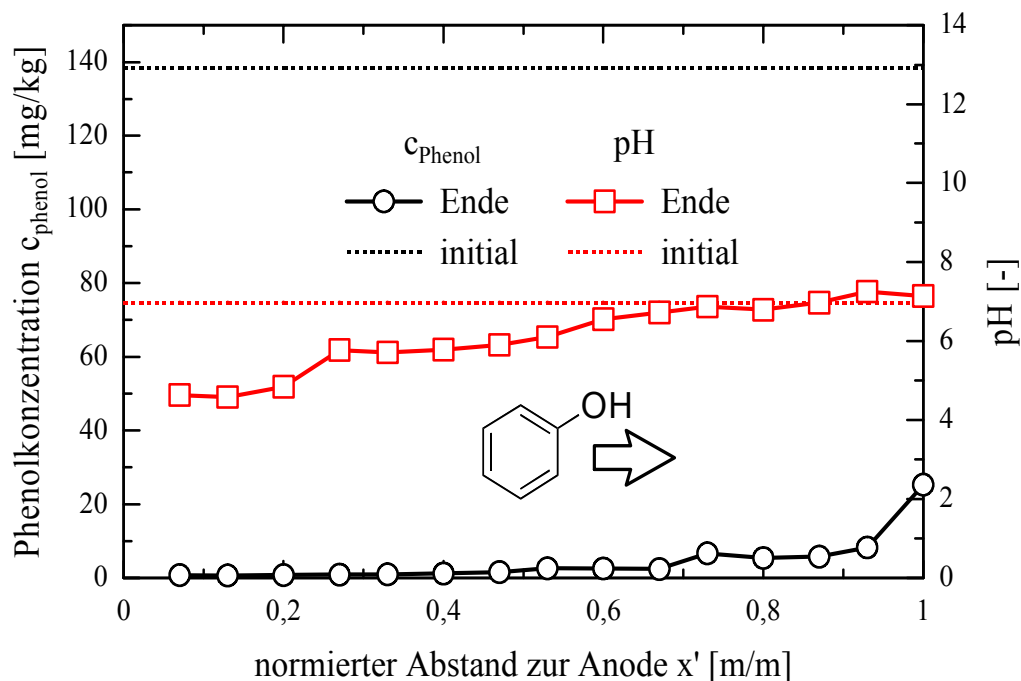


Abb. 6-11: Phenol- und pH-Verteilung im Boden nach Versuchsende, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung (nach RUTHE 2000).

Das Phenol-/Phenolatgleichgewicht verschiebt sich in diesem Fall auf die Seite des Phenols, das nun in undissoziiertem Zustand mit dem elektroosmotisch transportierten Porenwasser in Richtung der Kathode mitgeschleppt wird. An der Kathode wurden entsprechend 73,3% der Phenolkontamination ausgetragen (Abb. 6-15). Verglichen mit der initialen Phenolkonzentration (Tab. 6-1) hat sich hier die Schadstoffbelastung im Probenkörper erheblich reduziert.

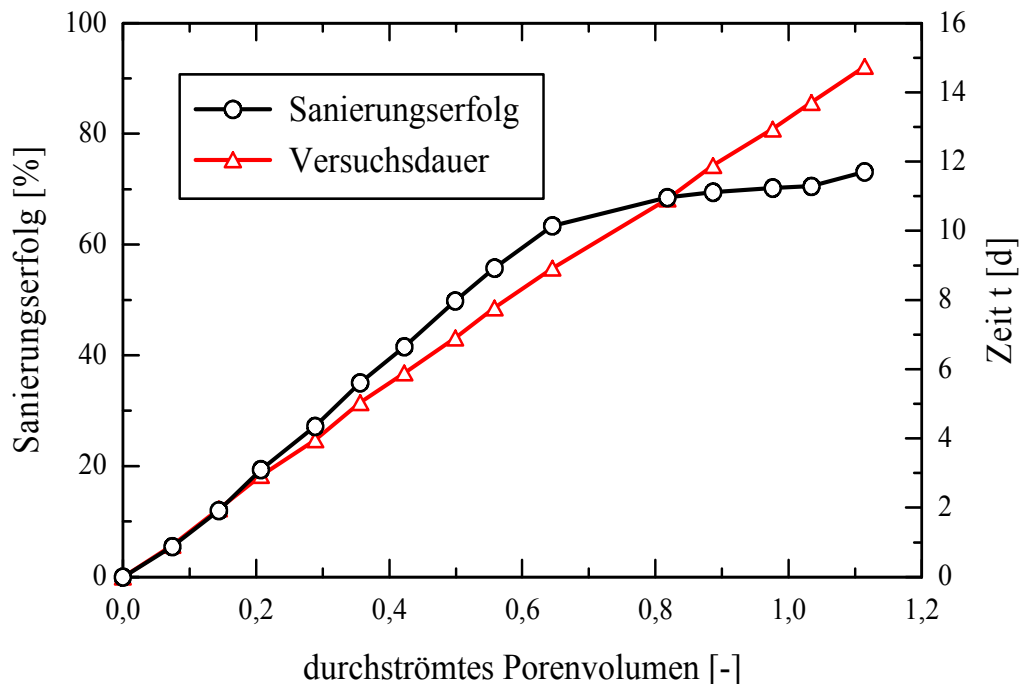


Abb. 6-12: Schadstoffaustrag an der Kathode, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung (nach RUTHE 2000).

#### 6.3.4 Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung

Um den überlegenen elektromigrativen Schadstofftransport des negativ geladenen Phenolat-Anions auszunutzen, wurde ein weiterer elektrokinetischer Durchströmungsversuch mit einer pH-Wert Stabilisierung der Anodenspülung durchgeführt. Dabei wurde an der Anode mit Hilfe einer Sodalösung ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) während des Versuches ein pH-Wert von immer größer als 8 eingestellt.

Wie aus der Abbildung 6-13 hervorgeht, konnte unter diesen Randbedingungen kein Phenolaustrag an der Kathode festgestellt werden (siehe auch Tab. 6-1). Durch die Pufferung der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen an der Anode wurden über die gesamte Probe die pH-Werte erhöht, da die an der Kathode kontinuierlich produzierten Hydroxyl-Ionen ungehindert in den Bodenkörper eindringen konnten (Abb. 6-14). Aufgrund der alkalischen pH-Werte deprotonierte das Phenolmolekül und lag nun als negativ geladenes Phenolat-Anion vor, das sich entsprechend dem angelegten elektrischen Feld von der Kathode in Richtung der Anode bewegte. Sobald das Phenolat an der Anode angelangt war, unterlag der Schadstoff oxidativen Prozessen. Wie

schon unter Kapitel 6.3.1 *Verhalten von Phenol* erläutert, unterstützt eine basische Umgebung die Bildung von Polyoxyphenylverbindungen. Die alkalische pH-Stabilisierung der Anodenspülung legt die Bildung von Phenolpolymerisaten an der Anode deshalb nahe. Infrarotspektroskopische Untersuchungen konnten diese Ergebnisse bestätigen.

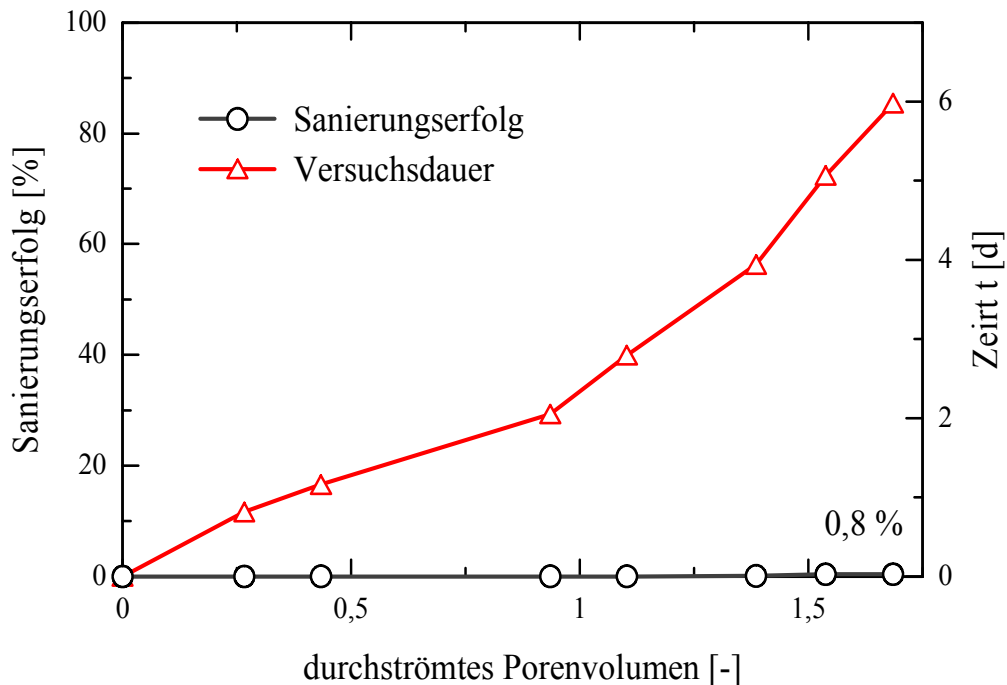


Abb. 6-13: Schadstoffaustrag an der Kathode, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (nach ZORN et al. 2001a).

Die geringen Restgehalte an Phenol in der Rotliegendprobe (~1%) nach Versuchsende dokumentieren eindrucksvoll, wie effektiv der elektromigrative Schadstofftransport des Phenolat-Anions ist, obwohl sich das Phenolat-Ion entgegen dem elektroosmotischen Fluss bewegen musste. Da aber elektromigrative Transportprozesse deutlich schneller ablaufen als elektroosmotische (z. B. ACAR et al. 1993), ist die Reduktion der ionenmigrativen Transportgeschwindigkeit durch den elektroosmotisch induzierten Wasserfluss vernachlässigbar. So konnte beim pH-stabilisierten Versuch schon nach 6 Tagen praktisch kein Phenol mehr im Boden nachgewiesen werden (Abb. 6-14).

Für einen großmaßstäblichen Einsatz bietet ein vorwiegend elektromigrativer Transport gegenüber einem rein elektroosmotischen Transport entscheidende Vorteile. Die Elektromigration erzeugt nicht nur höhere Stofftransportgeschwindigkeiten als die Elektroosmose, sondern benötigt auch geringere Wassersättigungsgrade, um effektiv wirken zu können. Bei ausschließlich elektroosmotischem Schadstofftransport ist dagegen eine bodenabhängige Grundsättigung Voraussetzung, um einen Schadstoffaustrag an der Kathode erzielen zu können. Festzuhalten bleibt dabei, dass bei einer Pufferung des pH-Wertes an der Anode die Phenolkontamination in den Rotliegendesedimenten des Standortes Chemnitz effektiv vermindert werden kann.

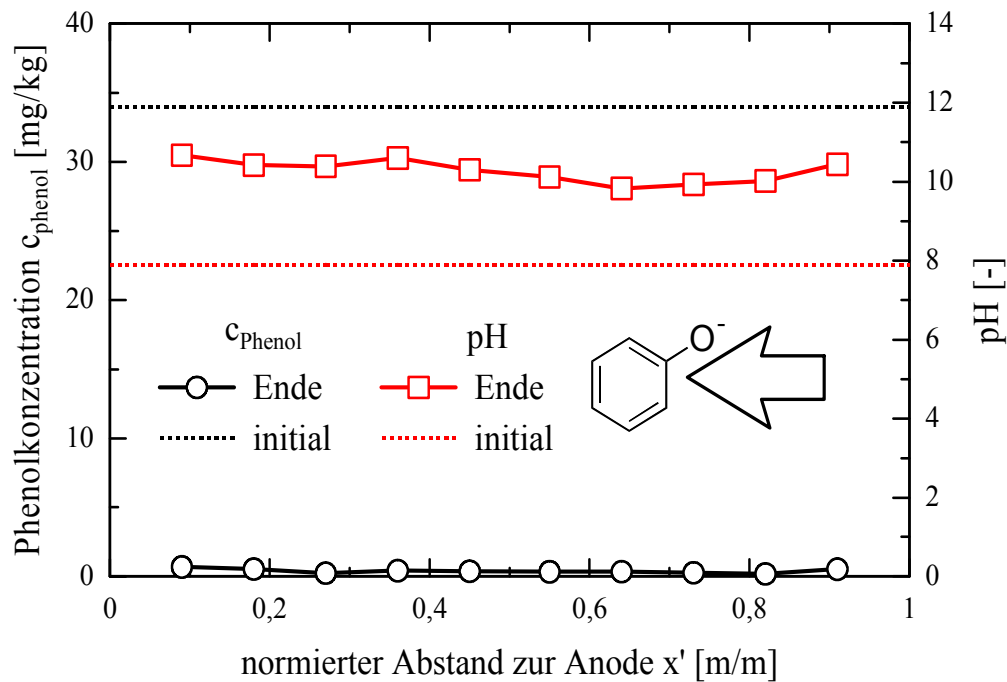


Abb. 6-14: Phenol- und pH-Verteilung im Boden nach Versuchsende, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (nach ZORN et al. 2001a).

### 6.3.5 Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe

Beim elektrokinetischen Durchströmungsversuch der ungepufferten Rotliegend-Probe konnte nach etwas mehr als  $2\frac{1}{2}$  durchströmten Porenvolumens nur ein Schadstoffaustrag von ca. 24 % festgestellt werden (Abb. 6-15), d. h. nur ein Teil des Phenols wurde durch den elektroosmotisch induzierten Wasserfluss an der Kathode ausgetragen.

Die Analysen des Bodens nach Versuchsende ergaben erhebliche Restkontaminationen von Phenol im Boden (Abb. 6-16 und Tab. 6-1). Die pH-Verteilung des ungepufferten Rotliegend-Bodens nach Versuchsende unterscheidet sich wesentlich von der des ebenfalls ungepufferten Kaolin/Quarz-Gemisches. Insbesondere besaß der Boden aufgrund der hohen Karbonatanteile (Tab. 6-1) eine hohe Pufferkapazität gegenüber den von der Anode aus in den Boden eindringenden  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen. Folglich erniedrigte sich der pH-Wert des Bodens in Anodennähe nur in den ersten Zentimetern. Die Basenfront, hervorgerufen durch die an der Kathode gebildeten  $\text{OH}^-$ -Ionen, konnte dagegen ungehindert in den Boden eindringen, wodurch der pH-Wert in den verbleibenden, von der Säurefront nicht beeinflussten Bereichen, deutlich angehoben wurde. Die Veränderung des pH-Wertes in der Porenlösung ist die Grundlage für das Verständnis der Phenolverteilung im Boden nach Versuchsende. In den Bereichen mit hohen pH-Werten wanderte der Schadstoff als Phenolat-Anion elektromigrativ in Richtung der Anode, während in den anodennahen Bereichen mit niedrigen pH-Werten das Phenolmolekül ungeladen vorlag und somit von der Anode in Richtung der Kathode elektroosmotisch transportiert wurde. Das hatte zur Folge, dass im Kontaktbereich von Basen- und Säurefront die Phenolkonzentration kontinuierlich anstieg. Es entstand also eine Art Pingpong-Effekt, der durch den pH-Wert des Bodens gesteuert wurde (Abb. 6-16).

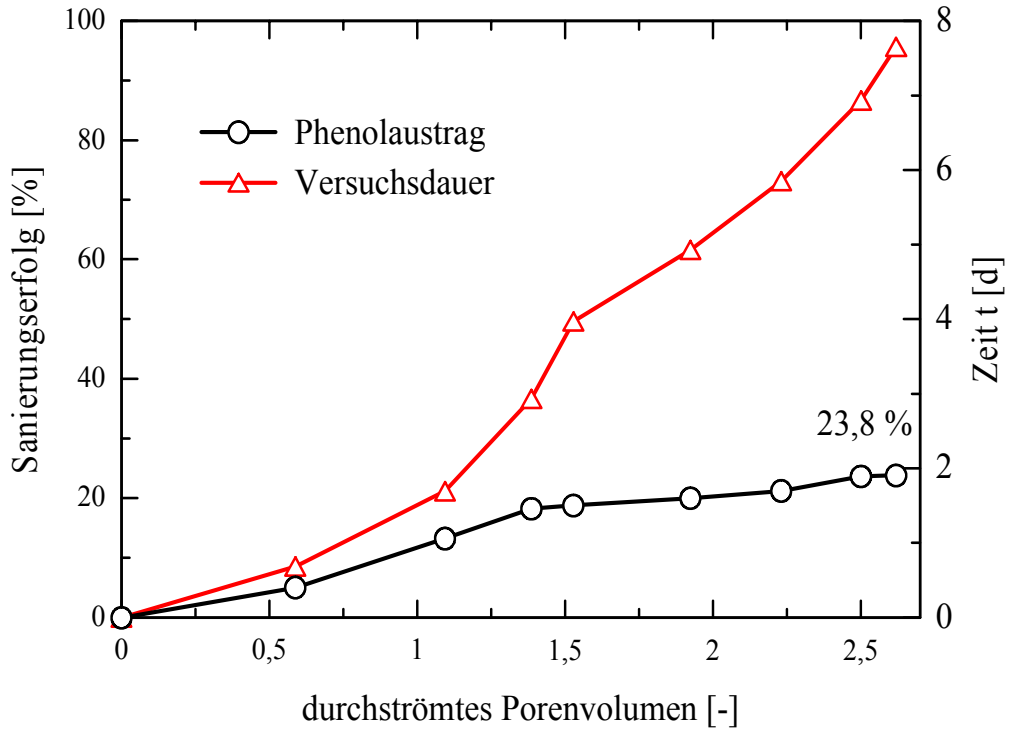


Abb. 6-15: Schadstoffaustrag an der Kathode, ungepufferte Rotliegend-Probe (nach ZORN et al. 2001a).

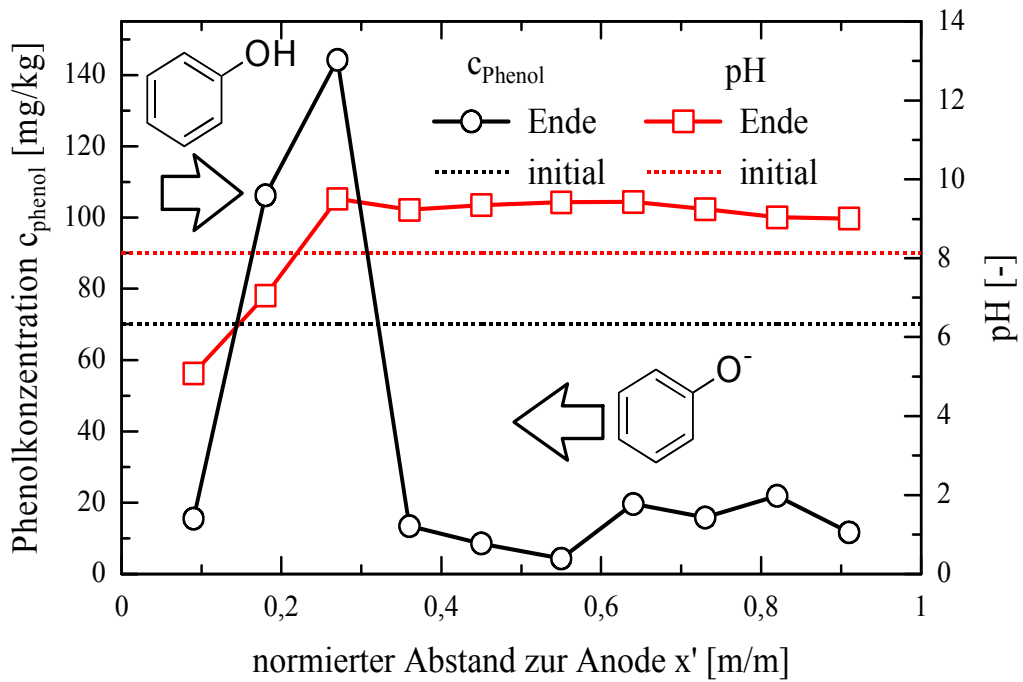


Abb. 6-16: Phenol- und pH-Verteilung im Boden nach Versuchsende, ungepufferte Rotliegend-Probe (nach ZORN et al. 2001a).

### 6.3. Phenolkontaminierte Böden

---

Der zeitliche Verlauf der pH-Werte im Kathodeneluat entwickelte sich entsprechend der ungehinderten Produktion von Hydroxyl-Ionen an der Kathode (Abb. 6-17).

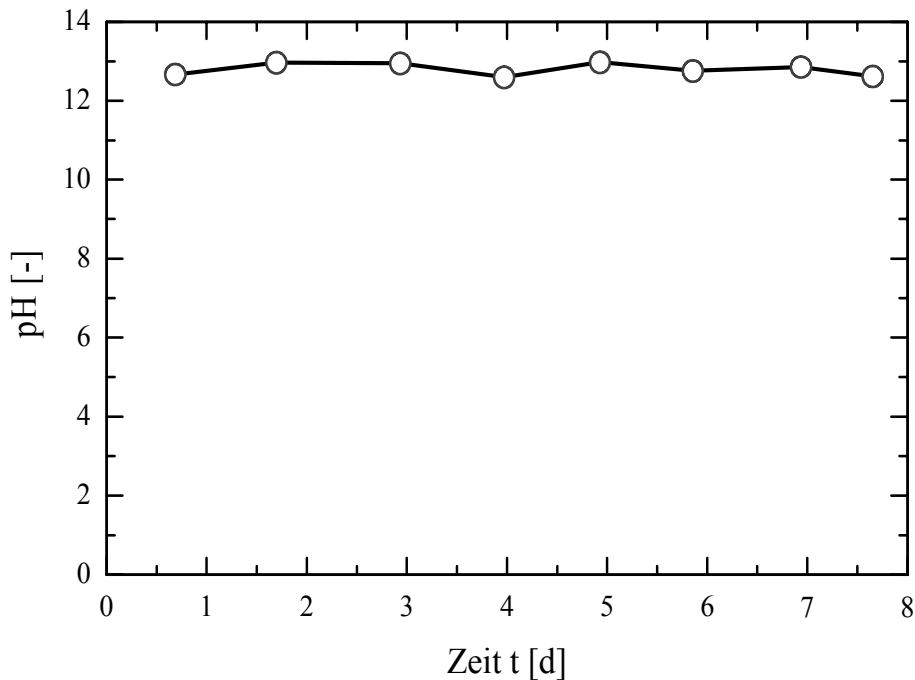


Abb. 6-17: Entwicklung des pH-Wertes im Kathodeneluat, ungepufferte Rotliegend-Probe (nach ZORN et al. 2001a).

