

**Modellierung und Simulation des Transports und der Phasenübergänge
von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen in der
wasserungesättigten Bodenzone im Hinblick auf das Sanierungsverfahren
der Bodenluftabsaugung**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Simon Hoeg

geboren in Schopfheim

Gutachter: Prof. Dr. Heinz-Friedrich Schöler

Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz

Tag der mündlichen Prüfung: 7. November 2001

Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen

Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg

2001

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Hydrologe Simon Hoeg
aus Schopfheim

Tag der mündlichen Prüfung: 7. November 2001

T h e m a

**Modellierung und Simulation des Transports und der Phasenübergänge
von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen in der
wasserungesättigten Bodenzone im Hinblick auf das Sanierungsverfahren
der Bodenluftabsaugung**

Gutachter: Prof. Dr. Heinz-Friedrich Schöler
Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz

Vorwort

Am Gelingen der vorliegenden Arbeit waren eine Reihe von Personen beteiligt, denen ich nun an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Meinem Erstgutachter Herrn Prof. Schöler (Institut für Umwelt-Geochemie) danke ich für die allgemeine Unterstützung, für eine Reihe interessanter und hilfreicher fachlicher Gespräche sowie für die sorgfältige Korrektur eines Entwurfes zu dieser Arbeit. Meinem Zweitgutachter und Arbeitsgruppenleiter Herrn Prof. Warnatz danke ich für die Bereitstellung aller Möglichkeiten innerhalb der Arbeitsgruppe „Reaktive Strömung“, für das Interesse an meinen Seminarvorträgen sowie für die sorgfältige Korrektur eines Entwurfes zu dieser Arbeit. Meinem Projektleiter Herrn Prof. Jäger (Arbeitsgruppe „Angewandte Analysis“) danke ich für die Einführung in die Thematik und für die finanzielle Unterstützung durch den SFB 359 „Reaktive Strömungen, Diffusion und Transport“.

Großen Dank möchte ich Herrn Dr. Nicolas Neuß (Arbeitsgruppe „Technische Simulation“) für den kompetenten Beistand in allen Fragen der Numerik und der Software UG, für das Interesse an meinen Seminarvorträgen sowie für die sorgfältige Korrektur eines Entwurfes zu dieser Arbeit aussprechen.

Herrn Hans-Peter Purghan (IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heidelberg) will ich für die konstruktive Zusammenarbeit bei der Bearbeitung des in dieser Arbeit dargestellten LCKW-Schadenfalls und für die Organisation der Messkampagnen danken.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	V
Extended English summary	IX
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Aufgabenstellung	1
1.2 Stand der Forschung	3
1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise	5
2 Methoden	7
2.1 Mathematische Modellierung der physikalisch-chemischen Prozesse	7
2.1.1 Annahmen	7
2.1.2 Das mathematische Gebiet	8
2.1.3 Erhaltungsgleichungen	9
2.1.4 Advektiver Fluss	10
2.1.5 Dispersive und diffusive Flüsse	15
2.1.6 Massenübergang an den Phasengrenzflächen	18
2.1.7 Extraktionsgeschwindigkeiten der Gesamtmasse, der Schadstoffmasse und der Energie	27
2.2 Numerische Lösung	29
2.2.1 Räumliche Diskretisierung	29
2.2.2 Zeitliche Diskretisierung	33
2.2.3 Das Mehrgitterverfahren	35
2.3 Analytische Lösungen	38
2.3.1 Kartesische Koordinaten: eindimensional	38
2.3.2 Polarkoordinaten: eindimensional	43
2.4 Geostatistische Methoden	45
2.4.1 Gewöhnliches <i>Krige</i> -Verfahren	45

3	Ergebnisse und Diskussion	49
3.1	Testen der numerischen Diskretisierung	49
3.1.1	Kartesische Koordinaten: eindimensional	50
3.1.2	Polarkoordinaten: eindimensional	53
3.2	Validierung der mathematischen Modellierung	61
3.2.1	Beschreibung des Experiments	61
3.2.2	Anpassung des mathematischen Modells	62
3.2.3	Diskussion zur Modellvalidierung	75
3.3	Anwendung des numerischen Modells im Feldmaßstab	83
3.3.1	Zur Vorgehensweise bei Feldexperimenten	83
3.3.2	Beschreibung des Schadenfalls	84
3.3.3	Abschätzung der Schadstoffmasse im System	89
3.3.4	Abschätzung der Sanierungdauer	99
4	Schlussfolgerungen	111
A	Verzeichnis der verwendeten Symbole	113
A.1	Lateinische Symbole	113
A.2	Griechische Symbole	117
A.3	Normen und Operatoren	119
A.4	Indizes	119
A.5	Exponenten	120
A.6	Abkürzungen	121
B	Analytische Lösungen zu Abschnitt 2.3.1.2	122
B.1	Allgemeine Lösung der Gleichung (2.136)	122
B.2	Lösungen für \overline{C}_g^* und \overline{C}_s^*	123
C	Verzeichnis physikalisch-chemischer Parameter	124
C.1	Eigenschaften der festen Phase	124
C.2	Eigenschaften der wässrigen Phase	124
C.3	Eigenschaften der Gasphase	125
C.4	Binäre Diffusionskoeffizienten in Wasser [m ² /s]	125
C.5	Diffusionsvolumina [-]	125
C.6	Elektrische Dipolmomente [D]	125
C.7	Molare Massen [kg/mol]	126
C.8	Molare Volumina [m ³ /mol]	126

C.9 Kritische Temperaturen [K]	126
C.10 Kritische Drücke [Pa]	126
C.11 <i>Henry</i> -Koeffizienten [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$]	127
C.12 Verdampfungsenthalpien [J/mol]	127
C.13 log-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten [–]	127
Literaturverzeichnis	128

Zusammenfassung

Vorliegende Dissertation wurde im Rahmen des Arbeitsgebiets „Transport und Reaktion in der wasserungesättigten Bodenzone“ im Teilprojekt D2 „Strömungen in Oberflächen-, Boden- und Grundwasser“ des Sonderforschungsbereichs 359 „Reaktive Strömungen, Diffusion und Transport“ an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Ziel der Dissertation ist die Entwicklung eines numerischen Modells zur Simulation von Bodenluftabsaugungssystemen im Labor- und Feldmaßstab. Das Verfahren der Bodenluftabsaugung dient der Entfernung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) aus der wasserungesättigten Bodenzone. Das entwickelte numerische Modell löst zwei- und dreidimensionale Strömungs-, Transport- und Phasenübergangsgleichungen eines nicht-isothermen n -Komponenten- und 3-Phasensystems. Es wird dabei von einer stationären Verteilung der Volumenanteile und einem thermischen Gleichgewicht der Phasen ausgegangen. Der Schwerpunkt der mathematischen Modellierung liegt auf einer detaillierten Beschreibung und Quantifizierung der physikalisch-chemischen Prozesse, welche die kinetischen Massenübergänge zwischen der gasförmigen, wässrigen und festen Phase steuern. Modellparameter höherer räumlicher Variabilität können unter Berücksichtigung gemessener Daten geostatistisch erzeugt werden.

In der Dissertation werden Beiträge zu folgenden Teilaufgaben geleistet:

- Detaillierte mathematische Modellierung der relevanten physikalisch-chemischen Prozesse.
- Testen der numerischen Diskretisierung in 1D anhand analytischer und semi-analytischer Lösungen.
- Validierung der mathematischen Modellierung in 2D auf der Grundlage experimenteller Daten.
- Anwendung des numerischen Modells in 3D als Entscheidungshilfe bei der Planung und Durchführung eines konkreten Feldexperiments.

Angewandte Methoden Die mathematische Modellierung der advektiven und hydrodynamisch dispersiven Flüsse von Masse und Energie in der Gasphase basiert auf effektiven Parametern und Gleichungen, welche von der „Volume-Averaging“-Theorie und der Homogenisierung vorgeschlagen und hergeleitet werden.

Dabei wird auf die Einbeziehung der chemisch-physikalischen Eigenschaften der einzelnen organischen Schadstoffe geachtet. Hierfür existieren insbesondere für die Gasphase eine Reihe von Methoden zur Beschreibung des Mehrkomponentencharakters der Dichte und Viskosität sowie der Diffusionskoeffizienten.

Die Modellierung des kinetischen Massenübergangs an den Phasengrenzflächen (gasförmig-wässrig, wässrig-fest) erfolgt mit einem Zwei-Film-Modell. Dieses ist anwendbar im Fall stagnierender oder laminarer Strömungsverhältnisse im grenzflächennahen Bereich der Phasen. Wichtige Eingangsgröße für die Berechnung der volumenspezifischen Massenübergangsgeschwindigkeit ist, neben einem Maß für das thermodynamische Ungleichgewicht, der sogenannte Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient, der im wesentlichen eine Funktion der Diffusionskoeffizienten und Strömungsgeschwindigkeiten zu beiden Seiten der Phasengrenzfläche sowie der volumenspezifischen Phasengrenzfläche darstellt.

Nach Beschreibung der physikalisch-chemischen Prozesse werden die Erhaltungsgleichungen (ein System von partiellen und gewöhnlichen Differentialgleichungen) für einen einfachen Fall bezüglich der Anfangs- und Randbedingungen in eine dimensionslose Form überführt. Hieraus können erste Erkenntnisse über die Bedeutung der einzelnen Modellparameter gewonnen werden.

Zur numerischen Lösung wird das System von partiellen und gewöhnlichen Differentialgleichungen im Rahmen der Linienmethode zunächst räumlich mit einem eckpunktzentrierten Finite-Volumen-Verfahren und anschließend zeitlich mit einem impliziten *Euler*-Verfahren diskretisiert. Durch Anwendung der *Newton*-Methode werden die Iterationsgleichungen linearisiert, welche dann mit Hilfe eines klassischen Mehrgitterverfahrens und eines *Block-Gauß-Seidel*-Glätters den Lösungsvektor liefern.

Das Programmpaket UG und eine darin implementierte Diskretisierung zur Lösung großer Systeme von Advektions-Diffusions-Reaktionsgleichungen (UG-SYS) leisten an dieser Stelle einen wichtigen Beitrag: Der Rechenaufwand wird erheblich reduziert durch ein problemorientiertes Konzept zur Speicherung dünn besetzter Matrizen, durch eine Kontrolle des Zeitschritts auf Grundlage der Konvergenzgeschwindigkeit, durch die Verwendung eines *Block-Gauß-Seidel*-Glätters im klassischen Mehrgitterverfahren sowie durch eine Verfeinerung und Vergrößerung des Mehrgitters anhand eines Maßes für den lokalen Interpolationsfehler.

Bei der Anwendung des numerischen Modells auf einen konkreten Schadenfall im Feldmaßstab ergibt sich das Problem, dass die Daten der gemessenen physikalischen Parameter das

Untersuchungsgebiet räumlich nur ungleichmäßig abdecken. Im Fall der Bodenluftabsaugung betrifft das Parameter wie z.B. die Konzentration der Schadstoffe, die intrinsische Permeabilität oder den Sättigungsgrad der Phasen. Eine in diesem Zusammenhang sehr oft angewandte Methode ist das sogenannte *Krige*-Verfahren, ein Verfahren, das räumliche Korrelationen der Messdaten untereinander zur Parameterschätzung nutzt und außerdem ein Kriterium für die Güte der Schätzung, die sogenannte *Krige*-Varianz, liefert.

Ergebnisse und ihre Bedeutung

Detaillierte Beschreibung der relevanten physikalisch-chemischen Prozesse Nach detaillierter Beschreibung der Transport- und Phasenübergangsprozesse im betrachteten n -Komponenten- und 3-Phasensystem und einer Überführung der Erhaltungsgleichungen in ihre dimensionslose Form lassen sich zunächst für das Modellproblem, durch die Angabe von z.B. kritischen Strömungsgeschwindigkeiten oder kritischen Längen, Zustände thermodynamischen Gleichgewichts und Ungleichgewichts voneinander abgrenzen. Darüber hinaus werden für den kinetischen Gas-Wasser- und Wasser-Boden-Massenübergang Gleichgewichtsindikatoren definiert, welche sowohl die Analyse und Bewertung als auch die effiziente Steuerung realer Systeme erleichtern.

Testen der numerischen Diskretisierung in 1D anhand analytischer und semi-analytischer Lösungen Die numerische Diskretisierung wird für verschiedene relevante Fälle in einer Raumdimension bezüglich des Druckfeldes der Gasphase und hinsichtlich des Transports und der Phasenübergänge mit analytischen und semi-analytischen Lösungen getestet. Dieser Vorgang dient der Überprüfung sowohl der Genauigkeit der numerischen Lösung als auch der korrekten Implementierung der Erhaltungsgleichungen. Für das Druckfeld der Gasphase wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen analytischer und numerischer Lösung erreicht. Für Transport und Phasenübergänge der Schadstoffmasse wird grundsätzlich, solange der Gültigkeitsbereich der semi-analytischen Lösung eingehalten wird, eine gute Übereinstimmung zwischen semi-analytischer und numerischer Lösung erreicht.

Validierung der mathematischen Modellierung in 2D auf der Grundlage experimenteller Daten Überprüft wird mit Hilfe experimenteller Daten die Gültigkeit der mathematischen Modellierung für den zweidimensionalen Fall. Dies erfolgt auf Grundlage eines Laborexperiments von Fischer et al. (1996), bei dem in einer wasserungesättigten Quarzsandpackung die durch eine stationäre Gasströmung hervorgerufenen Gas-Wasser-Massenübergänge verschiedener CKW quantifiziert werden sollten.

Es wird anhand von Simulationen für diesen Versuch gezeigt, dass das langfristige Abklingen der Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase nicht nur durch die Flüchtigkeit und das Diffusionsvermögen der Schadstoffe in der wässrigen Phase, sondern insbesondere auch durch das Sorptionsvermögen der Schadstoffe auf der Substratoberfläche gesteuert wird.

Dies geschieht anhand einer Skalierung der Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten mit einem effektiven Korndurchmesser sowie durch eine Schätzung der Wasser-Boden-Verteilungskoeffizienten proportional zu den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten. Hierdurch werden bei den numerischen Simulationen die Größenverhältnisse in puncto physikalisch-chemischer Eigenschaften der CKW beibehalten.

Anwendung des numerischen Modells in 3D als Entscheidungshilfe bei der Planung und Durchführung eines konkreten Feldexperiments Auf der Grundlage eines realen LCKW-Schadenfalls in der wasserungesättigten Bodenzone werden mit Hilfe des numerischen Modells Aussagen über die Schadstoffbelastung im Boden und über die Sanierungsdauer der zur Behebung dieses Schadenfalls angewandten Bodenluftabsaugung getroffen.

Im schadstoffbelasteten Bereich durchgeführte Beprobungen der Bodenluft (Gasphase) und des Bodens (feste Phase) sowie Ergebnisse vergleichbarer experimenteller Studien weisen darauf hin, dass aufgrund der mehrjährigen Aufenthaltszeit der Schadstoffe in der wasserungesättigten Bodenzone überwiegend die Eigenschaften des festen Phase sowie die Wechselwirkungen der LCKW mit der festen Phase für die Abschätzung der Schadstoffmasse und Sanierungsdauer eine bedeutende Rolle spielen.

Die Abschätzungen werden mit Hilfe von „Best-Case“- bzw. „Worst-Case“-Szenarien vorgenommen: Es wird gezeigt, dass die Schadstoffmasse im System vorwiegend durch die Größenordnung der Sorptionskapazität des Bodens und die Sanierungsdauer vorwiegend durch die Größenordnung der intrapartikulären Diffusionsflüsse beeinflusst wird.

Extended English summary

Present thesis has been written in context of the work-scope “Transport and reaction in the water unsaturated soil zone” in sub-project D2 “Flows in surface, soil and ground water” of SFB 359 “Reactive flows, diffusion and transport” at the Ruprecht-Karls-University of Heidelberg.

The objective of this study is to develop a numerical model for the simulation of soil vapor extraction systems at the laboratory and field scale. The soil vapor extraction technique is used to remove volatile chlorinated hydrocarbons (VCHC) from the water unsaturated soil zone. The developed numerical model solves two- and three-dimensional equations of flow, transport and interfacial transfer of a non-isothermal n -component and 3-phase system. For this, a stationary distribution of phase saturations and a thermal equilibrium of the phases is assumed. The main focus of mathematical modeling is on the detailed description and quantification of the physical and chemical processes that govern the kinetics of mass transfer across the gas, water and solid phase. Model parameters of higher spatial variability can be generated geostatistically in consideration of measured data.

The thesis contributes to following tasks:

- Detailed mathematical modeling of the relevant physical and chemical processes.
- Test of the numerical discretization in 1d with analytical and semi-analytical solutions.
- Validation of the mathematical model in 2d on the basis of experimental data.
- Application of the numerical model in 3d as decision-support tool for the design and processing of a field experiment.

Applied methods Mathematical modeling of advective and dispersive fluxes of mass and energy is done using effective parameters and equations that are suggested and proved by the volume averaging and homogenization technique.

The physical and chemical properties of the different organic contaminants are taken into account. In particular for the gas phase, several methods exist that describe the multi-component character of density, viscosity and diffusion coefficients.

Modeling of the interfacial mass transfer kinetics (gas-water, water-solid) is done using a two-film model. This model is applicable in cases of stagnant or laminar flow conditions near the interface. An important input variable required to calculate the volumetric mass transfer rates is – beyond a measure for the thermodynamic non-equilibrium – the so-called volumetric mass transfer rate coefficient. This parameter is a function of the volumetric interfacial area and of the diffusion coefficients and flow velocities to both sides of the interface.

After describing mathematically the physical and chemical processes, the balance equations (a system of partial and ordinary differential equations) are transformed into dimensionless form, assuming a simple case concerning the initial and boundary conditions. From this, first insights can be obtained about the significance of single model parameters.

For numerical solution, the system of partial and ordinary differential equations is discretized – in context of the method of lines approach – spatially by a vertex-centered finite volume scheme and temporally by an implicit *Euler* time stepping scheme. By applying the *Newton* method, the iteration equations are linearized, providing subsequently the solution vector with the aid of a standard multi-grid method and a block *Gauss-Seidel* smoother.

The software framework UG and an implemented discretization for the solution of large systems of advection-diffusions-reaction systems (UG-SYS) contribute importantly to this. Computational effort is reduced notably through a problem-oriented sparse-matrix storage concept, through a control of the time step on the basis of the convergence rate and through the combination of a standard multi-grid method with a block *Gauss-Seidel* smoother, as well as through the spatial adaption of the multi-grid on the basis of the local interpolation error.

Practical application of the numerical model to a field experiment is faced with the problem that values of measured physical parameters are inhomogeneously distributed over the area under investigation. In the case of soil vapor extraction systems this concerns parameters like, e.g., the contaminant concentrations, the intrinsic permeability or the phase saturations. In this context, an often used method is the so-called *Krige* technique, a technique that uses spatial correlations among measured variables for parameter estimation and that provides a criterion for the quality of estimation, the so-called *Krige* variance.

Results and their relevance

Detailed description of the relevant physical and chemical processes After describing mathematically the contaminant transport and interfacial transfer processes of the considered n -component and 3-phase system, the balance equations are transformed into dimensionless form. On the basis of this, conditions of thermodynamic equilibrium or non-equilibrium can be distinguished by declaring critical flow velocities or critical lengths. Furthermore, expressi-

ons indicating thermodynamic equilibrium are defined for the kinetic gas-water and water-soil mass transfer. These can be used for analysis, evaluation and efficient control of real world applications.

Test of the numerical discretization in 1d with analytical and semi-analytical solutions

The numerical discretization is tested with analytical and semi-analytical solutions for different relevant cases in one spatial dimension concerning the gas phase pressure, contaminant transport and interfacial transfer. This procedure is used for verification of both the precision of the numerical solution and the correct implementation of the balance equations. For gas phase pressure a very good consistence is achieved between the analytical and numerical solution. For contaminant transport and interfacial transfer a good consistence is achieved between the semi-analytical and numerical solution, as long as the area of validity is kept for the semi-analytical solution.

Validation of the mathematical model in 2d on the basis of experimental data The mathematical modeling is validated for the two dimensional case with the aid of experimental data. This is realized on the basis of a laboratory experiment of Fischer et al. (1996), in which the gas-water mass transfer of several CHC – induced by a stationary gas flow – should be quantified in a water unsaturated quartz sand packing.

By means of simulations, it is shown for this experiment, that the long-term fading of contaminant concentrations in the gas phase is controlled not only by the volatility and diffusivity of the contaminants in the water phase, but also by the contaminant sorptivity on the mineral surface.

This is done through a scaling of the mass transfer rate coefficients with an effective grain diameter and through an estimation of the water-soil distribution coefficients proportional to the octanol-water distribution coefficients. Through this, proportions are maintained in the simulations regarding the physical and chemical properties of the CHC.

Application of the numerical model in 3d as decision-support tool for the design and processing of a field experiment On the basis of a real VCHC loss in the water unsaturated soil zone, forecasts are made about the overall impairment and mandatory cleanup time by using the numerical model.

Contaminant samples of soil air (gas phase) and soil substrate (solid phase), as well as results of comparable experimental studies indicate that – due to the perennial residence time of the contaminants in the water unsaturated soil zone – both the properties of the solid phase and

the interactions between VCHC and the solid phase play an important role for the estimation of the contaminant bulk mass and cleanup time.

This is done with the aid of best case and worst case scenarios. It is shown that the contaminant bulk mass is controlled predominantly by the magnitude of the soil sorption capacity and that the cleanup time is controlled predominantly by the magnitude of the intra-particle diffusive flux.

Keywords: soil vapor extraction, volatile chlorinated hydrocarbon, water unsaturated soil zone, interfacial mass transfer kinetics, two-film model, intra-particle diffusion, finite volume method, standard multi-grid method, sparse-matrix storage concept, error estimation, grid adaptation.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation und Aufgabenstellung

Durch die industrielle Produktion gelangen Stoffe in die Umwelt, die dort zuvor nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden waren. Ein Beispiel hierfür sind chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), welche über Transportvorgänge in der Hydrosphäre ausgebreitet werden und eine langfristige Gefährdung der Boden- und Grundwasserqualität darstellen.

Nach Kohler (1991) und Hirner et al. (2000) werden CKW hauptsächlich zur Textilreinigung und in der Metallverarbeitung zum Entfetten der Werkstücke eingesetzt. In geringeren Mengen werden sie als Lösemittel in Klebstoffen, bei der Kunststoffverarbeitung, bei chemischen Synthesen und zur Lackentfernung verwendet. CKW sind zudem als Weichmacher und Flammschutzmittel in Textilien, Lederwaren, Lackfarben und Metallschneidehilfsmitteln sowie in PVC-Kunststoffen enthalten. Für die Bundesrepublik Deutschland wurde für 1984 ein Verbrauch der wichtigsten CKW (Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethan und Tetrachlorethan) von ca. 260 000 t angegeben. CKW galten lange Zeit als ökologisch unbedenklich, bei vielen CKW besteht jedoch begründeter Verdacht auf Karzinogenität (z.B. 1,1-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan). Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethan und 1,3-Dichlorpropen sind nachweislich krebserregend. Alle CKW sind stark (z.B. Tetrachlormethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1-Dichlorethan) bis schwach (z.B. Trichlorethan, Tetrachlorethan, 1,1,1-Trichlorethan und Dichlormethan) lebertoxisch. Ihre Abbauprodukte in der Troposphäre stehen unter Verdacht, an den Waldschäden beteiligt zu sein. Das in der Stratosphäre persistente 1,1,1-Trichlorethan zerstört die Ozonschicht. Der verhältnismäßig niedrige Siedepunkt und eine gegenüber polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) deutlich bessere Wasserlöslichkeit verleihen diesen Stoffen ein hohes Ausbreitungsvermögen und damit eine große Mobilität in der Umwelt. Sehr leichtflüchtige CKW

können Betonwände in Kanalisationsrohren und Dichtungsfolien von Deponien durchdringen. Im Gegensatz zu Mineralölkohlenwasserstoffen weisen leichtflüchtige CKW eine höhere Dichte als Wasser auf und überwinden daher in vertikaler Richtung wassergesättigte Bereiche bis hin zur Grundwassersohle. Während zur Metallentfettung bereits zunehmend wässrige Lösungsmittel verwendet werden, kommt bei der Reinigung von Textilien noch immer Tetrachlorethen zum Einsatz.

Zur Entfernung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) aus der wasserungesättigten Bodenzone wird in der Regel das Verfahren der Bodenluftabsaugung (*soil vapor extraction, SVE*), siehe Abbildung 1.1, angewendet: Eine in Richtung horizontal oder vertikal gebohrter Brunnen erzeugte Gasströmung verursacht die Verdunstung der reinen organischen Phase (*nonaqueous phase liquid, NAPL*), die Verflüchtigung der im Bodenwasser gelösten Schadstoffe sowie die Desorption der Schadstoffe von den festen Bodenpartikeln.

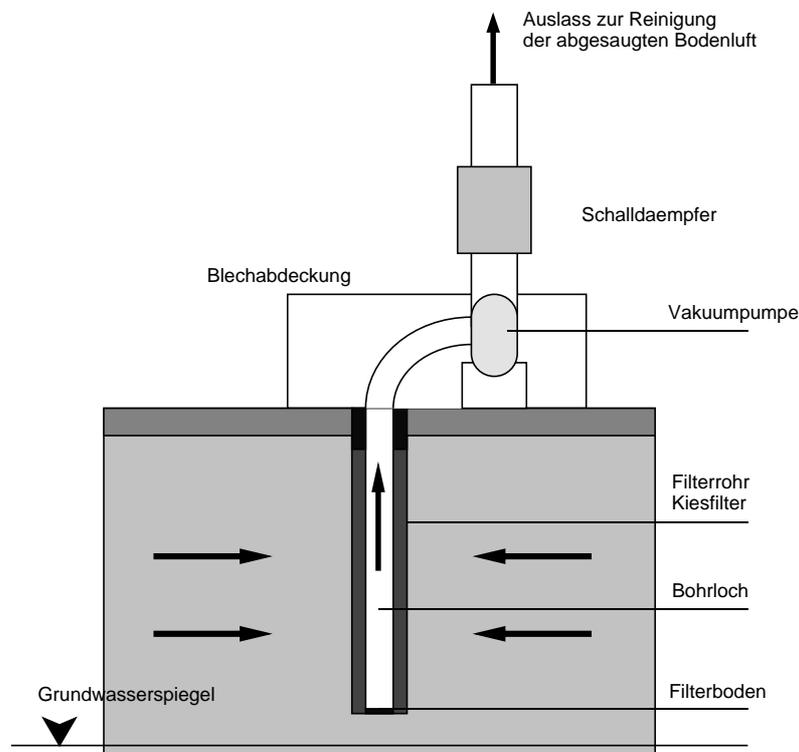


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines Bodenluftabsaugungssystems. Verändert nach Gerke et al. (1999).

Das jeweilige Ausmaß und die Art des Schadenfalls bestimmen die Gestaltung der Bodenluftabsaugungsanlage sowie die Vorgehensweise bei der Sanierung. Hieraus ergeben sich die Sanierungsdauer sowie die aufzuwendenden Kosten. Numerische Simulationen können, wenn sie Labor- und Feldexperimente ergänzen, zu einem besseren Verständnis der physikalischen und chemischen Aspekte führen, welche ein Bodenluftabsaugungssystem beschreiben und erleich-

tern so die Identifikation der Parameter und Prozesse, welche die Wirksamkeit einer Bodensanierung kontrollieren. Dies wiederum kann das technische Vorgehen beim operativen Einsatz verbessern.

1.2 Stand der Forschung

Vergleichbare Arbeiten mit Schwerpunkt auf die Modellierung und Simulation von Bodenluftabsaugungssystemen wurden in den vergangenen Jahren von verschiedenen Autoren veröffentlicht. Die numerischen Modelle unterscheiden sich dabei hinsichtlich der verwendeten numerischen Methoden sowie in der Gewichtung der berücksichtigten und modellierten physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse. So entwickeln Sepehr & Samani (1993) ein dreidimensionales Finite-Differenzen-Modell, das die Gasphasenströmung in der wasserungesättigten Bodenzone betrachtet. Sawyer & Kamakoti (1998) verwenden eine ähnliche Diskretisierung in Kombination mit einem Optimierungsalgorithmus.

Rathfelder et al. (1991) koppeln in ihrem zweidimensionalen Finite-Differenzen-Modell Stofftransport und Strömung in der Gasphase. Pennington et al. (1999), Gerke et al. (1999) und Wang et al. (2000) entwickeln ähnliche Modelle, nutzen jedoch Standard-Galerkin- oder gemischte Finite-Elemente-Diskretisierungen. Pennington et al. (1999) verwenden zudem eine Technik zur räumlichen Verfeinerung und Vergrößerung des Gitters. Gerke et al. (1999) verwenden zusätzlich einen Algorithmus für die stochastische Optimierung der Parameter. Wang et al. (2000) lösen die Stofftransportgleichung mit einer „Eulerian-Lagrangian-Localized-Adjoint“-Methode (ELLAM).

Eine Reihe von komplexeren numerischen Modellen hinsichtlich der berücksichtigten physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse mit einer oder mehreren Erweiterungen existieren: Brusseau (1991) konzentriert sich in seinem eindimensionalen Finite-Differenzen-Modell auf advektiv und diffusiv dominierte Bereiche des Schadstofftransports und den daraus folgenden Möglichkeiten kinetischer Massenübergänge zwischen der gasförmigen, wässrigen und festen Phase. Gierke et al. (1992) vergleichen mit einem eindimensionalen Modell den Einfluss des kinetischen Gas-Wasser-Massenübergangs und des Prozesses der intrapartikulären Diffusion. Armstrong et al. (1994) entwickeln ein zweidimensionales Finite-Elemente-Modell, das kinetische Massenübergänge zwischen der gasförmigen und wässrigen Phase sowie zwischen der wässrigen und festen Phase berechnet. Fischer et al. (1996) und Fischer et al. (1998) nutzen dieses Modell zur Quantifizierung des kinetischen Gas-Wasser-Massenübergangs in einer wasserungesättigten Quarzsandpackung. Ng & Mei (1999) untersuchen mit einem eindimensionalen Modell Mehrkomponenteneffekte im Fall einer der Gasströmung zugänglichen (freien) oder nicht zugänglichen (gefangenen) Residualsättigung der NAPL-Phase. Rathfel-

der et al. (1999) integrieren in einem vergleichsweise weitentwickelten zweidimensionalen Finite-Elemente-Modell die Zweiphasenströmung von Gas und Wasser, die kinetischen Massenübergänge zwischen der Gasphase, der wässrigen Phase, der festen Phase und der NAPL-Phase sowie eine Monod-Kinetik für den aeroben biologischen Abbau.

Im Rahmen der wärmebeschleunigten Bodenluftabsaugung untersuchen Webb & Phelan (1997) mit ihrem dreidimensionalen Finite-Elemente-Modell auf einem unstrukturierten Gitter die Dreiphasenströmung von Gas, Wasser und NAPL in einem geschichteten Boden. Helmig et al. (1998) vergleichen mit Hilfe einer zweidimensionalen Finite-Volumen-Diskretisierung des Programmpakets UG (Bastian et al. 1997) auf Grundlage eines Säulenversuchs den Wärmetransport und die Zweiphasenströmung von Gas und Wasser im Fall einer Injektion von kalter Luft, heißer Luft sowie heißem Wasserdampf.

Bei den bisher veröffentlichten numerischen Modellen werden im Allgemeinen, abgesehen von Helmig et al. (1998) und Wang et al. (2000), modernere numerische Methoden zur Reduzierung des Rechenaufwands nicht verwendet: Hierzu gehören z.B. schnelle Löser für lineare Gleichungssysteme wie z.B. das Mehrgitterverfahren oder Techniken zur räumlichen Verfeinerung und Vergröberung des Gitters. Keines der Programme nutzt problemorientierte Konzepte zur Speicherung dünn besetzter Matrizen (Neuß 1999). Bei einigen numerischen Modellen fehlt insbesondere bezüglich des Stofftransports die Verwendung einer lokal konservativen numerischen Diskretisierung.

Hinsichtlich der mathematischen Modellierung werden generell kinetische Massenübergänge zwischen den Phasen entweder vernachlässigt oder nur vereinfacht beschrieben: Es wird in vielen numerischen Studien nicht der Versuch unternommen, auf der Grundlage physikalisch-chemischer Eigenschaften der CKW und Phasen sowie geometrischer Zwänge im Mehrphasensystem eine Quantifizierung der Massenübergänge vorzunehmen. Es fehlt außerdem bei vielen Studien eine dimensionslose Betrachtung der physikalischen Erhaltungsgleichungen, ohne die eine Einordnung und Beurteilung der Massen- und Energieflüsse im betrachteten Mehrkomponenten- und Mehrphasensystem nicht möglich ist.

Neben den numerischen Modellen existieren eine Reihe von analytischen Betrachtungen: Shan et al. (1992) leiten für den radial konvergenten Fluss auf einen aktiven Brunnen analytische Lösungen für das stationäre Druckfeld der Gasphase im Fall eines isotropen und anisotropen porösen Mediums her. Kaleris & Croisé (1997) beschreiben für den radial konvergenten Fluss auf einen aktiven Brunnen auf Grundlage des idealen Rührkesselmodells und des Pfropfenströmungsmodells analytische Lösungen für den Schadstofftransport in der Gasphase unter Berücksichtigung kinetischer Massenübergänge zwischen der festen und wässrigen Phase. Aufbauend hierauf liefern Kaleris & Croisé (1999) weitere analytische Lösungen für den Fall eines geschichteten Bodens. Goltz & Oxley (1994) und Huang & Goltz (1999) leiten für den radial

konvergenten Fluss auf einen aktiven Brunnen auf Grundlage des mathematische Modells von Brusseau (1991) analytische Näherungen und eine exakte analytische Lösung her. Ng (1999) untersucht mit der Methode der Homogenisierung den Schadstofftransport durch hydrodynamische Dispersion in einem geschichteten wasserungesättigten porösen Medium.

1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Das Ziel dieser Dissertation ist die Entwicklung eines numerischen Modells zur Simulation von Bodenluftabsaugungssystemen im Labor- und Feldmaßstab. Das entwickelte numerische Modell löst zwei- und dreidimensionale Strömungs-, Transport- und Phasenübergangsgleichungen eines nicht-isothermen n -Komponenten- und 3-Phasensystems. Es wird dabei von einer stationären Verteilung der Volumenanteile und einem thermischen Gleichgewicht der Phasen ausgegangen. Der Schwerpunkt der mathematischen Modellierung liegt auf einer detaillierten Beschreibung und Quantifizierung der physikalisch-chemischen Prozesse, welche die kinetischen Massenübergänge zwischen der gasförmigen, wässrigen und festen Phase steuern. Modellparameter höherer räumlicher Variabilität können unter Berücksichtigung gemessener Daten geostatistisch erzeugt werden.

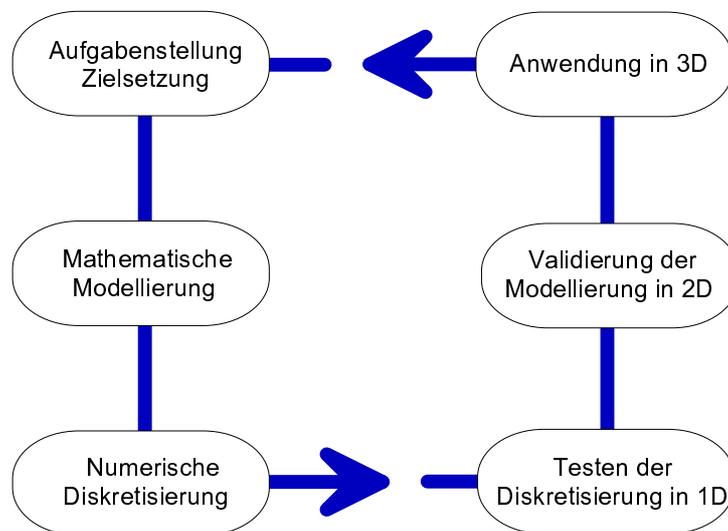


Abbildung 1.2: Vorgehensweise zur Dissertation.

Im Methodenkapitel erfolgt nach einer detaillierten Beschreibung der relevanten physikalisch-chemischen Prozesse und ihrer mathematischen Modellierung (Abschnitt 2.1) eine Darstellung der numerischen Methoden (Abschnitt 2.2) und analytischen Methoden (Abschnitt 2.3) zur Lösung des im Modellierungsabschnitt eingeführten Systems von partiellen und gewöhnlichen Differentialgleichungen. Das Methodenkapitel schließt in Abschnitt 2.4 mit einer Darstellung

der bei der Aufbereitung und Analyse von Feldmessdaten zu gebrauchenden geostatistischen Methoden.

Im Ergebniskapitel wird zunächst die Gültigkeit der numerischen Diskretisierung anhand analytischer und semi-analytischer Lösungen getestet (Abschnitt 3.1). Anschließend wird die mathematische Modellierung auf der Grundlage eines Laborexperiments validiert (Abschnitt 3.2). Abschließend erfolgt die Anwendung des numerischen Modells als Entscheidungshilfe bei der Planung und Durchführung eines konkreten Feldexperiments (Abschnitt 3.3).

Kapitel 2

Methoden

Das Kapitel 2 dient zur Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden. Es erfolgt in Abschnitt 2.1 zunächst eine Beschreibung des entwickelten mathematischen Modells in Hinblick auf physikalisch-chemische Grundlagen und Zusammenhänge. In den darauf folgenden Abschnitten 2.2 und 2.3 werden numerische und analytische Methoden zur Lösung des im Modellierungsabschnitt eingeführten Systems von partiellen und gewöhnlichen Differentialgleichungen erläutert. Das Methodenkapitel schließt in Abschnitt 2.4 mit einer Darstellung der bei der Aufbereitung und Analyse von Feldmessdaten zu gebrauchenden geostatistischen Methoden.

2.1 Mathematische Modellierung der physikalisch-chemischen Prozesse

2.1.1 Annahmen

Wir haben es mit der Strömung eines Gasgemisches durch ein wasserungesättigtes poröses Medium zu tun sowie mit den Massenübergängen zwischen der Gasphase (g), wässrigen Phase (w) und festen Phase (s). Es wird ein Schadenfall betrachtet, der durch geringe Schadstoffausträge und lange Sanierungszeiten charakterisiert ist, d.h., eine reine organische Phase ist nicht mehr existent. Wir vernachlässigen Infiltrationsereignisse und nehmen eine zeitlich unbewegliche wässrige Phase an; die Verteilung der Volumenanteile der Phasen sei also stationär. Die Gasphase ist kompressibel, jedoch seien zeitliche Dichteänderungen gegenüber räumlichen Dichteänderungen vernachlässigbar. Die wässrige Phase und feste Phase seien inkompressibel. Der advective und diffusive Stofftransport in der wässrigen und festen Phase wird auf der makroskopischen Skala vernachlässigt. Massenübergänge zwischen der Gasphase und festen

Phase werden nicht berücksichtigt. Das ist zulässig, solange eine benetzende wässrige Phase im Boden vorhanden ist; siehe Gierke et al. (1992) und Thoma et al. (1999). Bei den in Bodenluftabsaugungssystemen auftretenden *Nusselt*-Zahlen und Wärmeübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten kann angenommen werden, dass sich die Phasen in einem thermischen Gleichgewicht befinden. Es wird außerdem angenommen, dass die massenspezifischen isobaren Wärmekapazitäten der Phasen temperaturunabhängig sind. Die bei einer Bodenluftabsaugung erfolgende Zufuhr von Sauerstoff in den schadstoffbelasteten Bereich kann zu einer Beschleunigung aerober biologischer Abbaumechanismen führen; diese werden im Folgenden nicht berücksichtigt.

2.1.2 Das mathematische Gebiet

Zunächst soll der Raum eines Bodenluftabsaugungssystems mathematisch beschrieben werden. Es handelt sich dabei um ein dreidimensionales Gebiet mit aktiven und passiven zylinderförmigen Brunnen unterschiedlicher Höhe: Sei also Ω in Anlehnung an Gerke et al. (1999) ein offenes Gebiet in \mathbf{R}^3 , $\{\mathbf{x}_j := (x, y, z)_j \in \Omega : z_j = z_i, (i, j = 1 \dots N)\}$ sei eine Menge innerer Punkte sowie $r_j > 0$ Radien und $h_j > 0$ Höhen, so dass die abgeschlossenen Hüllen der Zylinder $\Omega_j = \{\mathbf{x} := (x, y, z) \in \mathbf{R}^3 : |(x, y) - (x, y)_j| < r_j, |z - z_j| < h_j\}$ zu Ω gehören, d.h. $\overline{\Omega}_j \subset \Omega$. Die abgeschlossenen Hüllen der Zylinder schneiden sich nicht: $\overline{\Omega}_j \cap \overline{\Omega}_i = \emptyset$ für $i \neq j$. Wir definieren $\Gamma_j = \partial\Omega_j$ und $\Omega_H = \Omega \setminus \bigcup_{j=1}^N \overline{\Omega}_j$ und $\Gamma = \partial\Omega$.

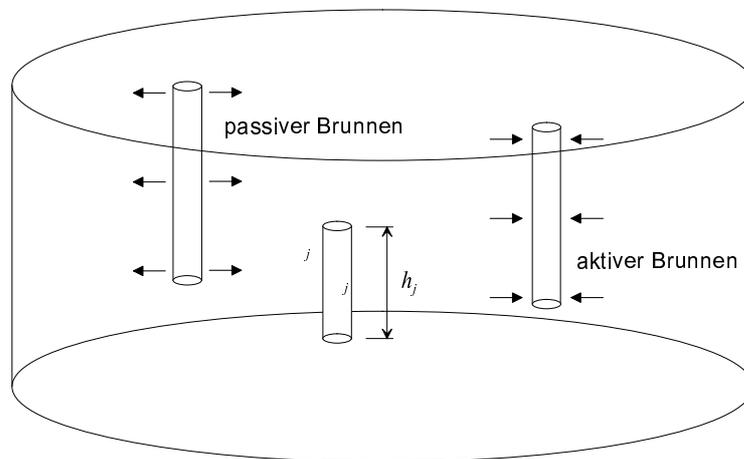


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des mathematischen Gebiets.

2.1.3 Erhaltungsgleichungen

Die makroskopische Erhaltungsgleichung für die Masse der Komponente κ auf dem Gebiet Ω_H sei:

$$\phi S_g \rho_g \frac{\partial X_g^\kappa}{\partial t} + \phi S_w \rho_w \frac{\partial X_w^\kappa}{\partial t} + (1 - \phi) \rho_s \frac{\partial X_s^\kappa}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi S_g (\rho_g X_g^\kappa \mathbf{v}_g - \mathbf{F}_g^\kappa)] = r_g^\kappa, \quad (2.1)$$

dabei ist

$$\phi S_w \rho_w \frac{\partial X_w^\kappa}{\partial t} = m_{gw}^\kappa - m_{ws}^\kappa \quad (2.2)$$

und

$$(1 - \phi) \rho_s \frac{\partial X_s^\kappa}{\partial t} = m_{ws}^\kappa. \quad (2.3)$$

Für die Gesamtmasse schreiben wir

$$\nabla \cdot (\phi S_g \rho_g \mathbf{v}_g) = r_g \quad (2.4)$$

und für die Energie

$$\begin{aligned} & [\phi (S_g \rho_g c_g + S_w \rho_w c_w) + (1 - \phi) \rho_s c_s] \frac{\partial T}{\partial t} \\ & + \nabla \cdot [\phi S_g (\rho_g c_g T \mathbf{v}_g - \mathbf{F}_g^h) - \phi S_w \mathbf{F}_w^h - (1 - \phi) \mathbf{F}_s^h] = s_g, \end{aligned} \quad (2.5)$$

wobei die Massendichte der Gasphase durch das ideale Gasgesetz,

$$\rho_g = \frac{M_g p_g}{RT}, \quad (2.6)$$

gegeben ist. Folgende zusätzliche Bedingungen müssen erfüllt sein:

$$S_g + S_w = 1, \quad \sum_{\kappa=1}^n X_\alpha^\kappa = 1 \quad \text{für } \alpha \in \{g, w, s\}; \quad (2.7)$$

dabei ist ϕ die Porosität (Anteil des Hohlraumvolumens am Gesamtvolumen), S_g und S_w sind die Sättigungsgrade für die Gasphase und wässrige Phase, X_α^κ ist der Massenbruch der Komponente κ in der Phase α , \mathbf{v}_g ist der intrinsische Geschwindigkeitsvektor der Gasphase, \mathbf{F}_g^κ ist der hydrodynamisch dispersive Massenfluss der Komponente κ in der Gasphase, r_g^κ ist die volumenspezifische Extraktionsgeschwindigkeit der Komponente κ in der Gasphase, $m_{\alpha\beta}^\kappa$ ist die volumenspezifische Massenübergangsgeschwindigkeit der Komponente κ zwischen der Phase α und Phase β . r_g ist die volumenspezifische Extraktionsgeschwindigkeit der Gesamtmasse in

der Gasphase, c_α ist die massenspezifische isobare Wärmekapazität der Phase α , T ist die Temperatur, \mathbf{F}_g^h ist der hydrodynamisch dispersive Wärmefluss in der Gasphase, \mathbf{F}_w^h bzw. \mathbf{F}_s^h sind der diffusive Wärmefluss in der wässrigen bzw. festen Phase, s_g ist die volumenspezifische Extraktionsgeschwindigkeit der Wärme in der Gasphase, p_g ist der Druck der Gasphase, M_g ist die molare Masse der Gasphase, R ist die allgemeine Gaskonstante.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Erhaltungsgleichungen (2.1)-(2.5) nur einer intuitiven Modellvorstellung entsprechen, da sie nicht von den Erhaltungsgleichungen der Porenskala unter Nutzung einer „Upscaling“-Theorie hergeleitet wurden. Die Anwendung der „Volume-Averaging“-Methode würde z.B. zur Berücksichtigung weiterer Terme und Transportkoeffizienten, in denen im wesentlichen die Porengeometrie eingeht, führen (Hassanizadeh & Gray 1979; Bear & Bachmat 1986; Kaviany 1995). Deren genaue Berechnung erfordert jedoch am Ende eine Lösung der *Stokes*- oder *Navier-Stokes*-Gleichungen auf der Porenskala, siehe z.B. Quintard et al. (1997). Für die Modellierung und Simulation einer Bodenluftabsaugung auf der Feldskala mit Eingangsparametern auf der Grundlage von punktuellen Messungen und räumlicher Interpolation wäre das höchstens von qualitativem Nutzen.

2.1.4 Advektiver Fluss

Der intrinsische Geschwindigkeitsvektor (oder auch Porengeschwindigkeitsvektor) der Gasphase \mathbf{v}_g wird durch das Gesetz von *Darcy* (makroskopische Impulserhaltung) berechnet. *Henry Darcy* veröffentlichte 1856 diese Gleichung in Zusammenhang mit seinen Versuchen zur „*Détermination des lois d'écoulement de l'eau à travers le sable*“. Das Gesetz von *Darcy* in seiner linearen Gestalt ist zunächst nur anwendbar für eine inkompressible und laminare ($1 < Re < 10$) sowie stationäre Einphasenströmung in einem porösen Medium. Obwohl diese Gleichung über Jahrzehnte immer wieder experimentell bestätigt und angewendet wurde, gelang erst *Tartar* (1980) eine rigorose mathematische Herleitung dieser Gesetzmäßigkeit für eine periodische Struktur durch eine Homogenisierung der *Stokes*-Gleichungen (mikroskopische Impulserhaltung). Daraus lässt sich die Gültigkeit des Gesetzes aber auch für die kompressible und laminare sowie stationäre Einphasenströmung in einem porösen Medium zeigen (*Sanchez-Palencia* 1980, S. 140).

Für die Strömung eines Gases kann das Gravitationspotential vernachlässigt werden, der intrinsische Geschwindigkeitsvektor der Gasphase \mathbf{v}_g , bzw. die Filtergeschwindigkeit der Gasphase $\phi S_g \mathbf{v}_g$ ist dann durch

$$\phi S_g \mathbf{v}_g = -\frac{k_{rg} \mathbf{K}}{\mu_g} \nabla p_g \quad (2.8)$$

darstellbar; k_{r_g} ist dabei die relative Permeabilität, \mathbf{K} ist der Tensor für die intrinsische Permeabilität, μ_g ist die Viskosität des Gasgemisches.

2.1.4.1 Intrinsische Permeabilität

Die intrinsische Permeabilität ist ein Maß für die hydraulische Leitfähigkeit eines porösen Mediums. Wird eine gesättigte Strömung ($S_g = 1$, $k_{r_g} = 1$) durch ein Bündel von Kapillarröhren mit Durchmesser d_p betrachtet, so lässt sich die Bedeutung der intrinsischen Permeabilität \mathbf{K} recht einfach veranschaulichen, siehe Kaviani (1995, S. 30). Für ein Medium mit n Kapillarröhren pro Einheitsfläche ist die Porosität $\phi = n\pi d_p^2/4$. Im Fall stationärer Fließbedingungen wird der Druckgradient durch Integration der eindimensionalen *Navier-Stokes*-Gleichungen gefunden, das führt zum Gesetz von *Hagen-Poiseuille*:

$$v_g = -\frac{d_p^2}{32\mu_g} \frac{dp_g}{dx}. \quad (2.9)$$

Die *Darcysche* oder auch Filtergeschwindigkeit v_D ist nichts anderes als das Produkt aus Porengeschwindigkeit v_g und Porosität ϕ :

$$v_D = \phi v_g = -\frac{n\pi d_p^4}{128\mu_g} \frac{dp_g}{dx}. \quad (2.10)$$

Der Vergleich mit Gleichung (2.8) liefert für den Skalar der intrinsischen Permeabilität

$$K = \frac{n\pi d_p^4}{128} = \frac{\phi d_p^2}{32}. \quad (2.11)$$

In natürlichen Böden gibt es in der Regel keinen derartig einfachen Zusammenhang zwischen Permeabilität, Korngröße und Porosität. Für praktische Anwendungen könnte Gleichung (2.11) nur einer Abschätzung der Größenordnung dienen. Zur genaueren Bestimmung der intrinsischen Permeabilität sind Labormessungen mit ungestörten Bodenproben oder Feldmessungen z.B. auf der Grundlage von Markierversuchen (Tracerexperimenten) unerlässlich.

2.1.4.2 Viskosität des Gasgemisches

Alle Methoden zur Abschätzung der Viskosität von Gasen basieren entweder auf der *Chapman-Enskog*-Theorie (Hirschfelder et al. 1954; Bird et al. 1960; Reid et al. 1987) oder auf dem Gesetz der korrespondierenden Zustände (Moore & Hummel 1983; Reid et al. 1987). Die zu Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelte Theorie von *Chapman* und *Enskog* ist eine strenge kinetische Betrachtung für einatomige Gase bei geringem Druck und liefert Ausdrücke für die Transportkoeffizienten in Abhängigkeit von der potentiellen Energie der Wechselwirkungen zwischen

zwei Molekülen der Gasphase. Das von *van der Waals* 1881 formulierte Gesetz der korrespondierenden Zustände beruht auf der experimentellen Beobachtung, dass alle Gase in recht guter Näherung derselben Zustandsgleichung gehorchen, wenn man anstelle der üblichen Variablen Druck (p), Volumen (V) und Temperatur (T) die reduzierten Größen, d.h. das Verhältnis der Variable zu ihrem jeweiligen kritischen Wert, also $p_r := p/p_c$, $V_r := V/V_c$ und $T_r := T/T_c$, einsetzt. Der kritische Druck p_c , das kritische Volumen V_c und die kritische Temperatur T_c beschreiben den sogenannten kritischen Punkt, der den Endpunkt der Dampfdruckkurve beschreibt. Dieser Punkt ist dadurch ausgezeichnet, dass zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf kein Dichteunterschied mehr besteht und somit die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet. Eine Verflüssigung des Gases, z.B. durch eine Erhöhung des Druckes p , ist am kritischen Punkt nicht mehr möglich.

Die Theorie von *Chapman* und *Enskog* kann zur Bestimmung der Viskosität von Gasgemischen erweitert werden. Die hierfür hergeleiteten Ausdrücke sind jedoch eher unhandlich und werden nur selten angewendet. Eine starke Vereinfachung des rigorosen kinetischen Ansatzes stellt die von *Wilke* (Bird et al. 1960; Reid et al. 1987) vorgeschlagene Methode dar. Sie vernachlässigt Effekte zweiter Ordnung und erfordert Kenntnis über die Viskositäten der reinen gasförmigen Komponenten:

$$\mu_g = \sum_{\iota=1}^n \frac{x_g^\iota \mu_g^\iota}{\sum_{\kappa=1}^n x_g^\kappa \Phi_{\iota\kappa}} \quad (2.12)$$

mit

$$\Phi_{\iota\kappa} = \frac{\left[1 + \left(\mu_g^\iota / \mu_g^\kappa\right)^{1/2} \left(M^\kappa / M^\iota\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8 \left(1 + M^\iota / M^\kappa\right)\right]^{1/2}}; \quad (2.13)$$

dabei ist x_g^κ der Molenbruch der Komponente κ in der Gasphase, M^κ ist die molare Masse der Komponente κ , μ_g^κ ist die Viskosität der reinen gasförmigen Komponente κ . Der relative Fehler dieser Methode ist nach Reid et al. (1987, S. 409) geringer als 12 % und liegt durchschnittlich bei ca. 4 %.

Die im Rahmen der *Chapman-Enskog*-Theorie zur Bestimmung der potentiellen Energie der zwischenmolekularen Wechselwirkungen erforderlichen experimentellen Daten, das ist z.B. die sogenannte charakteristische Energie ϵ sowie der molekulare Kollisionsdurchmesser σ , sind für die meisten LCKW mit zwei Kohlenstoffatomen nicht verfügbar. Kritische Zustandsvariablen, die in das Gesetz der korrespondierenden Zustände eingehen, sind hingegen für diese Verbindungen in der Literatur, z.B. in Lide (1997), eher zu finden. Zur Abschätzung der Viskositäten der reinen gasförmigen organischen Komponenten bietet sich deshalb z.B. die Methode von

Reichenberg (Reid et al. 1987) an:

$$\mu_g^\kappa = \frac{10M^\kappa T}{a^* [1 + (4/T_c^\kappa)] [1 + 0,36T_r^\kappa (T_r^\kappa - 1)]^{1/6}} \frac{T_r^\kappa (1 + 270(\eta_r^\kappa)^4)}{T_r^\kappa + 270(\eta_r^\kappa)^4}; \quad (2.14)$$

dabei ist a^* ein Parameter, der sich auf die Struktur des organischen Moleküls bezieht, T_c^κ ist die kritische Temperatur der Komponente κ , T_r^κ ist die reduzierte Temperatur der Komponente κ , η_r^κ ist das reduzierte Dipolmoment der Komponente κ . Der relative Fehler dieser Methode ist nach Reid et al. (1987, S. 399) geringer als 6 % und liegt durchschnittlich bei 1,9 %.

2.1.4.3 Relative Permeabilität

Füllen mehrer Fluide den Hohlraum eines porösen Mediums aus, so beeinträchtigen sich diese in ihrem Fließverhalten. Nach Bear (1972) ist die Größe der Querschnittsfläche, welche für den Fluss einer Phase zur Verfügung steht, sowie die Tortuosität (Gewundenheit) des Fließweges abhängig von der räumlichen Anordnung der Phasen. Diese Abhängigkeit wird durch die relative Permeabilität $k_{r\alpha}$ berücksichtigt. Dabei spielen die Benetzungseigenschaften der fluiden Phasen sowie die Benetzbarkeit der festen Phase eine bedeutende Rolle. Nach Bear & Bachmat (1991) zeigen Experimente für Wasser-Gas-Systeme in porösen Medien eine Abhängigkeit der relativen Permeabilität der Wasser- und Gasphase jeweils allein von ihrem Sättigungsgrad. Die wässrige Phase füllt infolge der polaren Eigenschaften des H₂O-Moleküls immer die kleineren Porenräume, die Gasphase immer die größeren Porenräume aus. Dury et al. (1999) bemerken hingegen, dass in Gas-Wasser-Systemen sich die wässrige Phase im Allgemeinen bei der Bildung einer kohärenten (zusammenhängenden) Phasenverteilung durchsetzt, während ein erheblicher Anteil der Gasphase oft in inkohärenter und isolierter Form in immobilen Bereichen der wässrigen Phase gefangen ist. Dury et al. (1999) versuchen in Anlehnung an Fischer et al. (1997) diese mikroskopische Erscheinung und ihre Auswirkungen auf den makroskopischen Strömungsprozess in der Definition für den effektiven Sättigungsgrad der Gasphase \overline{S}_g zu berücksichtigen. Hierfür werden die Sättigungsgrade S_{g_e} und S_{g_s} eingeführt:

$$\overline{S}_g = \begin{cases} \frac{S_g - S_{g_e}}{S_{g_s} - S_{g_e}} & : S_{g_e} \leq S_g \leq S_{g_s} \\ 0 & : S_g < S_{g_e} \end{cases} \quad (2.15)$$

S_{g_e} ist dabei der Sättigungsgrad der Gasphase an dem eine Gasströmung auftritt bzw. erlischt. Damit wird für die nicht-benetzende Phase der Übergangsbereich zwischen einer kohärenten und inkohärenten Verteilung definiert. S_{g_s} ist der maximal mögliche Sättigungsgrad der Gasphase, der auch durch

$$S_{g_s} = 1 - S_{w_r} \quad (2.16)$$

dargestellt werden kann. Dabei ist S_{wr} der residuale Sättigungsgrad der wässrigen Phase. Das ist für die benetzende Phase der Übergangsbereich zwischen einer kohärenten und inkohärenten Verteilung oder auch der maximal mögliche Sättigungsgrad der wässrigen Phase, der gegen die Schwerkraft aufrecht erhalten wird. Keiner dieser eingeführten Übergangsbereiche kann streng im Sinne eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes interpretiert werden, es werden dadurch jedoch experimentell reproduzierbare Schwellenwerte vereinbart. Umgekehrt ist es möglich zu definieren:

$$\overline{S_w} = \begin{cases} \frac{S_w - S_{wr}}{S_{ws} - S_{wr}} & : S_{wr} \leq S_w \leq S_{ws} \\ 0 & : S_w < S_{wr} \end{cases}, \quad (2.17)$$

wobei

$$S_{ws} = 1 - S_{ge}. \quad (2.18)$$

Es lässt sich dann leicht zeigen dass

$$\overline{S_g} = 1 - \overline{S_w} \quad (2.19)$$

erfüllt ist.

Für die Berechnung der relativen Permeabilitäten der Gasphase existieren zwei Gruppen von Parametrisierungen (Helmig 1997; Dury et al. 1999). Die erste Gruppe besteht aus empirischen Modellen, die in einfachen Potenzfunktionen die relative Permeabilität der nicht-benetzenden Phase mit dem effektiven Sättigungsgrad der benetzenden oder nicht-benetzenden Phase in Beziehung setzen (Corey 1954; Millington & Quirk 1961). Die zweite Gruppe verknüpft die relative Permeabilität mit der Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung auf der Grundlage einfacher geometrischer Annahmen, in denen der Porenraum als ein Bündel von Kapillarröhren angesehen wird. Ein klassisches Beispiel ist das Porennetzwerkmodell von Mualem (1976),

$$k_{rg} = (1 - \overline{S_w})^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\int_0^1 \frac{dS}{p_c(S)}}{\int_0^{\overline{S_w}} \frac{dS}{p_c(S)}} \right]^2, \quad (2.20)$$

und die Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung von van Genuchten (1980),

$$\overline{S_w} = [1 + (\alpha p_c)^n]^{-m} \quad (2.21)$$

mit dem Kapillardruck p_c und den empirischen Parametern n , m und α . Gleichungen (2.21) lässt sich nach einer Umformung in Gleichung (2.20) einsetzen; van Genuchten (1980) integriert den resultierenden Ausdruck für den sehr einfachen Fall $m = 1 - 1/n$ zu

$$k_{rg} = \overline{S_g}^{\frac{1}{2}} \left(1 - \left(1 - \overline{S_g} \right)^{\frac{1}{m}} \right)^{2m}. \quad (2.22)$$

2.1.5 Dispersive und diffusive Flüsse

2.1.5.1 Dispersive und diffusive Flüsse der Masse

Das Konzept der hydrodynamischen Dispersion Wird eine gelöste oder verflüchtigte Substanz durch ein poröses Medium transportiert, so zeigen Experimente, dass sich die Substanz allmählich räumlich ausbreitet und mit sowohl zunehmender Wegstrecke als auch Geschwindigkeit einen immer größer werdenden Anteil des durchströmten Gebietes einnimmt. Diese makroskopische Erscheinung wird als hydrodynamische Dispersion bezeichnet und beruht auf zwei bestimmten Prozessen der mikroskopischen Skale: Einerseits kommt es in den Hohlräumen des porösen Mediums zu ständigen räumlichen und zeitlichen Veränderungen im Strömungsfeld bezüglich der Größe und Richtung des Geschwindigkeitsvektors (mechanische Dispersion oder auch *Taylor-Aris-Dispersion*), andererseits kommt es in und zwischen den Stromlinien zu einem ständigen Fluss der Moleküle von Regionen höherer Stoffkonzentration zu Regionen niedrigerer Stoffkonzentration (molekulare Diffusion, erstes *Ficksches* Gesetz). Die Bedeutung dieser beiden Prozesse für den Transport auf makroskopischer Ebene ist unter anderem abhängig von der Schnelligkeit der Strömung. So hat bei höheren Geschwindigkeiten eher die mechanische Dispersion, bei niedrigeren Geschwindigkeiten eher die molekulare Diffusion einen Einfluss auf den Stofftransport. Die beiden Prozesse sind jedoch nicht streng voneinander zu trennen, da die mechanische Dispersion im Gegensatz zur molekularen Diffusion nicht isoliert auftreten kann (Bear 1978). Aufgrund der Ergebnisse und Argumente von sowohl stochastischen Betrachtungen (Scheidegger 1954) als auch Untersuchungen mit der „Volume-Averaging“-Methode (Whitaker 1967) ist es aber sinnvoll, das Zusammenwirken von mechanischer Dispersion und molekularer Diffusion auf makroskopischer Ebene in einer dem ersten *Fickschen* Gesetz analogen Form zu beschreiben, so dass der hydrodynamisch dispersive Massenfluss einer Komponente κ in der Gasphase dargestellt werden kann durch

$$\mathbf{F}_g^\kappa = (\mathbf{D}_g + \mathbf{D}_g^\kappa) (\rho_g \nabla X_g^\kappa). \quad (2.23)$$

Dabei ist \mathbf{D}_g der Tensor der mechanischen Dispersion und \mathbf{D}_g^κ ist der effektive Diffusionstensor der Komponente κ ; beide sind Tensoren zweiter Ordnung. Es wird von verschiedenen Autoren akzeptiert, dass der Tensor \mathbf{D}_g folgende allgemeine Gestalt haben sollte (Scheidegger 1961; Whitaker 1967; Bear 1972; Greenkorn 1983):

$$(\mathbf{D}_g)_{ij} = (\mathbf{a})_{ijkl} \frac{(\mathbf{v}_g)_k (\mathbf{v}_g)_l}{|\mathbf{v}_g|}; \quad (2.24)$$

dabei ist \mathbf{a} die sogenannte geometrische Dispersionslänge (ein Tensor vierter Ordnung, der die Struktur des Mediums beschreibt). Für ein Medium mit homogenen und richtungsunabhängigen

(isotropen) Eigenschaften kann der Tensor \mathbf{a} aufgrund seiner Symmetrieeigenschaften vereinfacht und durch nur zwei Dispersionslängen parametrisiert werden (Scheidegger 1961; Bear 1972; Bear 1978):

$$(\mathbf{a})_{ijkl} = \alpha_T \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{\alpha_L - \alpha_T}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}); \quad (2.25)$$

δ_{ij} ist dabei das *Kronecker*-Symbol, α_L und α_T sind die longitudinalen und transversalen Dispersionslängen, welche experimentell zu bestimmen sind. Durch Einsetzen von Gleichung (2.25) in Gleichung (2.24) ergibt sich schließlich

$$(\mathbf{D}_g)_{ij} = \alpha_T \delta_{ij} |\mathbf{v}_g| + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{(\mathbf{v}_g)_i (\mathbf{v}_g)_j}{|\mathbf{v}_g|}. \quad (2.26)$$

Effektiver Diffusionskoeffizient der Gasphase Theoretische und experimentelle Studien weisen darauf hin, dass der effektive Diffusionskoeffizient der Gasphase \mathbf{D}_g^κ von sowohl makroskopischen Merkmalen des Bodens, wie z.B. Porosität, Sättigungsgrad der Gasphase, Porengeometrie, Korngröße, Anordnung der Trockenrisse, horizontale und vertikale Schichtung, als auch mikroskopischen Eigenschaften, wie z.B. Größe und Gestalt der mineralischen und organischen Oberflächen, Mikroporen, Dichte der Gasphase, Temperatur, Druck, sowie von den Eigenschaften des transportierten Moleküls, wie z.B. Molekülaufbau und -größe, abhängt. Für die Modellierung eines Bodenluftabsaugungssystems kann angenommen werden, dass die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle viel kleiner ist als der mittlere Porendurchmesser im porösen Medium. Das trifft für kiesige, sandige und schluffige Böden (das sind Böden für die eine Sanierung durch eine Bodenluftabsaugung überhaupt in Frage kommt) immer zu. Das heißt, Prozesse wie die *Knudsen*-Diffusion oder der *Klinkenberg*-Effekt (Kaviany 1995; Helmig 1997) sind zu vernachlässigen.

Werden für den Stofftransport auf makroskopischer Ebene die diffusiven Massenflüsse in der wässrigen und festen Phase vernachlässigt, so lässt sich mit der „Volume-Averaging“-Methode zeigen, dass der effektive Diffusionstensor der Komponente κ in der Gasphase \mathbf{D}_g^κ von folgender Gestalt sein wird (Kaviany 1995, S. 169):

$$\mathbf{D}_g^\kappa = \phi D_g^\kappa (\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}); \quad (2.27)$$

dabei ist $\boldsymbol{\tau}$, der sogenannte Tensor für die Tortuosität (Wegigkeit), eine Funktion des Geschwindigkeitsfeldes, und D_g^κ ein polynärer Diffusionskoeffizient. Theoretischen Überlegungen zum Trotz wird in experimentellen Studien hingegen meist folgender Ansatz gewählt:

$$\mathbf{D}_g^\kappa = \phi D_g^\kappa \mathbf{I} S_g \boldsymbol{\tau}; \quad (2.28)$$

dabei ist τ der sogenannte Faktor für die Tortuosität. Das empirische Modell von Millington (1959) führt beispielsweise zu $\tau = \phi^{1/3} S_g^{7/3}$. Batterman et al. (1996) vergleichen verschiedene empirische Modelle zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten der Gasphase und zeigen für das Modell von Millington (1959) eine erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Laborwerten; lediglich bei geringen Sättigungsgraden der Gasphase kommt es zu signifikanten Unterschätzungen der beobachteten Werte. Johnson et al. (1998) vergleichen jedoch verschiedene Feldstudien und stellen für dieses Modell generell sowohl Über- als auch Unterschätzungen der gemessenen Felddaten von über 50 % fest.

Für die Berechnung des polynären Diffusionskoeffizienten D_g^κ macht es für den Fall eines sehr verdünnten Gases zunächst keinen Unterschied, ob es sich um die Diffusion in einem binären oder polynären Gemisch handelt, da die Moleküle der Spezies ohnehin nicht miteinander zusammenstoßen. Anders verhält sich das in mäßig verdünnten Gasen, wo die Moleküle sämtlicher Spezies miteinander kollidieren. Ausgangspunkt für die Berechnung von Diffusionsströmen in einem polynären Gasgemisch ist die *Stefan-Maxwellsche* Gleichung (Hirschfelder et al. 1954; Bird et al. 1960; Reid et al. 1987; Schlünder 1996). Für den recht einfachen Fall einer homogenen Mischung lässt sich daraus folgender Ausdruck für den polynären Diffusionskoeffizienten D_g^κ der Komponente κ herleiten:

$$D_g^\kappa = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq \kappa}}^n \frac{x_g^j}{D_{j,\kappa}} \right)^{-1}; \quad (2.29)$$

dabei sind $D_{j,\kappa}$ die druck- und temperaturabhängigen binären Diffusionskoeffizienten der Gasphase, welche z.B. mit einer empirischen Formel von *Fuller* (Reid et al. 1987; Schlünder 1996) berechnet werden können:

$$D_{j,\kappa} = \frac{3,198 \cdot 10^{-4} T^{7/4}}{p_g \sqrt{\frac{M^j M^\kappa}{M^\kappa + M^j}} \left(\sqrt[3]{\sum v^j} + \sqrt[3]{\sum v^\kappa} \right)^2}; \quad (2.30)$$

dabei werden \sum_{v^j} und \sum_{v^κ} durch das Aufsummieren der atomaren Diffusionsvolumina gefunden. Der relative Fehler dieser Methode ist nach Reid et al. (1987, S. 591) geringer als 23 % und liegt durchschnittlich bei 5,4 %. Genauere Abschätzungen für die binären Diffusionskoeffizienten erhält man durch Ausdrücke auf Grundlage der *Chapman-Enskog*-Theorie (Hirschfelder et al. 1954; Bird et al. 1960; Reid et al. 1987). Wie im Fall der Viskosität in Abschnitt 2.1.4.2 sind jedoch die zu messenden erforderlichen Eingangsparameter zur Bestimmung des Kollisionsintegrals für die meisten LCKW mit zwei Kohlenstoffatomen in der gegenwärtigen Literatur kaum verfügbar und könnten höchstens durch empirische Korrelationen abgeschätzt werden.