Der geringe Phenolaustrag von 24 % an der Kathode lässt sich auf die dynamische Entwicklung der pH-Werte im Boden während des Experimentes zurückführen. Bei pH-Werten von 8 bis 11 liegt, entsprechend der Abbildung 6-7, ungeladenes Phenol sowie negativ geladenes Phenolat im Boden vor. Somit konnte ein Teil des Phenols auch bei den relativ hohen pH-Werten elektroosmotisch an der Kathode ausgetragen werden. Die vergleichsweise schlechte Bilanz ist darauf zurückzuführen, dass gerade zu Beginn des Experimentes, aufgrund der hohen Pufferkapazität der Rotliegendprobe in der Nähe der Anode, keine pH-Erniedrigung im Boden stattfand und somit ein Teil des Schadstoffes als Phenolat-Anion zur Anode migrieren konnte. In den Anodeneluaten konnte kein Phenol nachgewiesen werden, da das Phenol an der Anode Oxidationsprozessen unterlag (siehe Kapitel 6.3.1 *Verhalten von Phenol*). Anhand infrarotspektroskopischer Untersuchungen konnten an der Anode Ablagerungen von Phenolverbindungen nachgewiesen werden (HAUS 2002).

Der elektrokinetische Versuch mit der ungepufferten Rotliegend-Probe zeigte, dass die während des Versuches sich entwickelnde pH-Wert-Verteilung das Transportverhalten des Phenols bestimmt und dafür sorgt, dass nach Versuchsende ein signifikanter Phenolanteil im Boden zurückbleibt.



### 6.3.6 Numerische Simulation der Phenolversuche

Bevor mit der numerischen Simulation der Phenolversuche begonnen werden kann, müssen noch die für die jeweiligen Versuche notwendigen chemischen Reaktionsmodule spezifiziert werden.

Die Versuche 1 mit dem Kaolin/Quarz-Gemisch und 2 mit der kathodenneutralisierten Rotliegend-Probe können mit einem neutralen Stoffmodell ohne gekoppelte chemische Reaktionen beschrieben werden, da man bei diesen beiden Versuchen davon ausgehen kann, dass zu jeder Zeit das Phenol Molekül ungeladen vorlag. Die Voraussetzung dafür ist, dass im Modell die im Versuch extern ermittelten elektroosmotischen Geschwindigkeiten eingelesen werden. Damit wirken sich lokal berechnete elektrische Felder nicht auf den Massentransport von Phenol aus und ein kompliziertes chemisches Reaktionsmodell ist nicht notwendig. Im neutralen Stoffmodell muss dann nur ungeladenes Phenol als Erhaltungsgröße definiert werden,

$$T_1 = C_6H_5OH \quad (6.7)$$

Ohne gekoppelte chemische Reaktionen und Umwandlungsprozesse kann gerade zu Beginn der Versuche, bei denen die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden die pH-Werte im Boden noch beeinflussen können, die Simulation mit dem neutralen Stoffmodell Fehler verursachen, d. h. die Annahme, dass Phenol nur ungeladen zu jedem Zeitpunkt der Versuche vorlag, kann nicht ohne weiteres angenommen werden.

Um den Einfluss der Säure bzw. Basenfront und der Tatsache, dass Phenol eine schwache Säure darstellt, kann das im Kapitel 3.2 *Modell der chemischen Reaktionen* angegebene Beispiel herangezogen werden (Gl. 3.39 und 3.40 im weiteren Verlauf als schwaches Säuremodell bezeichnet),

$$\begin{aligned} T_0 &= T_e = H - OH - C_6H_5O^- + Na - Cl \\ T_1 &= C_6H_5OH + C_6H_5O^- \\ T_2 &= Na \\ T_3 &= Cl \\ K_w &= H \cdot OH \\ K_{phenol} &= H \cdot C_6H_5O^- \cdot (C_6H_5OH)^{-1} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Die individuelle Konzentrationsverteilung kann durch Lösen der Neutralitätsbedingung berechnet werden,

$$T_0 = T_e = H - \frac{K_w}{OH} - \frac{T_1}{1 + H / K_{phenol}} + Na - Cl = 0 \quad (6.9)$$

Mit dieser Gleichung wird die individuelle  $H^+$  Konzentration an jeder Position berechnet. Ist die  $H^+$  Konzentration bekannt, können alle anderen Stoffkonzentrationen berechnet werden.

Um die Pufferkapazität eines Bodens ausdrücken zu können, kann noch eine weitere Erhaltungsgröße definiert werden,

$$T_x = X + XH \tag{6.10}$$

$$K_x = H^+ \cdot X / XH$$

Die Erhaltungsgröße  $T_x$  repräsentiert eine negative Oberfläche  $X$  an der die  $H^+$ -Ionen sorbieren können. Mit Berücksichtigung der Erhaltungsgröße  $T_x$  im chemischen Reaktionsmodell wird somit die Bildung einer Säurefront abgeschwächt (im Verlauf Sorbtionsmodell genannt).

Die Versuche 3 und 4 der Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung bzw. der ungepufferten Rotliegend-Probe müssen auf jeden Fall mit dem schwachen Säuremodell und/oder Sorbtionsmodell simuliert werden.

Selbstverständlich wird im natürlichen System die Basenfront vor allem durch Ausfällungsreaktionen teilweise unterdrückt. Diese Tatsache wird bei der numerischen Simulation der Laborversuche nicht berücksichtigt, da in den speziell betrachteten Böden der Säurepufferung eine größere Bedeutung für die Phenolkonzentrationsverteilungen beigemessen wurde. Zudem muss bedacht werden, dass je mehr Unbekannte im chemischen Reaktionsmodell verwendet werden, desto komplizierter wird die Lösung der Gleichung. Dadurch muss mit erheblich längeren Simulationszeiten gerechnet werden.

Die Diffusionskoeffizienten, die zur Simulation der Phenolversuche verwendet wurden, können der Tabelle 6-2 entnommen werden.

Tab. 6-2: Diffusionskoeffizienten für die Simulation der Phenolversuche.

Stoff	Molekularer Diffusionskoeffizient $D$ [m <sup>2</sup> /s]
H <sup>+</sup>	9,311·10 <sup>-09</sup>
OH <sup>-</sup>	5,237·10 <sup>-09</sup>
Na <sup>+</sup>	1,334·10 <sup>-09</sup>
Cl <sup>-</sup>	2,032·10 <sup>-09</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1,000·10 <sup>-09</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	1,089·10 <sup>-09</sup>

Die Eingangsparameter für die numerische Simulation ergeben sich aus den experimentellen Versuchsergebnissen (Tab. 6-1) und theoretischen Annahmen (Tab. 6-3). Alle numerischen Simulationen der elektrokinetischen Phenolversuche wurden mit dem Predictor-Corrector-Verfahren erstellt.

Tab. 6-3: Parameter, Simulation der Phenolver suche

Parameter	Einheit	Symbol	Run Versuch 1	Run Versuch 2	Run Versuch 3	Run Versuch 4
Länge des Mediums	m	$L$	0,117	0,10	0,10	0,10
Durchmesser der Probe	m	$d$	0,10	0,05	0,05	0,05
Reservoirvolumen	Anode	$V_{ar}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$		0	0
	Kathode	$V_{ar}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	0	0	0
Angelegtes Potential	V	$\phi$	20	10	10	10
Hydraulischer Gradient (positiv in Richtung Anode)	-	$k_f$	0	0	0	0
Porosität	-	$n$	0,35	0,39	0,39	0,37
Tortuosität	-	$\tau$	0,37	0,32	0,33	0,30
Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert	m/s	$k_f$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$8,69 \cdot 10^{-10}$	$8,69 \cdot 10^{-10}$	$8,69 \cdot 10^{-10}$
Konvektive Geschwindigkeit	m/s	$v_c$	aus Vers.	aus Vers.	aus Vers.	aus Vers.
Dielektrizitätskonstante der Porenlösung	F/m	$\varepsilon$	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-10}$
Viskosität der Porenlösung	Pas	$\eta$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Oberflächenleitfähigkeit	S/m	$\sigma_s$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0
Dissoziationskonstante Wasser	-	$K_w$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Dissoziationskonstante Phenol	-	$K_{Ph}$	$1,28 \cdot 10^{-10}$	$1,28 \cdot 10^{-10}$	$1,28 \cdot 10^{-10}$	$1,28 \cdot 10^{-10}$
Dissoziationskonstante X	-	$K_x$	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-5}$
Modelltyp	-	-	neutral	neutral	sauer	Sorption

### 6.3.6.1 Simulation Versuch 1, Kaolin/Quarz-Gemisch

Die numerische Simulation des Versuchs 1 (Kaolin/Quarz-Gemisch) zeigt, dass die Prognose für den Austrag des Phenols aus dem Boden theoretisch langsamer erfolgt als im praktischen Versuch (Abb. 6-18). Die numerische Simulation sagt einen nahezu hundertprozentigen Austrag von Phenol im Kathodeneluat voraus. Das liegt darin, dass im Modell von Massenkonzanz ausgegangen wird, während im Laborversuch durch die Flüchtigkeit des Phenols ein gewisser „Verdampfungsverlust“ generell wahrscheinlich ist. Zudem kann Phenol leicht biologisch sowie photochemisch abgebaut werden.

Generell anzumerken ist, dass keinesfalls mit Hilfe der numerischen Simulationen so lange Parametervariationen vorgenommen werden sollen, bis quasi ein „bestfit“ der experimentell ermittelten Daten erfolgt. Die numerischen Simulationen sollen vielmehr helfen, die Resultate aus den Laborversuchen besser verstehen zu können. Eine bessere Kurvenanpassung soll nicht auf Kosten von Variationen experimentell bestimmter Parameter (z. B. Tortuosität)

erfolgen. Mit der numerischen Simulation soll geklärt werden, ob mit gewissen Vereinfachungen der Trend der elektrokinetischen Laborversuche wiedergegeben werden kann.

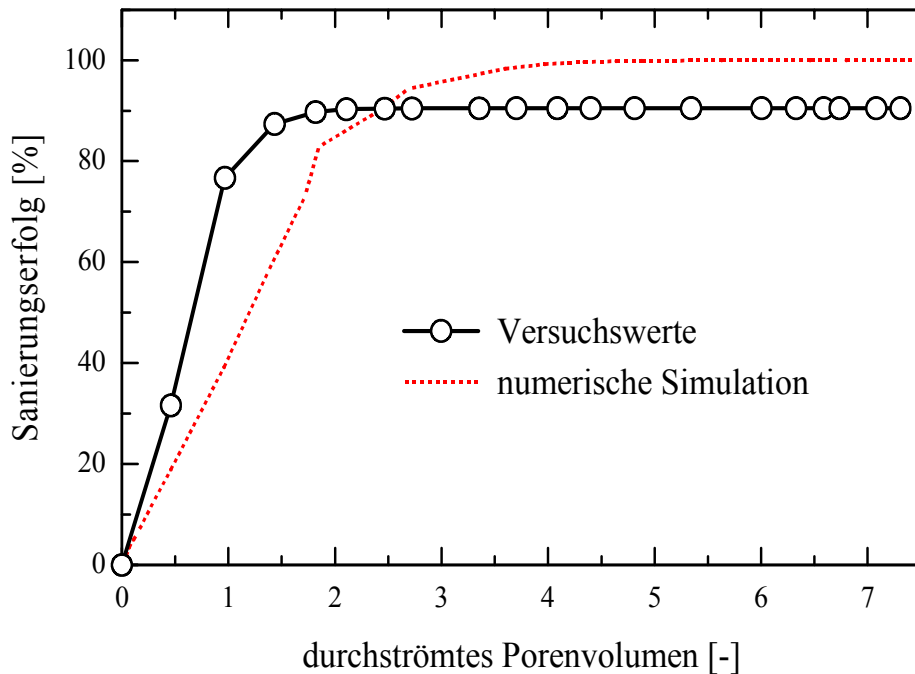


Abb. 6-18: Numerische Simulation des Schadstoffaustrags im Kathodeneluat, Versuch 1, Kaolin/Quarz-Gemisch (neutrales Stoffmodell).

Ein weiterer Grund für den fehlenden Austrag im Laborversuch könnte darin liegen, dass Phenol im Boden durch Adsorptionsmechanismen retardiert worden ist. Mit Hilfe von theoretischen und experimentellen Adsorptionsisothermen wäre eine Berücksichtigung von Retardationskoeffizienten möglich. Da aber nach Versuchsende nur sehr wenig Phenol im Boden festgestellt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass Adsorptionsmechanismen eine untergeordnete Rolle für den Phenolaustrag spielten (Abb. 6-19). Unterstützt wird diese Annahme durch die extrem hohen ausgetragenen Phenolmengen bei weniger als einem Porenvolumen zu Beginn des Versuchs (Abb. 6-18). Dieser extrem hohe Anstieg könnte auch auf eine heterogene Phenolverteilung zu Beginn des Versuches zurückzuführen sein, wobei im Kathodenbereich dann höhere Konzentrationen vorlagen als im Anodenbereich.

Abschließend kann festgehalten werden, dass das neutrale Stoffmodell den Phenolaustrag aus dem Modellboden (Kaolin/Quarz-Gemisch) ausreichend widerspiegelt.

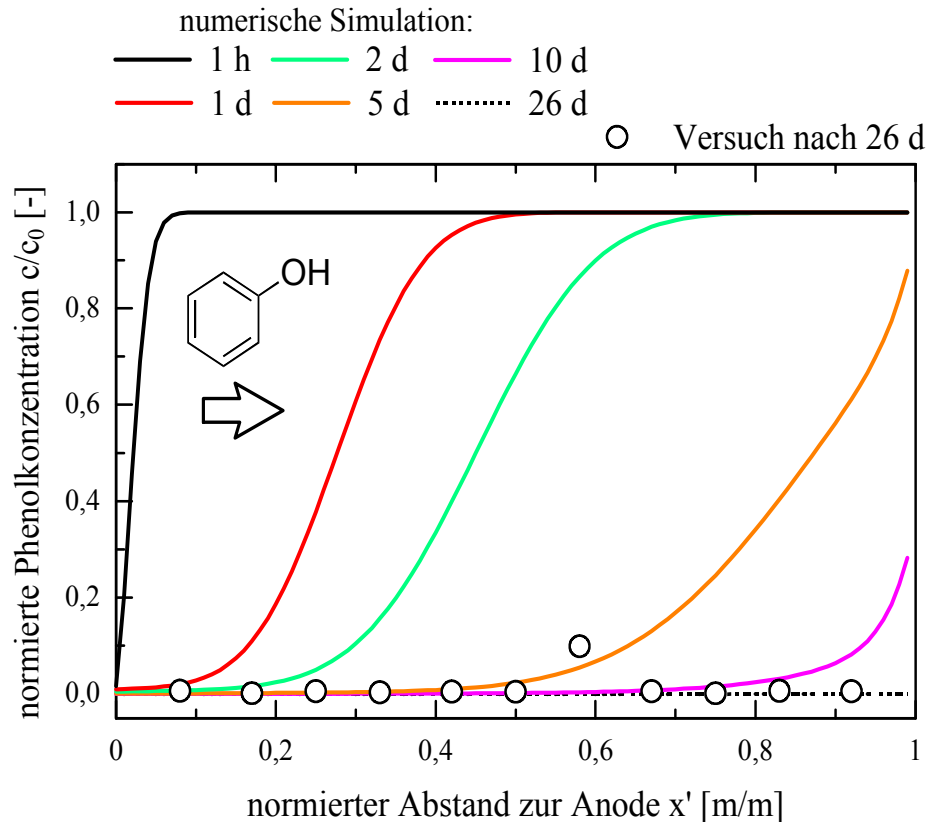


Abb. 6-19: Numerische Simulation der Phenolverteilung im Boden, Versuch 1, Kaolin/Quarz-Gemisch (neutrales Stoffmodell).

### 6.3.6.2 Simulation Versuch 2, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung

Die numerische Simulation der Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung liefert ähnliche Ergebnisse wie die Simulation für den Versuch 1 mit dem Kaolin/Quarz-Gemisch (Abb. 6-20). Für die Simulation der Rotliegend-Probe wurde wiederum das neutrale Stoffmodell verwendet, d. h. es werden im Modell keine weiteren chemischen Reaktionen und Transformationen berücksichtigt. Umso erstaunlicher ist es, dass das neutrale Stoffmodell einen langsameren Stoffaustrag aus dem Boden vorhersagt als tatsächlich im Versuch 2 festgestellt. Es wurde zwar an der Kathode eine Pufferung des Bodens durchgeführt, aber der Rotliegend-Boden hat aufgrund seiner hohen Karbonatanteile und Kationenaustauschkapazität eine nicht unerhebliche Pufferwirkung gegenüber der eindringenden Säurefront, d. h. gerade zu Beginn des Versuches ist aufgrund des Anfangs-pH-Wertes des Bodens mit einem gewissen Anteil an negativem Phenolat im Boden zu rechnen, so dass nicht alles Phenol gleich zu Beginn des Versuches mit der Elektroosmose in Richtung der Kathode transportiert wird. Wie auch immer, die numerische Simulation deutet an, dass die Pufferwirkung gegen Säure und Retardationsmechanismen im Boden gegenüber Phenol wohl keine große Rolle gespielt hat, so dass das neutrale Stoffmodell trotz der starken Vereinfachung den Phenolaustrag ausreichend beschreiben kann. Die Phenolverteilung im Boden wird durch numerische Simulation nicht exakt widerspiegelt, wobei anzumerken gilt, dass der Laborversuch eine Bilanz von ca. 76 % aufweist (Tab. 6-1) und in der numerischen

### 6.3. Phenolkontaminierte Böden

Simulation aufgrund der Massenerhaltung immer eine Bilanz von ca. 100% erreicht wird (Abb. 6-21).

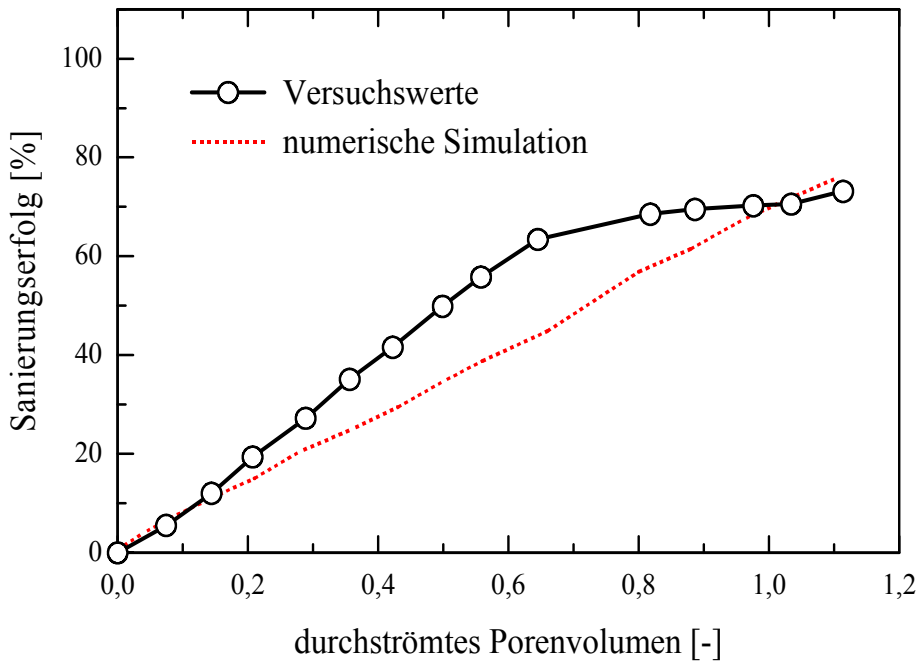


Abb. 6-20: Numerische Simulation des Schadstoffaustrags im Kathodeneluat, Versuch 2, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung (neutrales Stoffmodell).

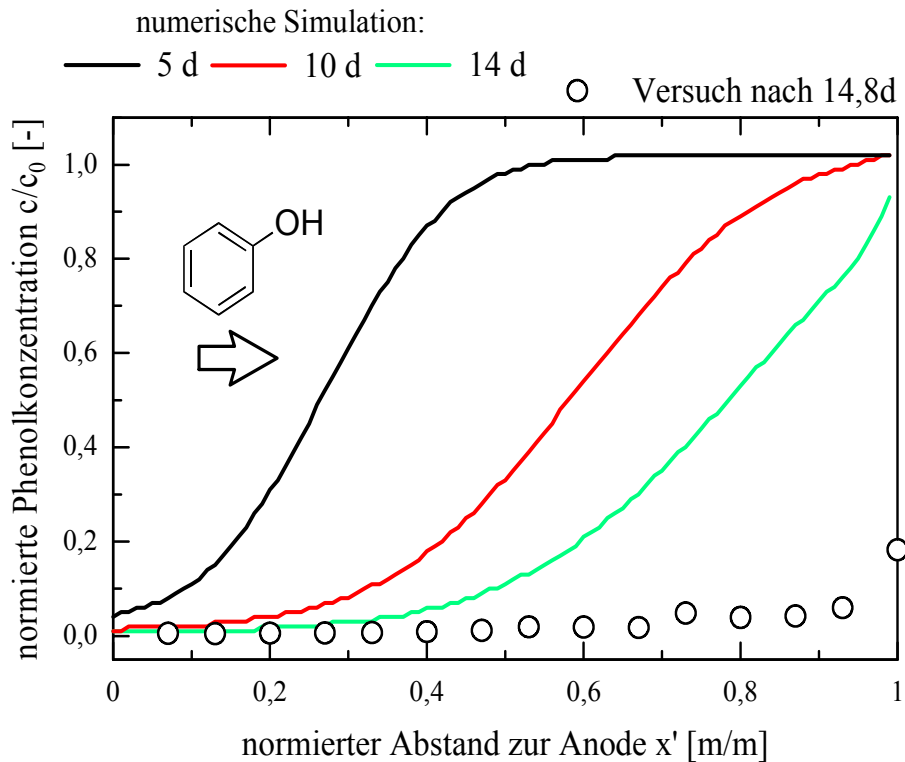


Abb. 6-21: Numerische Simulation der Phenolverteilung im Boden, Versuch 2, Rotliegend-Probe mit Kathodenpufferung (neutrales Stoffmodell).

Der Rotliegend-Boden ist eine ungestörte Kernprobe (Länge 21 cm!) bei der von beiden Seiten des Körpers jeweils eine Probe entnommen und dann auf Phenol analysiert wurde. Der Mittelwert der Phenolanalytik wurde zur Bilanzierung des Laborversuchs und als Eingangsparameter für die numerische Simulation verwendet. Eine eventuell vorhandene heterogene Phenolverteilung konnte somit nicht berücksichtigt werden.

Aber es kann festgehalten werden, dass das neutrale Stoffmodell den Phenolaustrag der Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung ausreichend wiedergibt.