2.1.5.2 Dispersive und diffusive Flüsse der Energie

Für den hydrodynamisch dispersiven Wärmefluss der Gasphase gelten im übertragenden Sinne die bereits für den hydrodynamisch dispersiven Massenfluss der Gasphase formulierten Überlegungen, siehe Gleichung (2.23). In einer dem *Fourierschen* Gesetz analogen Form kann geschrieben werden (Kaviany 1995, S. 169):

$$\mathbf{F}_g^h = (\mathbf{D}_g + \mathbf{D}_g^h) (\rho_g c_g \nabla T); \quad (2.31)$$

dabei ist \mathbf{D}_g^h ein Tensor zweiter Ordnung des effektiven thermischen Diffusionskoeffizienten der Gasphase.

Der diffusive Wärmefluss für die wässrige und feste Phase berechnet sich nach dem *Fourierschen* Gesetz aus

$$\mathbf{F}_w^h = \mathbf{D}_w^h (\rho_w c_w \nabla T) \quad (2.32)$$

und

$$\mathbf{F}_s^h = \mathbf{D}_s^h (\rho_s c_s \nabla T); \quad (2.33)$$

dabei sind \mathbf{D}_w^h und \mathbf{D}_s^h Tensoren zweiter Ordnung der effektiven thermischen Diffusionskoeffizienten der wässrigen und festen Phase.

2.1.6 Massenübergang an den Phasengrenzflächen

Sind zwei Phasen bezüglich einer Komponente miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht, dann ist das chemische Potential der Komponente in beiden Phasen gleich groß. Im Fall einer idealen Lösung kann das chemische Potential der Komponente in flüssiger Phase z.B. auf Grundlage des *Raoultischen* Gesetzes beschrieben werden. Bei einer ideal verdünnten Lösung, d.h. einer Lösungen mit einer geringeren Konzentration des gelösten Stoffes, erfolgt dies z.B. nach dem *Henryschen* Gesetz (Moore & Hummel 1983; Atkins 1996).

Bei Bodenluftabsaugungen sind die LCKW-Konzentrationen in der entnommenen Bodenluft oft weit unterhalb der zu erwartenden thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen. Die Gründe hierfür liegen einerseits in der ungleichförmigen Verteilung der Schadstoffe im Untergrund sowie im Vorhandensein von Bereichen mit geringeren Permeabilitäten, in denen die advective Gasströmung nur bedingt mit den schadstofftragenden Phasen in Kontakt kommt (Armstrong et al. 1994). Makroporen und damit verbundene preferentielle Fließwege der Gasströmung können ähnliche Effekte hervorrufen (Popovičová & Brusseau 1997). Andererseits kommt es bezüglich der Schadstoffe an den Phasengrenzflächen lokal zu thermodynamischen

Ungleichgewichtszuständen. Das geschieht insbesondere bei der Desorption der organischen Schadstoffe von den Bodenpartikeln in den gelösten Zustand (Whood et al. 1990; Gierke et al. 1992) sowie bei der Evaporation der organischen Schadstoffe aus dem gelösten Zustand (Armstrong et al. 1994; Fischer et al. 1996). Für Schadenfälle im fortgeschrittenen Stadium ist das charakteristisch; eine reine organische Phase (NAPL-Phase) ist hier meist nicht mehr vorhanden, und die organischen Schadstoffe treten nur noch im gelösten oder adsorbierten Zustand auf. Die Durchgangskurven der LCKW in der extrahierten Bodenluft zeigen unter diesen Umständen ein ausgeprägtes „Tailing“, wodurch sich eine vollständige Sanierung sehr verzögern kann.

Verschiedene Autoren haben für die Modellierung der Bodenluftabsaugung das Auftreten von lokalen Ungleichgewichtszuständen im Bereich der Phasengrenzflächen mit kinetischen Massenübergängen erster Ordnung beschrieben (Sleep & Sykes 1989; Brusseau 1991; Rathfelder et al. 1991; Armstrong et al. 1994; Fischer et al. 1996; Kaleris & Croisé 1997; Fischer et al. 1998; Rathfelder et al. 1999). Dies beruht auf der Vorstellung, dass der Massenübergang einer Komponente zwischen zwei Phasen durch den diffusiven Massenfluss der Komponente im grenzflächennahen Bereich der Phasen gesteuert wird. Etwas allgemeiner kann dieses Phänomen mit dem sogenannten Zwei-Film-Modell nach Whitman (1923) dargestellt werden. Das Zwei-Film-Modell findet Anwendung in einer Vielzahl von Aufgabenstellungen in der Wärme- und Stoffübertragung (Bird et al. 1960; Welty et al. 1984; McCabe et al. 1993; Schwarzenbach et al. 1993; Schlünder 1996).

2.1.6.1 Das Zwei-Film-Modell

Das Zwei-Film-Modell ist anwendbar im Fall stagnierender oder laminarer Strömungsverhältnisse im grenzflächennahen Bereich der Phasen, d.h. bei Ausbildung einer sogenannten viskosen Grenzschicht zu beiden Seiten der Phasengrenzfläche, in der eher kleine *Reynolds*-Zahlen vorherrschen. In diesem Fall steht der Massenübergang einer Komponente zwischen zwei Phasen allein in Beziehung zu den diffusiven Flüssen der Komponente in den viskosen Grenzschichten (Abbildung 2.2). Wird die volumenspezifische Massenübergangsgeschwindigkeit zur Phasengrenzfläche gleichgesetzt mit der volumenspezifischen Massenübergangsgeschwindigkeit von der Phasengrenzfläche (*steady state*, stationäre Bedingungen), dann folgt gemäß einer linearisierten Form des ersten *Fickschen* Gesetzes, dass

$$m_{\alpha\beta}^{\kappa} = \frac{a_{\alpha\beta} D_{\alpha}^{\kappa}}{l_{\alpha}} \left(\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa} - [\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{ph}} \right) \quad (2.34)$$

und

$$m_{\alpha\beta}^{\kappa} = \frac{a_{\alpha\beta} D_{\beta}^{\kappa}}{l_{\beta}} \left([\rho_{\beta} X_{\beta}^{\kappa}]_{\text{ph}} - \rho_{\beta} X_{\beta}^{\kappa} \right); \quad (2.35)$$

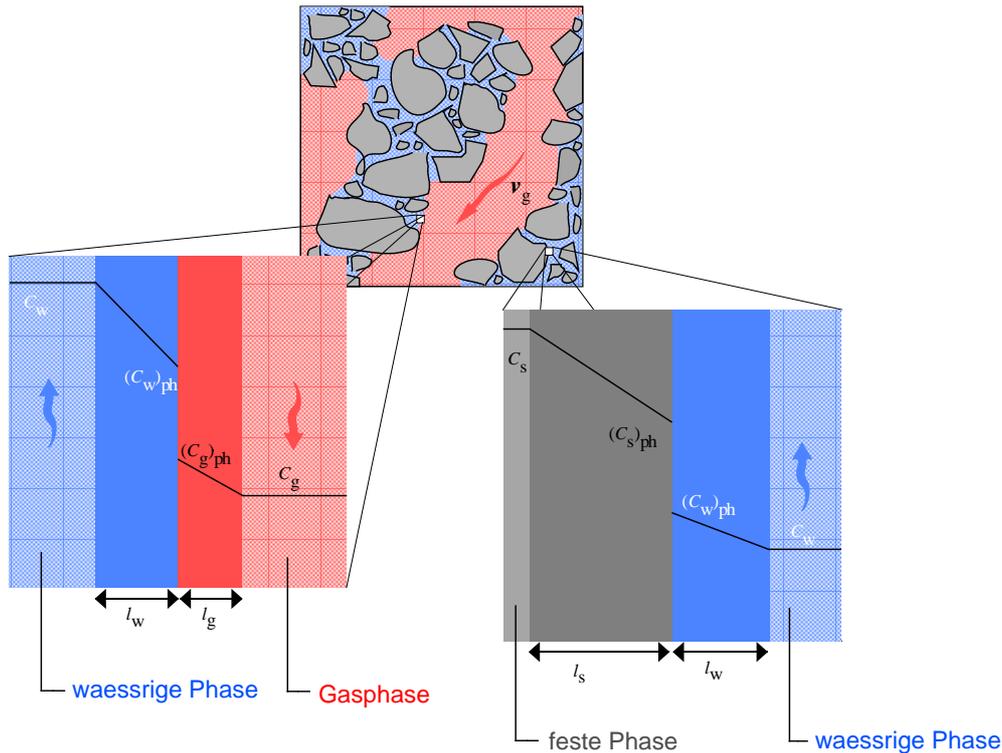


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Zwei-Film-Modells.

dabei ist $a_{\alpha\beta}$ die volumenspezifische Phasengrenzfläche, l_{α} und l_{β} sind die Mächtigkeiten der viskosen Grenzschichten und $[\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{ph}}$ und $[\rho_{\beta} X_{\beta}^{\kappa}]_{\text{ph}}$ sind die Konzentrationen an der Phasengrenzfläche.

Die Annahme einer linearen Konzentrationszunahme bzw. -abnahme in den Grenzschichten der Gasphase und wässrigen Phase ist aufgrund der relativ großen Verhältnisse D_g^{κ}/l_g und D_w^{κ}/l_w hinnehmbar. Hingegen muss in der Grenzschicht der Bodenpartikel der festen Phase von einem wesentlich niedrigeren Verhältnis D_s^{κ}/l_s ausgegangen werden, so dass eine Neuformulierung von Gleichung (2.34) oder (2.35) auf Grundlage des zweiten *Fickschen* Gesetzes notwendig wäre. Außerdem ist zu beachten, dass Bodenpartikel grundsätzlich kein Kontinuum darstellen, sondern selbst von poröser Struktur auf mehreren niederskaligeren Ebenen sind. Das heißt, zur Beschreibung des diffusiven Flusses eines CKW in einem Bodenpartikel müssen abhängig von der Skale unterschiedliche Diffusionslängen l_s und Diffusionskoeffizienten D_s^{κ} angesetzt werden. So beobachten Pavlostathis & Jaglal (1991) und Pavlostathis & Mathavan (1992) in schluffigem Ton und sandigem Boden bei verschiedenen CKW grundsätzlich höhere Desorptionsgeschwindigkeiten in der Anfangsphase und niedrigere Desorptionsgeschwindigkeiten in der Endphase ihrer Versuche. Morrissey & Grismer (1999) führen Experimente in ofengetrockneten Tonmineralien mit geringem organischen Kohlenstoffanteil durch und beschreiben den Diffusionsfluss der CKW in den Tonmineralien zufriedenstellend mit einem biporösen Modell.

In Achtung dieser experimentellen Ergebnisse sollen jedoch in dieser Betrachtung bei der Modellierung mikroskopischer Massenflüsse nur Effekte erster Ordnung berücksichtigt werden, d.h., auch für die feste Phase soll der vereinfachende Ansatz in Gleichung (2.34) bzw. (2.35) gelten.

Neben Gleichung (2.34) und Gleichung (2.35) ist es möglich, die volumenspezifische Massenübergangsgeschwindigkeit auch über das Produkt eines Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten $\gamma_{\alpha\beta}^{\kappa}$ mit einem Maß für das thermodynamische Ungleichgewicht zu definieren:

$$m_{\alpha\beta}^{\kappa} = \gamma_{\alpha\beta}^{\kappa} \left(\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa} - [\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{eq}} \right); \quad (2.36)$$

dabei ist $[\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{eq}}$ die fiktive Konzentration der Komponente κ in der Phase α im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Phase β . Gleichung (2.36) wird erweitert zu

$$m_{\alpha\beta}^{\kappa} = \gamma_{\alpha\beta}^{\kappa} \left(\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa} - [\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{ph}} + [\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{ph}} - [\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{eq}} \right), \quad (2.37)$$

und lässt sich nun durch

$$\frac{1}{\gamma_{\alpha\beta}^{\kappa}} = \frac{l_{\alpha}}{a_{\alpha\beta} D_{\alpha}^{\kappa}} + \frac{l_{\beta} \left([\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{ph}} - [\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{eq}} \right)}{a_{\alpha\beta} D_{\beta}^{\kappa} \left([\rho_{\beta} X_{\beta}^{\kappa}]_{\text{ph}} - \rho_{\beta} X_{\beta}^{\kappa} \right)} \quad (2.38)$$

mit Gleichung (2.34) und Gleichung (2.35) verknüpfen. Wenn darüber hinaus an der Kontaktfläche der viskosen Grenzschichten ein fortwährender thermodynamischer Gleichgewichtszustand angenommen wird, folgt

$$\frac{1}{\gamma_{\alpha\beta}^{\kappa}} = \frac{1}{a_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha}^{\kappa}} + \frac{[\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{ph}} - [\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{eq}}}{a_{\alpha\beta} \gamma_{\beta}^{\kappa} \left([\rho_{\beta} X_{\beta}^{\kappa}]_{\text{ph}} - \rho_{\beta} X_{\beta}^{\kappa} \right)}; \quad (2.39)$$

dabei sind $\gamma_{\alpha}^{\kappa} := D_{\alpha}^{\kappa}/l_{\alpha}$ und $\gamma_{\beta}^{\kappa} := D_{\beta}^{\kappa}/l_{\beta}$ die Massenübergangskoeffizienten der α -Phase und β -Phase. Gleichung (2.39) lässt sich weiter vereinfachen, sobald mehr über die Gestalt von $[\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{ph}}$ und $[\rho_{\alpha} X_{\alpha}^{\kappa}]_{\text{eq}}$ bekannt ist (siehe Abschnitt 2.1.6.4 auf Seite 24).

2.1.6.2 Phasenseitige Massenübergangskoeffizienten

Die Massenübergangskoeffizienten der α - und β -Phase, genauer die Mächtigkeiten der viskosen Grenzschichten, sind von den Strömungsgeschwindigkeiten in den Phasen und den Viskositäten der Grenzschichten abhängig. Eine räumliche und zeitliche Variabilität der Strömungsgeschwindigkeit der Phase α oder β führt also zu räumlichen und zeitlichen Variabilitäten der Massenübergangskoeffizienten. Dieser Zusammenhang wird teilweise selbst in neueren experimentellen Untersuchungen nur deskriptiv zur Kenntnis genommen, siehe Fesch et al. (1998)

oder Maraga et al. (1999), kann aber mit Hilfe einer dimensionslosen Betrachtung modelliert werden. Dabei werden geeignete Systemparameter zunächst zu dimensionslosen Gruppen zusammengefasst. Diese Gruppen werden anschließend in geeigneter Weise miteinander korreliert, wodurch sich eine Beschreibung der Prozesse vereinfachen läßt.

Im vorliegenden Fall werden die Massenübergangskoeffizienten der α - und β -Phase in ihrer dimensionslosen Form, der sogenannten *Sherwood-Zahl*,

$$Sh_{\alpha}^{\kappa} = \frac{\gamma_{\alpha}^{\kappa} L}{D_{\alpha}^{\kappa}}, \quad Sh_{\beta}^{\kappa} = \frac{\gamma_{\beta}^{\kappa} L}{D_{\beta}^{\kappa}}, \quad (2.40)$$

mit der *Reynolds-Zahl*,

$$Re_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} L}{\mu_{\alpha}}, \quad Re_{\beta} = \frac{\rho_{\beta} \mathbf{v}_{\beta} L}{\mu_{\beta}}, \quad (2.41)$$

und der *Schmidt-Zahl*,

$$Sc_{\alpha}^{\kappa} = \frac{\mu_{\alpha}}{\rho_{\alpha} D_{\alpha}^{\kappa}}, \quad Sc_{\beta}^{\kappa} = \frac{\mu_{\beta}}{\rho_{\beta} D_{\beta}^{\kappa}}, \quad (2.42)$$

korreliert, d.h., $Sh_{\alpha}^{\kappa} = f(Re_{\alpha}, Sc_{\alpha}^{\kappa})$ und $Sh_{\beta}^{\kappa} = f(Re_{\beta}, Sc_{\beta}^{\kappa})$. Dabei ist L die charakteristische Länge, welche in der Größenordnung des Korndurchmessers d_k liegt. Diese dimensionslosen Gruppen werden allgemein zur Beschreibung von Massübergangsphänomenen verwendet (Bird et al. 1960; Schlünder 1996). Entsprechende dimensionslose Gruppen existieren für die Modellierung von Wärmeübergangsprozessen.

Die Massenübergangskorrelationen werden entweder experimentell (Miller et al. 1990; Szatkowski et al. 1994; Wilkins et al. 1995) durch das Auswerten von Säulenversuchen, oder analytisch (Friedlander 1957; Bowman et al. 1961) durch das Lösen der Strömungs- und Transportgleichungen im Bereich einer laminaren Grenzschicht gefunden. Zum Beispiel leiten Bowman et al. (1961) und Friedlander (1957) bei kleinen *Reynolds-Zahlen* (< 1) für eine umströmte flüssige oder feste Kugel auf Grundlage der *Stokes-Gleichungen* folgende Massenübergangskorrelation her:

$$Sh = 2 + \frac{9}{16} Re Sc + \frac{9}{64} Re^2 Sc^2 + \dots \quad (2.43)$$

Eine einzelne Kugel beschreibt natürlich nicht die Verhältnisse in einem porösen Medium. So können Quintard et al. (1997) auf Grundlage einer *Stokes-Strömung* in einem exemplarischen porösen Medium keinen Grenzwert von 2 – wie in der Korrelation (2.43) eingeführt – reproduzieren.

2.1.6.3 Volumenspezifische Phasengrenzfläche

Volumenspezifische Grenzfläche zwischen der Gasphase und der wässrigen Phase Die volumenspezifische Grenzfläche zwischen der Gasphase und der wässrigen Phase a_{gw} kann auf Grundlage einer sehr einfachen Modellvorstellung abgeschätzt werden. Ausgehend von der geometrischen Annahme, dass der Porenraum der Gasphase als ein Bündel von Kapillarröhren angesehen wird, läßt sich der Radius eines Kapillarrohres r_p zunächst auf Grundlage des Kornradius r_k abschätzen: Besteht die feste Phase im porösen Medium aus überwiegend kugelförmigen Körnern, so ist in Strömungsrichtung die Querschnittsfläche A_k eines Kornes der festen Phase höchstens

$$A_k = \pi r_k^2. \quad (2.44)$$

Die Anzahl der Körner pro Einheitsfläche n_k ist dann mindestens

$$n_k = \frac{1 - \phi}{A_k} = \frac{1 - \phi}{\pi r_k^2}. \quad (2.45)$$

Für die Anzahl der Kapillaren pro Einheitsfläche gilt

$$n_p = \frac{\phi S_g}{A_p} = \frac{\phi S_g}{\pi r_p^2}. \quad (2.46)$$

Ist bezogen auf eine Einheitsfläche die Anzahl der Kapillaren ungefähr gleich der Anzahl der Körner ($n_k \approx n_p$), so ist der Radius einer Kapillare r_p höchstens

$$r_p = r_k \sqrt{\frac{\phi S_g}{1 - \phi}}. \quad (2.47)$$

Nun ist der hydraulische Radius eines durchströmten geometrischen Körpers r_h definiert als das Verhältnis von Fließquerschnitt zum benetzten Umfang. Für ein Kapillarrohr gilt demnach

$$r_h := \frac{\pi r_p^2}{2\pi r_p} = \frac{r_p}{2}. \quad (2.48)$$

Andererseits muss für die Gasströmung im angenommenen Porennetzwerkmodell auch erfüllt sein:

$$r_h = \frac{\phi S_g}{a_{\text{gw}}}. \quad (2.49)$$

Gleichsetzen von (2.48) und (2.49) führt zu

$$a_{\text{gw}} = \frac{2\phi S_g}{r_p}. \quad (2.50)$$

Einsetzen von Gleichung (2.47) in Gleichung (2.50) liefert schließlich einen Mindestwert für die volumenspezifische Grenzfläche zwischen der Gasphase und wässrigen Phase:

$$a_{\text{gw}} = 2 \frac{\sqrt{\phi S_g (1 - \phi)}}{r_k} = 4 \frac{\sqrt{\phi S_g (1 - \phi)}}{d_k}. \quad (2.51)$$

Silverstein & Fort (1997) zeigen in ihren Experimenten ein der Gleichung (2.51) qualitativ entsprechendes Verhalten der Gas-Wasser-Phasengrenzfläche im wasserungesättigten porösen Medium. Mit abnehmendem Sättigungsgrad der Gasphase und abnehmendem Kapillardruck nimmt die Größe der Phasengrenzfläche mit dem Auffüllen der jeweils kleinsten Porenräume durch die wässrige Phase ab. Jedoch ist die Intensität der Abnahme nicht konstant: Es kommt in einem bestimmten Bereich ($\sim 0,7 > S_g > \sim 0,2$) zu einer vorübergehend geringeren, gefolgt von einer umso stärkeren Abnahme der Phasengrenzfläche. Das wird damit begründet, dass es besonders in diesem Sättigungsbereich – infolge des immer währenden Zwanges zur Minimierung der Gas-Wasser-Phasengrenzfläche – zu stärkeren Bewegungsvorgängen der beiden Phasen kommt.

Volumenspezifische Grenzfläche zwischen der wässrigen und festen Phase Besteht die feste Phase im porösen Medium aus überwiegend kugelförmigen Körnern, so ist das Volumen V_k und die Oberfläche O_k eines Kornes der festen Phase:

$$V_k = \frac{4}{3} \pi r_k^3 \quad \text{und} \quad O_k = 4 \pi r_k^2. \quad (2.52)$$

Die Anzahl der Körner pro Einheitsvolumen n_k ist

$$n_k = \frac{1 - \phi}{V_k} = \frac{3(1 - \phi)}{4 \pi r_k^3}; \quad (2.53)$$

daraus errechnet sich die volumenspezifische Grenzfläche zwischen der wässrigen Phase und festen Phase a_{ws} bei einer kohärenten (zusammenhängenden) Verteilung der wässrigen Phase, siehe auch Bear (1972, S. 51), zu

$$a_{\text{ws}} = n_k O_k = \frac{3(1 - \phi)}{r_k} = \frac{6(1 - \phi)}{d_k}. \quad (2.54)$$

2.1.6.4 Konzentrationsverteilung bei einem thermodynamischen Gleichgewicht der Phasen

Um die für den Massenübergang von der wässrigen Phase in die Gasphase relevante fiktive Gasphasenkonzentration $[\rho_g X_g^\kappa]_{\text{eq}}$ abzuschätzen, wird zunächst für die Annahme einer verdünnten

Lösung (ein Molekül der Komponente κ ist ganz von H_2O -Molekülen umgeben) mit dem *Henry'schen* Gesetz (Moore & Hummel 1983; Atkins 1996) der Dampfdruck der Komponente κ in der Gasphase p_g^κ im Fall eines thermodynamischen Gleichgewichtes berechnet:

$$p_g^\kappa = h^\kappa x_w^\kappa; \quad (2.55)$$

dabei ist h^κ der *Henry-Koeffizient*, der sich aus der Integration der *Clausius-Clapeyronschen* Differentialgleichung ableitet (Heron et al. 1998):

$$h^\kappa = h_0^\kappa \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\kappa}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right). \quad (2.56)$$

$\Delta H_{\text{vap}}^\kappa$ ist hier die Verdampfungsenthalpie. Gleichung (2.55) ist aufgrund von

$$x_w^\kappa = \frac{X_w^\kappa}{M^\kappa \sum_{i=1}^n \frac{X_w^i}{M^i}} \quad (2.57)$$

äquivalent zu

$$p_g^\kappa = \frac{X_w^\kappa h^\kappa}{M^\kappa \sum_{i=1}^n \frac{X_w^i}{M^i}}, \quad (2.58)$$

nach dem Gesetz von *Dalton* und dem idealen Gasgesetz gilt außerdem

$$p_g^\kappa = \frac{\rho_g X_g^\kappa RT}{M^\kappa}. \quad (2.59)$$

Durch Gleichsetzen von (2.58) und (2.59) lässt sich bei gegebenen Massenbrüchen der wässrigen Phase die gesuchte Gasphasenkonzentration $\rho_g X_g^\kappa$, bzw. der Verteilungskoeffizient H_{gw}^κ , im Fall eines thermodynamischen Gleichgewichtes berechnen:

$$H_{\text{gw}}^\kappa := \frac{[\rho_g X_g^\kappa]_{\text{eq}}}{\rho_w X_w^\kappa} = \frac{h^\kappa}{\rho_w RT \sum_{i=1}^n \frac{X_w^i}{M^i}}. \quad (2.60)$$

In Verbindung mit Gleichung (2.39) aus Abschnitt 2.1.6.1 errechnet sich der Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient $\gamma_{\text{gw}}^\kappa$ bezüglich der Komponente κ nun zu

$$\frac{1}{\gamma_{\text{gw}}^\kappa} = \frac{1}{a_{\text{gw}} \gamma_g^\kappa} + \frac{H_{\text{gw}}^\kappa}{a_{\text{gw}} \gamma_w^\kappa}. \quad (2.61)$$

Daraus wird z.B. ersichtlich, dass für den Massenübergang zwischen der Gasphase und wässrigen Phase der in der Regel einflussärmere Widerstand der Gasphasengrenzschicht $1/(a_{\text{gw}} \gamma_g^\kappa)$ umso mehr an Bedeutung gewinnt, je geringer die Flüchtigkeit H_{gw}^κ einer Komponente ist. Roberts et al. (1985) zeigen das experimentell in einem Vergleich von geringer flüchtigen CKW

(Trichlormethan (CHCl_3), Trichlorethen ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$)) und stärker flüchtigen CKW (Tetrachlormethan (CCl_4), 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3), Tetrachlorethen ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$)).

Für die Beschreibung des Massenüberganges von der festen Phase in die wässrige Phase kann zur Bestimmung der fiktiven Konzentration $[\rho_w X_w^\kappa]_{\text{eq}}$ der Wasser-Boden-Verteilungskoeffizient K_d^κ , eine lineare *Freundlich*-Isotherme, angewendet werden (Domenico & Schwartz 1990):

$$K_d^\kappa := \frac{X_s^\kappa}{[\rho_w X_w^\kappa]_{\text{eq}}}. \quad (2.62)$$

In Böden mit höherem Kohlenstoffanteil ist der K_d^κ -Wert nach Domenico & Schwartz (1990) proportional zum Gewichtsanteil des organischen Kohlenstoffes f_{oc} :

$$K_d^\kappa = K_{\text{oc}}^\kappa f_{\text{oc}}; \quad (2.63)$$

dabei ist K_{oc}^κ der Kohlenstoff-Wasser-Verteilungskoeffizient. Bei Gewichtsanteilen des organischen Kohlenstoffes f_{oc} kleiner $1,0 \cdot 10^{-3}$ ist Gleichung (2.63) nach Pavlostathis & Jaglal (1991) und Pavlostathis & Mathavan (1992) kein geeignetes Modell mehr zur Beschreibung der Verteilungsneigung unpolarer organischer Moleküle zwischen der wässrigen und festen Phase. In diesem Fall wird die Sorption der Schadstoffe im Boden eher durch Eigenschaften der polaren Mineraloberflächen gesteuert (Whood et al. 1990; Schwarzenbach et al. 1993; Steffan & Akgerman 2001).

Der Kohlenstoff-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{oc}^κ kann auf Grundlage des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow}^κ abgeschätzt werden. Hassett et al. (1983) geben beispielsweise hierfür folgende logarithmische Regression an:

$$\log K_{\text{oc}}^\kappa = 0,088 + 0,909 \log K_{\text{ow}}^\kappa. \quad (2.64)$$

In Verbindung mit Gleichung (2.39) errechnet sich der Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient $\gamma_{\text{ws}}^\kappa$ bezüglich der Komponente κ nun zu

$$\frac{1}{\gamma_{\text{ws}}^\kappa} = \frac{1}{a_{\text{ws}} \gamma_{\text{w}}^\kappa} + \frac{1}{a_{\text{ws}} \gamma_{\text{s}}^\kappa K_{\text{d}}^\kappa}. \quad (2.65)$$

Das legt z.B. die Vermutung nahe, dass für den Massenübergang zwischen der festen und wässrigen Phase der in der Regel einflussärmere Widerstand der Wasserphasengrenzschicht $1/(a_{\text{ws}} \gamma_{\text{w}}^\kappa)$ umso mehr an Bedeutung gewinnt, je größer die Sorptivität K_{d}^κ einer Komponente ist.

2.1.6.5 Diffusionskoeffizienten in der wässrigen und festen Grenzschicht

Die Berechnung der Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten $\gamma_{\alpha\beta}^\kappa$ nach Gleichung (2.39) erfordert neben einer Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Gasphase nach Gleichung (2.29) ebenso eine Abschätzung dieser in der wässrigen und festen Phase. Dabei ist für die wässrige Phase eine Beschränkung auf binäre Diffusionskoeffizienten aufgrund der geringen Löslichkeit der CKW hinnehmbar. Die Diffusionskoeffizienten der CKW in den Bodenpartikeln der festen Phase sind skalenabhängig und können nach dem Stand der Forschung bisher nur grob geschätzt werden (Pavlostathis & Jaglal 1991; Pavlostathis & Mathavan 1992; Schwarzenbach et al. 1993; Morrissey & Grismer 1999).

Hayduk und *Laudie* schlagen eine einfache semi-empirische Formel zur Berechnung binärer Diffusionskoeffizienten von organischen Molekülen in wässriger Lösung vor (Schwarzenbach et al. 1993, S. 199):

$$D_w^\kappa = \frac{1,4742 \cdot 10^{-15}}{\mu_w^{1,14} (V^\kappa)^{0,589}}; \quad (2.66)$$

dabei ist μ_w die Viskosität des Wassers bei gegebener Temperatur T_0 , V^κ ist das molare Volumen des Moleküls, das aus dem Quotienten $M^\kappa/\rho_{\text{flüssig}}^\kappa$ oder durch Summieren der molaren Volumina der Atome berechnet wird. Der relative Fehler dieser Methode liegt nach Schwarzenbach et al. (1993) durchschnittlich bei 10 %. *Tyn* gibt für den Einfluss der Temperatur auf binäre Diffusionskoeffizienten organischer Moleküle u.a. in wässriger Lösung folgende Formel an (Reid et al. 1987, S. 615):

$$\frac{D_w^\kappa(T)}{D_w^\kappa(T_0)} = \left(\frac{T_c^\kappa - T_0}{T_c^\kappa - T} \right)^n; \quad (2.67)$$

dabei ist n ein Parameter der bezüglich der Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{vap}}^\kappa$ am Siedepunkt zu wählen ist (Tabelle 2.1). Der relative Fehler dieser Methode liegt nach Reid et al. (1987) durchschnittlich bei 9 %.

2.1.7 Extraktionsgeschwindigkeiten der Gesamtmasse, der Schadstoffmasse und der Energie

Bodenluftabsaugungsanlagen sind generell so konzipiert, dass im normalen Auslastungsbereich der Vakuumpumpe oder des Seitenkanalverdichters an den aktiven Brunnen (Absaugbrunnen) entweder der Unterdruck $p_g(\mathbf{x}_j)$ oder der Volumenfluss $Q_g(\mathbf{x}_j)$ zeitlich konstant gehalten werden kann (Abbildung 2.3). Ist der Volumenfluss $Q_g(\mathbf{x}_j)$ vorgegeben, so ist die volumenspezifische Extraktionsgeschwindigkeit der Gesamtmasse in der Gasphase r_g am aktiven Brunnen Ω_j :

$$r_g = \rho_g(\mathbf{x})Q_g(\mathbf{x})/V_j \quad \text{wobei} \quad \mathbf{x} \in \Gamma_j, \quad (2.68)$$

Tabelle 2.1: Wahl des Parameters n in Gleichung (2.67) in Abhängigkeit von der Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{vap}}^\kappa$ am Siedepunkt (Reid et al. 1987).

n	$\Delta H_{\text{vap}}^\kappa$ [J/mol]
3	7900 ... 30000
4	30000 ... 39700
6	39700 ... 46000
8	46000 ... 50000
10	> 50000

dabei errechnet sich das Volumen V_j des zylinderförmigen aktiven Brunnens Ω_j aus

$$V_j = \pi r_j^2 h_j; \quad (2.69)$$

hierbei ist r_j der Radius des aktiven Brunnens und h_j die Höhe der Filterstrecke.

Die volumenspezifischen Extraktionsgeschwindigkeiten der Schadstoffmasse r_g^κ und der Energie s_g werden nicht explizit modelliert, sondern bei der numerischen Berechnung der Einträge $A_{\lambda\mu}^\kappa(X_{g,\mu}^\kappa, t)$ und $A_{\lambda\mu}(T_\mu, t)$ der jeweiligen Steifigkeitsmatrix, siehe Gleichung (2.74) bzw. (2.77) im Abschnitt 2.2.1, berücksichtigt. Das ist physikalisch korrekt, da es zu einer Akkumulation von Schadstoffmasse oder Energie durch Advektion infolge der logarithmischen Form des Druckfeldes, siehe auch Abschnitt 2.3.2.1, nur an den Quellen bzw. Senken der Gesamtmasse also an den passiven bzw. aktiven Brunnen kommen kann. Die numerische Lösung der Erhaltungsgleichungen wird dadurch erleichtert.