### 6.3.6.3 Simulation Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung

Die Simulation der Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung kann nun nicht mehr mit einem neutralen Stoffmodell durchgeführt werden, denn in diesem Fall muss die Dissoziation des Phenols zu Phenolat bei hohen pH-Werten berücksichtigt werden. Deshalb wurde in diesem Fall das „schwach saure“ Reaktionsmodell angewendet. Bei der numerischen Simulation wurde über die eingegebenen NaCl-Konzentrationen die Ionenstärke im realen Boden nachgebildet. Wie aus Abbildung 6-22 hervorgeht, prognostiziert die numerische Simulation ebenfalls einen vollständigen Phenolaustrag aus dem Boden.

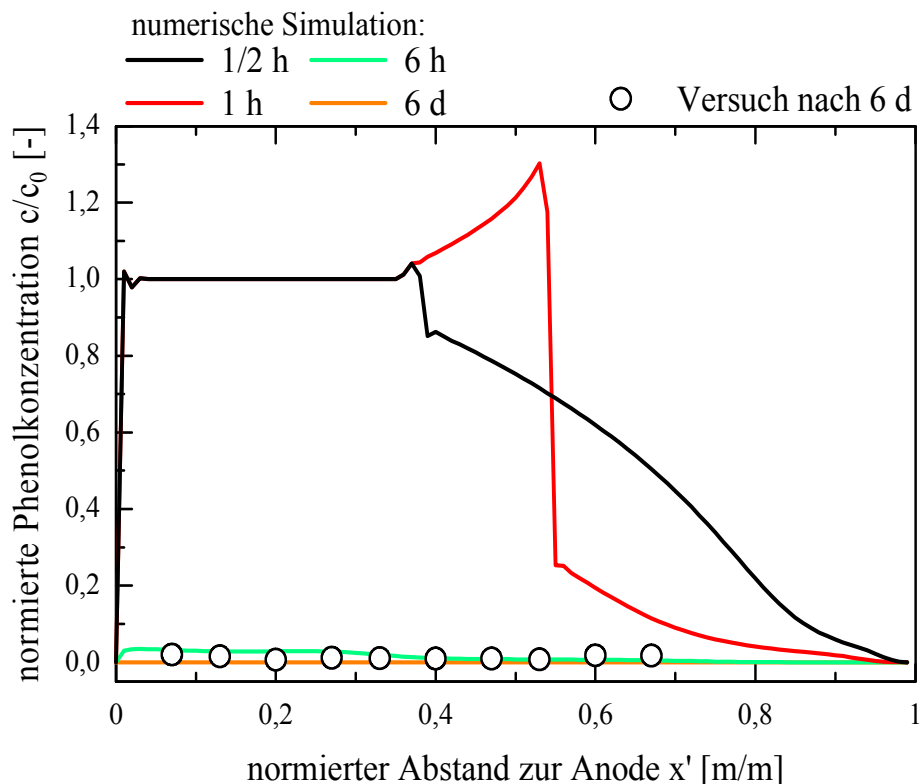


Abb. 6-22: Numerische Simulation der Phenolverteilung im Boden, Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (schwach saures Stoffmodell).

### 6.3. Phenolkontaminierte Böden

Die numerische Simulation zeigt die Vorteile eines elektromigrativen Transports von den negativen Phenolat-Anionen in Richtung der Anode, denn nach wenigen Stunden kann eine signifikante Phenolreduktion festgestellt werden. Da weder im Versuch noch in der Simulation ein Phenolaustrag im Kathodeneluat zu verzeichnen ist, wird anders als bei den vorherigen Simulationen auf eine Darstellung des Phenolaustrages an der Kathode verzichtet. Das numerische Modell prognostiziert einen wellenförmigen Phenoltransport zur Anode. Verantwortlich dafür ist der pH-Wert-gekoppelte Transport von ungeladenem Phenol und negativ geladenen Phenolat-Ionen. Der pH-Wert des Bodens wird erst nach ein paar Stunden komplett basisch (Abb. 6-23).

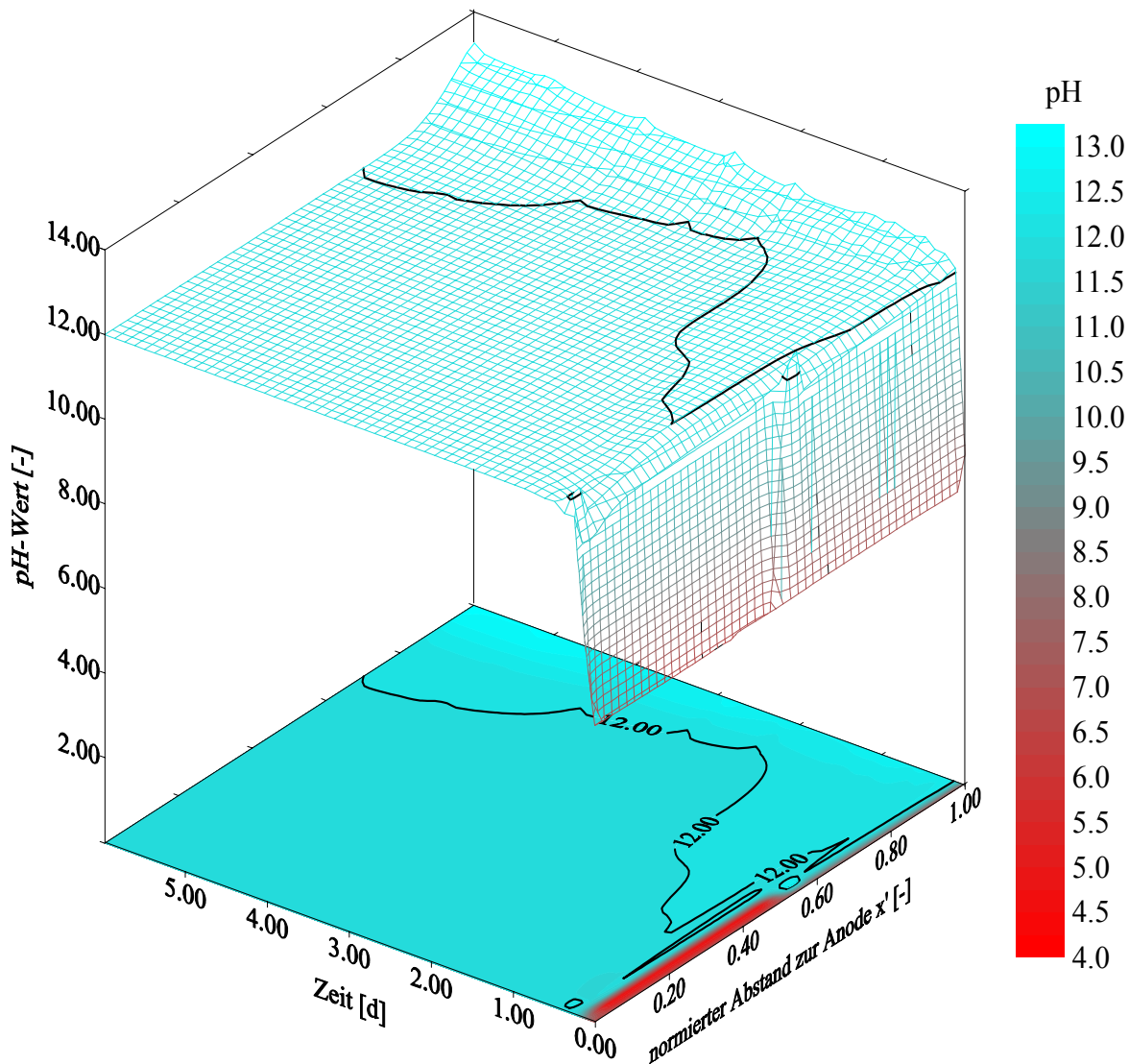


Abb. 6-23: Numerische Simulation der pH-Wert-Verteilung im Boden, Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (schwach saures Stoffmodell).



Das hat wiederum, wie schon im Kapitel 4.2.2.3 *Simulation mit NaOH-Spülung an der Anode (Run 3)* erläutert, damit zu tun, dass zu Beginn Ionen schneller im Boden wegtransportiert werden als vom Anodenreservoir ins Medium eindringen können. Nach Wirkung der pH-Pufferlösung an der Anode wird der Boden komplett basisch und Phenolat kann komplett an der Anode ausgetragen werden. Dieses Beispiel macht sehr deutlich, wie sensibel der Phenoltransport in Bezug auf die sich entwickelten pH-Werte ist. Der finale pH-Wert nach Versuchsende ergab ca. 10,3 (Abb. 6-14), während die Simulation einen pH-Wert von über 12 prognostiziert. Der Grund dafür sind hauptsächlich Pufferwirkungen infolge Ausfällungserscheinungen (z. B.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Dies wird im Modell nicht berücksichtigt. Weiterhin gilt anzumerken, dass trotz des relativ niederen pH-Wertes von 10,3 das Phenol komplett als Phenolat aus dem Boden ausgetragen wurde, d. h. der pK-Wert für Phenol im Boden muss niedriger sein als der theoretische Wert von ca. 10 (siehe Kapitel 6.3.1 *Verhalten von Phenol*).

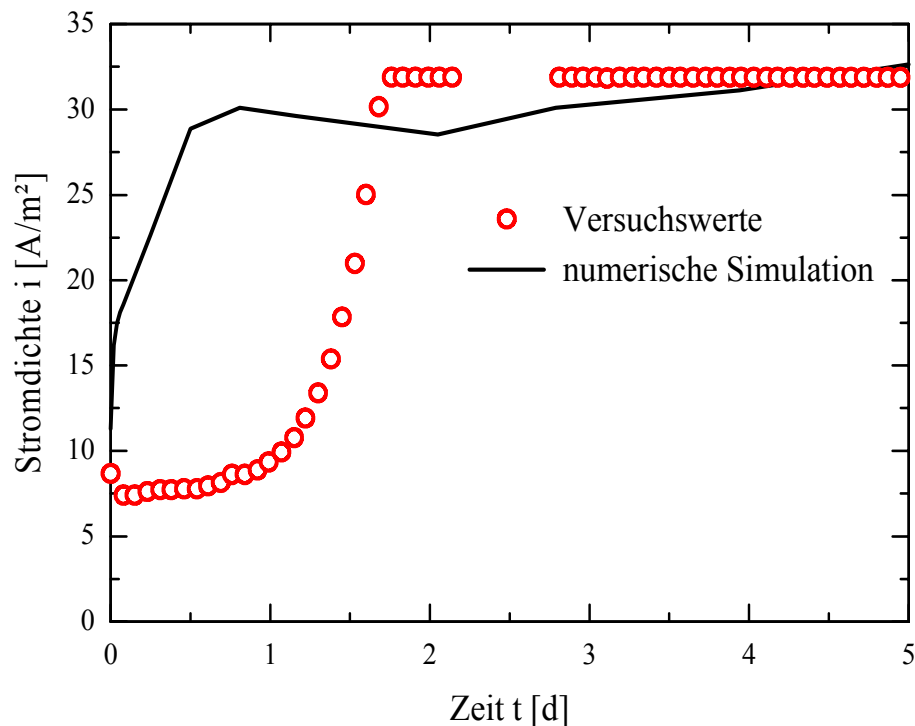


Abb. 6-24: Numerische Simulation des Stromdichteverlaufs, Versuch 3, Rotliegend-Probe mit Anodenpufferung (schwach saures Stoffmodell).

Der Gesamtionengehalt und damit die elektrische Leitfähigkeitsverteilung im Medium kann mit dem schwach sauren Modell nur gegen Ende des Versuchs gut widerspiegelt werden (Abb. 6-24). Die verminderten Leitfähigkeiten im Versuch im Vergleich zur Simulation sind auf die Pufferreaktionen gegenüber Hydrogen- und Hydroxyl-Ionen zurückzuführen, die im schwach sauren Reaktionsmodell nicht berücksichtigt werden. Aber wenn die Pufferkapazitäten im Boden ausgeschöpft sind, nähert sich die Stromdichte im Versuch dem theoretischen Wert aus der Simulation. Anzumerken gilt, dass die lokalen Leitfähigkeiten nicht mit experimentellen Daten verglichen werden können, da für den Versuch Glashalbschalen verwendet wurden. In den hochwertigen Glasschalen sind keine Bohrungen

vorhanden, so dass keine passiven Elektroden zur Spannungsmessung verwendet werden können.

Das numerische Modell (schwach saures Reaktionsmodell) belegt eindrucksvoll, dass Phenol effizient als Anion aus dem Rotliegend-Boden entfernt werden kann.

**6.3.6.4 Simulation Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe.**

Es hat sich herausgestellt, dass die Rotliegend-Böden ohne pH-Wert-Kontrolle nicht vom Phenol befreit werden können (ZORN et al. 2001a, HAUS 2002 und RUTHE 2000 und Abb. 6-16). Eine Anwendung des schwachen Säuremodells gibt die Phenolkonzentrationsverteilung nicht ausreichend wieder (ZORN & HAUS 2000 und Zorn et al. 2001d), deshalb wird hier das neu entwickelte Sorbtionsmodell als chemisches Reaktionsmodell verwendet.

Die numerische Simulation der Phenolverteilung mit dem „Sorbtionsmodell“ ist in der Abbildung 6-25 dargestellt. Die Simulation mit den Eingangsparametern aus dem Versuch zeigt deutlich das sukzessive Aufsummieren der Phenolkonzentration im Anodenbereich.

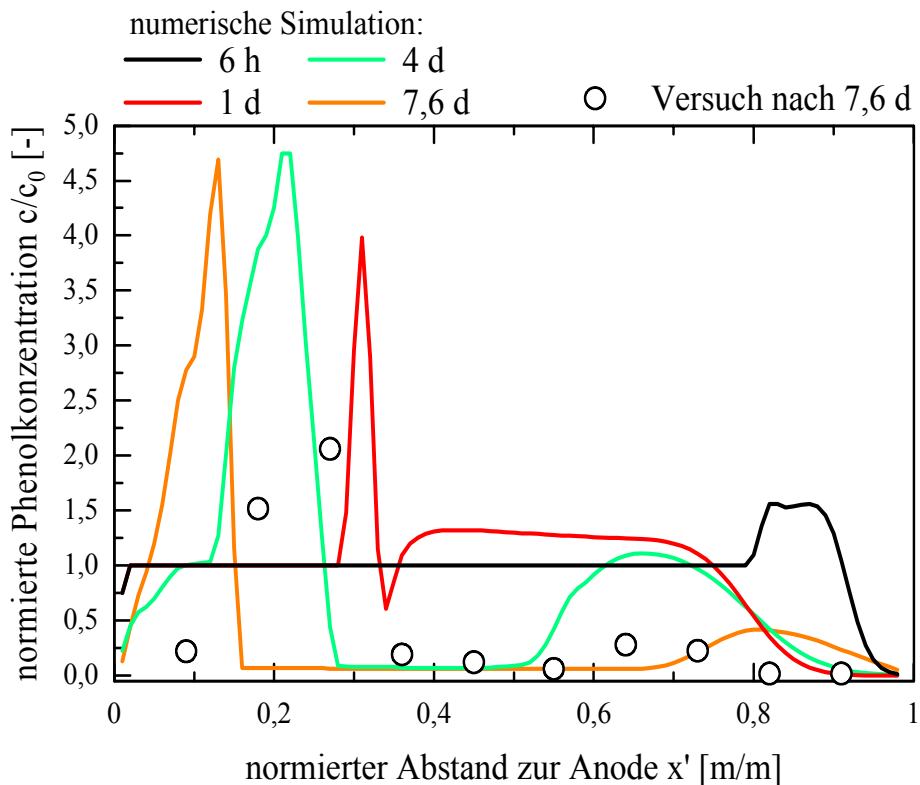


Abb. 6-25: Numerische Simulation der Phenolverteilung im Boden, Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe (Sorbtionsmodell).

Erstaunlich ist auch, dass mit Hilfe der numerischen Simulation die Erhöhung der Konzentrationen im Bereich  $x' = 0,6- 0,8$  des Experimentes nachgebildet werden kann. Dies

unterstreicht die Anwendbarkeit des Sorbtionsmodells zur Simulation der ungestörten Rotliegend-Proben.

Als Schlüsselfaktor für die Phenolkonzentrationsverteilung im Boden können wiederum die im Laufe der Zeit sich entwickelnden pH-Werte angesehen werden (Abb. 6-26). In den Bereichen mit hohen pH-Werten liegt vorwiegend Phenolat vor, während bei niedrigen pH-Werten ungeladenes Phenol dominiert. Im  $t, x', pH$ -Diagramm ist die Grenzlinie bei pH-Wert 10 hervorgehoben (in der Abbildung 6-26 sind numerische Undulationen erkennbar).

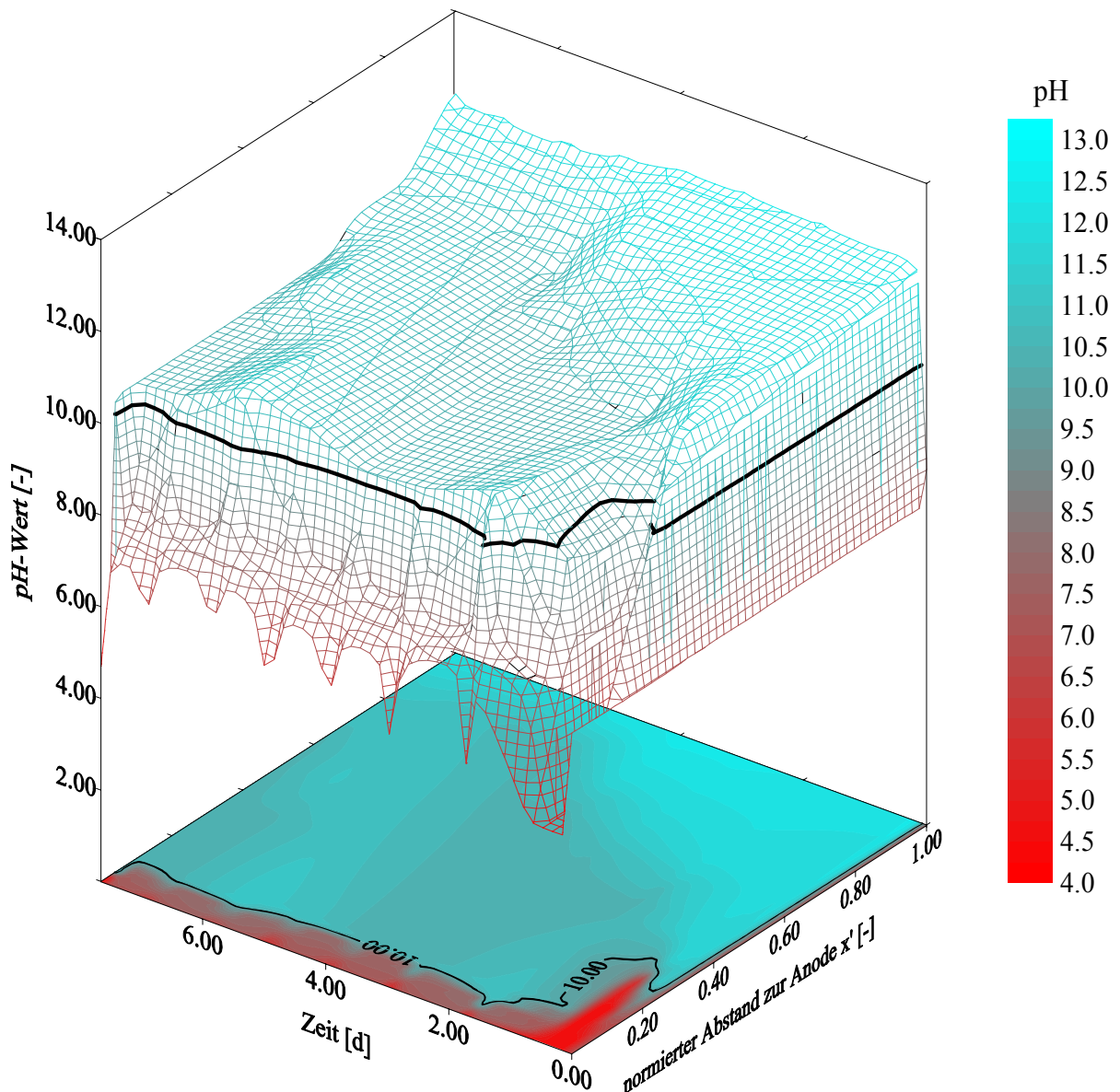


Abb. 6-26: Numerische Simulation der pH-Wert-Verteilung im Boden, Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe (Sorbtionsmodell).

Die numerische Simulation des Stromdichteverlaufs zeigt eine akzeptable Übereinstimmung mit dem Laborversuch (Abb. 6-27). Zu Beginn steigt die Stromdichte, da  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen schneller in das Medium wandern als die primären Ionen aus dem System ausgetragen werden (siehe Kapitel 4.2.2.1 *Simulation ohne konvektiven Fluss (Run 1)*). Danach dominiert der Austrag der primären Ionen an den Elektrodenreservoirs. Außerdem markiert der abrupte pH-Wert im Medium einen Bereich mit hohen Widerständen, so dass der Effekt der sukzessiven Reduktion der mittleren Leitfähigkeit des Bodens und damit der Stromdichte verstärkt wird.

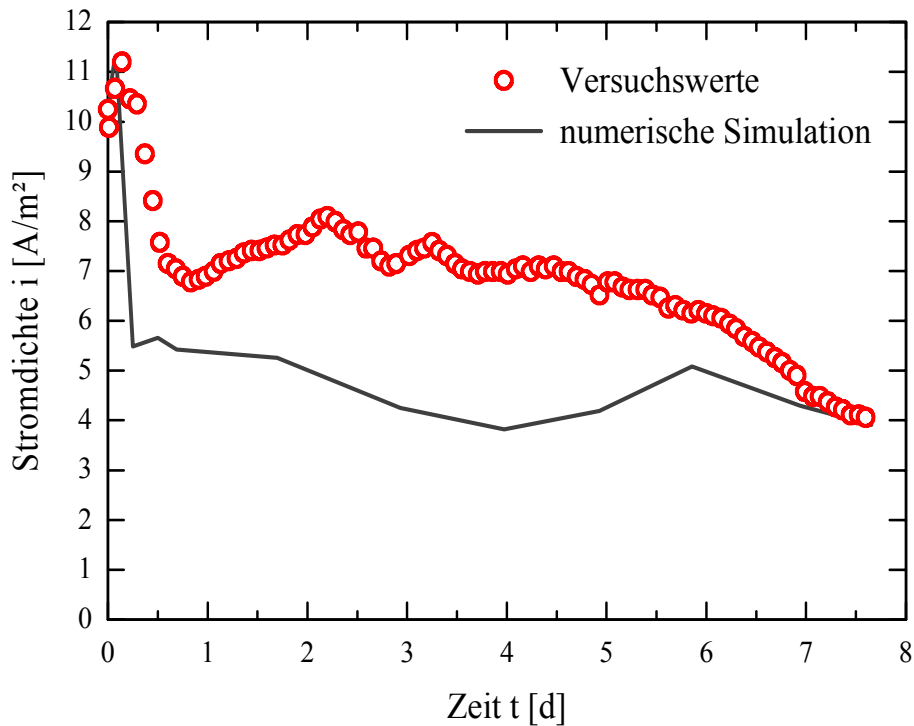


Abb. 6-27: Numerische Simulation des Stromdichteverlaufs, Versuch 4, ungepufferte Rotliegend-Probe (Sorbptionsmodell).

Abschließend kann festgehalten werden, dass das Sorptionsmodell adäquate Vorhersagen für den hier untersuchten nicht pH-Wert-kontrollierten Rotliegend-Boden liefert.

#### 6.4 Elektroosmotische Kleinversuche

Die Versuchsanordnung für die elektroosmotischen Kleinversuche kann bei KRAUß (2000) und SONNENTAG (2001) nachgelesen werden (Abb. 6-28 und Abb. 6-29). Grundlage für die elektroosmotischen Kleinversuche ist eine „U-Rohr-Versuchsanordnung“.

Zwei rechtwinklige Glasrohre mit einem Innendurchmesser von  $\varnothing = 2,6$  cm werden über einen Glaszylinder als Mittelteil (Innendurchmesser ebenfalls  $\varnothing = 2,6$  cm) miteinander verbunden. Die Anbindung der Glasrohre mit dem Glaszylinder erfolgt über so genannte „Flanschen“ mit einem zwischengelagerten Dichtungsring. Als Verschluss dient jeweils eine Verschraubung. Die „U-förmige“ Versuchsanordnung ermöglicht die sofortige Entweichung der bei der Elektrolyse von Wasser entstehenden Gase  $H_2$  und  $O_2$ . So wird eine Verfälschung des ab- bzw. zugeflossenen Flüssigkeitsvolumens durch das Gasvolumen minimiert.

Mittels eines Stechzylinders (eigens angefertigt) kann Probenmaterial ausgestochen und mit einem Stempel in den Glaszylinder eingepresst werden (Abb. 6-28).

Auf beiden Seiten des Probenkörpers werden dünnmaschige inerte Titannetze (in den Abbildungen 6-28 und 6-29 als Titannetz „dünn“ bezeichnet) angebracht, die zum einen als Suffusionsschutz und zum anderen als Elektroden dienen. Zusätzlich zu diesen Titannetzen werden noch weitmaschige inerte Titannetze (in den Abbildungen 6-28 und 6-29 als Titannetz „dick“ bezeichnet) angebracht, die über einen inerten Titandraht mit der Spannungsquelle verbunden werden können. Diese haben aufgrund ihrer Dicke zusätzlich noch eine stützende Wirkung.

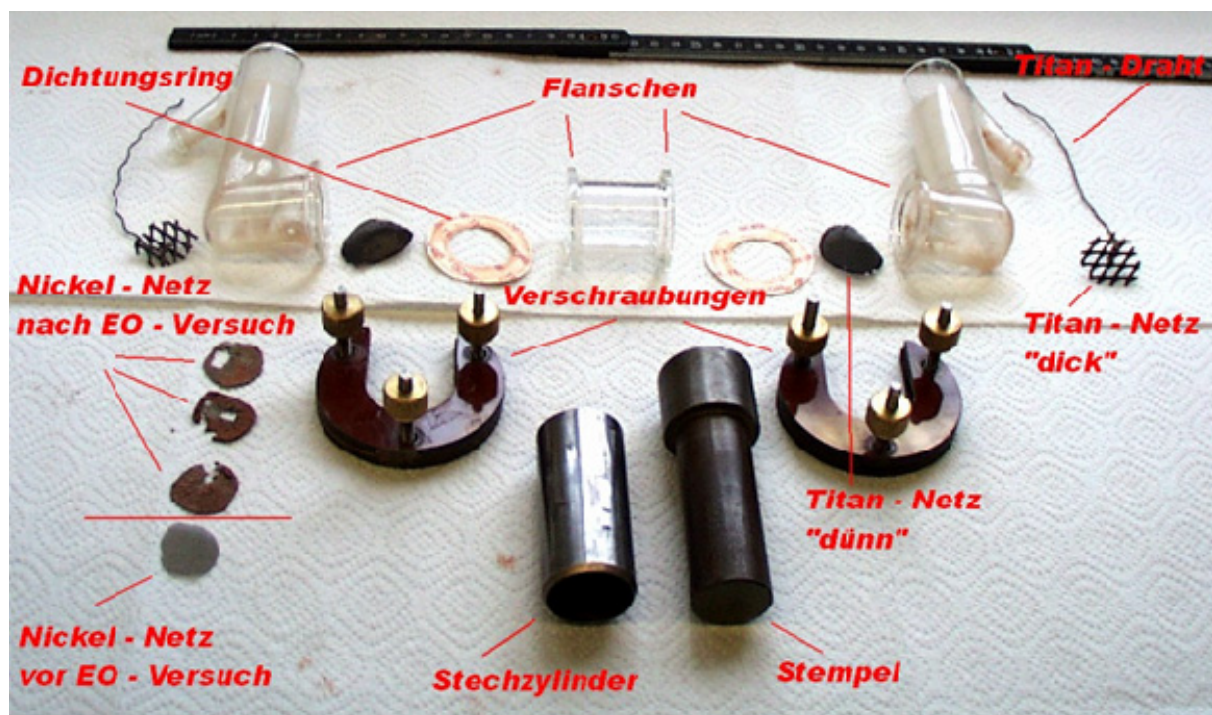


Abb. 6-28: Bauteile der Versuchsanordnung (nach SONNENTAG 2001).

## 6.4. Elektroosmotische Kleinversuche

Auf der Anoden<sup>+</sup>-Seite kann des Weiteren noch ein dünnmaschiges unedles Nickelnetz verwendet werden, das im Laufe der Versuche nach folgender Reaktionsgleichung als „Opferelektrode“ dienen kann.



Diese Reaktion läuft, wie durch ihr Standardpotential  $E_0$  angezeigt wird, elektrochemisch bevorzugt gegenüber der Elektrolyse von Wasser an der Anode<sup>+</sup> ab ( $E_0 = 1,23 \text{ V}$ ). Solange das Nickelnetz nicht vollständig oxidiert wird, kann somit die Entstehung einer merklichen Säurefront in Richtung Kathode<sup>-</sup> vermieden werden.

Unterhalb des oberen Randes an beiden Glasrohren ist jeweils ein Ablauf angebracht, um zu gewährleisten, dass es zu keinem Zeitpunkt während des Versuchs zur Ausbildung eines hydraulischen Gradienten kommen kann.

Als Spannungsquelle können Netzgeräte der Firma AGILENT (Modell 6645A bzw. E3612A) verwendet werden. Die Versuche können vollautomatisiert und computergesteuert durchgeführt werden.

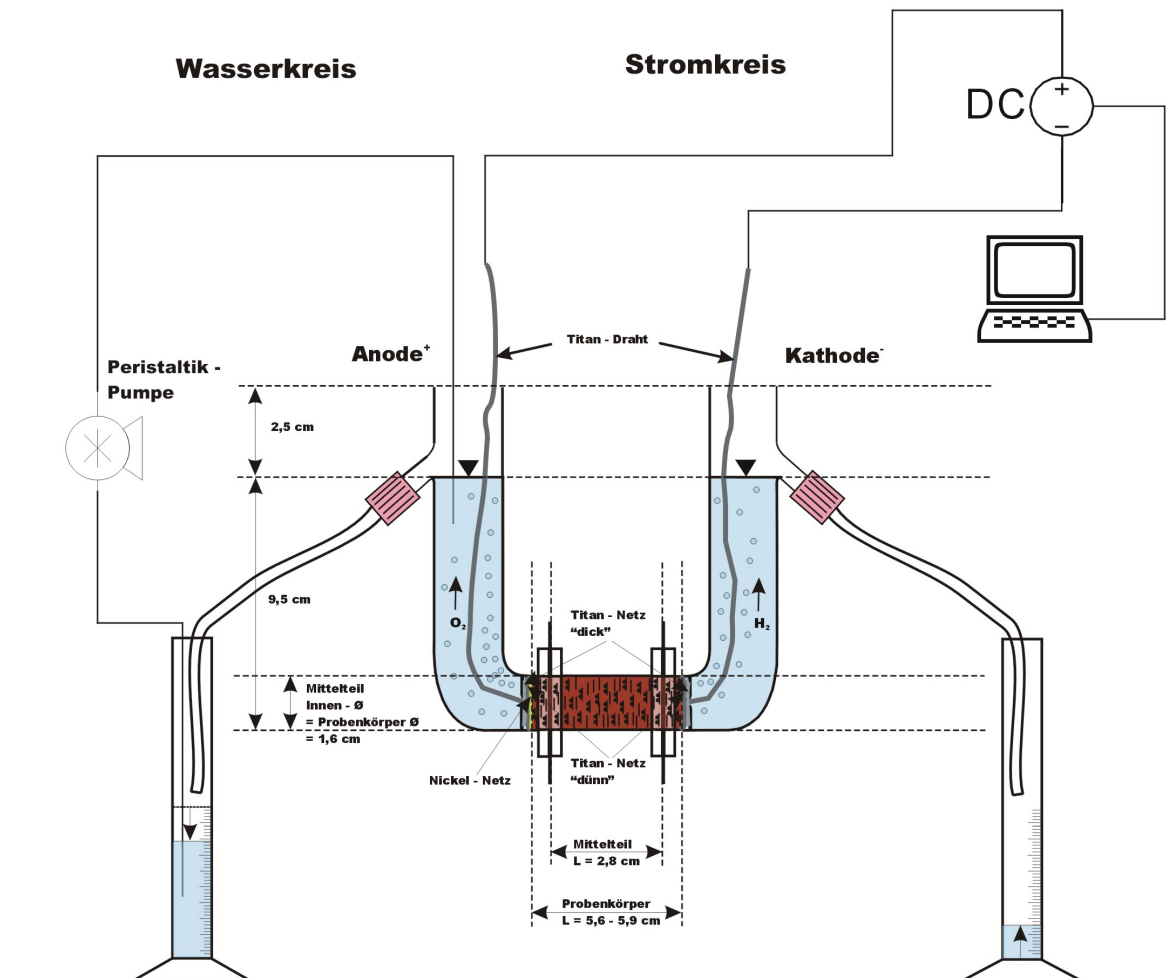


Abb. 6-29: Schematische Skizze der Versuchsanordnung (aus SONNENTAG 2001).

### 6.4.1 Ergebnisse

Die elektroosmotischen Kleinversuche sollen es ermöglichen, den elektroosmotischen Durchlässigkeitsbeiwert eines Bodens relativ einfach und schnell bestimmen zu können. Vor allem aber soll mit Hilfe der experimentellen Versuchsanordnung die Anwendungsmöglichkeit der Gleichung 5.6 überprüft werden, d. h. es soll die Frage beantwortet werden, ob die korrigierte HSM verwendbare Ergebnisse liefern kann.

Aus diesem Grunde wurden einführende Untersuchungen zum elektroosmotischen Wassertransport mit abnehmender Porengröße durchgeführt. Eine Tonprobe wurde dazu bei optimalem Wassergehalt im KD-Gerät verschieden lange und mit unterschiedlichen Normalkräften verdichtet. Die Materialeigenschaften des Tones können bei ZORN et al. (2000a) entnommen werden. Anschließend wurde der elektroosmotische Durchlässigkeitsbeiwert in einer elektrokinetischen Versuchsanordnung und die Porenverteilung mit Hilfe eines Quecksilberporosimeters ermittelt. Die Versuchsparameter und -ergebnisse sind in Tabelle 6-4 aufgeführt.

Tab. 6-4: Proben- und Versuchsparameter Ton Rauenberg (nach ZORN et al. 2000a, KRAUB 2000 und HAUS 2002).

	Einheit	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Belastung	[kN/m <sup>2</sup> ]	138	138	573
Belastungsdauer	[-]	1 min	1 Woche	1 Woche
Karbonatgehalt	[%]	8,4	7,7	8,0
pH-Wert Boden	[-]	8,1	8,1	8,1
Ton/Schluff/Sandfraktion *	[%]	38/47/15		
KAK*	[m <sub>eq</sub> /100g]	25,0		
Tonmineralanteile	[%]	Illit (30), Kaolinit (20), Smektite (20)		
Porosität	[%]	40,5	38,7	37,1
Dominierender Porendurchmesser	[nm]	830	670	490
elektrische Leitfähigkeit	[S/m]	0,0199	0,0204	0,0204
Zeta-Potential <sup>+</sup>	[V]	-0,012	-0,014	-0,013
Tortuosität	[-]	0,31	0,30	0,28
k <sub>e</sub> -Wert	[m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	1,3·10 <sup>-9</sup>	9,4·10 <sup>-10</sup>	6,8·10 <sup>-10</sup>
k <sub>f</sub> -Wert*	[m/s]	6,9·10 <sup>-11</sup>		

\*Mischprobe, Proctor verdichtet, <sup>+</sup>Gemessen mit dem Mastersizer 2000 der Malvern Instruments GmbH

Mit zunehmender Belastung und Konsolidierungszeit reduzierte sich der Mesoporendurchmesser von 830 auf 490 nm, die Porosität jedoch nur von 40,5 auf 37,1%.

## 6.4. Elektroosmotische Kleinversuche

Daraus lässt sich ableiten, dass eine erhebliche Verschiebung aus dem Mesoporenraum in den Mikroporenraum stattgefunden haben muss.

Entsprechend den bereits gemachten Ausführungen ist eine Abnahme des Porenradius im Mesoporenbereich für den elektroosmotischen Fluss nur von untergeordneter Bedeutung, da das Verhältnis von Porenradius zur Debye-Länge in jedem Falle groß bleibt. Die Zunahme an Mikroporen hingegen wirkt sich äußerst nachteilig auf den elektroosmotischen Fluss aus. Der elektroosmotische Durchlässigkeitsbeiwert nimmt folglich mit zunehmender Verdichtung von  $1,3 \cdot 10^{-9}$  auf  $6,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{Vs}$  ab.

Die vorliegenden Ergebnisse reihen sich ausgezeichnet in die von MITCHELL (1993) und YEUNG (1994) dargestellten Untersuchungen ein. GRAY & MITCHELL (1967) ermittelten den elektroosmotischen Wassertransport an einer Vielzahl verschiedener Tone (Kaolinit, illitischer Ton, siltiger Ton) in Abhängigkeit von der Porenzahl.

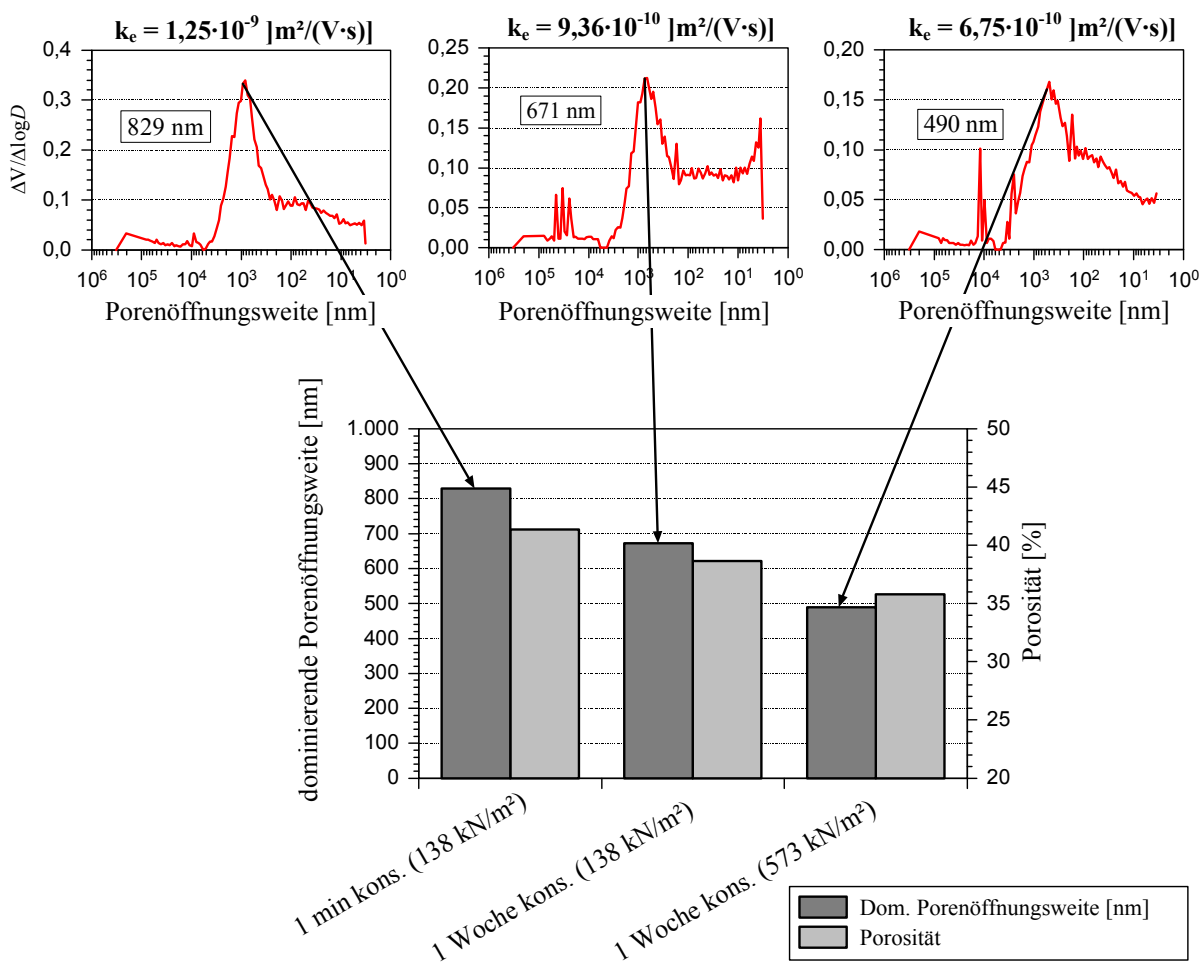


Abb. 6-30: Dominierender Porendurchmesser, Porositäten und elektroosmotische Durchlässigkeitsbeiwerte unterschiedlich konsolidierter Tonproben (nach KRAUB et al. 2001).



Die Verringerung der Porosität um 3,4% ist dabei zu vernachlässigen, wie der Vergleich der Leitfähigkeitswerte nachdrücklich belegt. Die Tortuositätsverringerung von  $\sim 0,3$  erklärt ebenso nicht den drastischen Rückgang des elektroosmotischen Durchlässigkeitsbeiwertes. Theoretisch sollte bei Berücksichtigung der Porosität und Tortuosität das Verhältnis der  $k_e$ -Werte von Versuch 1 zu Versuch 2 ca. 1,08 betragen. Tatsächlich ist es aber ein Verhältnis von 1,85. Berücksichtigt man aber die korrigierte HSM-Gleichung (Gl. 5.6), indem man für jeden Porenbereich die korrigierte HSM-Gleichung anwendet, werden die experimentell bestimmten elektroosmotischen Durchlässigkeitsbeiwerte besser wiedergegeben (Abb. 6-31).

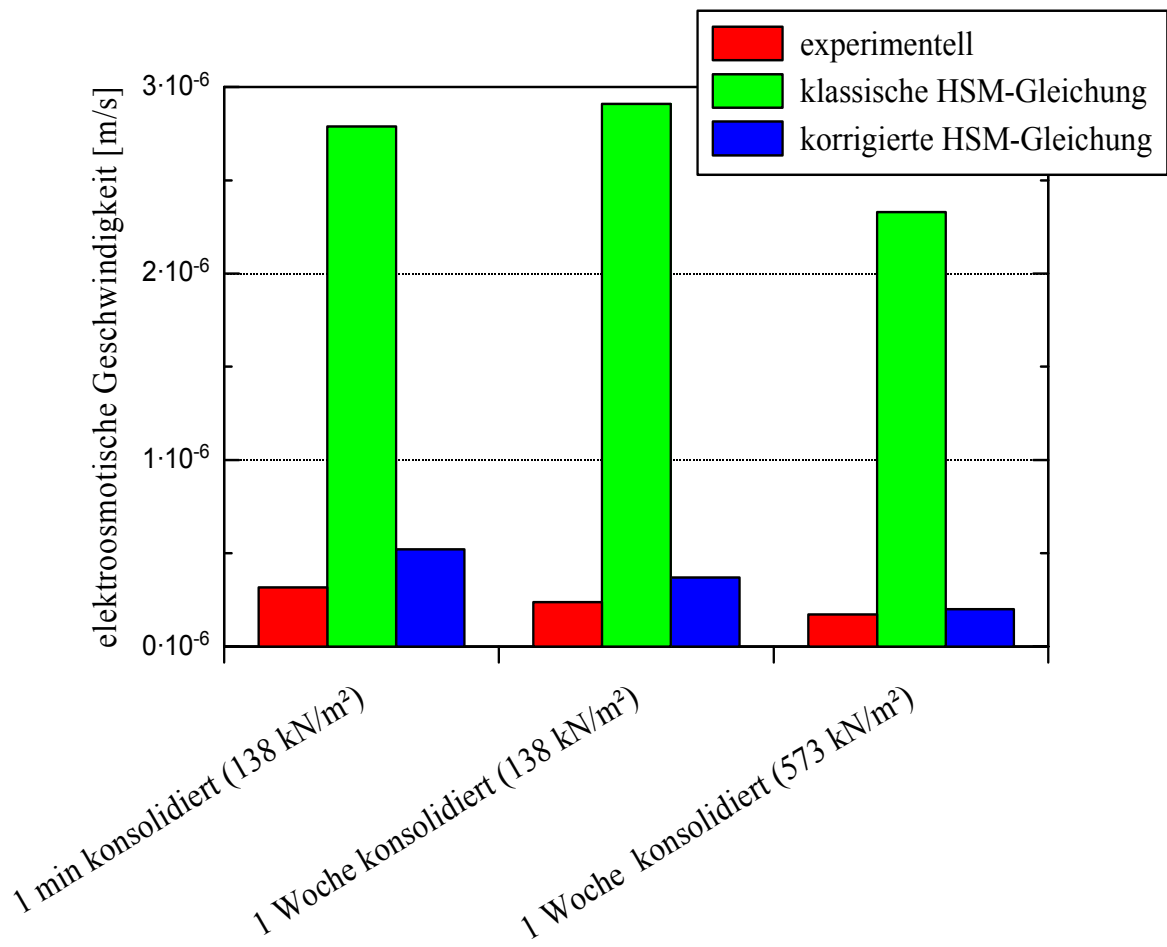


Abb. 6-31: Vergleich experimenteller und berechneter elektroosmotischer Geschwindigkeiten.