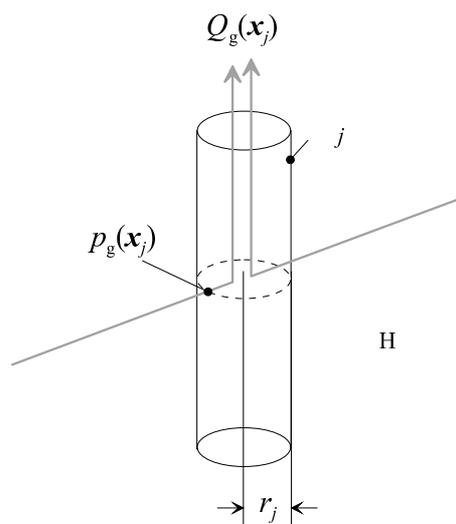


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines aktiven Brunnens.

2.2 Numerische Lösung

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Diskretisierung des Systems von partiellen und gewöhnlichen Differentialgleichungen (2.1)-(2.5) in Abschnitt 2.1. Bei den meisten numerischen Verfahren für zeitabhängige Differentialgleichungen erfolgt eine Trennung bei der Diskretisierung von Zeitvariable und Raumvariablen (Fletcher 1988; Lichtner et al. 1996). Bei der Linienmethode (*method of lines*, MOL) werden die Differentialgleichungen zuerst durch eine räumliche Diskretisierung in ein System steifer nichtlinearer gewöhnlicher Differentialgleichungen überführt, das dann mit Standardverfahren zur Behandlung von Anfangswertproblemen gewöhnlicher Differentialgleichungen gelöst wird. Bei der *Rothe*-Methode hingegen, siehe Bornemann (1992), Wagner (1998) oder Lang (1999), wird zuerst zeitlich und dann räumlich diskretisiert. Eine weitere Möglichkeit ist die simultane Diskretisierung in Zeit und Raum, siehe z.B. Eriksson & Johnson (1995).

In dieser Arbeit wird für die numerischen Simulationen grundsätzlich die Software UG (Bastian et al. 1997) verwendet. UG bietet für eine relativ große Auswahl von partiellen Differentialgleichungen geeignete Verfahren zur Lösung in zwei und drei Raumdimensionen an. Für Advektion-Diffusion-Reaktions-Systeme steht sowohl die Linienmethode als auch die *Rothe*-Methode in einer räumlich und zeitlich adaptiven Fassung zur Verfügung. Bei den Simulationen in Kapitel 3 wird jedoch nur die Linienmethode angewendet. Die räumliche Diskretisierung wird durch eine eckpunktzentrierte Finite-Volumen-Methode (siehe Abschnitt 2.2.1) realisiert, welche in einem impliziten *Euler*-Verfahren eingebettet ist (siehe Abschnitt 2.2.2).

2.2.1 Räumliche Diskretisierung

Für die Ortsdiskretisierung wählen wir das Finite-Volumen-Verfahren, das z.B. von Helmig (1997), Bastian (1999) und insbesondere von Bey (1998) ausführlich beschrieben wird. Neben den Finite-Differenzen- und Finite-Elemente-Verfahren hat sich die Finite-Volumen-Methode als drittes Diskretisierungsverfahren etabliert. Dieses Verfahren, das in der Literatur auch als Box-Methode bezeichnet wird, entspringt dem Versuch, Differenzenverfahren auch auf unstrukturierte Gitter anzuwenden, um so die Vorteile des Differenzenverfahrens mit denen der Finite-Elemente-Methode zu vereinigen. Im Gegensatz zu den finiten Elementen besitzen die finiten Volumen eine Eigenschaft, die man als Konservativität bezeichnet. Bei einer konservativen Diskretisierung heben sich bestimmte innere Flussterme gegenseitig auf, wenn man die diskreten Gleichungen zu benachbarten Zellen addiert. Somit eignet sich die Finite-Volumen-Methode insbesondere zur Diskretisierung physikalischer Erhaltungssätze. Die Finite-Elemente-Methode hingegen ist im Allgemeinen nicht konservativ, was sich speziell bei nichtlinearen Problemen

sowie bei Problemen mit unstetigen Koeffizienten nachteilig bemerkbar machen kann.

Beim sogenannten eckpunktzentrierten Finite-Volumen-Verfahren (*vertex-centered finite volume scheme*) wählen wir zunächst in einem abgeschlossenen Gebiet $\overline{\Omega} \subset \mathbf{R}^N$, mit $N = 1, 2, 3$, ein Gitter \mathcal{T} , das aus den Eckpunkten (Vertices) $v_\lambda, \lambda \in \mathcal{L}$, der Elemente $e_\nu, \nu \in \mathcal{V}$, besteht, wobei \mathcal{L} und \mathcal{V} geeignete Indexmengen sind. Die Elemente e_ν stellen im eindimensionalen Fall Intervalle, im zweidimensionalen Dreiecke, Trapeze, oder Vierecke und im dreidimensionalen Tetraeder, Pyramiden, Quader oder Hexaeder dar. Durch Verbinden der Kantenmittelpunkte der Elemente e_ν mit den gegenüberliegenden Eckpunkten v_λ werden die Schwerpunkte (Baryzentren) der Elemente e_ν gefunden. Mit den Schwerpunkten lassen sich dann abgeschlossene Teilmengen, sogenannte Boxen oder auch Kontrollvolumina $B_\lambda \subset \overline{\Omega}$ um die Eckpunkte v_λ konstruieren (Abbildung 2.4). Alternativ könnte man auch auf Grundlage der Mittelsenkrechten die Kontrollvolumina B_λ darstellen. Aus praktischen Gründen wird jedoch das Schwerpunktverfahren bevorzugt. Mit den Kontrollvolumina B_λ erhält man nun eine Zerlegung $\mathcal{B} := \{B_\lambda \mid \lambda \in \mathcal{L}\}$ des Gebietes $\overline{\Omega}$, das auch duales Boxgitter zu \mathcal{T} genannt wird. Die Kontrollvolumina $B_\lambda \in \mathcal{B}$ haben dabei folgende Eigenschaften:

- (i) $v_\lambda \in B_\lambda$ für $\lambda \in \mathcal{L}$,
- (ii) $B_\lambda \cap B_\mu$ für $\lambda, \mu \in \mathcal{L}$ entspricht im zweidimensionalen (dreidimensionalen) Fall höchstens einem gemeinsamen Eckpunkt oder einer gemeinsamen Kante (Seite),
- (iii) $\overline{\Omega} = \bigcup_{\lambda \in \mathcal{L}} B_\lambda$.

Wie der Name schon andeutet, werden beim eckpunktzentrierten Finite-Volumen-Verfahren die Unbekannten des diskreten Problems mit den Eckpunkten v_λ assoziiert. Alternativ könnte man jedoch auch die Unbekannten mit den Kontrollvolumina B_λ (*cell-centered finite volume scheme*) oder mit den Eckpunkten der Kontrollvolumina (*cell-vertex finite volume scheme*) assoziieren.

Nun, siehe Neuß (1999), definieren wir auf den Elementen e_ν in Abhängigkeit ihrer Geometrie stückweise lineare, bilineare oder multilineare Ansatzfunktionen φ_λ der Form

$$\varphi_\lambda(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & : \mathbf{x} = v_\lambda \\ 0 & : \mathbf{x} = v_\mu, \mu \neq \lambda. \end{cases} \quad (2.70)$$

Außerdem benötigen wir stückweise konstante Funktionen $\overline{\varphi}_\lambda$ gegeben durch

$$\overline{\varphi}_\lambda(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & : \mathbf{x} \in B_\lambda \\ 0 & : \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.71)$$

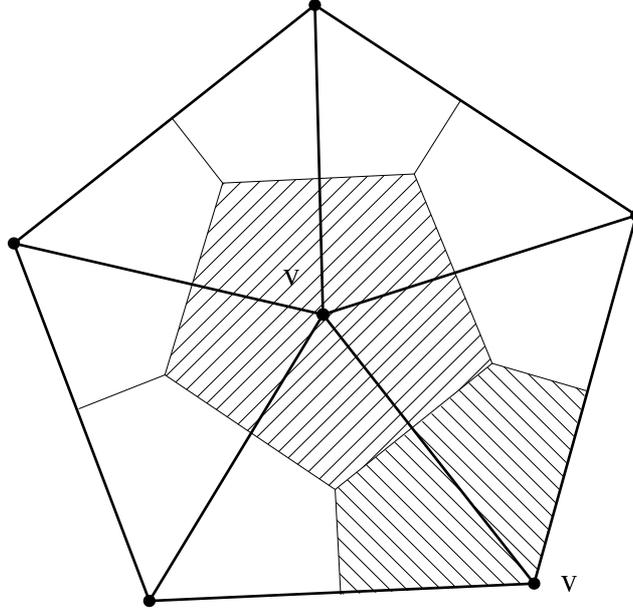


Abbildung 2.4: Schwerpunktverfahren auf Grundlage einer Triangulierung im \mathbf{R}^2

Dann erhalten wir ein diskretes System, indem wir die Erhaltungsgleichungen (2.1), (2.4) und (2.5) über die Kontrollvolumina B_λ integrieren. Dabei werden die Unbekannten X_α^κ , p_g^2 und T in den Advektions- und Dispersionstermen durch

$$X_\alpha^\kappa = \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} X_{\alpha, \lambda}^\kappa \varphi_\lambda, \quad p_g^2 = \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} p_{g, \lambda}^2 \varphi_\lambda \quad \text{sowie} \quad T = \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} T_\lambda \varphi_\lambda, \quad (2.72)$$

und in den Zeitableitungen, den Phasenübergangstermen und den Quelltermen durch

$$X_\alpha^\kappa = \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} X_{\alpha, \lambda}^\kappa \bar{\varphi}_\lambda, \quad p_g^2 = \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} p_{g, \lambda}^2 \bar{\varphi}_\lambda \quad \text{sowie} \quad T = \sum_{\lambda \in \mathcal{L}} T_\lambda \bar{\varphi}_\lambda \quad (2.73)$$

ersetzt; dabei ist $X_{\alpha, \lambda}^\kappa := X_\alpha^\kappa(v_\lambda)$, $p_{g, \lambda}^2 := p_g^2(v_\lambda)$ und $T_\lambda := T(v_\lambda)$. Mit Anwendung des *Gaußschen* Integralsatzes erhalten wir nun im Falle von Gleichung (2.1) die Koeffizienten

$$\begin{aligned} A_{\lambda\mu}^\kappa(X_{g, \mu}^\kappa, t) &= \int_{B_\lambda} \nabla \cdot \left[\phi S_g \rho_g \mathbf{v}_g X_{g, \mu}^\kappa(t) \varphi_\mu - \phi S_g \rho_g (\mathbf{D}_g + \mathbf{D}_g^\kappa) X_{g, \mu}^\kappa(t) \nabla \varphi_\mu \right] d\mathbf{x} \\ &= \int_{\partial B_\lambda} \phi S_g \rho_g \mathbf{v}_g X_{g, \mu}^\kappa(t) \varphi_\mu \mathbf{n} ds \\ &\quad - \int_{\partial B_\lambda} \phi S_g \rho_g (\mathbf{D}_g + \mathbf{D}_g^\kappa) X_{g, \mu}^\kappa(t) \nabla \varphi_\mu \mathbf{n} ds \end{aligned} \quad (2.74)$$

und

$$M_\lambda = \int_{B_\lambda} 1 \, d\mathbf{x}; \quad (2.75)$$

dabei ist \mathbf{n} der äußere Normalenvektor zu ∂B_λ . In der Software UG wird – genauer betrachtet – nicht über das Kontrollvolumen B_λ sondern über die Teilkontrollvolumina (Durchschnitt des Kontrollvolumens mit den Elementen: $B_\lambda \cap e_\nu$) integriert. Dadurch wird die Struktur des dualen Boxgitters \mathcal{B} leichter zugänglich, siehe Rentz-Reichert (1996) und Bastian (1999). Die Oberflächenintegrale werden dabei grundsätzlich mit der Mittelpunktsregel berechnet. Die lokalen Einträge von sekundären Ausdrücken wie $\phi S_g \rho_g \mathbf{v}_g$ und $\phi S_g \rho_g (\mathbf{D}_g + \mathbf{D}_g^\kappa)$ werden auf den Elementen e_ν mit stückweise konstanten Funktionen approximiert. Gleichung (2.74) würde zu einer Zentrale-Differenzen-Diskretisierung führen, für die in der L^2 -Norm Fehlerabschätzungen der Größenordnung $O(h^2)$ gelten. Der Ausdruck $X_{g,\mu}^\kappa(t) \varphi_\mu$ im Advektionsterm kann jedoch im Fall einer größeren *Peclet-Zahl* ($\sim Pe > 2$) auf der Kontrollvolumenskale durch stückweise konstante Funktionen in Verbindung mit einem „Full-Upwind“-Schema ersetzt werden. Es wird dann jeweils der stromaufwärts gelegene Wert gewählt, d.h., im Falle $\mathbf{v}_g \cdot \mathbf{n} \geq 0$ wählen wir $X_{g,\lambda}^\kappa(t) \bar{\varphi}_\lambda$ und im Falle $\mathbf{v}_g \cdot \mathbf{n} < 0$ wählen wir $X_{g,\mu}^\kappa(t) \bar{\varphi}_\mu$. Damit werden für den advektionsdominierten Fall starke Oszillationen der Näherungslösung vermieden. Diese „Full-Upwind“-Diskretisierung besitzt in der L^2 -Norm immer noch eine Konvergenzordnung von $O(h)$, siehe Bey (1998, S. 255). Mit den Ausdrücken (2.74) und (2.75) überführen wir Gleichung (2.1) in das folgende System nichtlinearer gewöhnlicher Differentialgleichungen:

$$M_\lambda \phi S_g \rho_g \frac{\partial X_{g,\lambda}^\kappa(t)}{\partial t} + A_{\lambda\mu}^\kappa(X_{g,\mu}^\kappa, t) = M_\lambda m_{gw}^\kappa(X_{\alpha,\lambda}^\kappa, T_\lambda, p_{g,\lambda}^2, t) \quad (2.76)$$

mit $\kappa = 1 \dots n$ und $\lambda, \mu \in \mathcal{L}$. Die Erhaltungsgleichung für die Energie (2.5) kann in analoger Weise überführt werden. Mit

$$\begin{aligned} A_{\lambda\mu}(T_\mu, t) &= \int_{B_\lambda} \nabla \cdot [\phi S_g \rho_g c_g \mathbf{v}_g T_\mu(t) \varphi_\mu] \, d\mathbf{x} - \int_{B_\lambda} \nabla \cdot [\phi S_g \rho_g c_g (\mathbf{D}_g + \mathbf{D}_g^h) T_\mu(t) \nabla \varphi_\mu] \, d\mathbf{x} \\ &\quad - \int_{B_\lambda} \nabla \cdot [(\phi S_w \rho_w c_w \mathbf{D}_w^h + (1 - \phi) \rho_s c_s \mathbf{D}_s^h) T_\mu(t) \nabla \varphi_\mu] \, d\mathbf{x} \\ &= \int_{\partial B_\lambda} \phi S_g \rho_g c_g \mathbf{v}_g T_\mu(t) \varphi_\mu \mathbf{n} \, ds - \int_{\partial B_\lambda} \phi S_g \rho_g c_g (\mathbf{D}_g + \mathbf{D}_g^h) T_\mu(t) \nabla \varphi_\mu \mathbf{n} \, ds \\ &\quad - \int_{\partial B_\lambda} (\phi S_w \rho_w c_w \mathbf{D}_w^h + (1 - \phi) \rho_s c_s \mathbf{D}_s^h) T_\mu(t) \nabla \varphi_\mu \mathbf{n} \, ds \end{aligned} \quad (2.77)$$

gelangen wir zum System

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_\lambda [\phi (S_g \rho_g c_g + S_w \rho_w c_w) + (1 - \phi) \rho_s c_s] \frac{\partial T_\lambda(t)}{\partial t} \\ + \mathbf{A}_{\lambda\mu}(T_\lambda, t) = \mathbf{M}_\lambda s_g(T_\lambda, t), \quad \lambda, \mu \in \mathcal{L}. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Für die Erhaltung der Gesamtmasse (2.4) betrachten wir die hierzu äquivalente Gleichung

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{\eta} \nabla p_g^2) = r_g \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\eta} := (\phi S_g k_{r_g} \mathbf{K} M_g) / (2\mu_g RT). \quad (2.79)$$

Nach Integration über B_λ und mit Anwendung des *Gaußschen* Integralsatzes erhalten wir in diesem Falle für die Koeffizienten der Steifigkeitsmatrix

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\lambda\mu}(p_{g,\mu}^2) &= \int_{B_\lambda} \nabla \cdot (\boldsymbol{\eta} p_{g,\mu}^2 \nabla \varphi_\mu) \, d\mathbf{x} \\ &= \int_{\partial B_\lambda} \boldsymbol{\eta} p_{g,\mu}^2 \nabla \varphi_\mu \, \mathbf{n} \, ds. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Mit den Ausdrücken (2.75) und (2.80) überführen wir Gleichung (2.4) in das algebraische Gleichungssystem

$$\mathbf{A}_{\lambda\mu}(p_{g,\mu}^2) = \mathbf{M}_\lambda r_g(T_\lambda, X_{\alpha,\lambda}^\kappa, p_{g,\lambda}^2) \quad \text{mit} \quad \lambda, \mu \in \mathcal{L}. \quad (2.81)$$

2.2.2 Zeitliche Diskretisierung

Sei der Vektor $\mathbf{y}(t_k) = [p_g^2(t_k), X_\alpha^\kappa(t_k), T(t_k)]$ nun eine Approximation an die Lösungen der Gleichungen (2.76), (2.78) und (2.81), dann nutzen wir das folgende Zeitschritt-schema zur diskreten Näherung von $\mathbf{y}(t_{k+1}) = [p_g^2(t_{k+1}), X_\alpha^\kappa(t_{k+1}), T(t_{k+1})]$ zum Zeitpunkt $t_{k+1} = t_k + \Delta t$:

- (i) Die Zeitableitungen in den Gleichungen (2.76) und (2.78) werden durch sogenannte Rückwärtsdifferenzen (*backward differences*, BDF) erster Ordnung ersetzt, d.h., es wird das implizite *Euler*-Verfahren angewendet mit der Iterationsvorschrift:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_\lambda \phi S_g \rho_g \frac{X_{g,\lambda}^\kappa(t_{k+1}) - X_{g,\lambda}^\kappa(t_k)}{\Delta t} + \mathbf{A}_{\lambda\mu}^\kappa(X_{g,\mu}^\kappa, t_{k+1}) \\ = \mathbf{M}_\lambda m_{g_w}^\kappa(X_{\alpha,\lambda}^\kappa, T_\lambda, p_{g,\lambda}^2, t_{k+1}), \end{aligned} \quad (2.82)$$

bzw.

$$\begin{aligned} M_\lambda [\phi (S_g \rho_g c_g + S_w \rho_w c_w) + (1 - \phi) \rho_s c_s] \frac{T_\lambda(t_{k+1}) - T_\lambda(t_k)}{\Delta t} \\ + A_{\lambda\mu}(T_\lambda, t_{k+1}) = M_\lambda s_g(T_\lambda, t_{k+1}). \end{aligned} \quad (2.83)$$

Das implizite *Euler*-Verfahren ist ein *unbedingt stabiles* Verfahren, d.h., im Gegensatz zum expliziten *Euler*-Verfahren gibt es keinen genau vorgegebenen Stabilitätsbereich abhängig vom Verhältnis des Zeitschrittes Δt zur räumlichen Auflösung des Gitters \mathcal{T} .

Insbesondere die Iterationsvorschrift (2.82) ist durch den Phasenübergangsterm m_{gw}^κ von nichtlinearem Charakter. Durch Anwendung der *Newton*-Methode können die Gleichungen (2.82) und (2.83) jedoch in ein lineares System überführt werden, das anhand einer Mehrgitteriteration und eines *Block-Gauß-Seidel*-Verfahrens den Lösungsvektor $\mathbf{y}(t_{k+1})$ liefert. Es sei darauf hingewiesen, dass das lineare Gleichungssystem abhängig von der Form des Phasenübergangsterms m_{gw}^κ eine bestimmte Struktur besitzt, die zur Optimierung des Speicherplatzbedarfs und der Rechenzeit genutzt werden kann; siehe hierzu Neuß (1999).

- (ii) Zur Kontrolle der Schrittweitensteuerung wird der aktuelle Zeitschritt Δt halbiert, wenn das *Newton*-Verfahren im Durchschnitt nicht eine vorgegebene Konvergenzgeschwindigkeit ρ_{mean} erreicht. Wird hingegen in der ersten *Newton*-Iteration eine vorgegebene Konvergenzgeschwindigkeit ρ_{first} übertroffen, so wird der nachfolgende Zeitschritt verdoppelt. Der Zeitschritt Δt ist außerdem durch eine vorgegebene obere und untere Grenze beschränkt.
- (iii) Die diskrete Form der Erhaltungsgleichung für die Gesamtmasse (2.81) wird durch eine Mehrgitteriteration in Verbindung mit einem *Block-Gauß-Seidel*-Verfahren gelöst. Das ist vor allem dann notwendig, wenn es zu größeren räumlichen Änderungen der molaren Masse M_g oder der volumenspezifischen Extraktionsgeschwindigkeit r_g gekommen ist. Im Falle sehr großer räumlicher Variabilitäten oder Anisotropien des Tensors $\boldsymbol{\eta}$ ist es ratsam, an dieser Stelle algebraische Mehrgitterverfahren, siehe z.B. Wagner (2000), anzuwenden.
- (iv) Zur lokalen Verfeinerung oder Vergrößerung des Gitters werden mit einem hierarchischen Fehlerschätzer die Quadrate der Differenzen zwischen den primären Variablen $z(t_{k+1}) \in \{p_g^2(t_{k+1}), X_\alpha^\kappa(t_{k+1}), T(t_{k+1})\}$ (wahlweise auch bezüglich ihrer Gradienten) und ihren Werten auf den jeweils untergeordneten Gitterebenen gemessen:

$$L^2 [z(\mathbf{e}_\nu, t_{k+1})] := \|z(\mathbf{e}_\nu, t_{k+1}) - z(\mathbf{e}_\mu, t_{k+1})\|^2 \quad (\text{L}^2\text{-Fehlerschätzer}) \quad (2.84)$$

bzw.

$$L^2 [\nabla z(\mathbf{e}_\nu, t_{k+1})] := \|\nabla z(\mathbf{e}_\nu, t_{k+1}) - \nabla z(\mathbf{e}_\mu, t_{k+1})\|^2 \quad (\text{L}^2\text{-Grad-Fehlerschätzer}), \quad (2.85)$$

wobei $\nu \in \mathcal{V}_l$ und $\mu \in \mathcal{V}_{l-1}$. Der Index l bezieht sich hierbei auf die feinere Gitterebene, der Index $l - 1$ auf die gröbere Gitterebene. Damit erhalten wir ein Maß für den lokalen Interpolationsfehler und können diesen zur Verfeinerung oder Vergröberung des Gitters nutzen. Eine obere Grenze für die Anzahl der zu betrachtenden Gitterebenen verhindert hierbei eine zu starke Verfeinerung im Bereich von scharfen Fronten.

2.2.3 Das Mehrgitterverfahren

Eine wesentliche Motivation für die Anwendung von Mehrgittermethoden ist die Beobachtung, dass durch einfache Iterationsverfahren zur Lösung von linearen Gleichungssystemen wie z.B. das *Gauß-Seidel*- oder das *Jacobi*-Verfahren die hochfrequenten (rauen) Fehleranteile sehr schnell reduziert werden, während das bei den niederfrequenten (glatten) Fehleranteilen nur in einer relativ langsamen Weise geschieht. Man bezeichnet die einfachen Iterationsverfahren deshalb auch als sogenannte Glätter (*smoother*). Das führt z.B. bei elliptischen Randwertproblemen dazu, dass die Konvergenzgeschwindigkeiten der einfachen Iterationsverfahren mit zunehmender Feinheit des Gitters gegen Eins streben, sich also mit zunehmender Feinheit des Gitters verschlechtern. Wesentlich effizienter können hier Mehrgittermethoden sein. Das in der Software UG (Bastian et al. 1997) zur Verfügung gestellte klassische Mehrgitterverfahren (*standard multigrid method*) hat im Falle elliptischer Randwertprobleme sogar die Eigenschaft der sogenannten optimalen Komplexität, d.h. der Rechenaufwand pro Iterationsschritt wächst höchstens linear mit der Anzahl der Unbekannten und die Konvergenzgeschwindigkeit ist unabhängig von der verwendeten Gitterweite (Hackbusch 1985; Hackbusch 1996; Bey 1998).

Den Mehrgitterverfahren liegt im Gegensatz zu den einfachen Iterationsverfahren eine ganze Hierarchie von Gittern $\mathcal{T}_0 \subset \mathcal{T}_1 \subset \mathcal{T}_2 \subset \dots \subset \mathcal{T}_{l_{\max}}$ sowie entsprechenden Diskretisierungen zugrunde. Wird auf der Gitterebene \mathcal{T}_l das lineare Gleichungssystem

$$\mathbf{A}_l \mathbf{u}_l = \mathbf{f}_l \quad (2.86)$$

betrachtet, so besteht die Idee der Mehrgittermethode nun darin, die durch Anwendung eines einfachen Iterationsverfahrens erhaltene mit niederfrequenten Fehleranteilen behaftete Lösungsnäherung $\mathbf{u}_l^{(i-1)}$ durch eine auf dem jeweils größeren Gitter berechnete Korrektur \mathbf{s}_{l-1} zu präzisieren, d.h.

$$\mathbf{u}_l^{(i)} = \mathbf{u}_l^{(i-1)} + \mathbf{P}_{l-1,l} \mathbf{s}_{l-1}; \quad (2.87)$$

dabei ist $P_{l-1,l} : \mathcal{T}_{l-1} \rightarrow \mathcal{T}_l$ die sogenannte Prolongation, ein Operator für die lineare Interpolation des Vektors \mathbf{s}_{l-1} vom größeren Gitter \mathcal{T}_{l-1} auf das feinere Gitter \mathcal{T}_l . Die Grobgitterkorrektur \mathbf{s}_{l-1} wird dabei durch Lösung der Defektgleichung

$$\mathbf{A}_{l-1}\mathbf{s}_{l-1} = \mathbf{d}_{l-1} \quad (2.88)$$

auf dem Gitter \mathcal{T}_{l-1} gefunden. Die rechte Seite \mathbf{d}_{l-1} ergibt sich dabei durch eine lineare Interpolation des Defekts $\mathbf{d}_l = \mathbf{A}_l\mathbf{u}_l - \mathbf{f}_l$ vom feineren Gitter \mathcal{T}_l auf das gröbere Gitter \mathcal{T}_{l-1} :

$$\mathbf{d}_{l-1} = \mathbf{R}_{l,l-1}\mathbf{d}_l; \quad (2.89)$$

dabei ist $\mathbf{R}_{l,l-1} : \mathcal{T}_l \rightarrow \mathcal{T}_{l-1}$ der Operator für die sogenannte Restriktion.

Zur Formulierung des klassischen Mehrgitterverfahrens werden, wie bereits angedeutet, eine Hierarchie von Gittern $\mathcal{T}_0 \subset \mathcal{T}_1 \subset \mathcal{T}_2 \subset \dots \subset \mathcal{T}_{l_{\max}}$, Prolongations- und Restriktionsoperatoren $P_{l-1,l}$, $\mathbf{R}_{l,l-1}$ zwischen den Gittern sowie Steifigkeitsmatrizen \mathbf{A}_l und Glätter \mathbf{S}_l auf den Gittern benötigt. Der Algorithmus $\text{MGM}(\mathbf{u}_{l_{\max}}, \mathbf{f}_{l_{\max}}, l_{\max})$ ist rekursiv definiert, kombiniert verschiedene Gittertransfer- und Glättungsschritte und liefert die Näherungslösung $\mathbf{u}_{l_{\max}}$ auf dem feinsten Gitter $\mathcal{T}_{l_{\max}}$ (Hackbusch 1985; Bastian et al. 1997; Bey 1998; Wagner 2000):

```

MGM( $\mathbf{u}_l, \mathbf{f}_l, l$ )
{
  if ( $l > 0$ ) then
  {
    for ( $1 \leq i \leq \nu_1$ ) do  $\mathbf{u}_l := \mathbf{S}_l(\mathbf{u}_l, \mathbf{f}_l);$            /* Vorglätten */
     $\mathbf{d}_{l-1} := \mathbf{R}_{l,l-1}(\mathbf{f}_l - \mathbf{A}_l\mathbf{u}_l);$                  /* Restriktion des Defekts */
     $\mathbf{s}_{l-1} := 0;$ 
    for ( $1 \leq i \leq \gamma$ ) do  $\mathbf{s}_{l-1} := \text{MGM}(\mathbf{s}_{l-1}, \mathbf{d}_{l-1});$  /* Berechnung der Grobgitterkorrektur */
     $\mathbf{u}_l := \mathbf{u}_l + \mathbf{P}_{l-1,l}\mathbf{s}_{l-1};$                        /* Prolongation der Grobgitterkorrektur */
    for ( $1 \leq i \leq \nu_2$ ) do  $\mathbf{u}_l := \mathbf{S}_l(\mathbf{u}_l, \mathbf{f}_l);$    /* Nachglätten */
  }
  else  $\mathbf{u}_l := \mathbf{A}_l^{-1}\mathbf{f}_l;$                                /* exakte Lösung auf dem gröbsten Gitter */
  return( $\mathbf{u}_l$ );                                           /* Rückgabe der Lösungsnäherung */
}

```

Dabei ist ν_1 die Zahl der Vorglättungsschritte, ν_2 die Zahl der Nachglättungsschritte und γ die Zahl der rekursiven Aufrufe des Verfahrens, die ausgeführt werden, um eine Näherungslösung

für die jeweilige Defektgleichung auf der nächstniedrigeren Stufe zu bestimmen. Da der Rechenaufwand mit wachsender Zykluszahl stark ansteigt, kommen in der Praxis für die Zykluszahl γ meist nur die Werte $\gamma = 1$ (V-Zyklus) und $\gamma = 2$ (W-Zyklus) zur Anwendung. Ähnliches gilt für die Parameter ν_1 und ν_2 .

Zur Lösung der Feingittergleichung $\mathbf{A}_{l_{\max}} \mathbf{u}_{l_{\max}} = \mathbf{f}_{l_{\max}}$ wählt man nun den beliebigen Startvektor $\mathbf{u}_{l_{\max}}^{(0)}$ und führt nacheinander die Iterationen

$$\mathbf{u}_{l_{\max}}^{(i+1)} = \text{MGM}(\mathbf{u}_{l_{\max}}^{(i)}, \mathbf{f}_{l_{\max}}, l_{\max}), \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.90)$$

aus.

Da die Konvergenzgeschwindigkeit des Mehrgitterverfahrens nicht nur von der Gitterweite, sondern auch von der Richtung und Stärke des Strömungsfeldes möglichst unabhängig sein soll, eignet sich für die Wahl des Glätters S_l das sogenannte *Block-Gauß-Seidel-Verfahren* (Hackbusch 1991) in Kombination mit einer Numerierungsstrategie, siehe z.B. Bastian & Wittum (1994), Bey & Wittum (1997) oder Bey (1998). Da die Aufgabe des Glätters S_l vor allem darin besteht, die hochfrequenten Fehleranteile wirksam zu reduzieren, können die Eckpunkte des Gitters \mathcal{T}_l in Strömungsrichtung numeriert werden, so dass der Advektionsanteil der Steifigkeitsmatrix \mathbf{A}_l untere Dreiecksgestalt annimmt. Durch diese Technik wird die Anzahl der notwendigen Vor- und Nachglättungsschritte reduziert.

2.3 Analytische Lösungen

Im folgenden Abschnitt werden analytische Lösungen zu den im Abschnitt 2.1 eingeführten Erhaltungsgleichungen hergeleitet. Diese dienen sowohl einem besseren Verständnis des entwickelten Modells als auch einer Überprüfung der numerischen Diskretisierung aus Abschnitt 2.2. Grundsätzlich wird die Betrachtungsweise sehr vereinfacht, d.h. alle physikalischen und chemischen Parameter zur Beschreibung der festen, flüssigen und gasförmigen Phase seien nun, abgesehen von den primären Variablen p_g^2 und X_α^κ , räumlich und zeitlich konstant.