## 7 NUMERISCHE SIMULATION EINES FELDVERSUCHS

### 7.1 Testfeld „Hammerwerk Söllingen“

Mit dem Aufbau des Testfeldes „Hammerwerk Söllingen“ wurde in mehreren Testphasen die prinzipielle Anwendung der elektrokinetischen Bodensanierung im Feld untersucht. Die Schadstoffkonzentrationen der wässrigen Eluate (DIN 38 414) des anstehenden Talaelehms zeigten Chromatkonzentrationen von bis zu 2000 µg/l.

In vorbereitenden elektrokinetischen Laborversuchen konnte der mit Chrom(VI) belastete Talaelehm erfolgreich dekontaminiert werden (HAUS & CZURDA 1999). Diese viel versprechenden Laborergebnisse führten zur Einrichtung des Testfeldes „Hammerwerk Söllingen“. Das Gesamtvolumen des Testkörpers betrug 112 m<sup>3</sup> mit einer Bodenmasse von 190 t (Abb. 7-1).

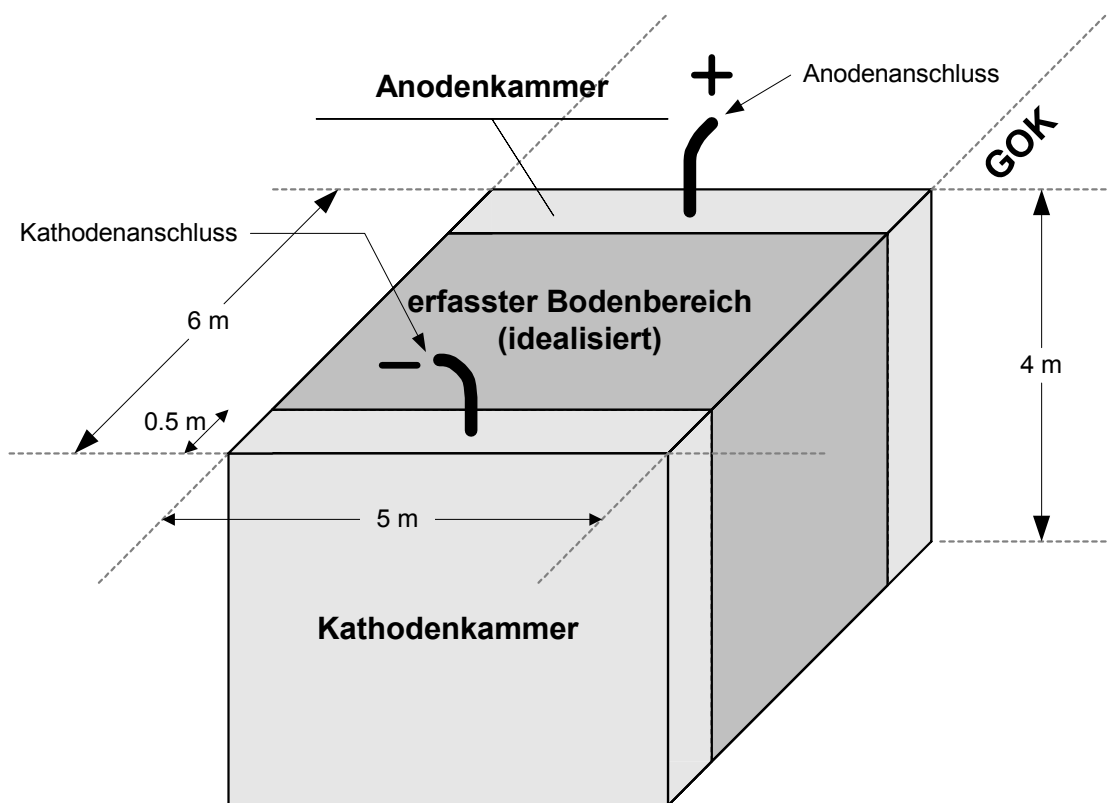


Abb. 7-1: Aufbau des Testfeldes „Hammerwerk Söllingen“ (nach ZORN et al. 2001b)

Die Elektrodenkonstruktion, bestehend aus einseitig geöffneter HDPE-Elektrodenkammer, Stahlelektrode, Filtervlies und Drainagerohren, wurde in einen Baggerschlitz eingesetzt und anschließend mit Filterkies (0/32) verfüllt (Abb. 7-2).

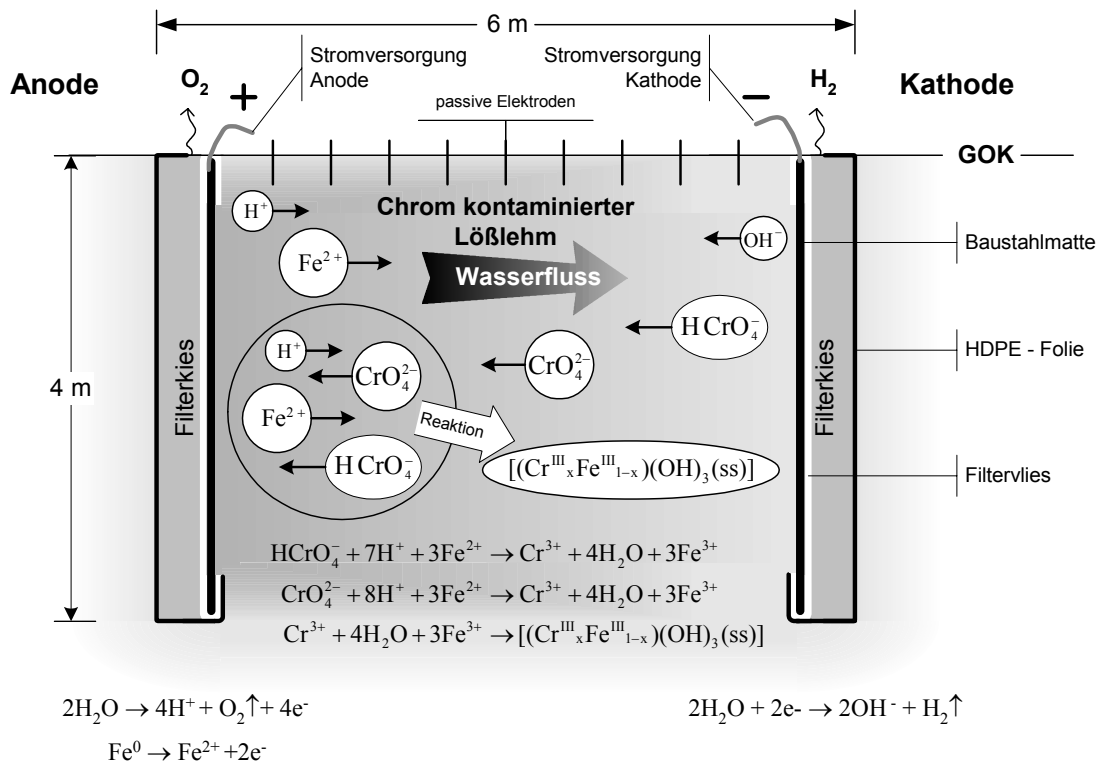


Abb. 7-2: Aufbau der Elektrodenkonstruktion und wichtigste Reaktionsmechanismen während der Versuchsphase auf dem “Hammerwerk Söllingen” (nach ZORN et al. 2001b).

### 7.1.1 Untersuchungsergebnisse

Abgeleitet aus den Laborversuchen (siehe in HAUS & ZORN 1999 und HAUS 2002), wurde die in-Situ Immobilisierung durch anodisches Freisetzen reduzierender Fe(II) Verbindungen, bei gleichzeitigem Transport der Cr(VI)-Oxyanionen in Richtung Anode als erfolgversprechende Sanierungsvariante gewählt. Die elektrochemische in-Situ-Reduktion von Cr(VI) zu schwerlöslichen Cr(III)-Verbindungen stellt eine kostengünstige Alternative zum elektroosmotischen Schadstoffaustrag dar. Der Redoxprozess erfolgte über die anodische Oxidation von Fe<sup>0</sup> zu mobilen Fe(II)-Ionen und deren weitere Oxidation zu Fe(III) bei gleichzeitiger Reduktion der Cr(VI)-Oxyanionen zu Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub> (PAMUKCU et al. 1997 und Abb. 7-2).

Die horizontalen und tiefenabhängigen Cr(VI)-Gehalte vor und nach dem Betrieb des Testfeldes können der Abbildung 7-3 entnommen werden. Die Gesamtbelastung durch Cr(VI)-Verbindungen konnte innerhalb einer Versuchszeit von 210 Tagen um ca. 80% reduziert werden. Insgesamt wurden für die Behandlung von 112 m<sup>3</sup> Boden bei einer Betriebsspannung von 80 V ~1210 kWh verbraucht. Die Sanierung einer Altlast gilt in der Praxis dann als erfolgreich, wenn ein vorgegebener Sanierungszielwert erreicht worden ist. Die Reduktion der Schadstoffbelastung in knapp 7 Monaten um 80% ist natürlich ein sehr gutes Ergebnis, aber man muss kritisch anmerken, dass eine vollständige Dekontamination unter einem Richtwert, z. B. 8 µg/l (Bundes – Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12.

Juli 2000) unter Umständen noch sehr lange andauern kann, da sich mit zunehmenden Sanierungszeiten Diffusions- und Retardationsprozesse zunehmend bemerkbar machen (ZORN et al. 2001b, ZORN et al. 2004c).

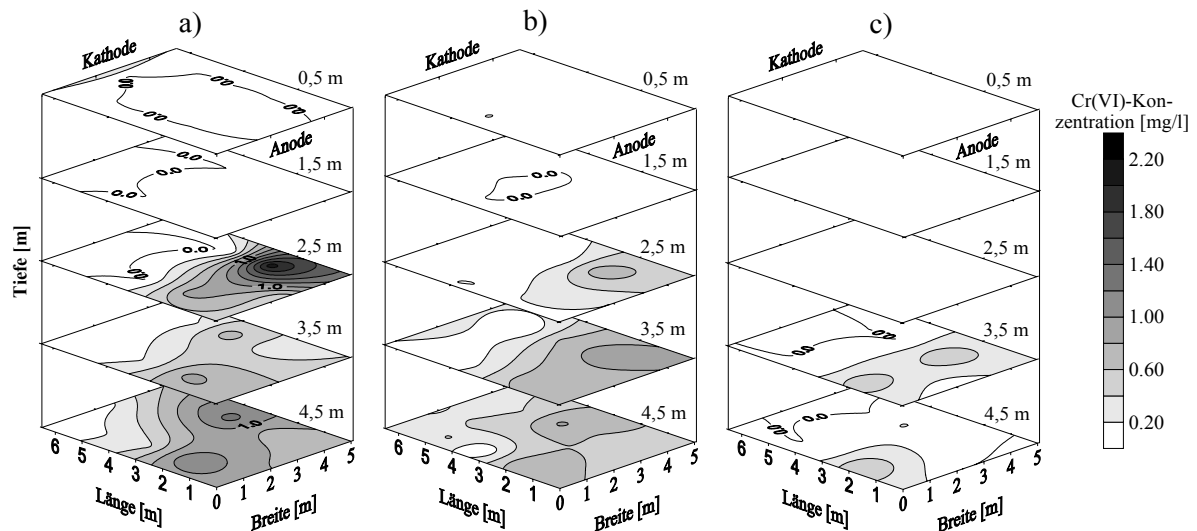


Abb. 7-3: Chromatkonzentrationen auf dem „Hammerwerk Söllingen“ a) vor b) nach 3 Monaten und c) 7 Monaten Versuchszeit (nach HAUS 2002).

### 7.1.2 Numerische Simulation des Chromatschadens

In Abbildung 7-7 ist eine numerische Simulation der Chromatreduktion aus dem Testkörper dargestellt. Da das neu entwickelte numerische Modell nur in zwei Dimensionen modellieren kann, müssen die ermittelten Messwerte aus den Testsondierungen gemittelt und homogen über die Tiefe betrachtet werden (Abb. 7-4). Dieser interpolierte Datensatz ist dann der Eingangsdatensatz für die Konzentrationsverteilung der numerischen Simulation. Für die numerische Simulation wurde ein Finite-Elemente Netz erzeugt (Meshgenerator des Programmes Tecplot Version 9.0) und mit den interpolierten Daten verschnitten. Mit Hilfe der numerischen Simulation sollte der außerordentlich hohe Sanierungserfolg aus dem Feldversuch verifiziert werden. Bei der numerischen Simulation wurde davon ausgegangen, dass die Reduktion des Chromats direkt an der Anode stattfindet. Als Eingangsparameter wurden, falls möglich, aus Laborversuchen gewonnene Daten verwendet (Boden- und Versuchsparameter siehe HAUS 2002 und Tab. 7-1). Zur Simulation wurde zudem das gemessene elektrische Feld eingelesen (nahezu homogenes elektrisches Feld, siehe dazu in HAUS 2002).

Die numerische Simulation belegt, dass aufgrund der hohen Mobilität der Chromat-Ionen nach 7 Monaten eine signifikante Reduktion der Chromatkonzentrationen wahrscheinlich ist (Abb. 7-5). Die Schwierigkeit einer verlässlichen Prognose besteht darin, dass aufgrund der nur punktuellen Messdaten eine exakte Erfassung der Untergrundkontamination unmöglich ist. Man kann am Standort von einem extrem heterogen kontaminierten Untergrund ausgehen. Die simulierte Konzentrationsverteilung mit dem Finite-Elemente-Modell ist vor allem ein

## 7.1. Testfeld „Hammerwerk Söllingen“

Produkt aus heterogener Anfangskonzentrationsverteilung und lokal variierenden unterschiedlichen Feldstärken sowie Dispersions- bzw. Diffusionseffekten.

Tab. 7-1: Parameter für die Simulation des Testfeldes Hammerwerk Söllingen.

Parameter	Einheit	Symbol	Wert
Länge	m	$L$	6,25
Tiefe	m	$d$	4,50
Breite	m	$w$	2,50
Ionenstärke	mol/m <sup>3</sup>	$c_{Na}$	100
Simulationsdauer	h	$t$	3 bzw. 7 Monate
Reservoirvolumen	Anode	$V_{ar}$	vernachlässigbar
	Kathode	$V_{ar}$	vernachlässigbar
Angelegtes Potential	V	$\phi$	120
Hydraulischer Gradient (positiv in Richtung Anode)	-	$k_f$	$2,9 \cdot 10^{-8}$
Porosität	-	$n$	0,40
Tortuosität	-	$\tau$	0,25
Zeta-Potential	V	$\zeta$	0
Konvektive Geschwindigkeit	m/s	$v_c$	0
Dielektrizitätskonstante der Porenlösung	F/m	$\varepsilon$	$7,0 \cdot 10^{-10}$
Viskosität der Porenlösung	Pa · s	$\eta$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Oberflächenleitfähigkeit	S/m	$\sigma_s$	0
Dissoziationskonstante Wasser	-	$K_w$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s	$D$	$1,132 \cdot 10^{-9}$

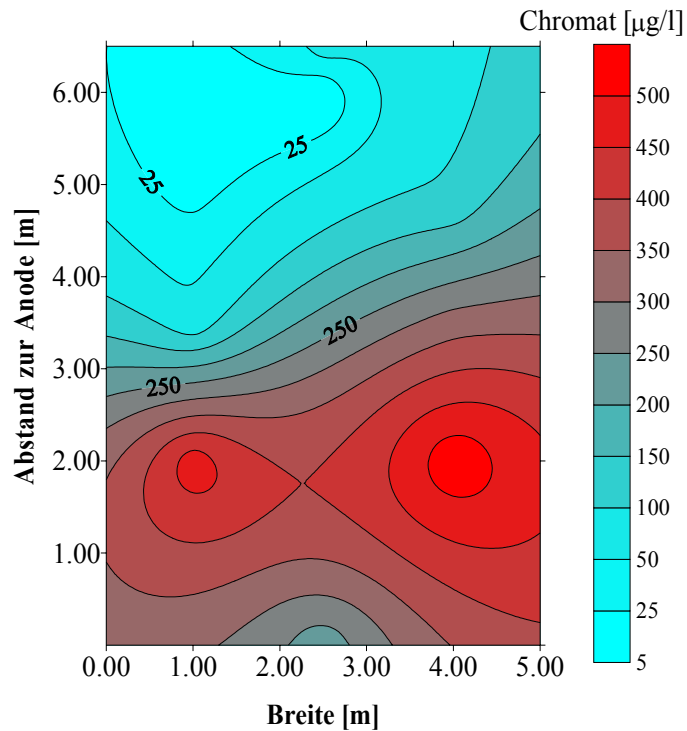


Abb. 7-4: Interpolierte Chromatkonzentrationen aus den Messdaten bis zu einer Tiefe von 4,5 m vor dem elektrokinetischen Feldversuch (Eingangsdatensatz für numerische Simulation).

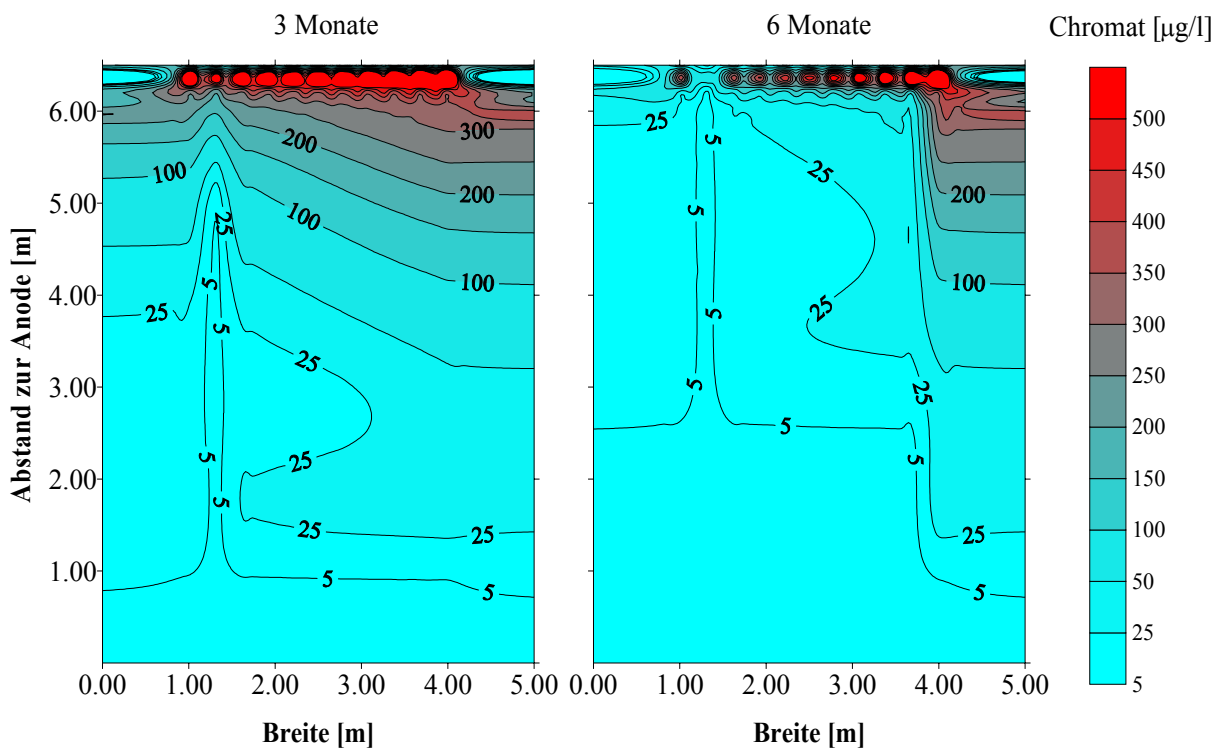


Abb. 7-5: Chromatkonzentrationen aus der numerischen Simulation nach 3 Monaten (links und nach 9 Monaten rechts).

## 7.1. Testfeld „Hammerwerk Söllingen“

Die tatsächlich über die Tiefe gemittelten Messdaten nach 7 Monaten Versuchszeit sind in Abbildung 7-6 dargestellt.

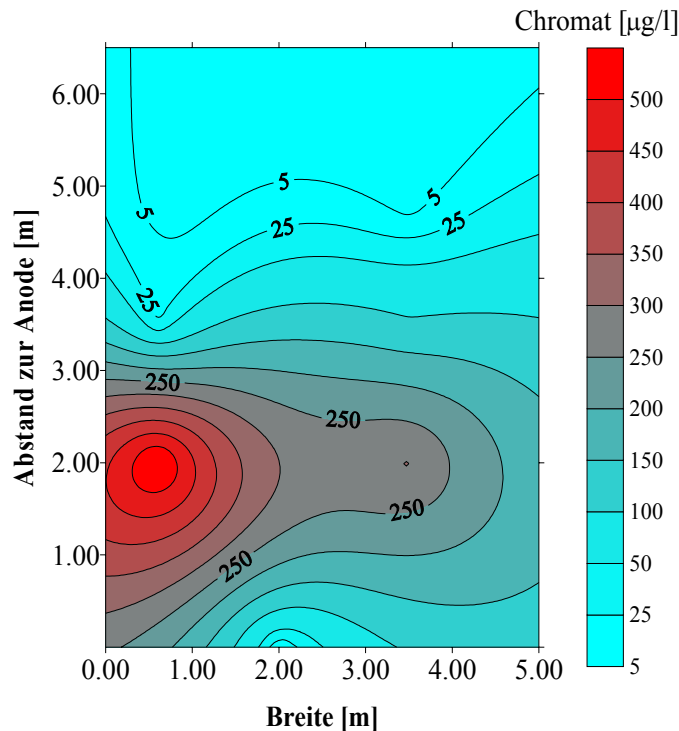


Abb. 7-6.: Interpolierte Chromatkonzentrationen aus den Messdaten bis zu einer Tiefe von 4,5 m nach dem elektrokinetischen Feldversuch.

Die Unterschiede aus experimentellen und simulierten Konzentrationsverteilungen können auf die Problematik der sehr schwer erfassbaren tatsächlichen Untergrundverteilung zurückgeführt werden (Es ist ja nicht möglich, direkt wieder an der gleichen Stelle eine erneute Sondierung vorzunehmen). Der interpolierte Messdatensatz zeigt, dass im Kathodenbereich durch die in den Boden sukzessive eindringenden Eisen-Ionen die Chromat-Ionen komplett reduziert wurden und somit praktisch kein Chromat mehr nachgewiesen werden konnte. Königswasser und konzentrierte Schwefelsäureaufschlüsse bestätigen diese Annahme (HAUS et al. 1999a und 1999b, ZORN et al. 2001b, HAUS 2002, ZORN et al. 2003b und ZORN et al. 2004b). Die Diskrepanz im Anodenbereich ist also darauf zurückzuführen, dass im Modell davon ausgegangen wird, dass eine Reduktion von Chromat nur direkt an der Anode erfolgen kann und somit erklärt sich die gewisse Aufkonzentration im Anodenbereich. Tatsächlich wandern aber positiv geladene Eisen-Ionen in den Boden und die Reaktionsfront für die Chromatreduktion ist nicht an der Kathode sondern wandert tendenziell immer weiter Richtung Anode vor. Trotzdem belegt die zweidimensionale Modellierung den effektiven Immobilisierungseffekt des Feldversuches „Hammerwerk Söllingen“.

Zur Verdeutlichung des elektromigrativen Chromattransports wurde eine weitere vereinfachte numerische Simulation durchgeführt (Abb. 7-7). Es gelten die gleichen Eingangsparameter wie für die zweidimensionale Simulation, nur dass in diesem Falle zusätzlich von einer homogen Konzentrationsverteilung zu Beginn des Versuchs ausgegangen wurde.



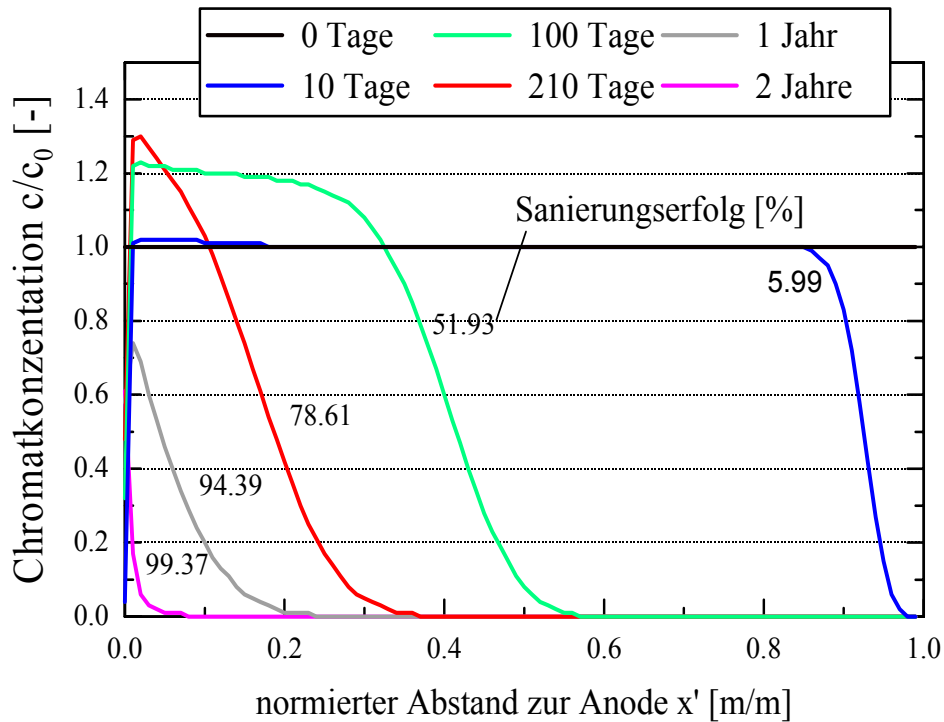


Abb. 7-7: Vereinfachte numerische Simulation des Chromatransports zur Anode auf dem Testgelände „Hammerwerk Söllingen“ (nach ZORN et al. 2001b).

Aus der numerischen Simulation geht zudem hervor, dass nach ca. 2 Jahren mit einer Sanierung unter dem Prüfwert (bei ca. 98% Sanierungserfolg erreicht) zu rechnen ist. Obwohl mit zunehmender Dauer sich insbesondere Retardationsprozesse auswirken, ist die Sanierungsdauer der elektrisch induzierten Chromatreduktion relativ kurz.



## 8 SCHLUSSFOLGERUNGEN

### 8.1 Zusammenfassung

Die wichtigsten Transportmechanismen bei einer elektrokinetischen Bodensanierung sind Elektroosmose und Elektromigration. Bei der gebräuchlichen mathematischen Beschreibung der Elektroosmose, der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung, wird angenommen, dass das Verhältnis von effektivem Porenradius zur Ausdehnung der diffusen Doppelschicht sehr groß ist. Aus der theoretischen Formulierung für große Debye-Längen zu effektiven Porenradien kann man erkennen, dass bei einer solchen Annahme immer geringere elektroosmotische Geschwindigkeiten und Durchflüsse erzielt werden als bei einer kleinen Ausdehnung der diffusen Doppelschicht gegenüber dem effektiven Porenradius. Die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung berechnet für einen gegebenen Zeitpunkt die mittlere elektroosmotische Geschwindigkeit in der freien Porenlösung des Mediums. Sie berechnet demnach keine Geschwindigkeiten innerhalb der diffusen Doppelschicht, ein sehr wichtiger Umstand, der früher häufig zu Fehlinterpretationen bei der Bewertung von Laborversuchen führte. Bei den bisher gängigen mathematischen Modellen wird immer die Gültigkeit der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung vorausgesetzt, aber sie liefert gerade bei großen Debye-Längen falsche Ergebnisse. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine modifizierte mathematische Formulierung der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung vorgestellt, die zusätzlich zum Zeta-Potential und auferlegtem elektrischen Feld unterschiedliche Debye-Längen, Porenraumöffnungsweiten, auferlegte und selbstinduzierte Drücke berücksichtigt. Die Verwendung der Gleichung zeigt, dass optimale Bedingungen für einen elektroosmotischen Transport im Mikrometerbereich zu erwarten sind. Zudem konnten experimentell bestimmte elektroosmotische Durchlässigkeitsbeiwerte mit Hilfe der modifizierten Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung erfolgreich nachgebildet werden.

Das in dieser Arbeit vorgestellte mathematische Modell berücksichtigt die Transportvorgänge Elektromigration, Elektroosmose, Diffusion und kann auch komplexe chemische Reaktionen, wie Sorptions- und Ionenaustauschvorgänge sowie elektrochemische Reaktionen an den Elektroden beschreiben. Die mathematische Formulierung der einzelnen Vorgänge resultiert aus einem sehr komplexen System aus linearen und nichtlinearen Gleichungen. Um dieses System umsetzen zu können, werden die chemischen Reaktionen von den Transportprozessen getrennt, indem angenommen wird, dass die chemischen Reaktionen schneller ablaufen als die Transportprozesse. Der Kniff dabei ist, dass chemische Erhaltungsgrößen definiert werden, in denen chemische Reaktionen, wie z. B. Ionenaustauschvorgänge oder Gleichgewichtskonstanten, gesondert betrachtet werden können. Dem eigentlichen Transport unterliegen dann nur noch diese chemischen Erhaltungsgrößen. Dieses chemische Reaktionsmodell kann, da es gesondert betrachtet werden kann, auch auf andere Problemfelder in der Ingenieurgeologie übertragen werden. Überall dort, wo komplexe chemische Reaktionen bei Transportprozessen mit berücksichtigt werden müssen, so wie z. B. bei der Modellierung von Dichtwandmassen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, könnte dieses chemische Reaktionsmodell unter Umständen erfolgreich angewendet werden.

Die Umsetzung des mathematischen Modells erfolgte im eindimensionalen Fall mit einem Predictor-Corrector-Verfahren und einem Random-Walk-Verfahren. Dabei zeigte sich, dass beide Modelle vergleichbare Ergebnisse liefern. Eine Gegenüberstellung eindimensionaler

Simulationen mit vereinfachten analytischen Lösungen und experimentellen Daten aus der Literatur belegen die Plausibilität und Anwendbarkeit des eindimensionalen numerischen Modells. Die zweidimensionale Finite-Elemente-Umsetzung erfolgte mit einer angepassten Galerkin-Methode.

Anhand eines einfachen chemischen Reaktionsmodells für einen mit NaCl kontaminierten Boden werden die wesentlichen physikalischen Prozesse und Vorgänge bei einer elektrokinetischen Bodensanierung für eindimensionale Verhältnisse beschrieben und detailliert erläutert. Numerisch umgesetzt wurde ein solches System verschiedener numerischer Verfahren. Die Annahme keiner elektroosmotischer Geschwindigkeit und konstant angelegter Spannung zeigt, dass sich im Laufe der Zeit zwei unabhängige Zonen von  $H^+$  und  $Cl^-$ -Ionen im Anodenbereich bzw.  $Na^+$  und  $OH^-$ -Ionen im Kathodenbereich entwickeln. In einem pH-Wert Diagramm kann man sehr schön erkennen, wann die durch Elektrolyse von Wasser an den Elektroden produzierten  $H^+$  (Anode) und  $OH^-$  (Kathode) - Ionen beginnen, miteinander zu interagieren. Der Anstieg der Stromdichte zu Beginn der Simulation kann dadurch erklärt werden, dass sich auf Kosten von NaCl im Anodenbereich HCl und im Kathodenbereich NaOH bildet. Die mittlere Leitfähigkeit steigt an, da  $H^+$  bzw.  $OH^-$  mobiler ist als  $Na^+$  bzw.  $Cl^-$ . Nach einer gewissen Zeit fällt die Stromdichte auf ein Plateau, da die Leitfähigkeit dadurch vermindert wird, dass sich zum einen eine Reaktionsfront ausbildet, an der Wasser gebildet wird und sich zum anderen  $Na^+$  und  $Cl^-$  von der Mitte des Mediums entfernen und sich dadurch dort ein sehr hohes lokales elektrisches Feld entwickelt. Somit erniedrigen sich die mittlere Leitfähigkeit und die Stromdichte im Medium. Ein Vergleich der Simulationen mit und ohne elektroosmotischer Geschwindigkeit zeigt, dass zu Beginn einer elektrokinetischen Sanierung bei geladenen Stoffen zuerst die Elektromigration dominiert, während die elektroosmotische Geschwindigkeit erst bei längeren Zeiträumen zunehmend an Einfluss gewinnt. Die Simulation mit Berücksichtigung einer Anodenpufferung mit NaOH zeigt, dass durch die Spülung der Elektrodenkammern mit hoch elektrolythaltiger Lösung die Stromdichte erhöht wird und damit die Stromkosten bei einem realen Sanierungsfall erhöht werden würden, wobei anzumerken gilt, dass die elektrokinetischen Prozesse durch die meist gleich bleibenden „linearen“ elektrischen Felder optimiert werden.

Die prinzipielle Anwendbarkeit der numerischen Programmcodes wurde mit Laborversuchen überprüft. Als Schadstoff wurde Phenol und als Medium ein künstliches Kaolin/Quarz-Gemisch und ein natürlich kontaminierter Rotliegend-Boden ausgewählt. Die elektrokinetische Versuchsanlage wurde so modifiziert und weiterentwickelt, dass optimale Eingangsparameter für die numerischen Simulationen erhalten werden können und somit ein optimaler Vergleich zwischen Laborversuchen und numerischen Simulationen ermöglicht wird. Bei den Laborversuchen stellte sich heraus, dass der pH-Wert des Bodens für den Schadstoffaustrag eine wesentliche Rolle spielt. Mittels einer Sodalösung wurden die durch Oxidation von Wasser an der Anode entstehenden Hydrogen-Ionen abgepuffert und somit eine pH-Wert-Erniedrigung verhindert. An der Kathode dagegen wurden elektrolytisch Hydroxyl-Ionen freigesetzt und im elektrischen Feld durch den Boden in Richtung Anode transportiert. Hierdurch wurde in Laborversuchen eine kontrollierte Erhöhung des pH-Wertes in ungestört entnommenen Rotliegendproben ermöglicht. Die pH-Werte überschritten dabei zunehmend den pK-Wert der im Porenwasser gelösten Phenolmoleküle. Der ansonsten ungeladene Schadstoff dissoziierte unter Bildung von negativ geladenen Phenolat-Ionen, die sich folglich ionenmigrativ in Richtung der Anode bewegten. Die anodische Oxidation von

Phenol und Phenolat bewirkte die Bildung freier Phenol-Radikale. Die Kopplung dieser Phenoxyradikale führte schließlich zur Polymerisierung wasserunlöslicher Polyoxyphenylenverbindungen. Die numerische Simulation des anodengepufferten Versuchs erfolgte mit einem „schwach sauren“ Reaktionsmodell. Dieses Modell berücksichtigt die Dissoziation von Phenol zu Phenolat bei hohen pH-Werten und somit kann der elektromigrative Transport des Phenolat-Ions zur Anode erfolgreich nachgebildet werden. Damit die numerische Simulation des ungepufferten Laborversuchs mit dem Rotliegend-Boden widergespiegelt werden kann, muss zusätzlich eine Adsorption von Hydrogen-Ionen bei niederen pH-Werten angenommen werden, denn im Versuch zeigte sich, dass das Phenol nach Versuchsende praktisch im Boden verblieb. Das lag daran, dass im Boden durch die hohe Pufferkapazität des Rotliegend-Bodens gegenüber den Hydrogen-Ionen in Anodennähe leicht saure Bedingungen und im übrigen Bereich basische Bedingungen vorherrschten. Somit konnten weder signifikante Mengen an ungeladenem Phenol zur Kathode transportiert noch negativ geladenes Phenolat bis zur Anode bewegt werden. Diese Tatsache kann hervorragend mit dem „Sorbptionsmodell“ wiedergegeben werden. Ist der dominierende Stoff im Boden ungeladenes Phenol, erfolgt ein elektroosmotischer Austrag des Phenols an der Kathode. Für solche Fälle kann die numerische Simulation mit einem „neutralen Speziesmodell“ durchgeführt werden, das die Dissoziation von Phenol zu Phenolat nicht berücksichtigt. Das hier vorgestellte numerische Modell kann ohne weiteres auf schwermetallhaltige Böden angewendet werden. Es müssen lediglich angepasste chemische Reaktionsmodelle dafür erstellt werden (weitere existierende chemische Reaktionsmodelle können beim Autor nachgefragt werden).

Die elektrochemische in-Situ Behandlung des chromatkontaminierten Talaelehms auf dem Testgelände „Hammerwerk Söllingen“ zeigt den direkten Einfluss der Chromspeziation und der Eh-pH Bedingungen auf die elektrokinetische Bodensanierung. Auf dem Standort wurde die Möglichkeit einer eisenunterstützten Chromatreduktion zu nicht toxischen Chrom-Eisen-Hydroxiden getestet. Mit Hilfe einer eisenhaltigen Opferanode wanderten  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in den Boden, die dafür sorgten, dass das hexavalente Chromat in stabile Chrom(III)-Verbindungen umgewandelt wurde. Dabei zeigte sich eine ca. 80-prozentige Reduktion innerhalb von ca. 7 Monaten. Diese enorm schnelle Immobilisierung konnte anhand ein- bzw. zweidimensionaler Finite-Elemente-Modellierungen eindrucksvoll belegt werden. Für zukünftige mehrdimensionale Modellierungen elektrokinetischer Prozesse sollten die wesentlichen Schritte, die zu einem zufrieden stellenden Simulationsergebnis führen können, optimiert werden. Hilfreich wären zum Beispiel vorgefertigte FE-Netze, die alle wesentlichen elektrischen Felder schnell und einfach widerspiegeln können, denn die möglichen Elektrodenkonfigurationen im Feldmaßstab sind begrenzt, d. h. der zeitliche Aufwand, ein vernünftiges FE-Netz aufzubauen, wäre dann minimiert. Zudem sollte der bislang verwendete numerische Code dahingehend verbessert werden, dass der Zeitaufwand für eine größere Simulation reduziert wird (sehr komplexe 2d-Simulationen können unter Umständen mehrere Tage benötigen). Dazu gilt es auch, über weitere vernünftige Vereinfachungen, wie z. B. die Betrachtung der Elektrodenreaktionen und andere Randbedingungen nachzudenken. Anzumerken ist aber, dass ein erster Schritt schon getan wurde, indem extern berechnete oder gemessene elektrische Felder berücksichtigt werden können.

Insgesamt kann aber festgehalten werden, dass ein numerischer Programmcode entwickelt wurde, der elektrokinetische Prozesse beschreiben kann, so dass mit Hilfe dieser Arbeit ein Tool entwickelt wurde, das zum Verständnis elektrokinetischer Verfahren beiträgt.

## 8.2 Ausblick

Das bisher verwendete mathematische Modell setzt voraus, dass der Boden gesättigt ist. Wenn man aber der Tatsache Rechnung trägt, dass die klassische elektrokinetische Bodensanierung als Schadstoffquellensanierungstechnologie angesehen werden kann und die meisten Schadstoffquellen in der ungesättigten Bodenzone liegen, sollten ungesättigte Bodenverhältnisse in dem hier vorgestellten Modell gerade aus praktischer und kommerzieller Sicht zukünftig berücksichtigt werden können. Die theoretischen Ansätze, wie man vorgehen kann, können z. B. bei MATTSON et al. (2002a) entnommen werden.

Bislang können im dem hier vorgestellten numerischen Modell Temperatureffekte durch das induzierte Feld nicht berücksichtigt werden. Im kommerziellen Einsatz wird aber dieser Temperatureffekt gezielt ausgenutzt, wie z. B. bei GODSCHALK & LAGEMAN (2005). Die Wärmeenergiequelle  $Q$  ( $\text{W}/\text{m}^3$ ) kann nach BUETTNER & DAILY (1995) folgendermaßen berechnet werden,

$$Q = \sigma \|\nabla \phi_a\|^2 \quad (8.1)$$

d. h. die Wärmemenge ist direkt proportional zum elektrischen Feld und der Leitfähigkeit des Bodens. Möchte man den Wärmetransport berechnen, ergibt sich laut CHEN et al. (2002),

$$\nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q = c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (8.2)$$

wobei  $c_p$  die Wärmekapazität in  $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$  des Bodens und  $\lambda$  in diesem Fall die thermische Leitfähigkeit in  $\text{Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$  des Bodens ist.

Die Lösungsschemata für die Gleichung 8.1 sind nahezu identisch mit der Lösung der allgemeinen Konvektions-Diffusions-Gleichung 3.25, d. h. die Berechnung des Wärmetransports aus den sich entwickelnden elektrischen Feldern ist relativ einfach umzusetzen. Problematisch in dieser Gleichung ist die Abschätzung und exakte Berechnung der Wärmequelle  $Q$ , denn je nach Stärke der eingebrachten Energie werden Heizeffekte oder kinematische Prozesse (Elektromigration und Elektroosmose) dominieren (Abb. 8-1).

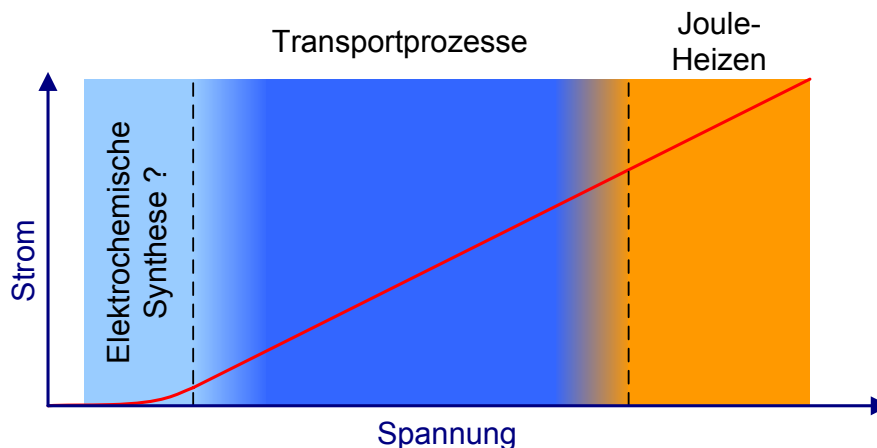


Abb. 8-1: Dominierende Mechanismen in Abhängigkeit von der eingebrachten Energie (nach PAMUKCU 2005).

Die Übergangszone zwischen Joule-Heizen und kinematischen Prozessen ist unscharf und kann deshalb theoretisch bislang kaum erfasst werden. Zukünftige Modelle sollten dahingehend erweitert und verbessert werden, so dass eine realistische Temperaturentwicklung während der Anwendung elektrokinetischer Sanierungsverfahren prognostiziert werden kann. Außerdem muss angemerkt werden, dass die Gleichung 8.1 eigentlich für eine angelegte Wechsellspannung entwickelt wurde, in welcher keine Elektrodenreaktionen stattfinden. Im Gleichspannungsfeld können die Elektrodenreaktionen aber zu Energieverlusten führen, so dass die Gleichung 8.1 nicht ohne weiteres angewendet werden kann.

Sehr kontrovers diskutiert wird der in Abbildung 8-1 angegebene Bereich bei sehr kleinen Energiemengen. PAMUKCU (2005) postuliert für diesen so genannten elektrochemischen Synthesebereich eine mögliche Zone, in der eine elektrochemische Polarisation von Tonpartikeln möglich ist, d. h. in diesem Energiebereich könnte die elektrische Doppelschicht beeinflusst werden. Solche Polarisationseffekte werden auch bei SHILOV et al. (2000) beschrieben. Diese Effekte auf die elektrische Doppelschicht könnten mit experimentellen Gefügeuntersuchungen sichtbar gemacht werden (Hg-Porosimetrie und Raster-Elektronen-Mikroskop Aufnahmen, Zeta-Potentialmessungen, etc.), denn bei kleineren DDL tendiert ein Ton zu einem koagulierten Gefüge und damit höheren hydraulischen Leitfähigkeiten, während Tone bei großen DDL zu einem dispersen Gefüge und damit geringeren hydraulischen Leitfähigkeiten tendieren (siehe dazu z. B. MÜLLER-VONNMOOS & KOHLER 1993). Diese Anmerkungen sollen als Anregung gedacht sein, um die postulierten elektrisch induzierten Veränderungen in der diffusen Doppelschicht experimentell nachzuweisen.

Eine zentrale Rolle sollten numerische Modellierungen bei der kommerziellen Umsetzung elektrokinetischer Verfahren spielen, um seriöse Sanierungsplanungen und –umsetzungen garantieren zu können. Bevor man ein elektrokinetisches Verfahren an einem gegebenen Standort anwenden kann, sind vorbereitende Untersuchungen erforderlich. Das notwendige Untersuchungsprogramm für einen gegebenen Schadens- oder Anwendungsfall ist immer stark standortabhängig und ergibt sich zudem aus der Qualität der Vorkenntnisse. Trotzdem soll hier ein grober prinzipieller Rahmen für vorbereitende Untersuchungen gegeben werden (Abb. 8-2).