2.3.1 Kartesische Koordinaten: eindimensional

2.3.1.1 Druckfeld der Gasphase

Die Erhaltungsgleichung der Gesamtmasse (2.4) ist unter Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes, siehe Gleichung (2.6), und des Gesetzes von Darcy, siehe Gleichung (2.8), sowie bei Vernachlässigung der volumenspezifischen Extraktionsgeschwindigkeit r_g äquivalent zu

$$\nabla \cdot (p_g \nabla p_g) = 0. \quad (2.91)$$

Beidseitiges Multiplizieren mit 2 und Anwenden der Kettenregel liefert

$$\nabla \cdot (\nabla p_g^2) = 0. \quad (2.92)$$

Substitution von p_g^2 durch q und Auswerten der Nablaoperatoren in kartesischen Koordinaten führt zum Randwertproblem

$$\begin{cases} \frac{d^2 q(x)}{dx^2} = 0 & \text{für } 0 < x < L \\ q = p_g(0)^2 & \text{für } x = 0 \\ q = p_g(L)^2 & \text{für } x = L. \end{cases} \quad (2.93)$$

Mit den dimensionslosen Variablen

$$p_g^* = p_g / p_g(0) \quad (2.94)$$

und

$$x^* = x / L \quad (2.95)$$

wird das Randwertproblem überführt in:

$$\begin{cases} \frac{d^2 q(x^*)}{dx^{*2}} = 0 & \text{für } 0 < x^* < 1 \\ q = 1 & \text{für } x^* = 0 \\ q = p_g^*(1)^2 & \text{für } x^* = 1. \end{cases} \quad (2.96)$$

Zur allgemeinen Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichung in (2.96) substituieren wir zunächst $y := dq/dx^*$ bzw. $dy/dx^* := d^2q/dx^{*2}$ und erhalten

$$\frac{dy}{dx^*} = 0. \quad (2.97)$$

Integration liefert

$$y(x^*) = C_0 \Leftrightarrow \frac{dq}{dx^*} = C_0, \quad (2.98)$$

erneute Integration führt zu

$$q(x^*) = C_1 + C_0x^*. \quad (2.99)$$

Die Berücksichtigung der Randwerte und darauffolgende Rücksubstitution liefert schließlich die Lösung für den Druck der Gasphase:

$$p_g^*(x^*) = \sqrt{(p_g^*(1)^2 - 1)x^* + 1} \quad (2.100)$$

2.3.1.2 Transport und Phasenübergang der Schadstoffmasse

Zur Herleitung einer eindimensionalen analytischen Lösung für die Massenerhaltung der Komponente κ werden zunächst die Gleichungen (2.1)-(2.3) aus Abschnitt 2.1 in ihre dimensionslose Form überführt. Es wird nur ein binäres Gasgemisch (Luft-Schadstoff) analysiert. Zunächst ist Gleichung (2.1) unter Berücksichtigung von Gleichung (2.23) aus Abschnitt 2.1.5.1 äquivalent zu

$$\phi S_g \frac{\partial C_g}{\partial t} + \phi S_w \frac{\partial C_w}{\partial t} + (1 - \phi) \rho_s \frac{\partial X_s}{\partial t} + \phi S_g \left(v_g \frac{\partial C_g}{\partial x} - D_g^{\text{hyd}} \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} \right) = 0; \quad (2.101)$$

dabei ist $C_\alpha = \rho_\alpha X_\alpha$ die volumenspezifische Masse (Konzentrationen) einer beliebigen Schadstoffkomponente in der Phase α , D_g^{hyd} ist der Koeffizient der hydrodynamischen Dispersion der Gasphase. Die Gleichungen (2.2) und (2.3) sind in Verbindung mit Gleichung (2.36) aus Abschnitt 2.1.6.1 und den Gleichungen (2.60) und (2.62) aus Abschnitt 2.1.6.4 äquivalent zu

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \gamma_{gw} (C_g - C_w H_{gw}) - \gamma_{ws} (C_w - X_s / K_d) \quad (2.102)$$

und

$$\rho_s \frac{\partial X_s}{\partial t} = \gamma_{ws} (C_w - X_s / K_d). \quad (2.103)$$

Am Rande $x = 0$ ströme fortwährend, $0 < t < \infty$, keine Schadstoffmasse durch Advektion oder Dispersion ein, d.h.

$$v_g C_g(t, 0) - D_g^{\text{hyd}} \frac{\partial C_g(t, x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (2.104)$$

bzw.

$$C_g(t, 0) - \frac{D_g^{\text{hyd}}}{v_g} \frac{\partial C_g(t, x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0. \quad (2.105)$$

Es handelt sich hier um eine sogenannte *Robin-* oder auch *Cauchy-*Randbedingung. Am Rande $x = L$ sei die Schadstoffkonzentration hingegen räumlich gleichförmig, d.h.

$$\frac{\partial C_g(t, x)}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0. \quad (2.106)$$

Es handelt sich hier um eine sogenannte *Neumann-*Randbedingung. Zu Beginn, $t = 0$, sei für $0 \leq x \leq L$ gegeben, dass

$$C_w(0, x) = C_g(0, x) / H_{\text{gw}} \quad (2.107)$$

sowie

$$X_s(0, x) = C_w(0, x) K_d. \quad (2.108)$$

Folgende dimensionslose Variablen werden eingeführt:

$$C_g^* := C_g / C_g(0, x), \quad C_w^* := C_w / C_w(0, x), \quad C_s^* := X_s / X_s(0, x), \quad (2.109)$$

$$t^* := \frac{t v_g}{L}, \quad (2.110)$$

$$x^* := x / L, \quad (2.111)$$

$$Pe := \frac{v_g L}{D_g^{\text{hyd}}}, \quad (2.112)$$

$$St_{\text{gw}} := \frac{\gamma_{\text{gw}} L}{v_g}, \quad (2.113)$$

und

$$St_{\text{ws}} := \frac{\gamma_{\text{ws}} L}{v_g}. \quad (2.114)$$

Dabei ist Pe die sogenannte *Peclet-Zahl* (Verhältnis von advektivem zu dispersivem Massenfluss) und St die sogenannte *Stanton-* oder auch *Damköhler-Zahl* (Verhältnis von Massenübergangsgeschwindigkeit zu advektivem Massenfluss). Die Erhaltungsgleichungen (2.101)-(2.103) lassen sich nun leicht überführen in

$$\phi S_g \frac{\partial C_g^*}{\partial t^*} + \frac{\phi S_w}{H_{gw}} \frac{\partial C_w^*}{\partial t^*} + \frac{(1-\phi) \rho_s K_d}{H_{gw}} \frac{\partial C_s^*}{\partial t^*} + \phi S_g \left(\frac{\partial C_g^*}{\partial x^*} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_g^*}{\partial x^{*2}} \right) = 0 \quad (2.115)$$

$$\frac{\partial C_w^*}{\partial t^*} = H_{gw} St_{gw} (C_g^* - C_w^*) - St_{ws} (C_w^* - C_s^*) \quad (2.116)$$

und

$$\frac{\partial C_s^*}{\partial t^*} = \frac{St_{ws}}{\rho_s K_d} (C_w^* - C_s^*), \quad (2.117)$$

mit den Randbedingungen

$$C_g^*(t^*, 0) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C_g^*(t^*, x^*)}{\partial x^*} \Big|_{x^*=0} = 0 \quad (2.118)$$

und

$$\frac{\partial C_g^*(t^*, x^*)}{\partial x^*} \Big|_{x^*=1} = 0 \quad (2.119)$$

sowie der Anfangsbedingung

$$C_g^*(0, x^*) = C_w^*(0, x^*) = C_s^*(0, x^*) = 1. \quad (2.120)$$

Das System (2.115)-(2.120) kann z.B. mit Hilfe einer Laplacetransformation gelöst werden, jedoch ist diese Lösung nur sehr schwer zurücktransformierbar. Aufgrund dessen sollen nur die Fälle betrachtet werden, bei denen die Gasphase und die wässrige Phase bezüglich der Schadstoffkomponente miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht sind, d.h., wenn fortwährend

$$C_g = H_{gw} C_w \quad (2.121)$$

bzw.

$$C_g^* = C_w^* \quad (2.122)$$

gegeben ist. Das ist genau dann der Fall, wenn

$$H_{gw} St_{gw} \gg 1 \quad (2.123)$$

und

$$H_{\text{gw}} S t_{\text{gw}} \gg S t_{\text{ws}} \quad (2.124)$$

erfüllt ist. In Bezug auf den jeweiligen Schadstoff ist Bedingung (2.123) z.B. für bestimmte Poren- und Geschwindigkeiten v_g oder charakteristische Längen L einstellbar. Bedingung (2.124) ist aufgrund der vergleichsweise geringen Diffusionsflüsse in den Bodenpartikeln der festen Phase für LCKW bei natürlichen Temperaturverhältnissen grundsätzlich gegeben. Mit Gleichung (2.122) vereinfacht sich das System (2.115)-(2.120) zu

$$\phi S_g R_w \frac{\partial C_g^*}{\partial t^*} + \frac{(1-\phi) \rho_s K_d}{H_{\text{gw}}} \frac{\partial C_s^*}{\partial t^*} + \phi S_g \left(\frac{\partial C_g^*}{\partial x^*} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_g^*}{\partial x^{*2}} \right) = 0, \quad (2.125)$$

$$\frac{\partial C_s^*}{\partial t^*} = \frac{S t_{\text{ws}}}{\rho_s K_d} (C_g^* - C_s^*), \quad (2.126)$$

mit den Randbedingungen

$$C_g^*(t^*, 0) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C_g^*(t^*, x^*)}{\partial x^*} \Big|_{x^*=0} = 0 \quad (2.127)$$

und

$$\frac{\partial C_g^*(t^*, x^*)}{\partial x^*} \Big|_{x^*=1} = 0 \quad (2.128)$$

sowie der Anfangsbedingung

$$C_g^*(0, x^*) = C_s^*(0, x^*) = 1, \quad (2.129)$$

wobei $R_w = 1 + \frac{S_w}{H_{\text{gw}} S_g}$ der sogenannte Retardationskoeffizient ist. Mit der Laplacetransformation

$$\overline{C}_\alpha^*(p, x^*) = \int_0^\infty C_\alpha^*(t^*, x^*) e^{-pt^*} dt^* \quad (2.130)$$

wird das System (2.125)-(2.129) unter Anwendung der Linearitäts- und Differentiationsregel überführt in

$$\phi S_g R_w (p \overline{C}_g^* - 1) + \frac{(1-\phi) \rho_s K_d}{H_{\text{gw}}} (p \overline{C}_s^* - 1) + \phi S_g \left(\frac{\partial \overline{C}_g^*}{\partial x^*} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \overline{C}_g^*}{\partial x^{*2}} \right) = 0, \quad (2.131)$$

$$p \overline{C}_s^* - 1 = \frac{S t_{\text{ws}}}{\rho_s K_d} (\overline{C}_g^* - \overline{C}_s^*), \quad (2.132)$$

sowie

$$\overline{C}_g^*(p, 0) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial \overline{C}_g^*(p, x^*)}{\partial x^*} \Big|_{x^*=0} = 0 \quad (2.133)$$

und

$$\frac{\partial \overline{C}_g^*(p, x^*)}{\partial x^*} \Big|_{x^*=1} = 0. \quad (2.134)$$

Gleichung (2.132) ist äquivalent zu

$$\overline{C}_s^* = \frac{\rho_s K_d (1 - \phi) - St_{ws} \overline{C}_g^*}{p \rho_s K_d (1 - \phi) - St_{ws}}, \quad (2.135)$$

Einsetzen in Gleichung (2.131) liefert

$$ap \overline{C}_g^* + \frac{\partial \overline{C}_g^*}{\partial x^*} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \overline{C}_g^*}{\partial x^{*2}} + a = 0, \quad (2.136)$$

wobei

$$a = \frac{St_{ws} (\phi (\rho_s K_d - S_g H_{gw} - S_w) - \rho_s K_d) + p \rho_s K_d \phi (S_g H_{gw} + S_w) (\phi - 1)}{\phi S_g H_{gw} (p \rho_s K_d (\phi - 1))}. \quad (2.137)$$

Gleichung (2.136) ist eine lineare gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung mit konstanten Koeffizienten und hat die allgemeine Lösung (siehe Anhang B.1)

$$\overline{C}_g^*(p, x^*) = C_0 e^{\frac{x^*}{2} (Pe + \sqrt{Pe(Pe + 4ap)})} + C_1 e^{\frac{x^*}{2} (Pe - \sqrt{Pe(Pe + 4ap)})} - \frac{1}{p}, \quad C_0, C_1 \in \mathbf{R}. \quad (2.138)$$

Die Konstanten C_0 und C_1 werden durch Berücksichtigung der Randbedingungen (2.133) und (2.134) berechnet. Die damit gefundene Lösung des Systems (2.131)-(2.134), siehe Anhang B.2, kann anschließend mit dem Algorithmus von Crump (1976) auf Grundlage einer Fourierreihenapproximation zurücktransformiert werden.

2.3.2 Polarkoordinaten: eindimensional

2.3.2.1 Druckfeld der Gasphase

Zur Herleitung einer eindimensionalen analytischen Lösung für die Erhaltung der Gesamtmasse in Polarkoordinaten starten wir bei Gleichung (2.92) auf Seite 38, substituieren p_g^2 durch q , werten die Nablaoperatoren aus und gelangen zum eindimensionalen symmetrischen Randwertproblem

$$\begin{cases} \frac{d^2 q(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dq(r)}{dr} = 0 & \text{für } r_j < r < R \\ q = p_g(r_j)^2 & \text{für } r = r_j \\ q = p_g(R)^2 & \text{für } r = R. \end{cases} \quad (2.139)$$

Mit den dimensionslosen Variablen

$$p_g^* = p_g/p_g(R) \quad (2.140)$$

und

$$r^* = r/R \quad (2.141)$$

wird das Randwertproblem überführt in

$$\begin{cases} \frac{d^2q(r^*)}{dr^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{dq(r^*)}{dr^*} = 0 & \text{für } 0 < r^* < 1 \\ q = p_g^*(r_j^*)^2 & \text{für } r^* = r_j^* \\ q = 1 & \text{für } r^* = 1. \end{cases} \quad (2.142)$$

Zur allgemeinen Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichung in (2.142) substituieren wir zunächst $y := dq/dr^*$ bzw. $dy/dr^* := d^2q/dr^{*2}$ und erhalten nach einer Umformung:

$$\frac{dy}{y} = -\frac{dr^*}{r^*}. \quad (2.143)$$

Für $y > 0$ und $r^* > 0$ liefert die Integration beider Seiten

$$\ln y = -\ln r^* + C_0 \quad \Leftrightarrow \quad \ln y = \ln \frac{1}{r^*} + \ln C_1 \quad \Leftrightarrow \quad y = \frac{C_1}{r^*} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dq}{dr^*} = \frac{C_1}{r^*}, \quad (2.144)$$

erneute Integration führt zu

$$q(r^*) = C_1 + C_2 \ln(r^*). \quad (2.145)$$

Die Berücksichtigung der Randwerte und darauffolgende Rücksubstitution liefert schließlich die Lösung für den Druck der Gasphase:

$$p_g^*(r^*) = \sqrt{1 + \frac{\ln(r^*) (p_g^*(r_j^*)^2 - 1)}{\ln(r_j^*)}} \quad \text{für } r_j^* < r^* < 1. \quad (2.146)$$

2.4 Geostatistische Methoden

Insbesondere bei Feldexperimenten (*in-situ*-Anwendungen) ergibt sich das Problem, dass die Daten der gemessenen physikalischen Parameter das Untersuchungsgebiet räumlich nur ungleichmäßig abdecken. Im Falle der Bodenluftabsaugung betrifft das Parameter wie z.B. die Konzentration der Schadstoffe, die intrinsische Permeabilität, den Sättigungsgrad der wässrigen Phase, die Korngröße, die Porosität etc. Zudem ist es für numerische Simulationen wünschenswert, die Parameterwerte in einer dem verwendeten Gitter entsprechenden wesentlich feineren Auflösung zur Verfügung zu haben. Hier stellt sich das Problem der Schätzung, also der Vorhersage von Parameterwerten an nicht beprobten Orten auf Grundlage einer geeigneten Methode und unter Berücksichtigung der gemessenen Daten.

Eine in diesem Zusammenhang sehr oft angewandte Technik ist das sogenannte *Krige-Verfahren* (*kriging*), siehe z.B. Akin & Siemes (1988), Bucher (1994) oder Gerke et al. (1999), ein Verfahren, das räumliche Korrelationen der Messdaten untereinander zur Parameterschätzung nutzt und außerdem ein Kriterium für die Güte der Schätzung, die sogenannte *Krige-Varianz*, liefert. Das Verfahren beruht auf den Vorarbeiten des südafrikanischen Ingenieurs und Statistikers *D. G. Krige*.

2.4.1 Gewöhnliches *Krige-Verfahren*

Beim gewöhnlichen *Krige-Verfahren* (*ordinary kriging*) wird davon ausgegangen, dass die Beobachtungen $\omega(\mathbf{x}_j)$, $\mathbf{x}_j \in \Omega$ ($j = 1 \dots n$), sich durch eine in zweiter Ordnung stationäre Zufallsvariable ω beschreiben lassen, d.h. die Momente erster Ordnung $E[\omega(\mathbf{x})]$ und zweiter Ordnung $E[\omega(\mathbf{x})^2]$ räumlich konstant sind. Daraus folgt zunächst die Ortsunabhängigkeit der Varianz

$$\text{Var}[\omega(\mathbf{x})] := E[\omega(\mathbf{x})^2] - E[\omega(\mathbf{x})]^2 \quad (2.147)$$

sowie die alleinige Abhängigkeit der Kovarianzfunktion

$$\mathbf{R}(\mathbf{h}) := \text{Cov}[\omega(\mathbf{x}), \omega(\mathbf{x} + \mathbf{h})] := E[\omega(\mathbf{x})\omega(\mathbf{x} + \mathbf{h})] - E[\omega(\mathbf{x})]E[\omega(\mathbf{x} + \mathbf{h})] \quad (2.148)$$

vom Abstand $|\mathbf{h}|$, d.h. $\forall \mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2 : |\mathbf{h}_1| = |\mathbf{h}_2| \Rightarrow \mathbf{R}(\mathbf{h}_1) = \mathbf{R}(\mathbf{h}_2)$, d.h., \mathbf{R} ist eine gerade Funktion.

Das Ziel ist es nun, einen geeigneten Schätzer ω^* für den Wert $\omega(\mathbf{x}^*)$ an einem beliebigen Ort $\mathbf{x}^* \in \Omega$ zu finden.

2.4.1.1 Variogramm und Kovarianz

Hierfür sucht man zunächst einen Schätzer \mathbf{R}^* für die Kovarianzfunktion \mathbf{R} und definiert die sogenannte theoretische Variogrammfunktion γ wie folgt:

$$\gamma(\mathbf{h}) := \frac{1}{2} E \left([\omega(\mathbf{x} + \mathbf{h}) - \omega(\mathbf{x})]^2 \right). \quad (2.149)$$

Folgende Eigenschaften des theoretischen Variogramms γ sind unmittelbar einsichtig:

$$(i) \quad \gamma(0) = 0, \quad (2.150)$$

$$(ii) \quad \gamma(\mathbf{h}) \geq 0, \quad \forall \mathbf{h}, \quad (2.151)$$

$$(iii) \quad \forall \mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2 : |\mathbf{h}_1| = |\mathbf{h}_2| \Rightarrow \gamma(\mathbf{h}_1) = \gamma(\mathbf{h}_2). \quad (2.152)$$

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass gilt:

$$\gamma(\mathbf{h}) = \mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\mathbf{h}), \quad (2.153)$$

bzw.

$$\gamma(\mathbf{h}) = \text{Var}[\omega(\mathbf{x})] - \mathbf{R}(\mathbf{h}). \quad (2.154)$$

Dadurch kann mit der Approximation von γ auf Grundlage des arithmetischen Mittels, dem sogenannten experimentellen Variogramm

$$\gamma^*(\mathbf{h}) = \frac{1}{2N(|\mathbf{h}|)} \sum_{i=1}^{N(|\mathbf{h}|)} [\omega(\mathbf{x}_i) - \omega(\mathbf{x}_i + \mathbf{h})]^2, \quad (2.155)$$

und durch Umformen von Gleichung (2.153),

$$\mathbf{R}^*(\mathbf{h}) = \text{Var}[\omega(\mathbf{x}_j)] - \gamma^*(\mathbf{h}), \quad (2.156)$$

ein Schätzer \mathbf{R}^* für die Kovarianzfunktion \mathbf{R} gefunden werden. $N(|\mathbf{h}|)$ ist hierbei die Anzahl der durch den Abstand $|\mathbf{h}|$ getrennten Paare $[\omega(\mathbf{x}_i), \omega(\mathbf{x}_i + \mathbf{h})]$. An den diskreten Schätzer \mathbf{R}^* bzw. γ^* kann darüber hinaus eine stetige Schätzfunktion $\hat{\mathbf{R}}^*$ bzw. $\hat{\gamma}^*$ angepasst werden. So kann beispielsweise die diskrete Funktion γ^* unter Beachtung der Eigenschaften (2.150) und (2.152) mit einer Exponentialfunktion der Form (Akin & Siemes 1988, S. 46)

$$\hat{\gamma}^*(|\mathbf{h}|) = \eta [1 - \exp(-|\mathbf{h}|/\lambda)] \quad (2.157)$$

in Einklang gebracht werden. Dabei ist η das arithmetische Mittel der diskreten Werte $\gamma^*(\mathbf{h})$ und λ ein Parameter für die Korrelationslänge.

2.4.1.2 Krige-Schätzung und Krige-Varianz

Nun läßt sich zeigen, siehe Gerke et al. (1999, S. 73), dass unter allen erwartungstreuen (=unbiased) Schätzern der Form

$$\omega^*(\mathbf{x}^*) = \sum_{j=1}^n R(|\mathbf{x}^* - \mathbf{x}_j|) \alpha_j + \beta \quad (2.158)$$

durch die Lösung des Systems

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^n R(|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j|) \alpha_j + \beta = \omega_k & \forall k, \\ \sum_{j=1}^n \alpha_j = 0 \end{cases} \quad (2.159)$$

mit den Unbekannten α_j ($j = 1 \dots n$) und β der Schätzer ω^* mit der geringsten Varianz des Schätzfehlers $\text{Var}[\omega^*(\mathbf{x}^*) - \omega(\mathbf{x}^*)]$, der sogenannten *Krige-Varianz*, gefunden wird. Das *Krige-Verfahren* liefert also einen BLUE (*best linear unbiased estimator*). Außerdem liefert die Methode einen exakten Interpolator, d.h. es ist erfüllt:

$$\omega^*(\mathbf{x}_j) = \omega(\mathbf{x}_j) \quad \text{für } j = 1 \dots n. \quad (2.160)$$

Das von Gerke et al. (1999) vorgeschlagene *Krige-System* (2.158) und (2.159) hat den Vorteil, dass zur Berechnung des *Krige-Schätzers* ω^* an mehreren Orten nur ein lineares System gelöst werden muss. Bei dem zu den Gleichungen (2.158) und (2.159) äquivalenten herkömmlichen *Krige-System*, siehe Akin & Siemes (1988, S. 117) oder Gerke et al. (1999, S. 73), ist für jede Schätzung ω^* am Orte \mathbf{x}^* genau ein lineares System zu lösen.

Nach Akin & Siemes (1988, S. 120) berechnet sich die *Krige-Varianz* σ_k^2 des Systems (2.158) und (2.159) aus

$$\sigma_k^2(\mathbf{x}^*) := \min(\text{Var}[\omega^*(\mathbf{x}^*) - \omega(\mathbf{x}^*)]) = \mu + \sum_{i=1}^n \lambda_i \gamma(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}^*|). \quad (2.161)$$

Dabei ist μ der *Lagrange-Multiplikator*, λ_i sind Wichtungsfaktoren mit den Eigenschaften

$$\omega^*(\mathbf{x}^*) = \sum_{j=1}^n \lambda_j \omega(\mathbf{x}_j) \quad (2.162)$$

und

$$\sum_{j=1}^n \lambda_j = 1. \quad (2.163)$$

Nach Gerke et al. (1999, S. 74) können der *Lagrange*-Multiplikator μ und die Wichtungsfaktoren λ_i mit den Einträgen der inversen Matrix $A^{-1} = (b_{i,j})_{i,j=1,\dots,n+1}$ des linearen Systems (2.159) recht einfach in folgender Weise berechnet werden:

$$\begin{cases} \lambda_j &= b_{j,n+1} + \sum_{i=1}^n b_{j,i} R(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}^*|), \\ \mu &= b_{n+1,n+1} + \sum_{i=1}^n b_{n+1,i} R(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}^*|). \end{cases} \quad (2.164)$$

Eine wichtige Weiterentwicklung des gewöhnlichen *Krige*-Verfahrens sind die sogenannten *Ko-Krige*-Verfahren, siehe z.B. Li & Yeh (1999), bei denen neben den primären Messdaten $\omega(\mathbf{x}_j)$ auch weitere, mit letzteren in einem physikalischen Zusammenhang stehende, sekundäre Messdaten zur Bestimmung des Schätzers ω^* verwendet werden.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

Das Kapitel 3 dient zur Darstellung der auf Grundlage der Methoden in Kapitel 2 erarbeiteten Ergebnisse. Zunächst erfolgt in Abschnitt 3.1 für den eindimensionalen Fall das Testen der in Abschnitt 2.2 eingeführten numerischen Diskretisierung anhand der in Abschnitt 2.3 hergeleiteten analytischen Lösungen. Anschließend wird in Abschnitt 3.2 die Gültigkeit der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Modellierung für den zweidimensionalen Fall mit Hilfe experimenteller Daten überprüft. Abschließend werden in Abschnitt 3.3 für den dreidimensionalen Fall die Einsatzmöglichkeiten des Simulationsmodells am Beispiel eines Feldexperimentes dargestellt. Die erarbeiteten Ergebnisse werden zu Beginn der Abschnitte jeweils kurz zusammengefasst.

3.1 Testen der numerischen Diskretisierung

Zusammenfassung

Getestet wird die im Softwarepaket UG (Bastian et al. 1997) implementierte numerische Diskretisierung UG-SYS (Neuß 1999). Dieser Vorgang ermöglicht sowohl eine Überprüfung der Genauigkeit der numerischen Lösung als auch eine Kontrolle der korrekten Implementierung der Erhaltungsgleichungen.

Für das Druckfeld der Gasphase erfolgt das Testen der numerischen Diskretisierung anhand der in den Abschnitten 2.3.1.1 und 2.3.2.1 hergeleiteten analytischen Lösungen in kartesischen Koordinaten (Abschnitt 3.1.1.1) und Polarkoordinaten (Abschnitt 3.1.2.1). Hier wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen analytischer und numerischer Lösung erreicht.

Für Transport und Phasenübergänge der Schadstoffmasse (Abschnitt 3.1.1.2) erfolgt das Testen der numerischen Diskretisierung anhand der in Abschnitt 2.3.1.2 hergeleiteten semi-analytischen Lösung in kartesischen Koordinaten. Hier wird grundsätzlich, solange der Gültigkeitsbereich ($H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg 1$ und $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg St_{\text{ws}}$) der semi-analytischen Lösung eingehalten

wird, eine gute Übereinstimmung zwischen semi-analytischer und numerischer Lösung erreicht.

3.1.1 Kartesische Koordinaten: eindimensional

Da das Programmpaket UG keine eindimensionalen Geometrien zur Verfügung stellt, werden für das Testen der numerischen Diskretisierung im eindimensionalen kartesischen Koordinatensystem auf einem zweidimensionalen rechteckigen Gebiet die Anfangsbedingungen senkrecht zur Strömungsrichtung konstant gehalten und an den Rändern parallel zur Strömungsrichtung bezüglich der primären Variablen p_g^2 , X_α^κ und T die *Neumann*-Bedingung $\nabla p_g^2 \cdot \mathbf{n} = \nabla X_\alpha^\kappa \cdot \mathbf{n} = \nabla T \cdot \mathbf{n} = 0$ gewählt. Auf Grundlage dieser quasi-eindimensionalen Verhältnisse kann ein Vergleich der numerischen Diskretisierung mit analytischen Lösungen im eindimensionalen kartesischen Koordinatensystem stattfinden. Alle numerischen Rechnungen erfolgen in diesem Abschnitt auf einem strukturierten Mehrgitter mit sechs Gitterebenen, siehe Tabelle 3.1. Die Anzahl Unbekannten ist beim strukturierten Mehrgitter das Produkt aus der Anzahl der Eckpunkte auf der feinsten Gitterebene und der Anzahl der primären Variablen.

Tabelle 3.1: Kartesische Koordinaten: Anzahl der Eckpunkte (Vektoren), Kanten und Elemente auf den verschiedenen Gitterebenen.

Gitterebene	Eckpunkte (Vektoren)	Kanten	Elemente
0	9	12	4
1	25	40	16
2	81	144	64
3	289	544	256
4	1089	2112	1024
5	4225	8320	4096

3.1.1.1 Druckfeld der Gasphase

Für verschiedene Randwerte $p_g^*(1)$ ist in Abbildung 3.1 bezüglich des Druckprofils $p_g^*(x^*)$, $x^* \in [0,1]$, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der analytischen Lösung, Gleichung (2.100) aus Abschnitt 2.3.1.1, und der numerischen Lösung, Gleichung (2.81) aus Abschnitt 2.2.1, festzustellen. Es ist außerdem erkennbar, dass das Druckprofil bei Randwerten $p_g^*(1)$ nahe 1 eher eine lineare Gestalt und bei Randwerten $p_g^*(1)$ nahe 0 eher eine konvexe Gestalt annimmt.

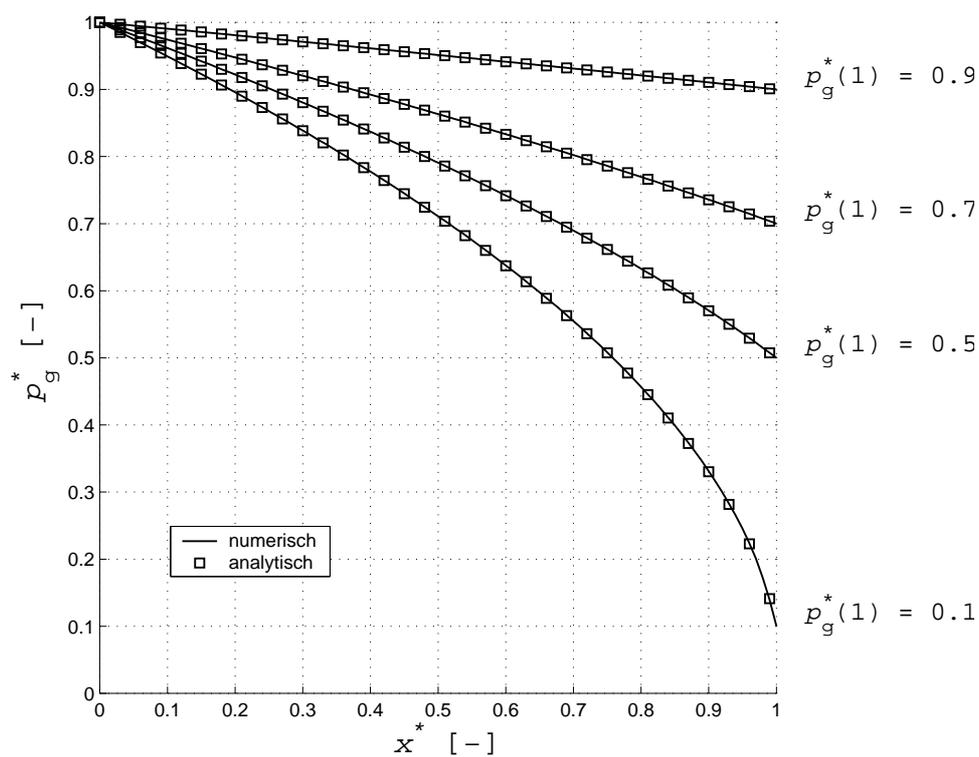


Abbildung 3.1: Kartesische Koordinaten: Vergleich der numerischen Lösung mit der analytischen Lösung bezüglich des Druckes der Gasphase $p_g^* [-]$ in dimensionsloser Form für die Fälle $p_g^*(1) = 0,1$, $p_g^*(1) = 0,5$, $p_g^*(1) = 0,7$ und $p_g^*(1) = 0,9$.

3.1.1.2 Transport und Phasenübergang der Schadstoffmasse

Transport und Phasenübergänge der Schadstoffmasse werden lediglich im kartesischen Koordinatensystem getestet, da in Polarkoordinaten die ausgeprägtere räumliche Variabilität der Geschwindigkeit der Gasphase eine Lösung der Erhaltungsgleichungen erheblich erschwert. Goltz & Oxley (1994) und Huang & Goltz (1999) nehmen allerdings auch für diese Problemstellung ein räumlich homogenes Geschwindigkeitsfeld an.

Für verschiedene Größenordnungen von $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}}$ und $St_{\text{ws}}/(\rho_s K_d)$ wird für Transport und Phasenübergänge der Schadstoffmasse ein Vergleich zwischen dem im Abschnitt 2.2.2 beschriebenen numerischen Zeitschrittverfahren und der in Abschnitt 2.3.1.2 für den Fall $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg 1$ und $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg St_{\text{ws}}$ hergeleiteten semi-analytischen Lösung durchgeführt. Der Randwert $p_g^*(1)$ ist dabei stets größer 0,98, so dass bei den Rechnungen immer von einem linearem Druckprofil und von einer räumlich homogenen Geschwindigkeit ausgegangen werden kann. Bei allen Beispielen sind die *Peclet*-Zahlen auf der Kontrollvolumenskala kleiner als 1,0, so dass aus Gründen der Genauigkeit die Advektionsterme in den Gleichungen (2.74) und (2.77) durch ein Zentrale-Differenzen-Schema approximiert werden. Der absolute Fehler der durch numerische Rücktransformation der Gleichungen in Anhang B.2 erhaltenen semi-analytischen Lösung kann im Algorithmus von Crump (1976) vorgegeben werden und liegt für die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse bei höchstens 10^{-5} .

Gasphase, wässrige Phase und feste Phase im thermodynamischen Gleichgewicht Für den Fall $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg 1$, $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg St_{\text{ws}}$ und $St_{\text{ws}}/(\rho_s K_d) \approx 10$ ist bei Betrachtung des Systems (2.115)-(2.120) zu erwarten, dass sich alle drei Phasen bezüglich ihrer Schadstoffkonzentration in einem thermodynamischen Gleichgewicht befinden, also dass die dimensionslosen Schadstoffkonzentrationen C_α^* zu jeder Zeit t^* an einem festen Ort x_o^* in allen drei Phasen ($\alpha \in \{g, w, s\}$) nahezu gleich groß sind (Abbildung 3.2 a-c)), bzw., dass erfüllt ist

$$\left| C_\alpha^*(t^*, x_o^*) - C_\beta^*(t^*, x_o^*) \right| < \varepsilon_{\alpha\beta} \quad (3.1)$$

mit einem $\varepsilon_{\alpha\beta}$ nahe 0 für $t^* \in [0, \infty)$, $x_o^* \in [0, 1]$, und $\alpha \neq \beta$. Der Leser sei daran erinnert, dass in der Herleitung der semi-analytischen Lösung, siehe Gleichung (2.122), die dimensionslose Schadstoffkonzentration der Gasphase C_g^* mit der der wässrigen Phase C_w^* infolge $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg 1$ und $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg St_{\text{ws}}$ gleichgesetzt wurde (Abbildung 3.3 a)). Für den betrachteten Fall ist ε_{gw} immer kleiner als $8,0 \cdot 10^{-7}$ und ε_{ws} immer kleiner als $3,5 \cdot 10^{-3}$. Sowohl ε_{gw} , siehe numerische Lösung, als auch ε_{ws} , siehe numerische und semi-analytische Lösung, verlieren für $t^* \geq 0,6$ ihre räumliche Abhängigkeit (Abbildung 3.3 a-b)). Außerdem ist bei diesem durch hydrodynamische Dispersion dominierten Fall ($Pe = 1,3 \cdot 10^{-2}$) eine sehr geringe räumliche Abhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen C_α^* zu erkennen (Abbildung 3.2 a-c)).