1. Ermittlung des Mineralbestandes, der Kornverteilung, des Wassergehaltes und weiterer bodenmechanischer Parameter wie der Plastizität und Porosität.
2. Prüfung der Mobilisierbarkeit der zu untersuchenden Stoffe an einem Bohrkern ( $\varnothing$  10 cm) oder künstlich verdichteten Probenkörper (Proctorkörper) durch elektrokinetische Verfahren in speziellen Laborapparaturen.
3. Modellierung des elektrokinetischen Schadstofftransportes zur exakten Ermittlung der Sanierungsdauer, Kosten und Verfahrensoptimierung (Elektrodenabstände, elektrisches Feld, Monitoring etc.).
4. Entwicklung eines spezifischen Verfahrenskonzeptes für ein elektrokinetisches Verfahren.

Das in Abbildung 8-2 angegebene Schema sollte die Mindestanforderung an eine seriöse Machbarkeitsstudie für einen konkreten Sanierungsfall darstellen.

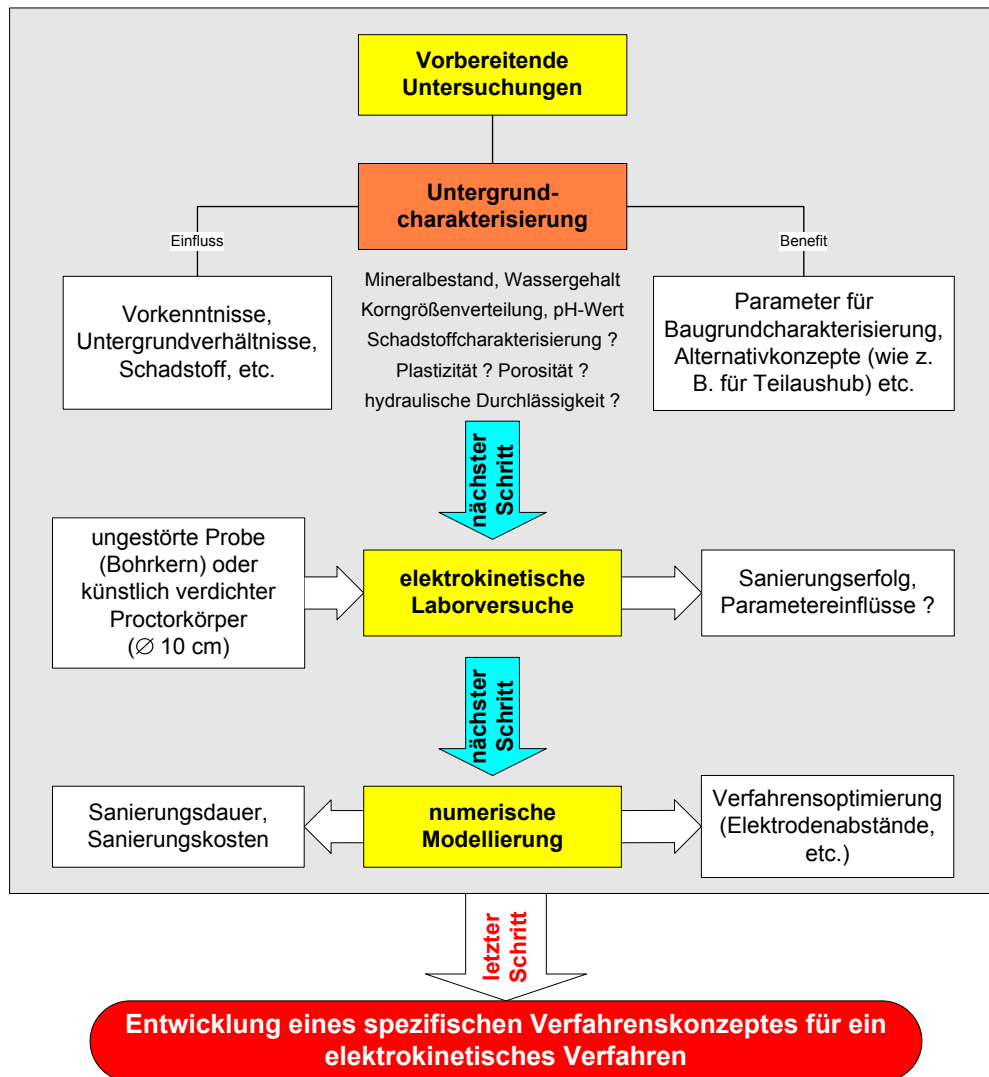


Abb. 8-2: Schematischer Ablauf einer Machbarkeitsstudie.

Weiterhin anregen möchte ich, dass elektrokinetische Verfahren nicht nur zur Sanierung tonhaltiger Böden eingesetzt werden können, sondern es auch eine Reihe von weiteren möglichen Anwendungsbereichen gibt, die schon angedacht sind oder waren und teilweise nur etwas in Vergessenheit gerieten. Dazu gehören,

- Behandlung von Industrieschlämmen (Entwässerung, Konsolidation und Abreinigung) (z. B. OTTOSEN et al. 2003 und ZORN et al. 2005b).
- Stabilisierung von Böden (z. B. MITCHELL 1993 und YEUNG 1994).
- Elektrokinetische Barrierekonzepte, z. B. in-Situ Behandlung von Grundwasser mit Opferelektroden, etc (z. B. ZORN et al 2004c).
- Injektion von Nährstoffen und/oder Mikroorganismen (Elektrobiosanierung), z. B. ACAR et al. (1996).



- Nutzen der Elektrodenreaktionen als mögliche Gasinjektion zur Unterstützung des biologischen Abbaus von z. B. chlorierten Kohlenwasserstoffen.
- Injektion von „cleaning agents“ wie z. B. Tenside oder andere Substanzen (z. B. ACAR & ALSHAWABKEH 1993).
- Gezielte Veränderung einer Grundwasserströmung und Manipulation der Bewegung und Größe eines Schadstoffplumes (z. B. MITCHELL 1986, LAGEMAN & POOL 2001).
- Behandlung und Elektrofiltration von Suspensionen, z. B. WAKEMAN (1982).
- Ausnutzen des elektrophoretischen Transports von Tonpartikeln zur Abdichtung von Leckagen in Geomembranen bei Deponiemineralstoffabdichtungssystemen (DARILEK 1991).
- In-Situ Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeit in schwach durchlässigen Böden mittels elektroosmotischer Böden (SADEK 1992).
- In-Situ Bestimmung von Schadstoffen der Porenlösung tonhaltiger Böden, z. B. CAMPANELLA & WEEMEES (1989)

Numerische Simulationen versprechen die Weiterentwicklung der oben angegebenen elektrokinetischen Anwendungsmöglichkeiten, denn mit Hilfe numerischer Modelle können wesentliche Einflussfaktoren erkannt und verifiziert werden.

Generell interessant ist die Verwendung von pulsierenden Gleichspannungsfeldern zur Verbesserung der elektrisch induzierten Prozesse. Hervorgerufen werden kann diese Verbesserung durch den puls- bzw. „schubartigen“ Energieeintrag. Eine theoretische Betrachtung und eine Implementierung in das bestehende Modell wären deshalb sehr hilfreich.



---

## 9 LITERATUR

- ABRAMSEN, H. A. (1934): *Electrokinetic Phenomena and Their Application in Biology and Medicine* – Am. Chem. Soc. Monograph Series, Chemical Catalog, New York, N.Y.
- ACAR, Y. B. & LI, H. & GALE, R. J. (1992): Phenol removal from kaolinite by electrokinetics. – *J. Geotech. Engrg., ASCE*, A118(11), 1837-1852.
- ACAR, Y. B., GALE, R. J., HAMED, J. & PUTNAM, G. (1990a): Electrochemical processing of soils: theory of pH gradient development by diffusion and linear convection. – *J. Envir. Sci. Health*, A25(6): 687-714.
- ACAR, Y. B., GALE, R. J., HAMED, J. & PUTNAM, G. (1990b): Acid/base distribution in electro-osmosis. – *Bulletin of the Transportation Research*, A1312: 30-45.
- ACAR, Y. B. & ALSHAWABKEH, A. N. (1993): *Principles of Electrokinetic Remediation*. – *Environ. Sci. Technol.*, A27(13): 2638-2647.
- ACAR, Y. B., ALSHAWABKEH, A. N. & GALE, R. J. (1993): Fundamental Aspects of Extracting Species from Soils by Electrokinetics. – *J. Waste Management*, 12(3): 1410-1421.
- ACAR, Y. B. & ALSHAWABKEH, A. N. (1994): Modeling conduction phenomena in soils under an electric current. – *Proc., XIII Int. Conf. On Soil Mech. and Found. Engrg. (ICSMFE)*, V. 2: 662-669; Oxford and IBH Publishing, New Delhi, India.
- ACAR, Y. B., HAMED, J., ALSHAWABKEH, A. N. & GALE, R. J. (1994): Removal of Cadmium (II) from Saturated Kaolinite by the Application of Electrical Current. – *Géotechnique*, A44(2): 239-254.
- ACAR, Y. B., OZSU, E. E., ALSHAWABKEH, A. N., RABBI, M. F. & GALE, R. J. (1996): Enhance soil bioremediation with electric fields. – *Chemtech*, A26(4): 40-44.
- ALSHAWABKEH, A. N. & ACAR, Y. B. (1992): Removal of contaminants soils by electrokinetics: A theoretical treatise. – *J. Envir. Sci. Health*, A27(7): 1835-1861.
- ALSHAWABKEH, A. N. & ACAR, Y. B. (1996): *Elektrokinetic Remediation. II: Theoretical Model*. – *Journal of Geotechnical Engineering*, A122(3): 186-196.
- AMES, W. F. (1992): *Numerical Methods for Partial Differential Equation*. – *Computer Science and Scientific Computing*. Academic Press, Inc., San Diego, California.
- ARNEDAHL, K. & NERENTNIEKS, I. (2001): Modeling transport and reaction in an electric dc field. – In: CZURDA, K., HAUS, R., KAPPELER, C. & ZORN, R. (Hrsg.): *Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation*, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 63: 32/1-32/12; Karlsruhe.

- BAILEY, S.I., RITCHIE, I.M. & HEWGILL, F.R. (1983): The construction and use of potential-pH diagrams in organic oxidation- reduction reactions. – J. Chem. Soc. PERKIN Trans. II, 645-652.
- BARAUD, F., TELLIER, S., ASTRUC, M., (1999) Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH. – J. Haz. Mat., A64: 263-281
- BEAR, J. (1972): Dynamics of fluids in porous media. – American Elsevier Publishing Company, 764 S., New York.
- BOLT, G. H. (1955): Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory. – J. Colloid Sci., A10(2): 206-218.
- BUETTNER, H. M., DAILY, W. D. (1995): Cleaning Contaminated Soil Using Electrical Heating and Air Stripping. – Journal of Environmental Engineering, American Society of Civil Engineers, A121(8): 580-589.
- BRUELL, C.J., SEGALL, B.A. & WALSH, M.T. (1992): Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and TCE from Clay.- J. Environ. Engrg., 118(1): 68-83.
- CAMPANELLA, R. G. & WEEMEES, I. (1989): Development and use of an electrical resistivity cone for groundwater contamination studies. In: Proc. 42<sup>nd</sup> Can. Geotech. Conf., Winnipeg, Man., pp. 1-11.
- CHAPMAN, L. (1913): A contribution to the theory of electrocapillarity. – Philosophical Magazine, Ser. 6, A25(145): 475-481.
- CHANG, F-R & SPOSITO, G. (1996): The Electrical Double Layer of a Disk-Shaped Clay Mineral Particle: Effects of Electrolyte Properties and Surface Charge Density. – Journal of Colloid and Interface Science, A178(151): 555-564.
- CHEN, J. L, AL-ABED, S., ROULIER, M., RYAN, J. & KEMPER, M. (2002a): Effects of Electroosmosis on Soil Temperature and Hydraulic Head. I: Field Observations. – Journal of Environmental Engineering, A128(7): 588-595.
- CHEN, J. L, AL-ABED, S., ROULIER, M., RYAN, J. & KEMPER, M. (2002b): Effects of Electroosmosis on Soil Temperature and Hydraulic Head. II: Numerical Simulation. – Journal of Environmental Engineering, A128(7): 596-603.
- CHOI, Y. S. & LUI, R. (1995): A mathematical model for electrokinetic remediation of contaminated soil. – Journal of Hazardous Materials, A44: 61-75.
- CORAPCIOGLU, M. Y. (1991): Formulation of electro-chemico-osmotic processes in soils. – Transp. Porous Media, A6(4):435-444.
- DATLA, S. & YEUNG, A. T. (1994): Subsurface migration of contaminants under the coupled influences of hydraulic, electrical and chemical gradients. – Proc. 8th International

---

Conference of the International Association for Computer Methods and Advances in Geomechanics, Morgantown, West Virginia, Vol. 2, 1043-1048.

- DARILEK, G. T. (1991): Electricity seals impoundment leaks. – *Environ. Prot.*, A2(3): 44-47.
- DENISOV, G., HICKS, E. & PROBSTEIN, F. (1996): On the kinetics of charged contaminant removal from soils using electric fields. – *Journal of Colloid and Interface Science*, A178: 309-323.
- DULLIEN, F. A. (1992): *Porous Media – Fluid Transport and Pore Structure*. – 2nd Ed.: 574 p.; Academic Press.
- DZENITIS, J. M. (1996): *Soil Chemistry Effects and Flow Prediction in Remediation of Soils by Electric Fields*. PhD. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology. 123 S., Cambridge.
- DZENITIS, J. M. (1997a): Steady State and Limiting Current in Electroremediation of Soil. – *The Electrochemical Society, Inc.*, A144(4): 1317-1322.
- DZENITIS, J. M. (1997b): *Soil Chemistry Effects and Flow Prediction in Electroremediation of Soil*. – *Environ. Sci. Technol.*, A31(4): 1191-1197.
- ESRIG, M. I. & GEMEINHARDT, J. P. (1967): Electrokinetic Stabilization of an Illitic Clay. – *J. of Soil Mechanics and Foundations Division*, A93: 234-245.
- ESRIG, M. J. (1968): Pore pressures, consolidation and electrokinetics. – *J. Soil. Found. Div., Proc. ASCE*, 94(SM4):899-921.
- ESRIG, M. J. (1971): Electrokinetics in soil mechanics and foundation engineering. – *Transaction of the New York Academy of Science, Series II*, A33(2): 234-245.
- EYKHOLT, G. R. & DANIEL, D. E. (1994): Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil. – *Journal of Geotechnical Engineering*, A120(5): 797-815.
- FETTER, C.W. (1999): *Contaminant hydrogeology*. – 2. ed., 500 S. & 1 CD-ROM; Prentice Hall; London.
- FÜCHTBAUER, H. (1988): *Sedimente und Sedimentgesteine*. – 4., gänzlich Neubearb. Aufl., Stuttgart : Schweizerbart.
- GODSCHALK, B. & LAGEMAN, R. (2005): Electrokinetic Biofence, remediation of VOCs with solar energy and bacteria. – *Engineering Geology*, A77(3): 225-232.
- GOLDMANN, T. (1995): Verfahren und Einrichtung zur Messung physikalisch-chemischer Größen kontaminierter feinkörniger durchfeuchteter Gemische, Patentschrift DE 4414619A1.
- GOUY, G. (1910): Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. – *Journal de Physique Théorique et Appliquée, Ser 4*, 9: 457-468.

- GRAY D.H. & MITCHELL J.K. (1967): Fundamental Aspects of Electro-Osmosis in Soil. – J. Soil Mech. Found., SM 6: 209-236.
- GREATHOUSE, J. A. & MCQUARRIE, D. A. (1996): Ion Adsorption in the Electrical Double Layer: Variational Solution to the Hypernetted Chain Equations. – J. Phys. Chem., A100: 1847-1851.
- GREGOLEC, G., ZORN, R., KURZBACH, A., ROEHL, K.E. & CZURDA, K. (2001): Coupling of hydraulic and electric gradients in sandy soils. - In: CZURDA, K., HAUS, R., KAPPELER, C. & ZORN, R. (Hrsg.): Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 63: 41/1-41/15; Karlsruhe.
- GRIM, D. H. (1968): Clay Mineralogy, 2nd ed.– McGraw-Hill, New York.
- GÜVEN, N. (1992): Molecular aspects of clay-water interactions. In GÜVEN, N., POALLSTRO, R. M. [Eds.]: Clay-Water Interface and its Rheological Implications. – cms workshop lectures, 2-79.
- HAMED, J. & ACAR, Y. B. & GALE, R. J. (1991): Pb(II)-Removal from Kaolinite by Electrokinetic. – J. Geotech. Engrg., A117(2): 241-271.
- HAUS, R. & WEILER, D. (1997): Elektrokinetische Sanierungsverfahren im bindigen Untergrund - Tonmineralogische Einflußgrößen.- In: Wolf, D., Starke, R. & Kleeberg, R. [Hrsg.]: Ber. DTTG, 4: 170-181.
- HAUS, R. & ZORN, R. (1998): Elektrokinetische In-Situ-Sanierung kontaminierter Industriestandorte.- In: CZURDA, K. & SZABO, I. [Eds.]: Abfallentsorgung und Altlastensanierung: 93-118.
- HAUS, R. & CZURDA, K.A. (1999): Electrokinetic Remediation of Clays.- In: KODAMA, H., MERMUT, A.R. & TORRANCE, J.K. [Eds.]: Clays for our future: 191-200, Canada.
- HAUS, R.; ZORN, R.; ALDENKORTT (1999a). Comparison of Lab- and Field Scale Tests in Electroremediation, Proceedings from 2nd Symposium. Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation, July 7th-9th , DTU, Lyngby, Denmark, 165-170.
- HAUS, R., ZORN, R. & ALDENKORTT, (1999b): Electroremediation: In situ Treatment of Chromate Contaminated Soil.- In: YONG, R.N. & THOMAS, H.R. [Eds.]: Geoenvironmental Engineering – Ground contamination: pollutant management and remediation: 384-391, Telford, London.
- HAUS, R., ZORN, R. & CZURDA, K. (2000a): Elektrokinetische Sanierung phenolkontaminierter Rotliegendtone. - Ber. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe e.V. DTTG, 7: 100-116.
- HAUS, R., ZORN, R. & CZURDA, K. (2000b): Elektrokinetische Bodensanierung chromatkontaminierter Böden - Testfeld "Hammerwerk Söllingen". - LFU Bayern,

---

Fachtagung "Elektrokinetische Verfahren - Methoden zur Altlastensanierung", Augsburg, 22.11.2000: S. 29-33.

- HAUS, R., ZORN, R., CZURDA, K. & RUTHE, H. (2001): Electrokinetic transport behaviour of phenol in Upper Permian soils. - In: CZURDA, K., HAUS, R., KAPPELER, C. & ZORN, R. (Hrsg.): Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 63: 24/1-24/14; Karlsruhe.
- HAUS, R. (2002): Elektrokinetische Bodensanierung. –AGK Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe. Band 65., Karlsruhe.
- HAUS, R., ZORN, R., CZURDA, K. & TERFEHR, S. (2002): Elektrokinetische In-Situ-Sanierung: Stand der Technik, Planung, Implementierung, altlastenforum Baden Württemberg e. V., Heft7 (E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- HAY, A.S (1967): *Advanced Polymer Sci.*, 4: 4496ff.
- HEIM, D. (1990): *Tone und Tonminerale : Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie.* / Heim, Dieter. – Stuttgart : Enke, 1990.
- HELMHOLTZ, H. L. F. von (1879): *Studies of electric boundary layers.* – *Wied. Ann.*, 7: 337-382.
- HICKS, R.E. & TONDORF, S. (1994): *Electrorestoration of Metal Contaminated Soils.* – *Environ. Sci. Technol.*, A28(12): 2203-2210.
- HO, S.V., ATHMER, C., SHERIDAN, P.W., HUGHES, B.M., ORTH, R., MCKENZIE, D., BRODSKY, P.H., SHAPIRO, A., THORNTON, R., SALVO, J., SCHULTZ, D., LANDIS, R., GRIFFITH, R. & SHOEMAKER, S. (1999a): *The Lasagna Technology for In Situ soil remediation. 1. Small field test.* – *Environ. Sci. Technol.*, 33(7): 1086-1091.
- HO, S.V., ATHMER, C., SHERIDAN, P.W., HUGHES, B.M., ORTH, R., MCKENZIE, D., BRODSKY, P.H., SHAPIRO, A., SIVAVEC, T.M., SALVO, J., SCHULTZ, D., LANDIS, R., GRIFFITH, R. & SHOEMAKER, S. (1999b): *The Lasagna Technology for In Situ soil remediation. 2. Large field test.* – *Environ. Sci. Technol.*, 33(7): 1092-1099.
- HUGHES J. R. (1989): *A New Finite Element Formulation for Computational Fluid Dynamics: The Galerkin/Least-Squares Method for Advective-Diffusive Equations.* – *Comp. Meth. Mech. Engrg.*,73,173.
- HUNTER, R. J. (1981): *Zeta-Potential in Colloid Science. Principles and Applications .* – Academic Press, Sydney.
- JACOBS, R. A. (1995a): *Two-dimensional modeling of the removal of contaminants from soils by electric fields.* PhD Diss., Dept. of Mechanical Engineering, Mass. Inst. of Technology.
- JACOBS, R. A. (1995b): *2-D Model of the soil electroremediation process.* Version 1.0, 38 S.

- JACOBS, R. A. & PROBSTEIN, R. F. (1996): Two-dimensional modeling of electroremediation. – *AICHE Journal*, A42(6): 1685-1696.
- JACOBS R. A. & SENGUN M. Z. & HICKS R. E. & PROBSTEIN R. F. (1994): Model and Experiment on Soil. Remediation by Electric Fields. – *J. Environ. Sci. Health*, A29(9): 1933-1955.
- JASMUND, K. & LAGALY, G. (1993): Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. – 490 S., Darmstadt (Steinkopf)
- KINZELBACH W. & RAUSCH, R. (1995): Grundwassermodellierung. Gebr. Bornträger Berlin, 283 S.
- KÖSTER, H. M. & SCHWERTMANN, U. (1993): Beschreibung einzelner Tonminerale. In: JASMUND, K. & LAGALY, G. [HRSG.]: Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. – 490 S., Darmstadt (Steinkopf).
- KRAUB, H. (2000): Quecksilberporosimetrie toniger Sedimente und Einfluß der Porengröße auf die Elektroosmose. – Unveröffentlichte Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- KRAUSS, H., ZORN, R., HAUS, R. & CZURDA, K. (2001): Electroosmotic transport in fine-grained sediments with respect to pore throats. - In: CZURDA, K., HAUS, R., KAPPELER, C. & ZORN, R. (Hrsg.): Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 63: 31/1-31/12; Karlsruhe.
- LAGALY, G (1993): Reaktionen der Tonminerale. In: JASMUND, K. & LAGALY, G. [Hrsg.]: Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. – 490 S., Darmstadt (Steinkopf).
- LAGEMAN, R. (1993): Electroreclamation. – Applications in the Netherlands.- *Environ. Sci. Technol.* A27(13): 2648-2650.
- LAGEMAN, R. & POOL, W. (2001): Thirteen years of electro-reclamation in the Netherlands. - In: CZURDA, K., HAUS, R., KAPPELER, C. & ZORN, R. (Hrsg.): Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 63: 31/1-31/12; Karlsruhe.
- LEE, H.H., J.W. YANG, (2000) A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic remediation. – *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 77, 227-240.
- LORENZ, P. B. (1969): Surface conductance and electrokinetic properties of kaolinite beds. - *Clays and Clay Minerals*. A17: 223-231.
- LYMAN, W. J., REECHL, W. F. & ROSENBLATT, D. H. (1990): Handbook of Technical Property Estimation Methods, American Chemical Society, Washington.



- 
- MASCIA, M., PALMAS, S., POLCARO, A. M., & VACCA, A. (2005): Experimental study and mathematical model on remediation of Cd polluted soils by electrokinetics. – EREM 2005 5. Symposium on Electrokinetic Remediation, May 2005, Ferrara, Italy.
- MATTHEß, G. & UBELL, K. (1983): Allgemeine Hydrogeologie. Grundwasserhaushalt. Gebr. Bornträger Berlin, Stuttgart. 438 S.
- MATTSON, E. D., BOWMAN, R. S. & LINDGREN, E. R. (2002a): Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 1. Theory, model development, and testing. – Journal of Contaminant Hydrology, A54(1): 99-120.
- MATTSON, E. D., BOWMAN, R. S. & LINDGREN, E. R. (2002b): Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: - 2. Application to a heterogeneous field site. – Journal of Contaminant Hydrology, A54(1): 121-140.
- MCKINLEY, J. D. & SAVVIDOU, C. (1997): Numerical modeling of the electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soil, CUED/ D-SOILS/ TR. 292, University of Cambridge.
- MEISEL, I (2004): Modellierung und Bewertung von Strömung und Transport in einem elektrisch erregten Mikromischer. Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7029, Karlsruhe.
- MENGOLI, G. & MUSIANI, M.M. (1987): An Overview of Phenol Electropolymerization for Metal Protection. – Journal of the Electrochemical Society, A134(12), 643-652.
- MENGOLI, G. & MUSIANI, M. M. (1994): Phenol electropolymerization: a straight route from monomers to polymers coatings. – Progress in Organic Coatings, 24: 237-251.
- MITCHELL, J. K. (1986): Potential use of electro-kinetics for hazardous waste site remediation. In: Electrokinetic Treatment and Its Application in Environmental-Geotechnical Engineering for Hazardous Waste Site Remediation, Seattle, Wash., Sect. II U.S. EPA, pp. 1-20.
- MITCHELL, J. K. & YEUNG, A. T. (1991): Electrokinetic Flow Barriers in Compacted Clay. – Transp. Res. Record, A1288: 1-9.
- MITCHELL, J. K. (1993): Fundamentals of Soil Behaviour. – Wiley & Sons, 2. Aufl., 437 S., New York.
- MOREL, M. M. & HERING, J. G. (1993): Principles and Applications of Aquatic Chemistry. – Wiley, New York.
- MÜLLER-VONNMOOS, M. & KOHLER, E. E. (1993): Geotechnik und Entsorgung. In: JASMUND, K. & LAGALY, G. [Hrsg.]: Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. 490 S., Darmstadt (Steinkopf).

- NADLER, A. & FRENKEL, H. (1980): Determination of soil solution electrical conductivity from bulk soil electrical conductivity measurements by the four-electrode method. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 1216-1221.
- NEUMANN, V., GUDERITZ, I., NITSCHKE, C., RAHNER, D., LUDWIG, G., GRÜNZIG H. & BÖRNER, F. (1999): Development of a method for electrochemical remediation of contaminated soils - Investigations on the electrochemical degradation of immobile organic substances in the laboratory scale — Report, Deutsche Bundesstiftung Umwelt N<sup>0</sup> Az05684 und Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung N<sup>0</sup> Az 13.8802.35/uf0 96-97, Osnabrück und Dresden, Germany.
- NOORISHAD, J. TSANG, C. F., PERROCHET, P. & MUSY, A. (1992): A perspective on the numerical solution of convection dominated transport problems: a price to pay easy way out. – *Water Resource Research*, A28(2): 551-561.
- ORAN, E. S. & BORIS, J. P. (1987): *Numerical Simulation of Reactive Flow*. - Elsevier Science Publishing Co., Inc., 601, New York.
- OTTOSEN, L. M., HANSEN, H. K., LAURSEN, S. & VILUMSEN, A. (1997): Electrolytic Remediation of Soil Polluted with Copper from Wood Preservation Industry. – *Environ. Sci. Techn.*, 31(6): 1711-1715.
- OTTOSEN, L. M., KRISTENSEN, I. V., PEDERSEN, A. J., HANSEN, H. K., VILUMSEN, A. (2003): Electrolytic Removal of Heavy Metals from Different Solid Waste Products. – *Separation Science and Technology*, A38(6):1269 - 1289
- PAMUKCU, S. & WITTLE, J.K. (1992): Electrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soil.- *Environ. Progress*, 11(3): 241-250.
- PAMUKCU, S., WEEKS, A. & WITTLE, J.K. (1997): Electrochemical extraction and stabilization of selected inorganic species in porous media. – *J. Hazard. Mater.*, A55: 305-318.
- PAMUKCU, S. (2005): Electrically Enhanced Transformation of Contaminants in Clay Rich Subsurface. – Presentation at the EREM Conference May 2005, Ferrara, Italy.
- PRESS, W. H, FLANNERY, B. P., TENKOLSKY, S. A. & VETTERLING, W. T. (1992): *Numerical recipes in C*. Cambridge University Press. 735 S.; New York.
- PROBSTEIN, R. F. & HICKS, R. E. (1993): Removal of Contaminants from Soil by Electric Fields.- *Science*, 260: 498-503.
- PROBSTEIN, R. F. (1994): *Physiochemical Hydrodynamics – An Introduction*. – 2nd ed.; Wiley & Sons, New York.
- QUINCKE, G. (1861): *Pogg. Ann. Physik*, 113:513

- 
- RAHNER, D. & GRÜNZIG, H. (1994): Die Anwendung elektrochemischer Verfahren zur Sanierung kontaminierter Böden – Stand und Probleme.- In: UBA [HRSG.]: Verfahren zur elektrochemischen Sanierung von Altstandorten: 37-45. In Ordner „Verbundprojekt“.
- RAHNER, D., GRÜNZIG, H. & LUDWIG, G. (1995): Studie zur elektrochemischen Sanierung kontaminierter Böden. – TerraTech, 6: 57-61.
- RAHNER, D. GRÜNZIG, H. LUDWIG, G., NEUMANN, V. NITSCHKE, C., GUDERITZ I. (1997): "Electrochemically induced reactions in soils a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils ?", The 1997 Joint International Meeting, 192nd Meeting of ECS and 48th Annual Meeting of ISE, August 31 – September 5, Paris Extended Abstracts, Volume 97-2, pp. 749-750.
- RAHNER, D., LUDWIG, G., RÖHRS. J. (2002): Electrochemically induced reactions in soils – a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? Part 1: The microconductor principle. – Electrochimical Acta, A47:1395 - 1403
- RÖHRS. J., LUDWIG, G., RAHNER, D. (2002): Electrochemically induced reactions in soils – a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? Part 2: remediation experiments with a natural soil containing highly chlorinated hydrocarbons. Electrochimical Acta, A47:1405 – 1414.
- RODRIGUEZ MAROTO, J. M., GARCIA DELAGADO, R. A., GOMEZ LAHOZ, C. VEREDA ALONSO, C. & GARCIA HERRUZO, F. (2001): Elektrokinetic remediation of a copper contaminated clay: 2d experiments. In: CZURDA, K., HAUS, R., KAPPELER, C. & ZORN, R. (Hrsg.): Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 63: 25/1-25/14; Karlsruhe.
- ROJANI, K. B. (1996): Programming in C with numerical methods for engineers. - xvii+1130 P.; Charles E. Via Jr., Department of Civil Engrg., Virginia Polytechnic Institute and State University, New Jersey (Prentice Hall).
- ROCHESTER, C. H. (1971): - In: PATAI, S.: The Chemistry of the Hydroxyl Group, part 1, ch. 7, p 373, Interscience, London.
- ROSS, S. D., FINKELSTEIN, M. & RUDD, E. J. (1975): Anodic Oxidation, Academic Press, p. 273, New York.
- RUDOLPH, C. (2005): Elektrokinetische Bodensanierung in Rotliegendesedimenten: Einrichten und Betrieb eines Testfeldes auf dem Gelände des Industrie- und Gewerbeparks SOLARIS<sup>®</sup> in Chemnitz – Unveröffentlichte Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- RUTHE, H. (2000): Elektrokinetischer Transport und Retardation von Phenol in wechsellagernden Playa – Sedimenten am Beispiel des Altlastenstandortes SOLARIS<sup>®</sup>, Chemnitz. – Unveröffentlichte Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.

- SADEK, S. M. (1992): Electrical and Hydraulic Properties of Compacted Clays. – Ph. D. Dissertation, Univ. of California, Berkeley, California.
- SEGALL, B.A. & BRUELL, C.J. (1992): Electroosmotic Contaminant-Removal Processes. – J. Environ. Eng., 118(1): 84-100.
- SHACKELFORD C. D. & DANIEL D. E. (1991): Diffusion in saturated soil. I. Background. – J. Geotech. Engrg. Div., ASCE, A117(3): 467-484.
- SHAPIRO, A. P. (1990): Electroosmotic purging of contaminants from saturated soils. PhD Diss., Dept. of Mechanical Engineering, Mass. Inst. of Technology.
- SHAPIRO, A. P., & PROBSTEIN, R. F (1989): Preliminary studies on the removal of chemical species from saturated porous media by electro-osmosis. – Physicochemical Hydrodynamics, A11(5/6): 785-802.
- SHAPIRO, A. P. & PROBSTEIN, R. F. (1993): Removal of contaminants from saturated porous media by electroosmosis. – Envir. Sci. And Technol., A27(2): 283-291.
- SHARIFIAN, H. & KIRK, D.W. (1986): Electrochemical Oxidation of Phenol. – J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Science and Technology, A133(5): 921-924.
- SHAW, D. J. (1980): Introduction in Colloid and Surface Chemistry, 3<sup>rd</sup> edn., Butterworks, London.
- SHILOV, V. N., DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., HORNO, J., LÓPEZ-GARCÍA, J. J. & GROSSE, C. (2000): Polarization of the Electrical Double Layer. Time Evolution after Application of an Electric Field. – Journal of Colloid and Interface Science, A232(1): 141-148.
- SMOLUCHOWSKI, M. von (1921): Elektrische Endosmose und Strömungsströme.– Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, 2: 366-428; Leipzig.
- SONNENTAG, O. (2001): Elektrokinetische Bodensanierung: Detailerkundung eines geplanten Testfeldes auf dem Gelände des Industrie- und Gewerbeparks SOLARIS<sup>®</sup> in Chemnitz. – Unveröffentlichte Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- SPOSITO, G. (1984): The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- STEGER, H., ZORN, R., HAUS, R. & CZURDA, K. (2001): Removal of tetrachloroethylene from fine-grained soils by electrokinetic processes. - In: CZURDA, K., HAUS, R., KAPPELER, C. & ZORN, R. (Hrsg.): Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 63: 25/1-25/14; Karlsruhe.
- STERN, O. (1924): Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht. – Zeitschrift der Elektrochemie, 30.

- 
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1996): *Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters.* – 1022 S.; New York (John Wiley & Sons).
- TAGAMETS, T. & STERNBERG, Y. M. (1974): A predictor-corrector method for solving the convection-dispersion equation for adsorption in porous media. – *Water Resources Research*, A10(5): 1003-1011.
- TERESCHIN (1887): *Wied. Ann.*, 32: 333.
- TOMPSON, A. F. B. & GELHAR, L. M. (1990): Numerical simulation of solute transport in three dimensional randomly heterogeneous porous media. – *Water Resources Research*, A26(10): 2541-2562.
- UPMEIER, M. (1996): Optimierung mineralischer Deponieabdichtungen durch natürliche Zeolithe und Aktivkohle. AGK Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe. 162 S., Karlsruhe.
- VAN OLPHEN, H. (1977): *An Introduction to Clay Colloid Chemistry.* 2nd ed. – Wiley Interscience. 318 S., New York.
- VANCÝSEK, P. (1993): *Ionic Conductivity and Diffusion at Infinite Dilution.* – CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide, ed., CRC Press, Boca Raton, FL: 5-90.
- VEREDA ALONSO, C., HANSEN, H. K., GÓMEZ LAHOZ, C. & RODRIGUEZ MAROTO, J. M. (2001): Electrokinetic remediation of a copper contaminated soil – experiments and 1-d model. – In: CZURDA, K., HAUS, R., KAPPELER, C. & ZORN, R. (Hrsg.): *Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation*, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 63: 32/1-32/12; Karlsruhe.
- WAGNER, J. F. (1992): Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen. Ein Vergleich von Labor- und Geländestudien. AGK Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe. 193 S., Karlsruhe.
- WAKEMAN, R. J. (1982): Effects of solids concentration and pH on electrofiltration. – *Filtr. Sep.*, A19(4): 316-319.
- WIEDEMANN, G. (1852): *Pogg. Ann. Physik*, 87: 321
- WIEDEMANN, G. (1856): *Pogg. Ann. Physik*, 99: 177.
- WILLIAMS, D. J. A. & WILLIAMS, K. P. (1978): Electrophoresis and zeta potential of kaolinite. – *J. Colloid Interface Sci.*, A65(1): 79-87.
- YANG, G.C.C. & LONG, Y.-W. (1999): Treatment of Phenol Contaminated Soil by In-Situ Electrokinetic Remediation and Fenton-Like Process.- 2nd symposium. *Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation.* July 7-9th 1999. Technical University of Denmark.

- YEUNG, A. T. (1990): Coupled flow equations for water, electricity, and ionic contaminants through clayey soils under hydraulic, electrical and chemical gradients. – *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, A15(3): 247-267.
- YEUNG, A. T. (1992): Diffuse double-layer equations in SI units. – *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, A118(12): 2000-2005.
- YEUNG, A. T., MITCHELL, J. K. (1993): Coupled fluid, electrical, and chemical flows in soil. – *Geotechnique*, A43(1): 121-134.
- YEUNG, A.T. (1994): Elektrokinetic flow processes in porous media and their applications.- IN: CORAPCIOGLU, M.Y. (1994): *Advances in Porous Media*, 2: 309-395.
- YEUNG, A. T. & DATLA, S. (1995): Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil. – *Canadian Geotechnical Journal*, A32(4): 569-583.
- YEUNG, A. T. & DATLA, S. (1996): Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil: Reply. – *Canadian Geotechnical Journal*, A33(4).
- YEUNG, A. T., HSU, C., MENON, R. M. (1996): Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction. – *Journal of Hazardous Materials*, A55: 221-237
- YEUNG, A.T., SCOTT, T.B., GOPINATH, S., MENON, R.M., HSU, C.N. (1997): Design, Fabrication, and Assembly of an Apparatus for Electrokinetic Remediation Studies. – *Geotechnical Testing Journal*, A20(2): 199-210.
- YU, J. & NERETNIEKS, I. (1996): Modeling of Transport and Reaction Processes in a Porous Medium in an Electric Field. – *Chemical Engineering Science*, A51(19): 4355-4368.
- ZHOU, D., ZORN, R. & CZURDA, K. (2003): Electrochemical remediation of copper contaminated kaolinite by conditioning anolyte and catholyte pH simultaneously. – *Journal of Environmental Sciences*, A15(3): 396-400.
- ZORN, R. (1998): *Elektrokinetische Bodensanierung: Theoretische Modelle.* – Unveröffentlichte Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- ZORN, R., CZURDA, K., HAUS, R., WEILER, D., KOPP, W. & SCHNEIDER, TH. (2000a): Untersuchungen zur bodenphysikalischen und tonmineralogischen Langzeitstabilität des mineralischen Basisabdichtungssystems der Deponie Flotzgrün. – *Müll und Abfall*, 32 (11): 636-647.
- ZORN, R. & HAUS, R. (2000): Importance of Water Chemistry for Modelling Electrokinetic Processes in Soils. – *Proc. ConSoil 2000*, 18 - 22 September 2000, Leipzig, Germany: 1264-1265; London (Telford Publishing).
- ZORN, R., HAUS, R., STEGER, H. & CZURDA, K. (2000b): *Elektrokinetische Bodensanierung: Einsatzmöglichkeiten, Anwendungsbereiche und Erkundungsanfordernisse.* - LFU

- 
- Bayern, Fachtagung "Elektrokinetische Verfahren – Methoden zur Altlastensanierung", Augsburg, 22.11.2000: S. 41-52.
- ZORN, R., HAUS, R. & CZURDA, K. (2001c): Removal of phenol in soils by using dc electric fields. – Proc. Prague 2000, Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, 12.-14. September 2000, Prague, Czech Republic.
- ZORN, R., HAUS, R. & CZURDA, K. (2001b): Modell und Wirklichkeit elektrokinetischer Bodensanierung. - In: FRANZIUS, V., LÜHR, H.-P. & BACHMANN, G. (Hrsg.): Boden und Altlasten, Symposium 2001, Vorsorgender Bodenschutz, Sanierung kontaminierter Standorte, Grundwassersanierung. – Bodenschutz und Altlasten, 11: 349-362; Berlin (E. Schmidt Verlag).
- ZORN, R., STEGER, H., HAUS, R., CZURDA, K. & PENZ, M. (2001c): Elektrokinetische Bodensanierung - Einfluß auf die Standfestigkeit tonhaltiger Böden – In: CZURDA, K., FERNANDEZ-STEGER, T. & ROEHL, K.E. (Hrsg.): 13. Nationale Tagung für Ingenieurgeologie, 2.-6. April 2001, Karlsruhe: 243-244; Essen (Verlag Glückauf).
- ZORN, R., HAUS, R. & CZURDA, K. (2001d): Modelling electrokinetic transport in phenol contaminated soils. – In: CZURDA, K., HAUS, R., KAPPELER, C. & ZORN, R. (Hrsg.): Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 63: 32/1-32/12; Karlsruhe.
- ZORN, R., STEGER, H., HAUS, R. & CZURDA, K. (2001e): Elektrokinetik - Einführung, Ergebnisse aus Labor- und Feldversuchen – In: BURKHARDT, G., EGLOFFSTEIN, T. & CZURDA, K. (Hrsg.): Altlasten 2001 – Neue Verfahren zur Sicherung und Sanierung, Beiträge zum Seminar 20.-21.06.01 in Karlsruhe, Band 4: 71-82; Karlsruhe (ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt).
- ZORN, R., LEYENS, D., BORST, M., STEGER, H. & CZURDA, K. (2003a): Electrokinetic soil remediation of contaminated sites. INCORE: International conference on Abatement of Groundwater Contamination in Urban Areas, Perspectives resulting from recent R& D-Results, Proceedings 25.06.2003 - 26.06.2003 Stuttgart.
- ZORN, R., HAUS, R., STEGER, H., CZURDA, K. & BORST, M. (2003b): Electroremediation: In situ Treatment of Chromate Contaminated Soil. INCORE: International conference on Abatement of Groundwater Contamination in Urban Areas, Perspectives resulting from recent R& D-Results, Proceedings 25.06.2003 - 26.06.2003 Stuttgart.
- ZORN, R., STEGER, H., CZURDA, K. & BORST, M. (2004a): Electrokinetic soil remediation: concept, application, case study. – In: XIANG, W., CZURDA, K. & HÖTZL, H. (ED.): Proceedings of 1st Symposium of CGFGE – New Advances on Contaminated Sites and Waste disposal, 12.-16.10.04 Wuhan/China, 9:133-144; Karlsruhe (ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt).
-

- ZORN, R., STEGER, H., CZURDA, K. & BRANDSCH, N. (2004b): Elektrokinetic Test Site Installations and Remediation Results, 3<sup>rd</sup> Seminar on In Situ Remediation of Contaminated Sites, Proceedings, 08-09.11.2004, Sao Paulo, Brasil.
- ZORN, R., STEGER, H., GREGOLEC, G., CZURDA, K., NOÉ, K & BORST, M. (2004c): Bewertungsstudie über die elektrokinetische Behandlung eines Chromatschadens. – DECHEMA Tagungsband In-Situ Sanierung, Trends in Forschung und Praxis, November 23.-24., Frankfurt.
- ZORN, R., CZURDA, K., STEGER, H. & BORST, M. (2005a): Electroremediation models: application possibilities and remediation forecasts. – EREM 2005 5. Symposium on Electrokinetic Remediation, May 2005, Ferrara, Italy.
- ZORN, R., CZURDA, K., STEGER, H. & BORST, M. (2005b): Electroosmotic dewatering of high water containing river sludge's. – EREM 2005 5. Symposium on Electrokinetic Remediation, May 2005, Ferrara, Italy.

*Verwendete Vorschriften und Normen (Auszug, nicht alle in der Arbeit zitiert):*

- BAW (1991): Ermittlung der Porenweitenverteilung mit dem Quecksilberporosimeter an Geotextilien. - Laborbericht 005 der Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe 1991.
- DIN 19684–T1 (1977): Chemische Laboruntersuchungen: Bestimmung des pH–Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs.
- DIN 18121–T1 (1976): Baugrund; Untersuchung von Bodenproben: Wassergehalt, Bestimmung durch Ofentrocknung. - DIN–Taschenbuch 113, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN 38409-T16 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Bestimmung des Phenol-Index. - Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN 38406–T1 (1985): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Eisen (E1).
- DIN 18125-T2 (1986): Bestimmung der Dichte des Bodens; Laborversuche.
- DIN 18127 (1987): Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte: Proctorversuch.
- DIN 18124–KP (1989): Baugrund; Untersuchung von Bodenproben: Korndichte, Bestimmung mit Kapillarpyknometer. - DIN–Taschenbuch 113, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN 18130-T1 (1989): Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes, Laborversuche.