Insgesamt ist in den Abbildungen 3.2 und 3.3 eine gute Übereinstimmung von numerischer und semi-analytischer Lösung festzustellen, wenn auch im Zeitraum $1,0 \cdot 10^{-4} \leq t^* \leq 1,0 \cdot 10^{-2}$ Abweichungen in der Größenordnung $1,0 \cdot 10^{-4}$ erkennbar sind (Abbildung 3.3 b)).

Gasphase mit wässriger Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, wässrige Phase mit fester Phase im thermodynamischen Ungleichgewicht Für den Fall $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \approx 1000$, $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg St_{\text{ws}}$ und $St_{\text{ws}}/(\rho_s K_d) \ll 1$ ist bei Betrachtung des Systems (2.115)-(2.120) zu erwarten, dass sich die Gasphase mit der wässrigen Phase bezüglich ihrer Schadstoffkonzentrationen in einem thermodynamischen Gleichgewicht und die wässrige Phase mit der festen Phase bezüglich ihrer Schadstoffkonzentrationen in einem thermodynamischen Ungleichgewicht befinden, also dass zu jeder Zeit $t^* \in [0, \infty)$ an einem festen Ort $x_o^* \in [0, 1]$ für die Schadstoffkonzentrationen gilt: $C_g^*(t^*, x_o^*) \approx C_w^*(t^*, x_o^*) \neq C_s^*(t^*, x_o^*)$ (Abbildung 3.4 a)-c)).

Für den betrachteten Fall ist ε_{gw} , siehe Gleichung (3.1), immer kleiner als $2,0 \cdot 10^{-4}$ und ε_{ws} immer kleiner als 0,8. Sowohl ε_{gw} , siehe numerische Lösung, als auch ε_{ws} , siehe numerische und semi-analytische Lösung, verlieren bei $t^* \approx 50$ ihre räumliche Abhängigkeit (Abbildung 3.5 a)-b)). Außerdem ist bei diesem durch Advektion dominierten Fall ($Pe = 7,1$) deutlich eine räumliche Abhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen C_α^* zu erkennen (Abbildung 3.4 a)-c)).

Insgesamt ist in den Abbildungen 3.4 und 3.5 eine gute Übereinstimmung von numerischer und semi-analytischer Lösung festzustellen, wenn auch im Zeitraum $1,0 \cdot 10^{-2} \leq t^* \leq 10$ Abweichungen in der Größenordnung $1,0 \cdot 10^{-2}$ erkennbar sind (Abbildung 3.4 b)).

Gasphase, wässrige Phase und feste Phase im thermodynamischen Ungleichgewicht Für den Fall $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \approx 1$, $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg St_{\text{ws}}$ und $St_{\text{ws}}/(\rho_s K_d) \ll 1$ ist bei Betrachtung des Systems (2.115)-(2.120) zu erwarten, dass sich alle drei Phasen bezüglich ihrer Schadstoffkonzentrationen in einem thermodynamischen Ungleichgewicht befinden, also dass zu jeder Zeit $t^* \in [0, \infty)$ an einem festen Ort $x_o^* \in [0, 1]$ für die Schadstoffkonzentrationen gilt: $C_g^*(t^*, x_o^*) \neq C_w^*(t^*, x_o^*) \neq C_s^*(t^*, x_o^*)$ (Abbildung 3.6 a)-c)).

In den Abbildungen 3.6 und 3.7 ist infolge $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \approx 1$ und $H_{\text{gw}}St_{\text{gw}} \gg St_{\text{ws}}$ per Definition keine Übereinstimmung von numerischer und semi-analytischer Lösung mehr zu erwarten.

3.1.2 Polarkoordinaten: eindimensional

3.1.2.1 Druckfeld der Gasphase

Das Testen der numerischen Diskretisierung im eindimensionalen polaren Koordinatensystem hinsichtlich des Druckfeldes der Gasphase geschieht auf einem kreisförmigen Gebiet mit isotropen (richtungsunabhängigen) Anfangs- und Randbedingungen. Alle numerischen Rechnungen

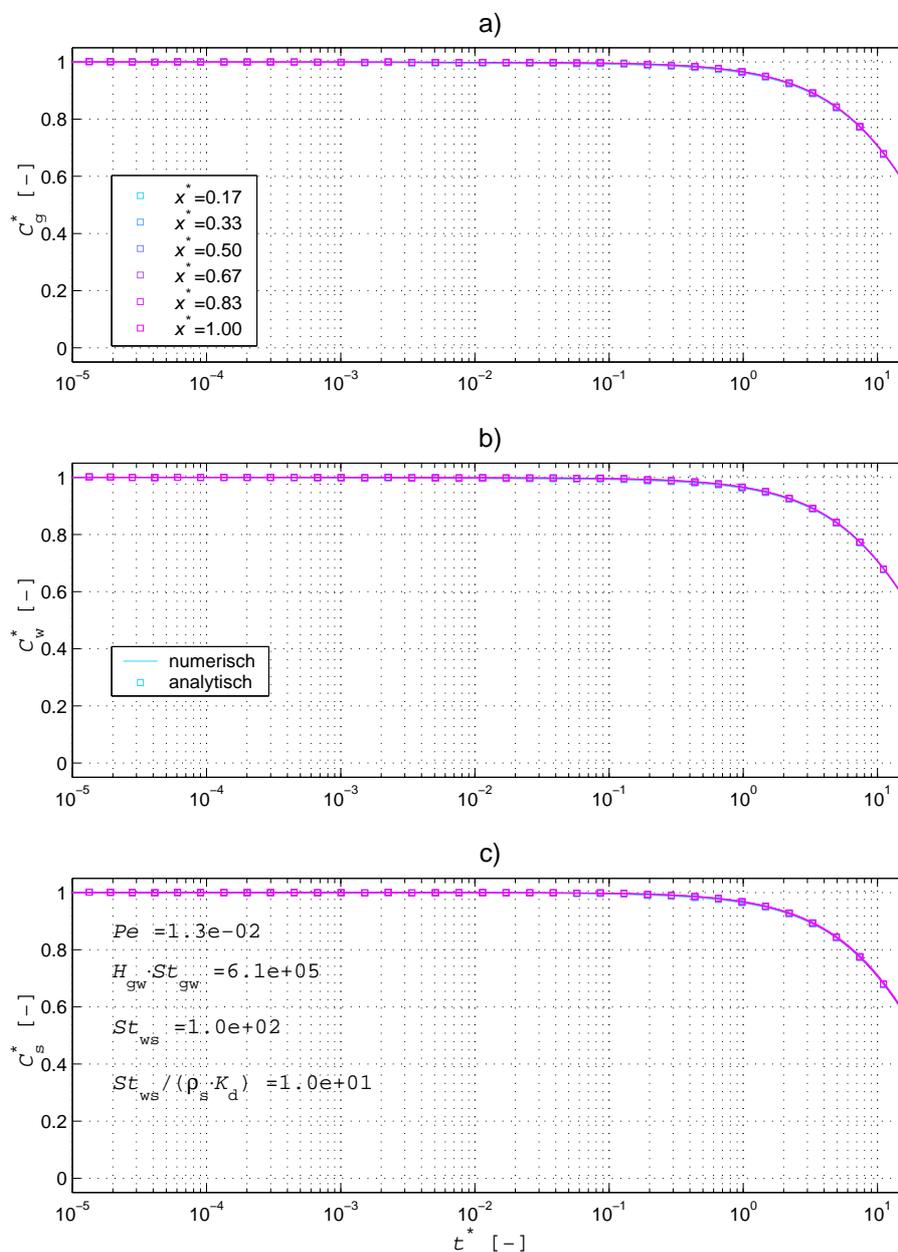


Abbildung 3.2: Kartesische Koordinaten: Vergleich der numerischen Lösung mit der semi-analytischen Lösung bezüglich des Transports und der Phasenübergänge in dimensionsloser Form für den Fall $H_{gw} St_{gw} \gg 1$, $H_{gw} St_{gw} \gg St_{ws}$ und $St_{ws} / (\rho_s K_d) \approx 10$. Zeitreihen der Schadstoffkonzentration C_α^* an verschiedenen Orten x^* : (a) Gasphase, (b) wässrige Phase und (c) feste Phase.

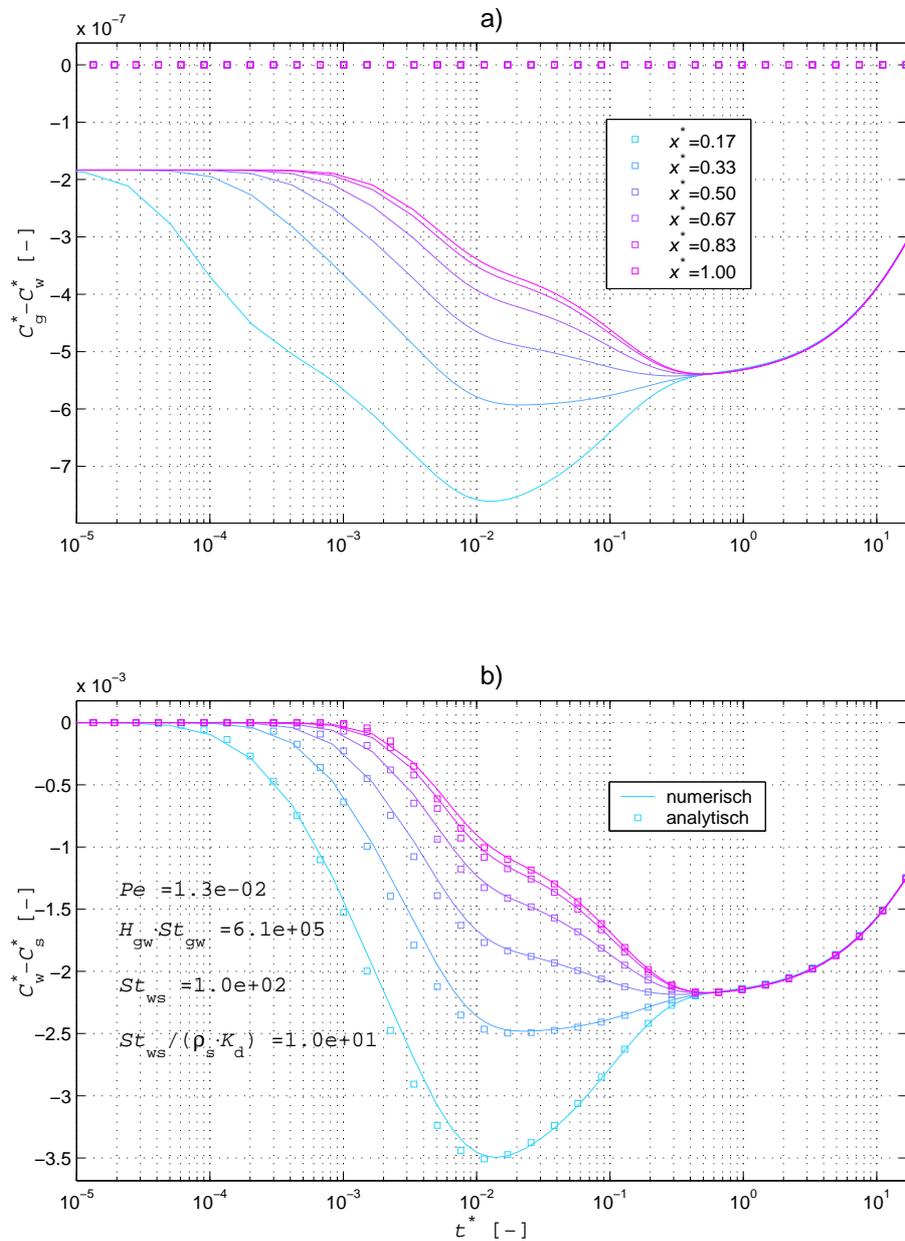


Abbildung 3.3: Kartesische Koordinaten: Vergleich der numerischen Lösung mit der semi-analytischen Lösung bezüglich des Transports und der Phasenübergänge in dimensionsloser Form für den Fall $H_{gw} St_{gw} \gg 1$, $H_{gw} St_{gw} \gg St_{ws}$ und $St_{ws} / (\rho_s K_d) \approx 10$. Zeitreihen der Differenz der Schadstoffkonzentrationen C_α^* und C_β^* an verschiedenen Orten x^* : (a) bezüglich der Gasphase und wässrigen Phase, (b) bezüglich der wässrigen und festen Phase.

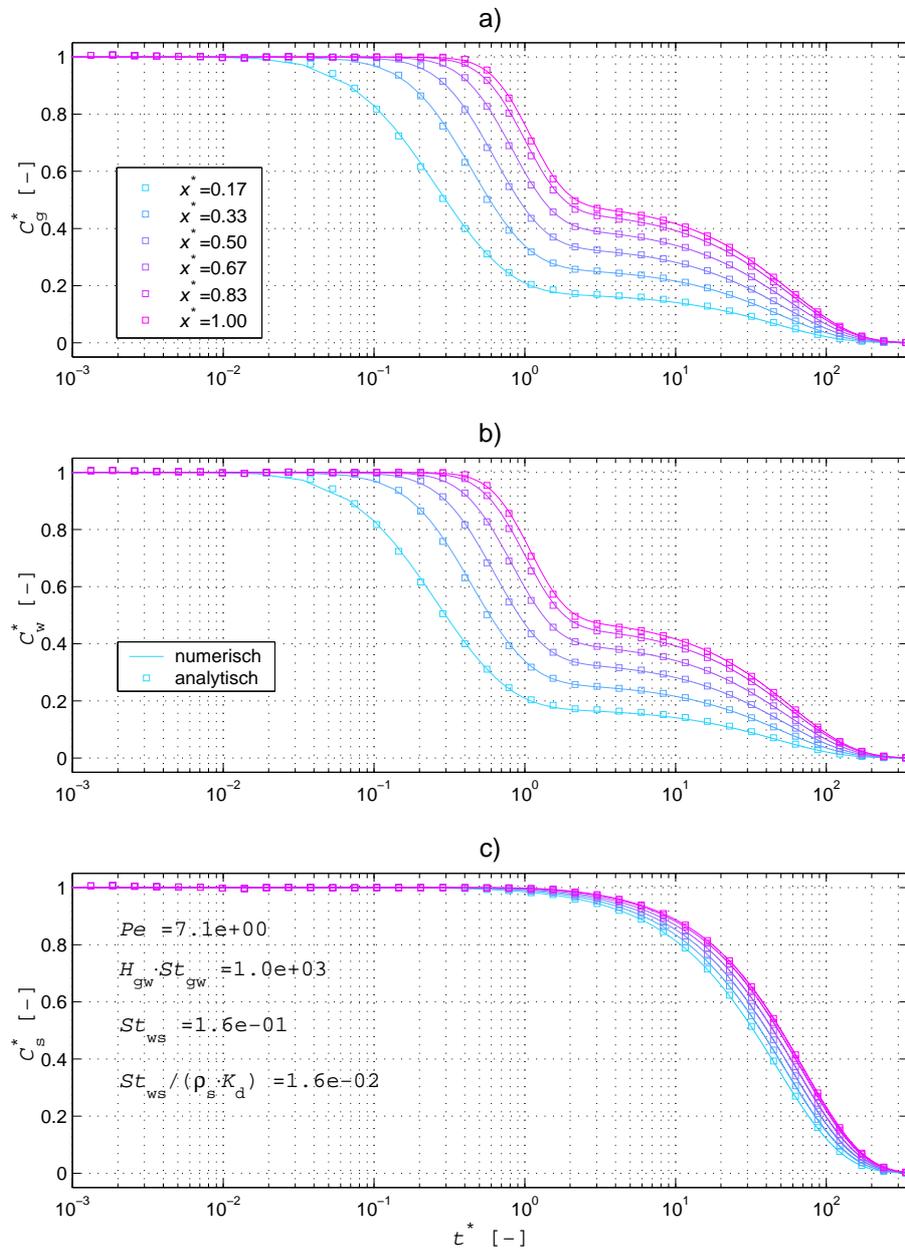


Abbildung 3.4: Kartesische Koordinaten: Vergleich der numerischen Lösung mit der semi-analytischen Lösung bezüglich des Transports und der Phasenübergänge in dimensionsloser Form für den Fall $H_{gw}St_{gw} \approx 1000$, $H_{gw}St_{gw} \gg St_{ws}$ und $St_{ws}/(\rho_s K_d) \ll 1$. Zeitreihen der Schadstoffkonzentration C_α^* an verschiedenen Orten x^* : (a) Gasphase, (b) wässrige Phase und (c) feste Phase.

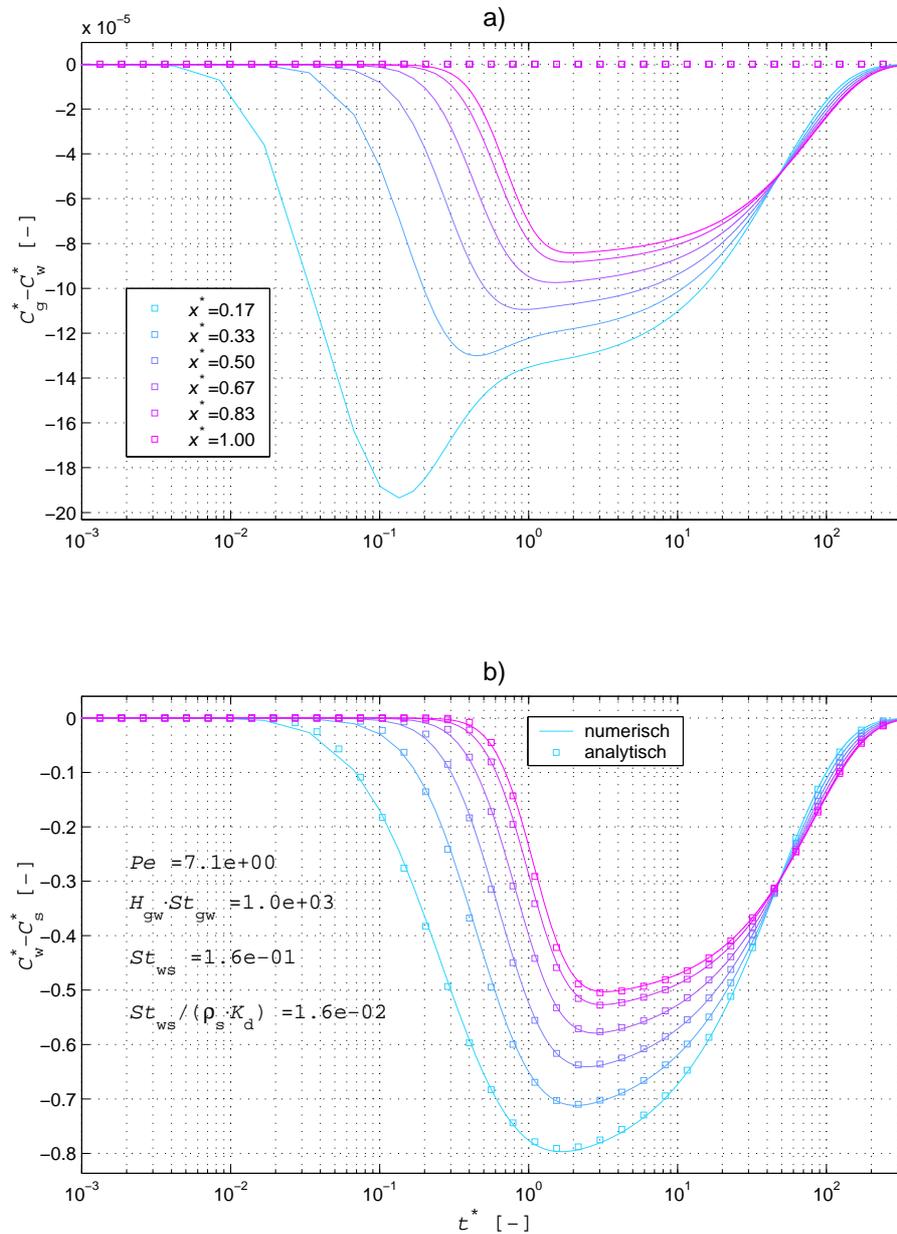


Abbildung 3.5: Kartesische Koordinaten: Vergleich der numerischen Lösung mit der semi-analytischen Lösung bezüglich des Transports und der Phasenübergänge in dimensionsloser Form für den Fall $H_{gw} St_{gw} \approx 1000$, $H_{gw} St_{gw} \gg St_{ws}$ und $St_{ws} / (\rho_s K_d) \ll 1$. Zeitreihen der Differenz der Schadstoffkonzentrationen C_α^* und C_β^* an verschiedenen Orten x^* : (a) bezüglich der Gasphase und wässrigen Phase, (b) bezüglich der wässrigen und festen Phase.

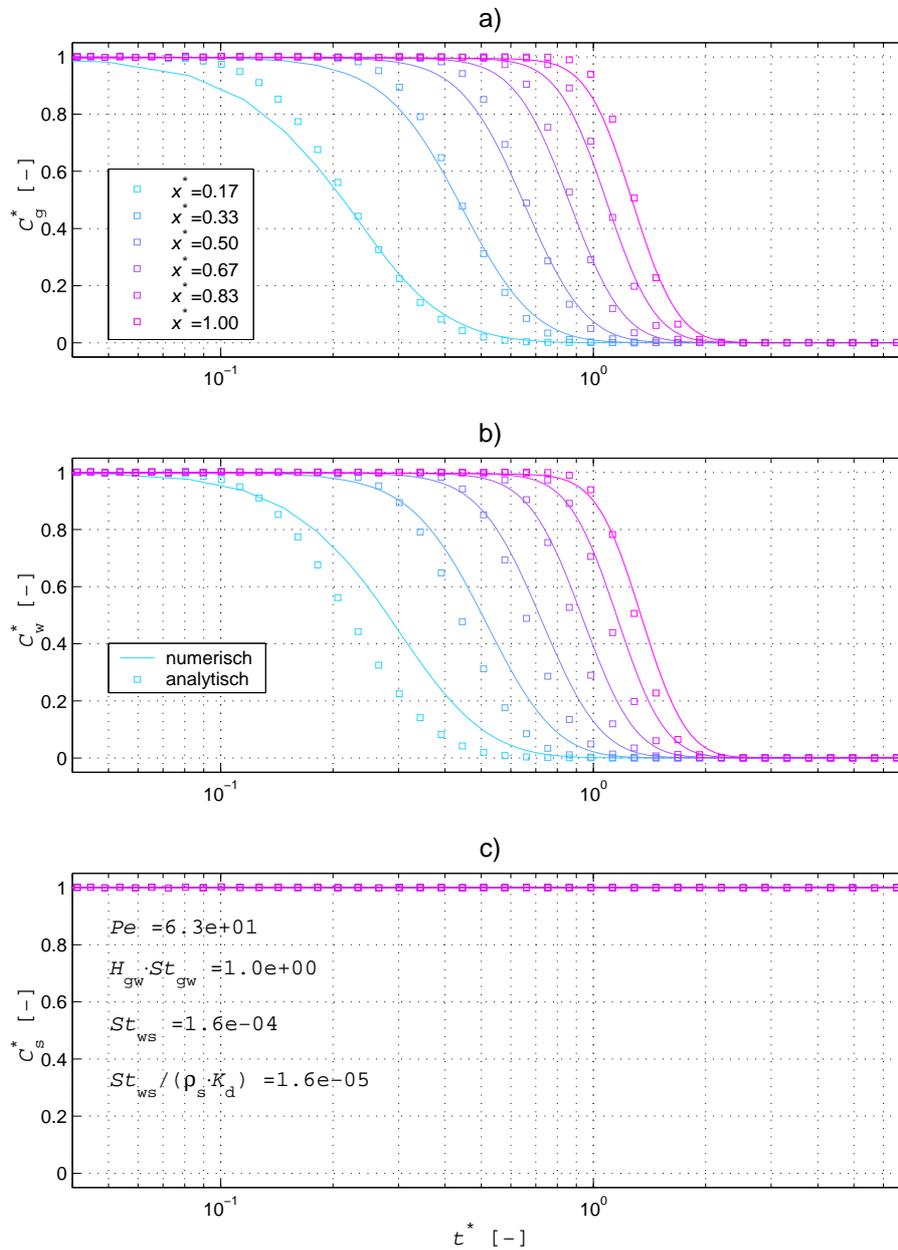


Abbildung 3.6: Kartesische Koordinaten: Vergleich der numerischen Lösung mit der semi-analytischen Lösung bezüglich des Transports und der Phasenübergänge in dimensionsloser Form für den Fall $H_{gw}St_{gw} \approx 1$, $H_{gw}St_{gw} \gg St_{ws}$ und $St_{ws}/(\rho_s K_d) \ll 1$. Zeitreihen der Schadstoffkonzentration C_α^* an verschiedenen Orten x^* : (a) Gasphase, (b) wässrige Phase und (c) feste Phase.

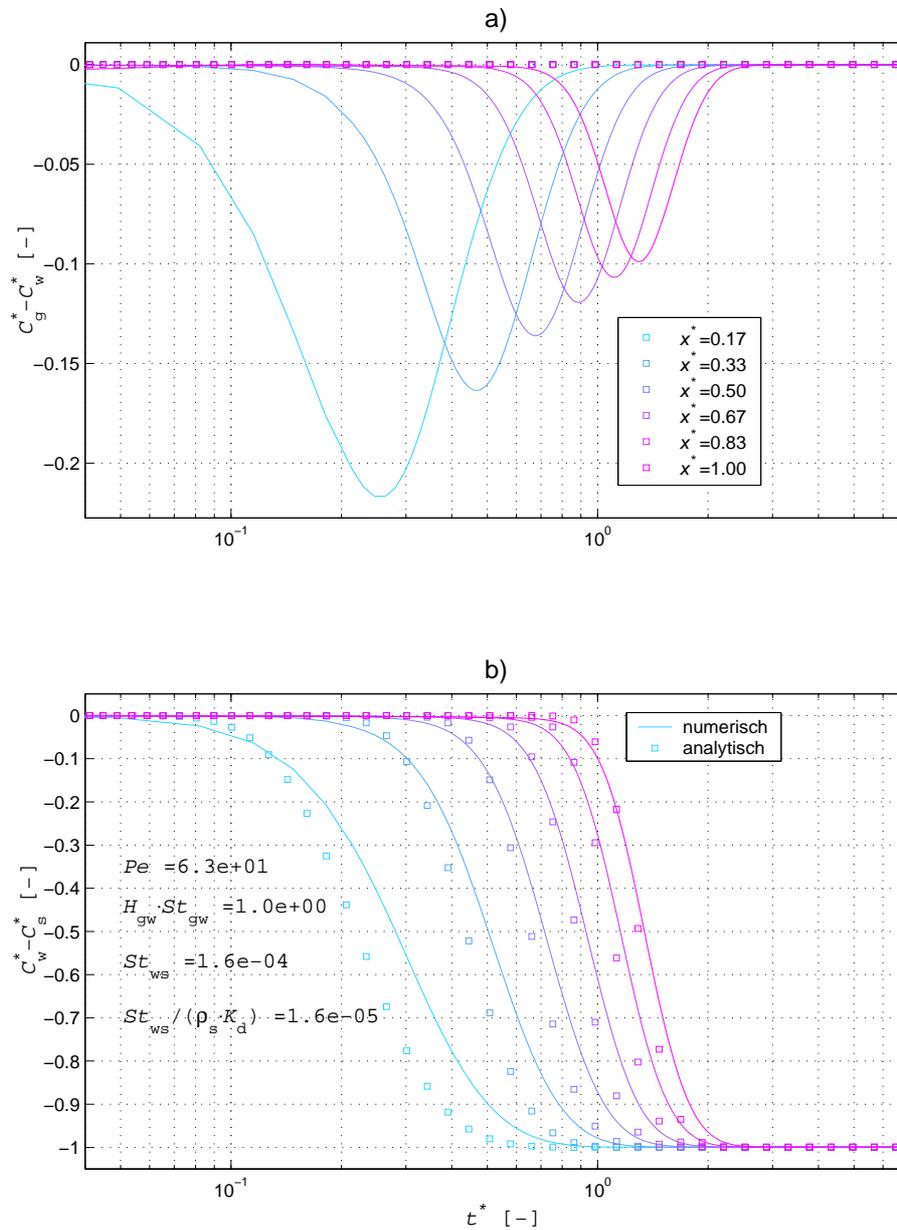


Abbildung 3.7: Kartesische Koordinaten: Vergleich der numerischen Lösung mit der semi-analytischen Lösung bezüglich des Transports und der Phasenübergänge in dimensionsloser Form für den Fall $H_{gw}St_{gw} \approx 1$, $H_{gw}St_{gw} \gg St_{ws}$ und $St_{ws}/(\rho_s K_d) \ll 1$. Zeitreihen der Differenz der Schadstoffkonzentrationen C_α^* und C_β^* an verschiedenen Orten x^* : (a) bezüglich der Gasphase und wässrigen Phase, (b) bezüglich der wässrigen und festen Phase.

erfolgen in diesem Abschnitt auf einem bezüglich der primären Variable p_g^2 lokal verfeinerten unstrukturierten Mehrgitter mit neun bis zehn Gitterebenen. Der L^2 -Fehler, siehe Gleichung (2.84), wird dabei nicht größer als $1,6 \cdot 10^{-3}$. Die Anzahl Unbekannten ist beim unstrukturierten Mehrgitter das Produkt aus der Summe der Eckpunkte der feinsten Gitterebenen, die das gesamte Rechengebiet abdecken (sogenannte Oberfläche des Mehrgitters), und der Anzahl der berechneten primären Variablen. Die Anzahl der Unbekannten liegt bei diesen Rechnungen zwischen 8660 ($p_g^*(r_j^*) = 0,96$) und 40032 ($p_g^*(r_j^*) = 0,68$).

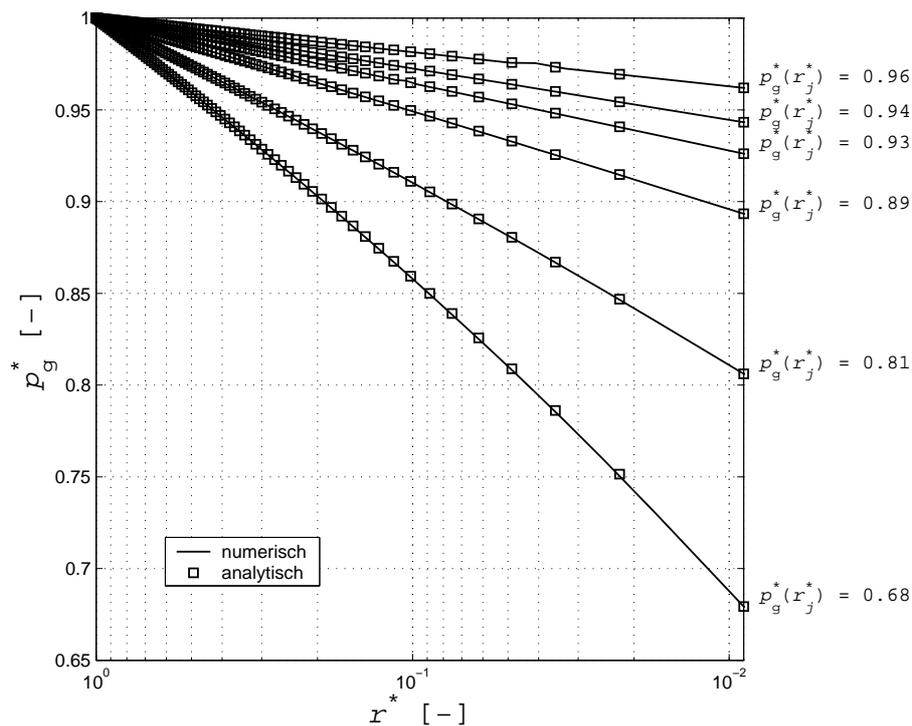


Abbildung 3.8: Polarkoordinaten: Vergleich der numerischen Lösung mit der analytischen Lösung bezüglich des Druckes der Gasphase $p_g^* [-]$ in dimensionsloser Form für $r_j^* = 1,0 \cdot 10^{-2}$ und die Fälle $p_g^*(r_j^*) = 0,96$, $p_g^*(r_j^*) = 0,94$, $p_g^*(r_j^*) = 0,93$, $p_g^*(r_j^*) = 0,89$, $p_g^*(r_j^*) = 0,81$ und $p_g^*(r_j^*) = 0,68$.

Mit Hilfe der im Abschnitt 2.3.2.1 hergeleiteten analytischen Lösung ist nicht der sich aus der Extraktionsgeschwindigkeit der Gesamtmasse r_g , siehe Gleichung (2.68), ergebende Unterdruck am aktiven Brunnen $p_g^*(r_j^*)$ berechenbar, sondern nur die Form des Druckprofils bei einem vorgegebenen Brunnenradius r_j^* und Randwert $p_g^*(r_j^*)$. Für $r_j^* = 1,0 \cdot 10^{-2}$ und verschiedene, aus der numerischen Lösung entnommene, Randwerte $p_g^*(r_j^*)$ ist in Abbildung 3.8 bezüglich des Druckprofils $p_g^*(r^*)$, $r^* \in [r_j^*, 1]$, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der analytischen Lösung, Gleichung (2.146) aus Abschnitt 2.3.2.1, und der numerischen Lösung, Gleichung (2.81) aus Abschnitt 2.2.1, festzustellen. Es ist außerdem erkennbar, dass das Druckprofil bei allen dargestellten Randwerten $p_g^*(r_j^*)$ eine logarithmische Form annimmt.

3.2 Validierung der mathematischen Modellierung

Zusammenfassung

Überprüft wird anhand der in Abschnitt 2.2 beschriebenen numerischen Diskretisierung und mit Hilfe experimenteller Daten die Gültigkeit der in Abschnitt 2.1 dargestellten mathematischen Modellierung für den zweidimensionalen Fall. Dies erfolgt auf Grundlage eines Laborexperiments von Fischer et al. (1996), bei dem in einer wasserungesättigten Quarzsandpackung die durch eine stationäre Gasströmung hervorgerufenen Gas-Wasser-Massenübergänge verschiedener CKW quantifiziert werden sollten.

Es wird anhand von Simulationen für diesen Versuch gezeigt, dass das langfristige Abklingen der Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase nicht nur durch die Flüchtigkeit und das Diffusionsvermögen der Schadstoffe in der wässrigen Phase, sondern insbesondere auch durch das Sorptionsvermögen der Schadstoffe auf der Substratoberfläche gesteuert wird.

Dies geschieht anhand einer Skalierung der Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten $\gamma_{\alpha\beta}^k$ mit einem effektiven Korndurchmesser d_k sowie durch eine Schätzung der Wasser-Boden-Verteilungskoeffizienten K_d^k proportional zu den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow}^k . Hierdurch werden bei den numerischen Simulationen die Größenverhältnisse in puncto physikalisch-chemischer Eigenschaften der CKW beibehalten.

3.2.1 Beschreibung des Experiments

In den Experimenten von Fischer et al. (1996) wurde in der Vorbereitung ein Behälter (Abbildung 3.9) der Größe 72 x 66 x 5 cm homogen mit Quarzsand gefüllt. Hierzu wurde eine geringere (Versuch V1), mittlere (Versuch V2) oder höhere (Versuch V3) Wassermenge gegeben und der Behälter drei Monate bis zum Erreichen eines hydrodynamischen Gleichgewichts stehen gelassen. Im Folgenden wird nur Versuch V2 betrachtet: Die räumliche Verteilung des Sättigungsgrades S_w (Abbildung 3.10 auf Seite 63, Abbildung 5 in Fischer et al. (1996)) wurde mit Hilfe der Software MUNETOS (Zuhrmühl 1994) aus der zugegebenen Wassermenge und Parametern zur Beschreibung der Saugspannungs-Sättigungsbeziehung im Bewässerungsprozess berechnet. Dabei wurde 0,54 als größter auftretender Sättigungsgrad und 0,08 als kleinster auftretender Sättigungsgrad ermittelt. Nach Zugabe eines flüssigen CKW-Gemisches bestehend aus 1,1,1-Trichlorethan (1,1,1-TCA), 1,1,2-Trichlorethan (1,1,2-TCA), Trichlorethen (TCE) und Tetrachlorethen (PCE) wurde zwei Wochen mit Hilfe von Gasproben an den Entnahmestellen das Erreichen einer homogenen Verteilung der Schadstoffe im Behälter überwacht. Eine reine organische Phase (NAPL-Phase) war im Behälter nicht existent. Eine Sorption der CKW an der festen Phase (Quarzsand) konnte nicht signifikant nachgewiesen werden. Für den

Versuchsstart wurde mit Hilfe einer Membranpumpe eine Druckdifferenz von 14,0 Pa zwischen Gaseinlass und -auslass eingestellt und hierdurch eine stationäre Gasströmung erzeugt. Die Druckdifferenz wurde hierbei mit Druckwandlern kontrolliert. Anschliessend wurden in einem Zeitraum von 22 Stunden an den Entnahmestellen Nr. 13, Nr. 23, Nr. 33 und Nr. 43 jeweils zwölf Gasproben entnommen und diese auf ihren Schadstoffgehalt überprüft. Dabei wurde die zugeführte Luft vor dem Gaseinlass mit Silikatgel getrocknet, mit Aktivkohle gereinigt und schließlich auf eine relative Luftfeuchte von 98 % befeuchtet. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht zu den von Fischer et al. (1996) experimentell bestimmten Parametern zur Beschreibung des Versuchs.

Tabelle 3.2: Experimentell bestimmte Parameter zur Beschreibung des Versuchs V2 von Fischer et al. (1996).

Parameter	Wert
Länge des Gebiets [m]	0,72
Höhe des Gebiets [m]	0,66
Temperatur T [K]	295,15
Porosität der Sandpackung ϕ [–]	0,36
Massendichte der Sandpackung ρ_s [kg/m ³]	1680
Korndurchmesser [m]	$8,0 \cdot 10^{-5} \dots 1,2 \cdot 10^{-3}$
Residualer Sättigungsgrad der wässrigen Phase S_{wr} [–]	0,16
van Genuchten-Parameter n [–]	3,1
van Genuchten-Parameter m [–]	$1 - 1/n$
Sättigungsgrad der Gasphase an dem eine Strömung auftritt S_{ge} [–]	0,42
intrinsische Permeabilität K [m ²]	$6,0 \cdot 10^{-11}$
angewandte Druckdifferenz [Pa]	14,0
Dauer des Versuchs [h]	22
1,1,1-TCA Anfangskonzentration Gasphase [mol/m ³]	$1,9 \cdot 10^{-3}$
1,1,2-TCA Anfangskonzentration Gasphase [mol/m ³]	$7,1 \cdot 10^{-4}$
TCE Anfangskonzentration Gasphase [mol/m ³]	$1,3 \cdot 10^{-3}$
PCE Anfangskonzentration Gasphase [mol/m ³]	$6,9 \cdot 10^{-4}$

3.2.2 Anpassung des mathematischen Modells

Fischer et al. (1996) und Fischer et al. (1998) führten zum Versuch V2 numerische Simulation für den zweidimensionalen Fall mit einem 1-Komponenten- und 2-Phasen-Modell (Armstrong

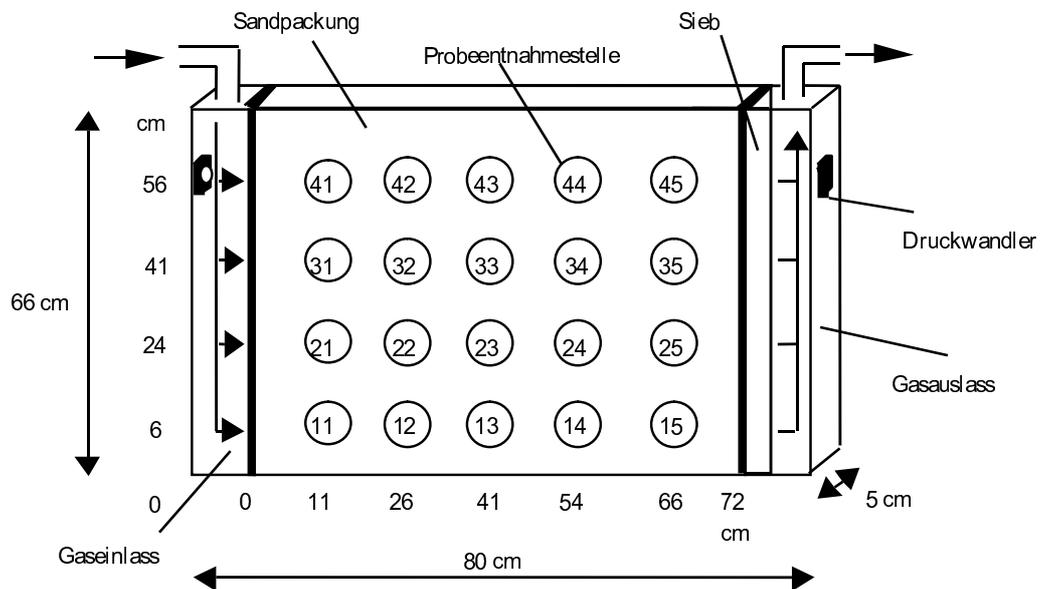


Abbildung 3.9: Versuchsaufbau von Fischer et al. (1996) mit Position der Probeentnahmestellen (PE).

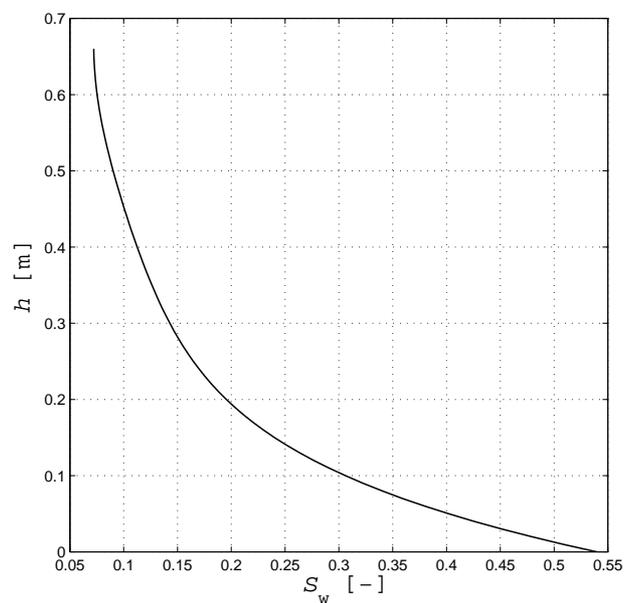


Abbildung 3.10: Sättigungsgrad S_w [-] aufgetragen gegen die Höhe h [m] im Behälter für den Versuch V2 von Fischer et al. (1996).

et al. 1994) durch. Dabei war zur numerischen Simulation der experimentellen Gasphasenkonzentrationen von 1,1,2-TCA an den Probeentnahmestellen (PE) die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen der Gasphase und wässrigen Phase hinreichend. Für die Erfassung des „Tailings“ der experimentellen Konzentrationszeitreihen der Schadstoffe 1,1,1-TCA, TCE und PCE musste ein kinetisches Modell erster Ordnung, ähnlich der Gleichung 2.36 in Abschnitt 2.1.6.1, angewandt werden. Die Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten der Schadstoffe $\gamma_{\text{gw}}^{\kappa}$ wurden dabei als räumlich konstant angenommen und entsprechend angepaßt (Fischer et al. 1998, Tabelle 2): $\gamma_{\text{gw}}^{1,1,1\text{-TCA}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\gamma_{\text{gw}}^{\text{TCE}} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\gamma_{\text{gw}}^{\text{PCE}} = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Das thermodynamische Ungleichgewicht im Bereich der Phasengrenzfläche Gas-Wasser wurde durch zu lange Diffusionsstrecken der Schadstoffe 1,1,1-TCA, TCE und PCE im Wasser erklärt. Die Diffusionsstrecken wurden dabei mit der Geometrie der wässrigen Phase, nämlich mit dem Auftreten von Wasser zwischen den Körnern sowie mit dem Erstrecken zusammenhängender Wasserbereiche über mehrere Körner, in Verbindung gebracht. Diese Art der Interpretation soll in den nächsten Abschnitten überprüft werden.

Die Simulationen werden auf einem unstrukturierten Mehrgitter bestehend aus sieben bis acht Ebenen unter Nutzung des Zeitschrittschemas in Abschnitt 2.2.2 durchgeführt. Bei allen Simulationen können die *Peclet*-Zahlen auf der Kontrollvolumenskale größer als 2,0 werden, so dass zur Vermeidung von Oszillationen die Advektionsterme in den Gleichungen (2.74) und (2.77) durch ein „Full-Upwind“-Schema approximiert werden. Das Mehrgitter wird ab der fünften Ebene auf der Grundlage des L^2 -Fehlers (Gleichung (2.84)) der einzelnen Massenbrüche X_{α}^{κ} ($\alpha \in \{\text{g}, \text{w}, \text{s}\}$, $\kappa \in \{1,1,1\text{-TCA}, 1,1,2\text{-TCA}, \text{TCE}, \text{PCE}\}$) lokal adaptiert. Da die räumlichen Gradienten der Massenbrüche X_{α}^{κ} im Versuchsablauf stetig abnehmen, werden zur Erhöhung der Genauigkeit die Schwellenwerte zur Verfeinerung und Vergrößerung stetig angepaßt. So erfolgt bezüglich des Massenbruches X_{α}^{κ} im Zeitschritt t_{k+1} im Fall

$$L^2[z(\mathbf{e}_{\nu}, t_{k+1})] > \left(\max_{L^2[z(t_k)]} - \frac{2}{5} |\max_{L^2[z(t_k)]} - \min_{L^2[z(t_k)]}| \right), \nu \in \mathcal{V}_l, \quad (3.2)$$

eine lokale Verfeinerung und im Fall

$$L^2[z(\mathbf{e}_{\nu}, t_{k+1})] < \left(\max_{L^2[z(t_k)]} - \frac{4}{5} |\max_{L^2[z(t_k)]} - \min_{L^2[z(t_k)]}| \right) \quad (3.3)$$

eine lokale Vergrößerung der Ebene \mathcal{V}_l .

Bei den Simulationen gilt bezüglich der primären Variablen X_{g}^{κ} und T an den Rändern parallel zur Strömung ($x = 0 \dots 0,72 \text{ m}$, $y = 0 \text{ m}$ oder $y = 0,66 \text{ m}$) sowie am Ausströmungsrand ($x = 0,72 \text{ m}$, $y = 0 \dots 0,66 \text{ m}$) die *Neumann*-Bedingung $\nabla X_{\text{g}}^{\kappa} \cdot \mathbf{n} = \nabla T \cdot \mathbf{n} = 0$. Am Einströmungsrand ($x = 0 \text{ m}$, $y = 0 \dots 0,66 \text{ m}$), wird die *Cauchy*-Bedingung

$$\phi S_{\text{g}} \rho_{\text{g}} X_{\text{g}}^{\kappa} \mathbf{v}_{\text{g}} \cdot \mathbf{n} - \phi S_{\text{g}} \mathbf{F}_{\text{g}}^{\kappa} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (3.4)$$

bzw.

$$\phi S_g \rho_g c_g T \mathbf{v}_g \cdot \mathbf{n} - \phi S_g \mathbf{F}_g^h \cdot \mathbf{n} - \phi S_w \mathbf{F}_w^h \cdot \mathbf{n} - (1 - \phi) \mathbf{F}_s^h \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (3.5)$$

gewählt. Hinsichtlich der primären Variablen X_w^κ und X_s^κ gilt an allen Rändern die *Neumann*-Bedingung $\nabla X_w^\kappa \cdot \mathbf{n} = \nabla X_s^\kappa \cdot \mathbf{n} = 0$. Für die primäre Variable p_g^2 wird an den Rändern parallel zur Strömung ($x = 0 \dots 0,72$ m, $y = 0$ m oder $y = 0,66$ m) die *Neumann*-Bedingung $\nabla p_g^2 \cdot \mathbf{n} = 0$ gewählt, ansonsten gilt an den Rändern die *Dirichlet*-Bedingung $p_g^2 = p_{\text{atm}}^2$.

3.2.2.1 Gasphase und wässrige Phase im thermodynamischen Ungleichgewicht, keine Berücksichtigung von Sorption

Die von Fischer et al. (1996) und Fischer et al. (1998) bezüglich des thermodynamischen Ungleichgewichts getroffenen Folgerungen sollen nun im mathematischen Modell aus Abschnitt 2.1 berücksichtigt werden. Dabei sollen durch Variation des effektiven Korndurchmessers d_k die Diffusionsstrecke l_w , die volumenspezifische Phasengrenzfläche a_{gw} und daraus resultierend auch die Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten der Schadstoffe γ_{gw}^κ entsprechend skaliert werden. Neben der effektiven Korngröße d_k können alle weiteren festgelegten physikalischen Koeffizienten und Konstanten in Tabelle 3.2 und im Anhang C nachgesehen werden. Der Massenfluss der mechanischen Dispersion liegt nach Domenico & Schwartz (1990, S. 371) für die vorherrschenden *Peclet*-Zahlen auf der Porenskala ($Pe < 10$) höchstens in der Größenordnung des Massenflusses der molekularen Diffusion und wird bei den folgenden Berechnungen zunächst vernachlässigt, d.h. $\alpha_L = \alpha_T = 0$ m. Tabelle 3.3 gibt es eine Übersicht zu den mittleren modellierten Anfangsbedingungen in der Gasphase: Die räumlichen und zeitlichen Variationen von Viskosität μ_g (Gleichung (2.12)), Massendichte ρ_g (Gleichung (2.6)) und polynären Diffusionskoeffizienten D_g^κ (Gleichung (2.29)) liegen für den Versuch V2 aufgrund der isothermen Bedingungen, der relativ niedrigen Stoffkonzentrationen und Druckgradienten in einem Bereich von 1,0 % bis 5,0 % und sind damit verhältnismäßig gering.

Bei einer Festlegung des effektiven Korndurchmessers auf $d_k = 5,0 \cdot 10^{-2}$ m ergibt sich bei einer *Sherwood*-Zahl für die wässrige Phase Sh_w^κ von 2,0 (Gleichung (2.43)) eine Diffusionsstrecke im grenzflächennahen Bereich l_w von $2,5 \cdot 10^{-2}$ m (Gleichung (2.40)), sowie eine volumenspezifische Phasengrenzfläche a_{gw} (Gleichung (2.51)) zwischen 26,0 und 37,0 m^{-1} , siehe Abbildung 3.11 c). Die Gas-Wasser-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten γ_{gw}^κ der CKW (Gleichung (2.61)) liegen zwischen $1,0 \cdot 10^{-6}$ und $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, siehe Abbildung 3.11 b). 1,1,2-TCA hat dabei aufgrund seiner vergleichsweise geringen Flüchtigkeit ($h^{1,1,2\text{-TCA}} = 92,0 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$) und seines vergleichsweise mittleren Diffusionsvermögens im Wasser ($D_{1,1,2\text{-TCA},w} = 8,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) die größten Massenübergangsgeschwindigkeitskoeff-

Tabelle 3.3: Modellierete Anfangsbedingungen (räumliche Mittelwerte) in der Gasphase in Versuch V2 von Fischer et al. (1996)

Parameter	Wert	Einheit
$D_g^{1,1,1-TCA}$	$7,94 \cdot 10^{-6}$	m^2/s
$D_g^{1,1,2-TCA}$	$7,94 \cdot 10^{-6}$	m^2/s
D_g^{TCE}	$8,10 \cdot 10^{-6}$	m^2/s
D_g^{PCE}	$7,38 \cdot 10^{-6}$	m^2/s
μ_g	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$Pa \cdot s$
ρ_g	1,19	kg/m^3

fizienten. Alle CKW befinden sich bezüglich des Gas-Wasser-Massenübergangs im Versuchsbehälter deutlich in einem thermodynamischen Ungleichgewicht mit $H_{gw}^\kappa St_{gw}^\kappa$ -Werten, abhängig von der Höhe h im Versuchsbehälter, zwischen $5,0 \cdot 10^{-3}$ und 0,2, siehe Abbildung 3.11 a).

Abbildung 3.12 zeigt für den betrachteten Fall einen Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Werten: Die Konzentrationszeitreihen der CKW in der Gasphase werden, abgesehen von 1,1,2-TCA, an allen Probeentnahmestellen verhältnismäßig gut getroffen. Nur bei PE 13 und PE 23 kommt es ab $t > 10$ h zu größeren Überschätzungen. Die in dieser Simulation verwendeten Gas-Wasser-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten γ_{gw}^κ sind im Vergleich zu den in Fischer et al. (1998) angepassten Werten um bis zu einen Faktor von 10 geringer, jedoch multiplizieren Fischer et al. (1998) in ihren Massenerhaltungsgleichungen den Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten γ_{gw}^κ unkorrekterweise mit dem Sättigungsgrad S_g .

Auffallend ist, dass die experimentellen Konzentrationszeitreihen an allen Probeentnahmestellen zu Beginn des Versuchs in der Reihenfolge der Henry-Koeffizienten der Schadstoffe ($h^{1,1,2-TCA} < h^{TCE} < h^{PCE} < h^{1,1,1-TCA}$) abfallen. Da eine NAPL-Phase im Versuchsbehälter nicht existent war, ist ein solch starker Einfluss von Dampfdrücken nur durch viel größere Werte des Gas-Wasser-Gleichgewichtsindikators $H_{gw}^\kappa St_{gw}^\kappa$ zu erklären. Die von Fischer et al. (1996) gemachte Annahme eines ausgeprägten thermodynamischen Ungleichgewichts beim Gas-Wasser-Massenübergang durch zu lange Diffusionsstrecken der CKW in der wässrigen Phase scheint demnach nicht haltbar zu sein. Im Folgenden soll deshalb durch eine Skalierung des effektiven Korndurchmessers d_k den Dampfdrücken der CKW bei der Bestimmung der Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten γ_{gw}^κ größeres Gewicht gegeben werden.

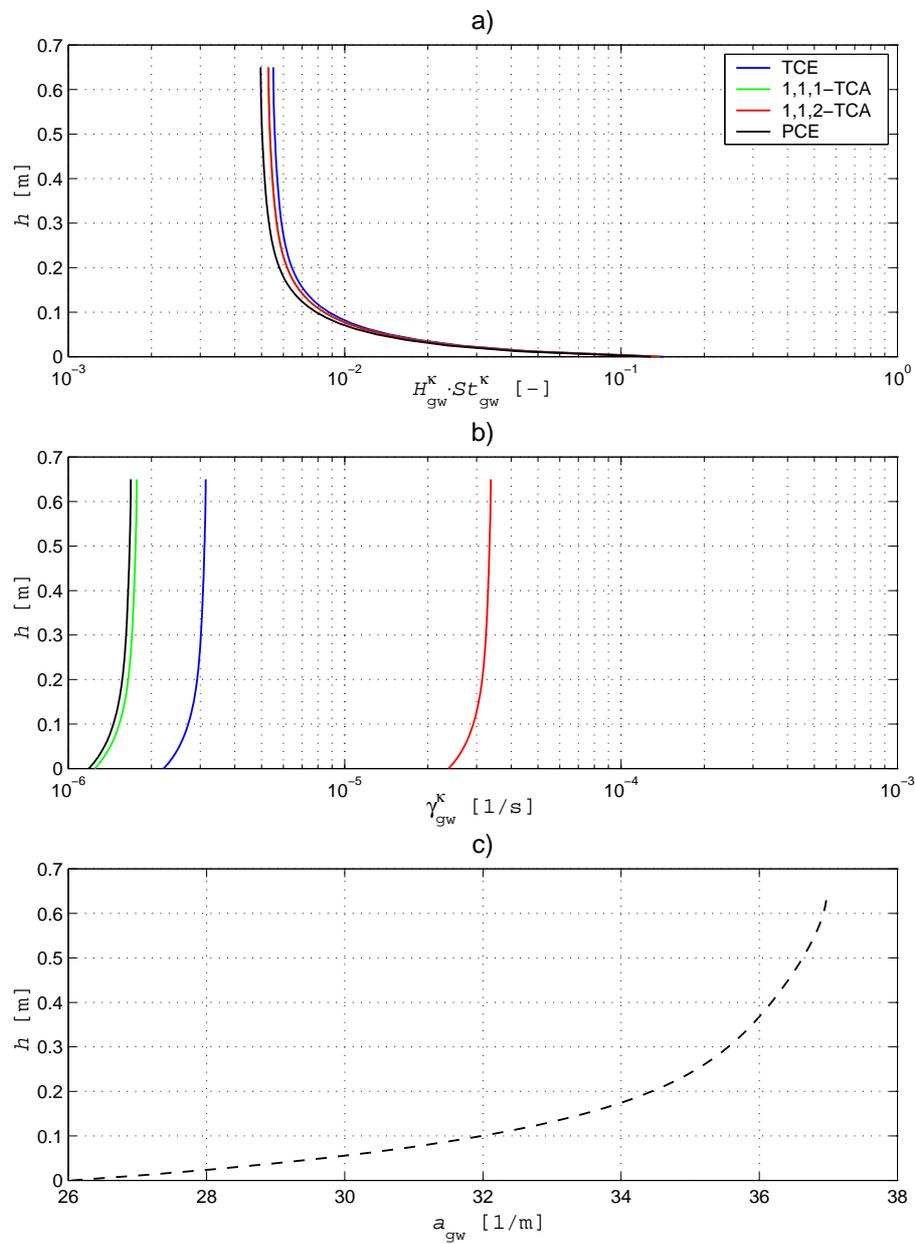


Abbildung 3.11: Darstellung verschiedener Modellparameter gegen die Höhe h [m] im Versuchsbehälter (Abbildung 3.9) für das Gas-Wasser-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-2}$ m: a) Gas-Wasser-Gleichgewichtsindikator $H_{gw}^{\kappa} St_{gw}^{\kappa} [-]$ (Anfangsbedingungen), b) Gas-Wasser-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient $\gamma_{gw}^{\kappa} [1/s]$ (Anfangsbedingungen), c) volumenspezifische Phasengrenzfläche Gas-Wasser $a_{gw} [1/m]$.

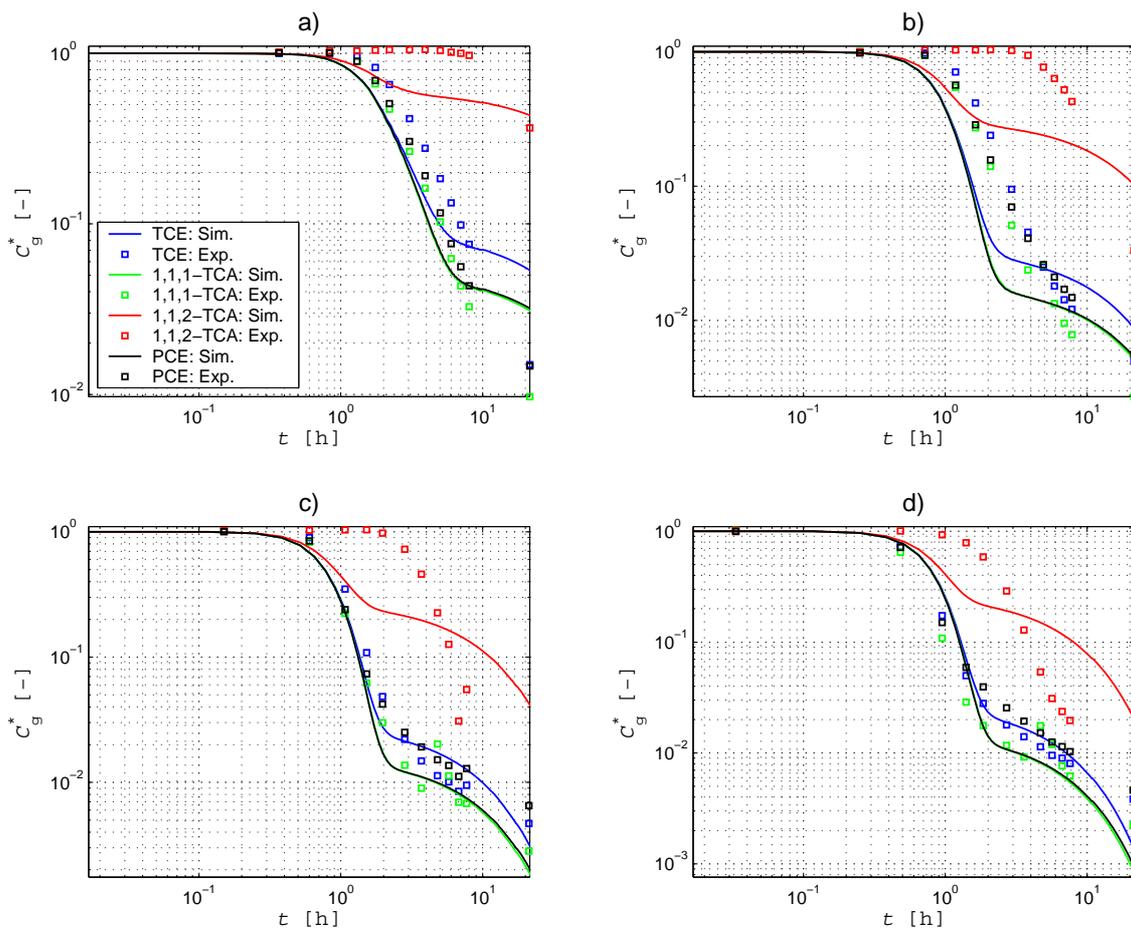


Abbildung 3.12: Vergleich zwischen Simulation und Experiment für das Gas-Wasser-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-2}$ m: a) PE 13, b) PE 23, c) PE 33, d) PE 43.

3.2.2.2 Gasphase und wässrige Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, keine Berücksichtigung von Sorption

Bei einer Verschiebung des effektiven Korndurchmessers auf $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m ergibt sich für die wässrige Phase eine Diffusionsstrecke im grenzflächennahen Bereich l_w von $2,5 \cdot 10^{-4}$ m (Gleichung (2.40)), sowie eine volumenspezifische Phasengrenzfläche a_{gw} (Gleichung (2.51)) zwischen 2600 und 3700 m^{-1} , siehe Abbildung 3.13 c). Der gewählte Korndurchmesser d_k liegt bereits innerhalb der durch Siebung ermittelten Korngrößenspanne (Tabelle 3.2). Die Gas-Wasser-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten γ_{gw}^k der CKW (Gleichung (2.61)) liegen zwischen $1,0 \cdot 10^{-2}$ und $4,0 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, siehe Abbildung 3.13 b). Alle CKW befinden sich bezüglich des Gas-Wasser-Massenübergangs im Versuchsbehälter deutlich in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit $H_{gw}^k St_{gw}^k$ -Werten, abhängig von der Höhe h im Versuchsbehälter, zwischen 50 und $2,0 \cdot 10^3$, siehe Abbildung 3.13 a).

Abbildung 3.14 zeigt für den betrachteten Fall einen Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Werten: Die Reihenfolge der Henry-Koeffizienten spiegelt sich nun in den Anfangsabschnitten der sowohl gemessenen als auch simulierten Konzentrationszeitreihen wieder. Insgesamt werden jedoch die Zeitreihen der CKW, abgesehen von 1,1,2-TCA, an allen Probenentnahmestellen verhältnismäßig schlecht wiedergegeben. Es kommt im Verlauf der Zeit zu einer immer größeren Unterschätzung der Gasphasenkonzentrationen. Offenbar reicht bei den Schadstoffen 1,1,1-TCA, TCE und PCE die in der wässrigen Phase gebundene Schadstoffmasse nicht aus, um die gegen Ende des Versuchs auftretenden relativ hohen Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase aufrecht zu erhalten. Da eine NAPL-Phase im Versuchsbehälter nicht existent war, scheint die von Fischer et al. (1996) gemachte Annahme einer zu vernachlässigenden Sorption der CKW auf der Quarzsandoberfläche demnach nicht haltbar zu sein. Im Folgenden soll deshalb die feste Phase als zusätzlicher Schadstoffmassenspeicher miteinbezogen werden.

3.2.2.3 Gasphase und wässrige Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, wässrige Phase und feste Phase im thermodynamischen Ungleichgewicht

Die Berücksichtigung der festen Phase bei den Phasenübergängen ist zunächst keine unumstrittene Angelegenheit, da Fischer et al. (1996) in ihren Batch-Versuchen mit dem verwendeten Substrat (Quarzsand) für alle CKW keine signifikant von Null abweichenden K_d^k -Werte messen. Schwierig gestaltet sich außerdem die Abschätzung der Diffusionskoeffizienten in der festen Phase. Ball & Roberts (1991) ermitteln für Tetrachlorethen und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol in sandigem Aquifermaterial Diffusionskoeffizienten in den Bodenpartikeln, die zwei bis drei Größenordnungen unter den im Bodenwasser gemessenen Diffusionskoeffizienten liegen. Morrissey & Grismer (1999) ermitteln für Aceton, Benzol und Toluol in ofengetrockneten Tonmi-

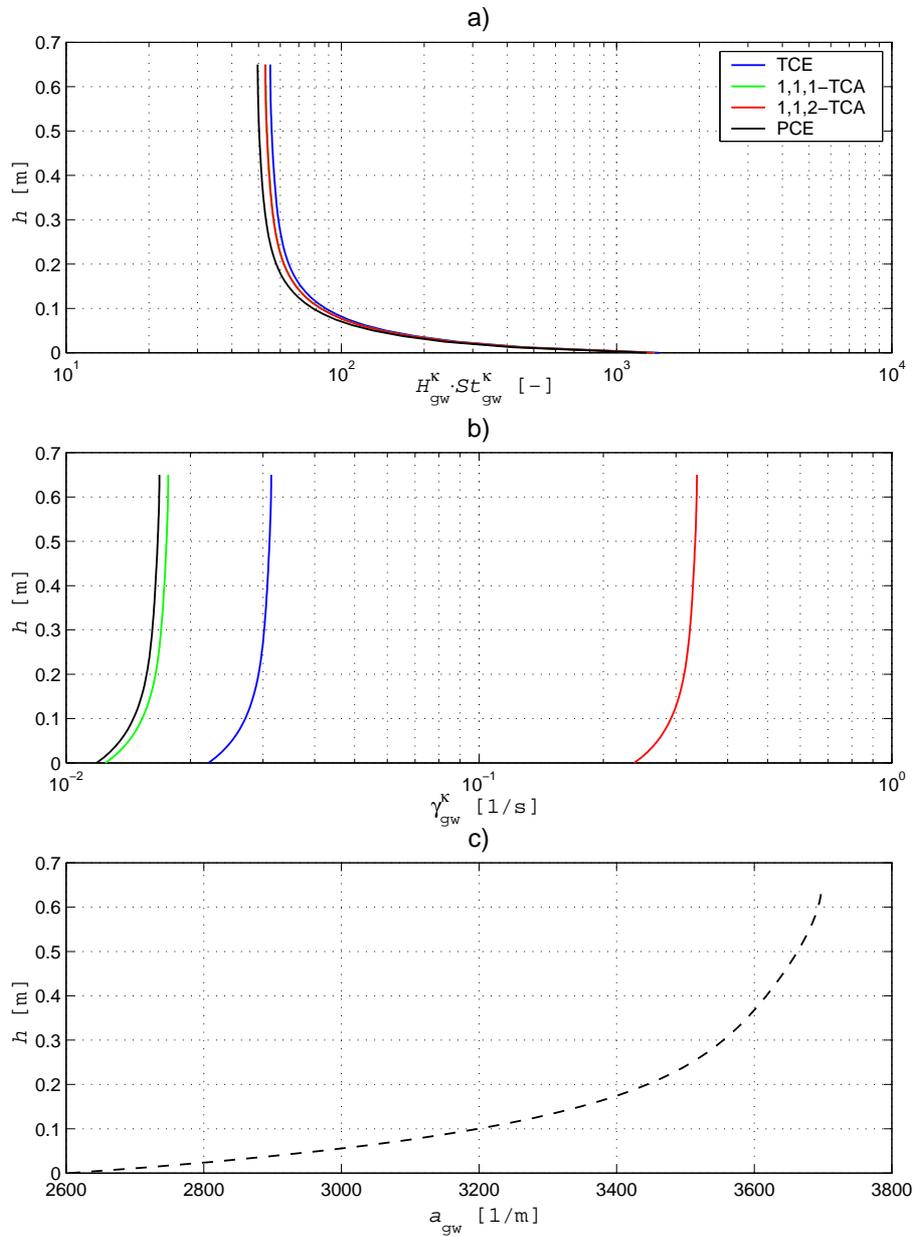


Abbildung 3.13: Darstellung verschiedener Modellparameter gegen die Höhe h [m] im Versuchsbehälter (Abbildung 3.9) für das Gas-Wasser-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m: a) Gas-Wasser-Gleichgewichtsindikator $H_{gw}^{\kappa} St_{gw}^{\kappa} [-]$ (Anfangsbedingungen), b) Gas-Wasser-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient $\gamma_{gw}^{\kappa} [1/s]$ (Anfangsbedingungen), c) volumenspezifische Phasengrenzfläche Gas-Wasser $a_{gw} [1/m]$.

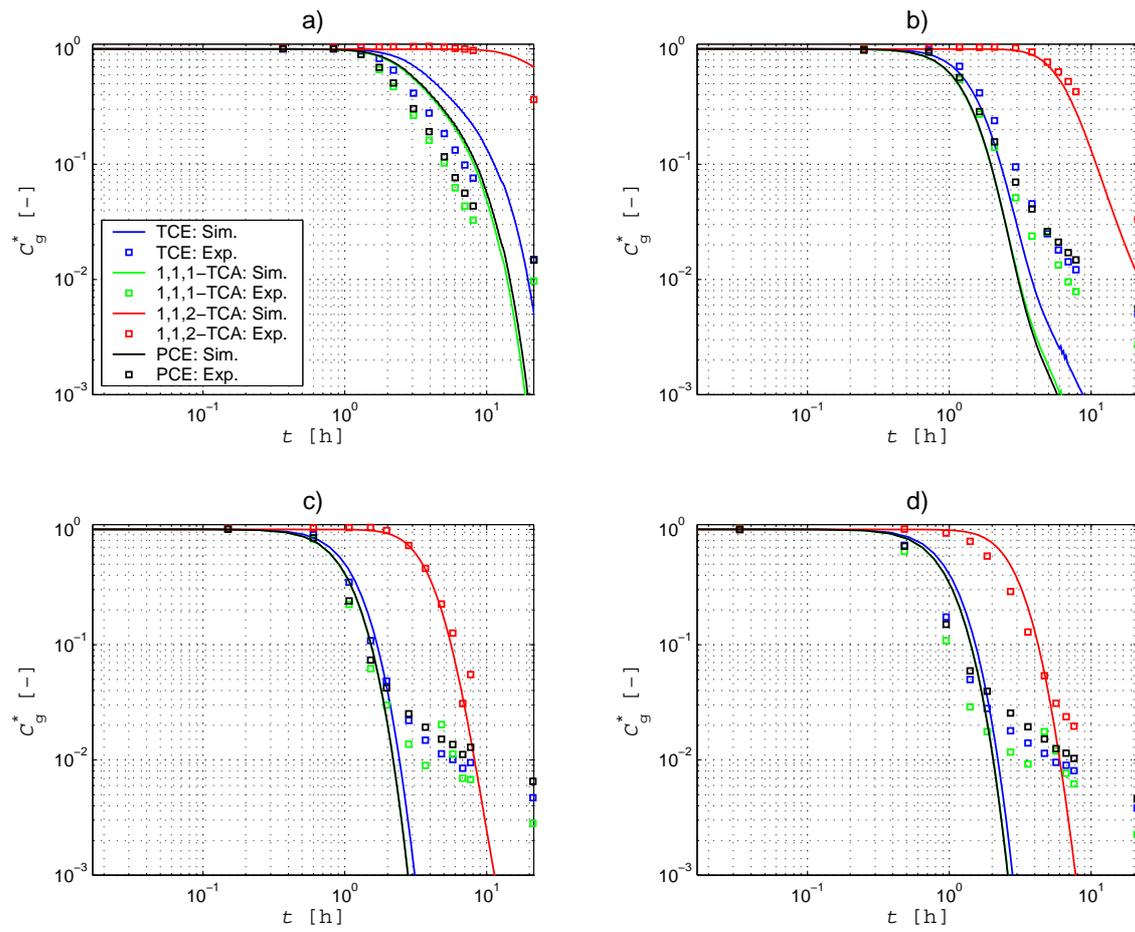


Abbildung 3.14: Vergleich zwischen Simulation und Experiment für das Gas-Wasser-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m: a) PE 13, b) PE 23, c) PE 33, d) PE 43.

neralien mit geringem organischen Kohlenstoffanteil ($7,0 \cdot 10^{-4} \leq f_{oc} \leq 1,3 \cdot 10^{-3}$) mikroskopische Diffusionskoeffizienten in einer Größenordnung von höchstens $1,7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Die zu erwartenden noch geringeren Diffusionsflüsse der Schadstoffe in einem festen Quarzsandkorn würden bei den sehr geringen K_d^k -Werten nicht die zum Erreichen der Konzentrationsniveaus in der Gasphase erforderlichen Wasser-Sand-Massenübergangsgeschwindigkeiten hervorrufen. Vorstellbar wäre allerdings eine leichte Bindung der Schadstoffe in einer bereits durch Prozesse der Silikatverwitterung aufgelockerten dünnen Schicht der Quarzkristalloberfläche. Hierfür spricht die lange Vorbereitungsphase des Versuchs, in der die wässrige Phase drei Monate lang in Kontakt mit der Substratoberfläche war. Ein Zeitraum in dem bereits eine Umformung des Quarzkristallgitters über verschiedene Reaktionen stattfinden kann, siehe hierzu Wollast & Chou (1988) sowie White (1995).

Nach Schwarzenbach et al. (1993, S. 284) ragen von solchen polaren Mineraloberflächen, bestehend aus elektronenarmen Atomen (z.B. Si, Al, Fe) und elektronenreichen Liganden (z.B. Sauerstoff, Karbonat), etliche Hydroxylgruppen heraus, die dazu neigen, mit Molekülen nahe der Mineraloberfläche sogenannte Wasserstoffbrücken (starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) einzugehen. Steffan & Akgerman (2001) zeigen anhand einer binären Mischung Wasser/TCE auf Silikatgel, dass minder polare organische Moleküle ($\eta^{\text{TCE}} > 0$) mit dem Wassermolekül um die polaren Mineraloberflächen konkurrieren können. Insgesamt wird jedoch das kleine Wassermolekül gegenüber den minder polaren organischen Molekülen begünstigt. Die relativ zahlreichen Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit den Hydroxylgruppen führen zu einer Orientierung der Wassermoleküle in Richtung der Mineraloberfläche. Dieser Ordnungseffekt kann sich auf der Nanometerskala über mehrere aufeinanderfolgende Wasserschichten erstrecken. Folglich muss eine Beschreibung der Sorption minder polarer oder unpolarer organischer Moleküle auf Mineraloberflächen in wässrigen Lösungen den Gewinn berücksichtigen, den diese Moleküle beim Übergang in die geordneten Wasserschichten nahe der Mineraloberfläche erzielen. Wenn die Neigung der Schadstoffe der ungeordneten wässrigen Phase zu entkommen eine bedeutende Rolle spielt, wird erwartet dass die freie Enthalpie der Sorption unpolarer organischer Moleküle auf Mineraloberflächen in umgekehrter Relation zur freien Enthalpie der Lösung dieser Moleküle in wässriger Phase steht. Ein Maß für die Höhe der freien Lösungsenthalpie eines unpolaren organischen Moleküls in wässriger Lösung ist dessen sogenannter Aktivitätskoeffizient in der wässrigen Phase. Nach Schwarzenbach et al. (1993, S. 108) ist dieser bei unpolaren organischen Molekülen proportional zum Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten.

Im Folgenden soll nun das Verhältnis der CKW bezüglich ihrer Neigung zur Sorption auf der Quarzkristalloberfläche berücksichtigt werden, dabei wird die lineare *Freundlich*-Isotherme

K_d^κ durch den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow}^κ , siehe Anhang C, abgeschätzt:

$$K_d^\kappa = c K_{ow}^\kappa. \quad (3.6)$$

c ist hierbei ein Anpassungsparameter, der für die Simulation mit $9,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ angesetzt wird. Eine Übersicht zu den sich daraus ergebenden Verteilungskoeffizienten K_d^κ gibt Tabelle 3.4.

Tabelle 3.4: Verteilungskoeffizienten K_d^κ [m^3/kg] unter Anwendung von Gleichung (3.6) für $c = 9,0 \cdot 10^{-8} \text{ [m}^3/\text{kg}]$.

CKW	K_{ow}^κ [-]	K_d^κ [m^3/kg]
1,1,1-TCA	302,00	$2,72 \cdot 10^{-5}$
1,1,2-TCA	112,20	$1,01 \cdot 10^{-5}$
TCE	263,03	$2,37 \cdot 10^{-5}$
PCE	758,58	$6,83 \cdot 10^{-5}$

Der Diffusionsfluss der Schadstoffe durch die geordneten Wasserschichten an der Mineraloberfläche kann über die binären Diffusionskoeffizienten der wässrigen Phase approximiert werden, d.h. es wird $D_{\kappa,s} := D_{\kappa,w}$ angenommen. Bei einer Beibehaltung des effektiven Korndurchmessers von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ ergeben sich bei *Sherwood*-Zahlen für die wässrige Phase Sh_w^κ und feste Phase Sh_s^κ von 2,0 (Gleichung (2.43)) Diffusionstrecken l_s und l_w von $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ (Gleichung (2.40)). Die volumenspezifische Phasengrenzfläche a_{ws} (Gleichung (2.54)) ist 7680 m^{-1} , siehe Abbildung 3.15 f). Die Wasser-Sand-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten γ_{ws}^κ der CKW (Gleichung (2.65)) liegen zwischen $2,0 \cdot 10^{-7}$ und $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, siehe Abbildung 3.15 d). PCE hat dabei aufgrund seines vergleichsweise hohen Sorptionsvermögens ($K_d^{\text{PCE}} = 6,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$) und seines vergleichsweise mittleren Diffusionsvermögens ($D_{\text{PCE},s} = 8,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) den größten Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten. Alle CKW befinden sich bezüglich des Wasser-Sand-Massenübergangs im Versuchsbehälter in einem schwachen thermodynamischen Ungleichgewicht mit $St_{ws}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ -Werten, abhängig von der Höhe h im Versuchsbehälter, zwischen $6,0 \cdot 10^{-2}$ und 3,0, siehe Abbildung 3.15 b).

Abbildung 3.16 zeigt für den betrachteten Fall einen Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Werten: Die Konzentrationszeitreihen der CKW in der Gasphase werden an allen Probeentnahmestellen verhältnismäßig gut getroffen. Nur bei PE 13 kommt es zu einer leichten Überschätzung der Gasphasenkonzentrationen. Bei den Schadstoffen 1,1,1-TCA, TCE und PCE reicht nun die in der festen und wässrigen Phase gebundene Schadstoffmasse aus, um sowohl die Flüchtigkeit der Schadstoffe als auch das langsame Abfallen der Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase sichtbar zu machen. Die Stärke der Flüchtigkeit der CKW

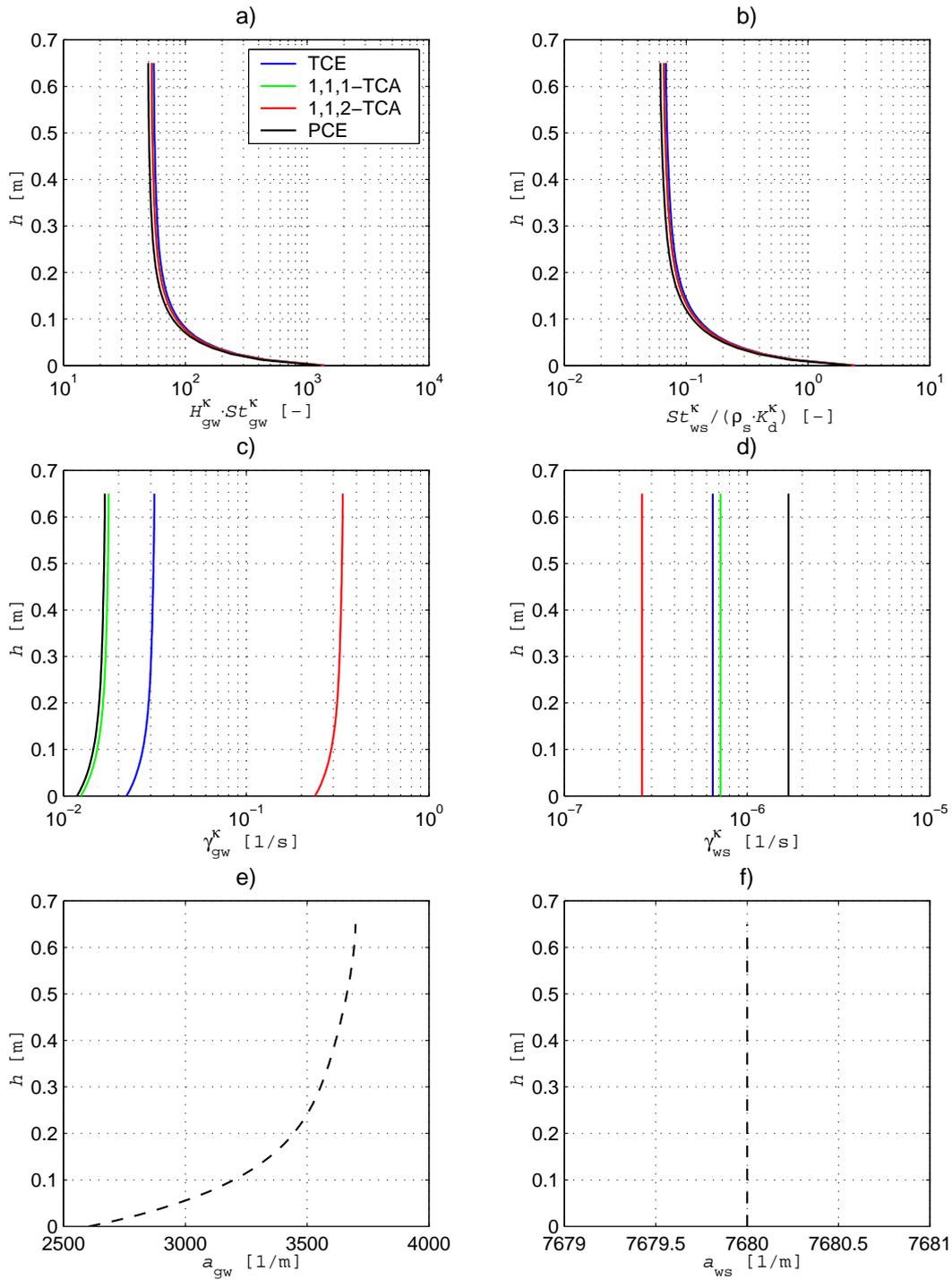


Abbildung 3.15: Darstellung verschiedener Modellparameter gegen die Höhe h [m] im Versuchsbehälter (Abbildung 3.9) für das Gas-Wasser-Sand-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m unter Anwendung der K_d -Werte in Tabelle 3.4: a) Gas-Wasser-Gleichgewichtsindikator $H_{gw}^k \cdot St_{gw}^k [-]$, b) Wasser-Sand-Gleichgewichtsindikator $St_{ws}^k / (\rho_s \cdot K_d^k) [-]$, c) Gas-Wasser-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient $\gamma_{gw}^k [1/s]$, d) Wasser-Sand-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient $\gamma_{ws}^k [1/s]$, e) volumenspezifische Phasengrenzfläche Gas-Wasser $a_{gw} [1/m]$, f) volumenspezifische Phasengrenzfläche Wasser-Sand $a_{ws} [1/m]$.

($h^{1,1,2-TCA} < h^{TCE} < h^{PCE} < h^{1,1,1-TCA}$) spiegelt sich in den Anfangsabschnitten der sowohl gemessenen als auch simulierten Konzentrationszeitreihen wieder, die Höhe des Sorptionsvermögens der CKW ($K_d^{1,1,2-TCA} < K_d^{TCE} < K_d^{1,1,1-TCA} < K_d^{PCE}$) spiegelt sich in den Endabschnitten der sowohl gemessenen als auch simulierten Konzentrationszeitreihen wieder. Das ist besonders bei PCE zu sehen, das eine relativ starke Flüchtigkeit und ein relativ hohes Sorptionsvermögen besitzt und sich so durch ein relativ schnelles Abfallen der Gasphasenkonzentration in der Anfangsphase des Versuchs und durch ein relativ langsames Abfallen der Gasphasenkonzentration in der Endphase des Versuchs auszeichnet.

Dass dieses Verhalten durch das Sorptionsvermögen und nicht nur alleine durch das Diffusionsvermögen der einzelnen Schadstoffe gesteuert ist, zeigt eine Berechnung, in der für alle CKW ein einheitlicher K_d^* -Wertes von $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ verwendet wird (Abbildungen 3.17 und 3.18): Das Abklingen der Schadstoffkonzentrationen wird in diesem Fall nicht korrekt wiedergegeben.

Dass bei den vorherrschenden *Peclet*-Zahlen auf der Porenskala ($Pe < 10$) eine zu berücksichtigende mechanische Dispersion in der Größenordnung der molekularen Diffusion keinen Einfluß auf die getroffenen Aussagen hat, zeigt eine Berechnung mit longitudinalen und transversalen Dispersionslängen von $\alpha_L = 0,72 \text{ m}$ und $\alpha_T = 0,072 \text{ m}$ (Abbildung 3.19).

Die unterschiedlich ausgeprägten Flüchtigkeiten und Sorptionsvermögen der CKW führen zu einem ungleichen Voranschreiten ihrer Konzentrationsfronten in den einzelnen Phasen. Das hat Auswirkungen auf die lokale Verfeinerung und Vergrößerung des Gitters (siehe hierzu Gleichungen (3.2) und (3.3)). Abbildung 3.20 zeigt dies am Beispiel der Schadstoffe 1,1,2-TCA (schwach flüchtig, schwach sorptiv) und PCE (stark flüchtig, stark sorptiv).

3.2.3 Diskussion zur Modellvalidierung

Dass es im betrachteten Versuch zu Wechselwirkungen der CKW mit den Mineraloberflächen kommt, steht außer Frage. Schwer zu beurteilen ist jedoch, ob die Größe der sorbierten Masse vernachlässigbar ist und in welchem thermodynamischen Zustand sich der Massenübergang zwischen der festen und wässrigen Phase abspielt.

Für ein Gas-Wasser-System also eine Vernachlässigung von Sorptionsprozessen spricht, dass im betrachteten Versuch nicht von einem räumlich konstanten Korndurchmesser ausgegangen werden kann. Vielmehr ist auf der Kontrollvolumenskale – diese liegt bei den Rechnungen im Millimeter bis Zentimeterbereich – von einer Überlagerung von Korndurchmessern, Diffusionsstrecken und volumenspezifischen Grenzflächen verschiedener Größenskalen auszugehen. D.h. schon auf der Kontrollvolumenskale wäre eine räumlich variable Verteilung von Zuständen des thermodynamischen Gleichgewichts und Ungleichgewichts zu berücksichtigen.

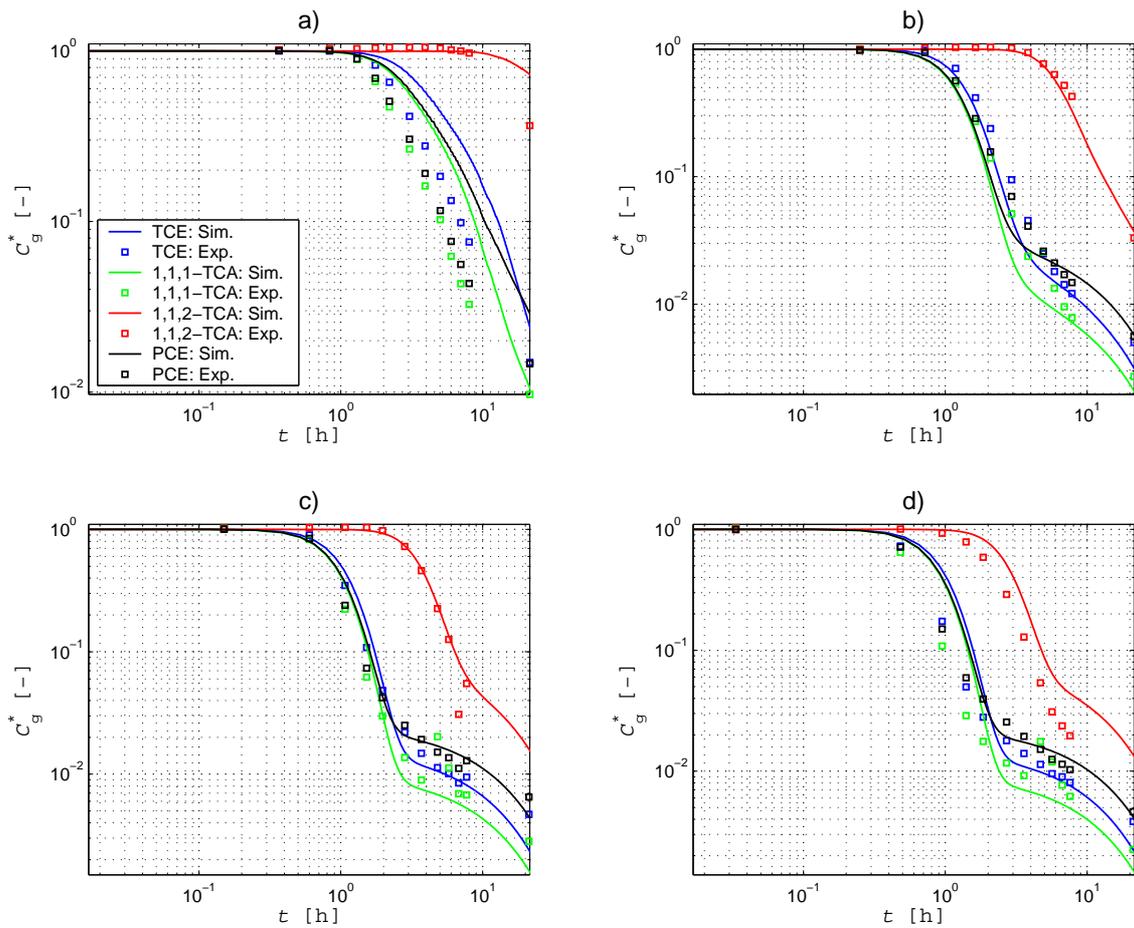


Abbildung 3.16: Vergleich zwischen Simulation und Experiment für das Gas-Wasser-Sand-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m unter Anwendung der K_d^K -Werte in Tabelle 3.4: a) PE 13, b) PE 23, c) PE 33, d) PE 43.

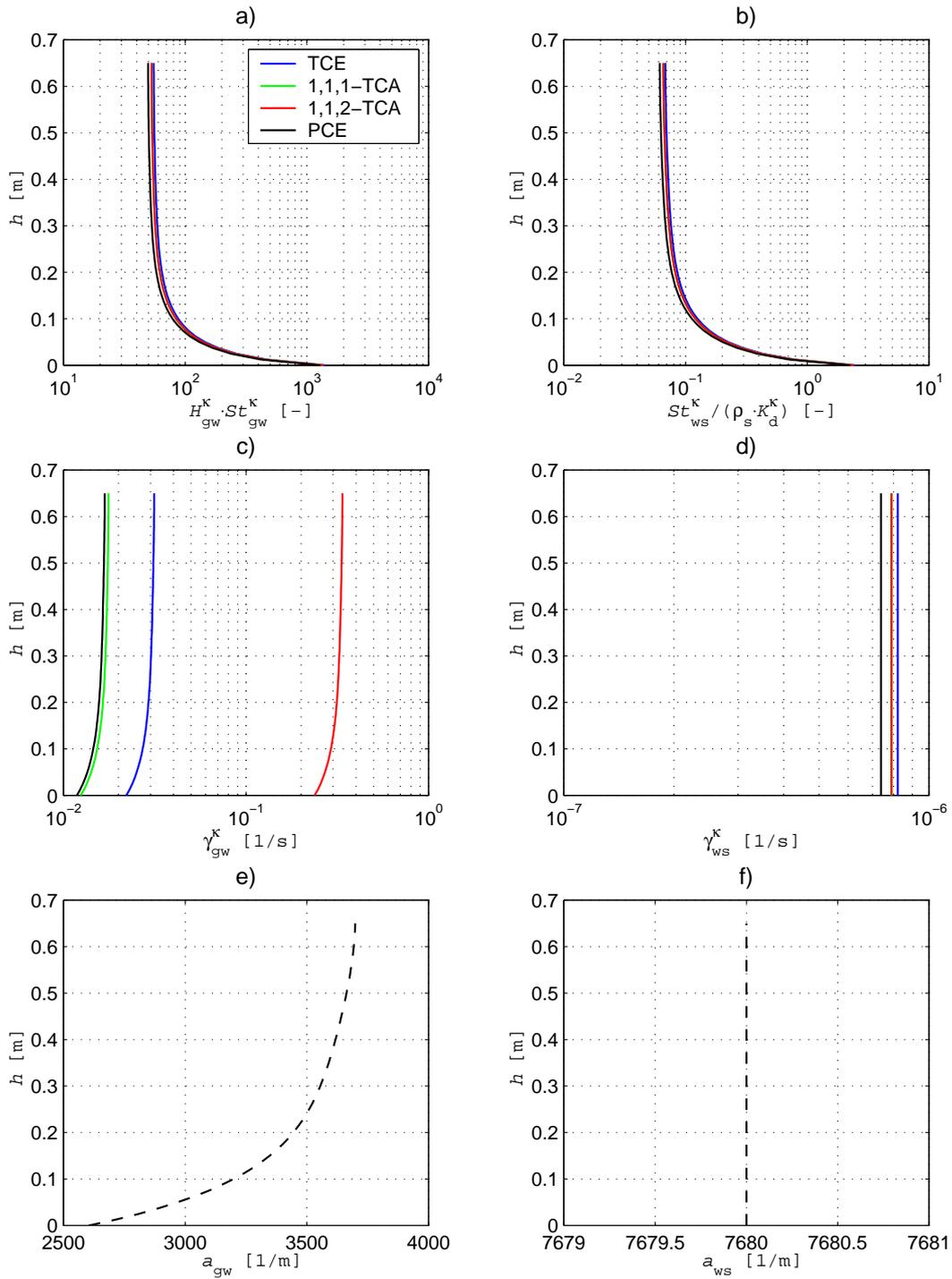


Abbildung 3.17: Darstellung verschiedener Modellparameter gegen die Höhe h [m] im Versuchsbehälter (Abbildung 3.9) für das Gas-Wasser-Sand-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m unter Anwendung eines einheitlichen K_d^{κ} -Wertes von $3,0 \cdot 10^{-5}$ m³/kg für alle CKW: a) Gas-Wasser-Gleichgewichtsindikator $H_{\text{gw}}^{\kappa} St_{\text{gw}}^{\kappa}$ [-], b) Wasser-Sand-Gleichgewichtsindikator $St_{\text{ws}}^{\kappa} / (\rho_s K_d^{\kappa})$ [-], c) Gas-Wasser-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient $\gamma_{\text{gw}}^{\kappa}$ [1/s], d) Wasser-Sand-Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient $\gamma_{\text{ws}}^{\kappa}$ [1/s], e) volumenspezifische Phasengrenzfläche Gas-Wasser a_{gw} [1/m], f) volumenspezifische Phasengrenzfläche Wasser-Sand a_{ws} [1/m].

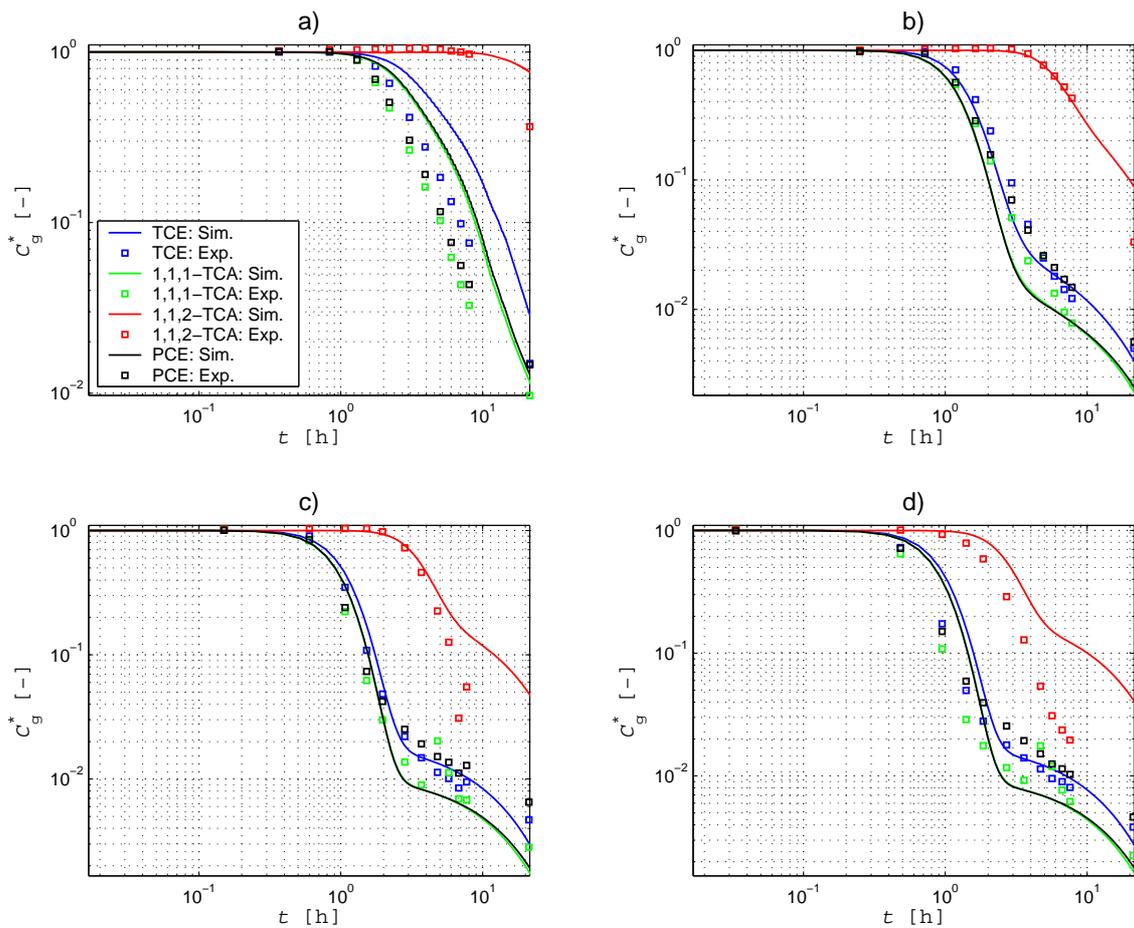


Abbildung 3.18: Vergleich zwischen Simulation und Experiment für das Gas-Wasser-Sand-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m unter Anwendung eines einheitlichen K_d^κ -Wertes von $3,0 \cdot 10^{-5}$ m³/kg für alle CKW: a) PE 13, b) PE 23, c) PE 33, d) PE 43.

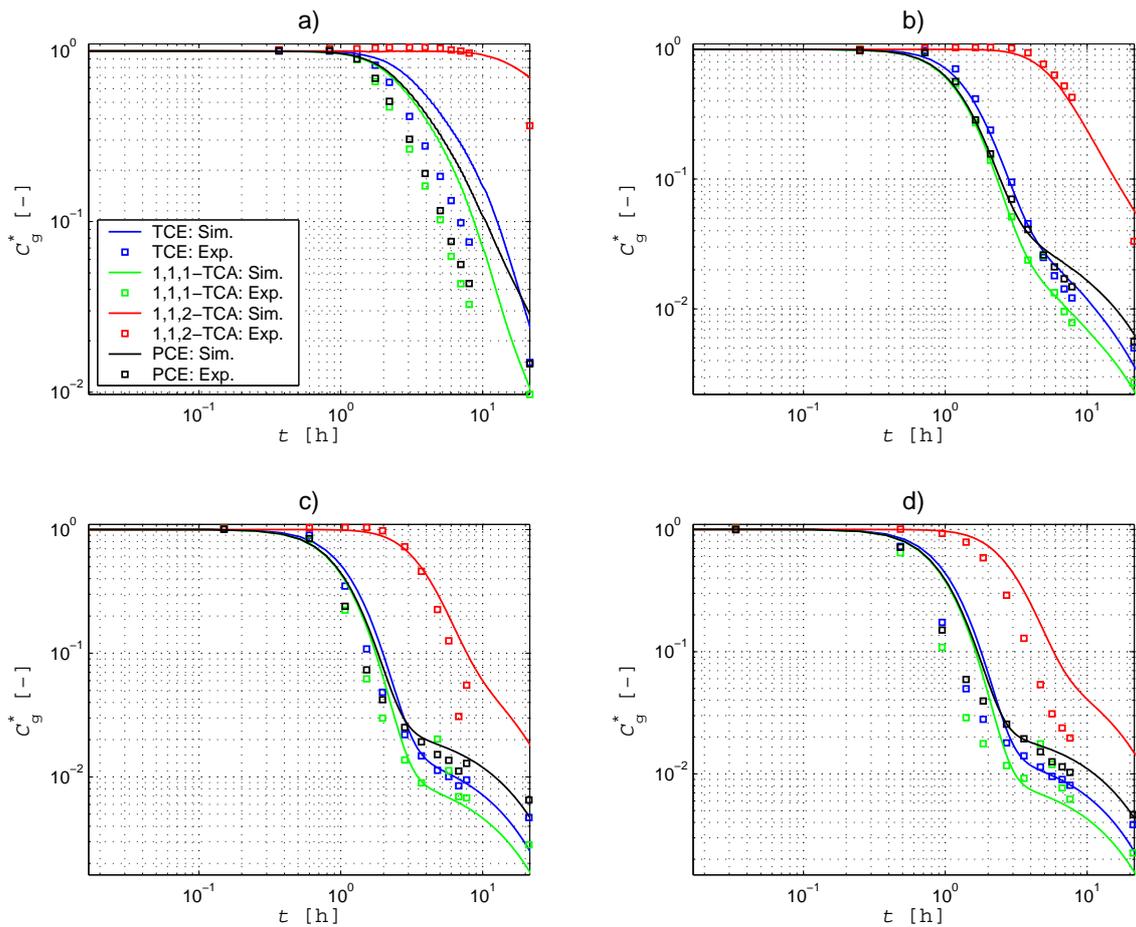


Abbildung 3.19: Vergleich zwischen Simulation und Experiment für das Gas-Wasser-Sand-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m unter Anwendung der K_d^k -Werte in Tabelle 3.4 sowie unter Berücksichtigung der mechanischen Dispersion mit longitudinalen und transversalen Dispersionslängen von $\alpha_L = 0,72$ m und $\alpha_T = 0,072$ m: a) PE 13, b) PE 23, c) PE 33, d) PE 43.

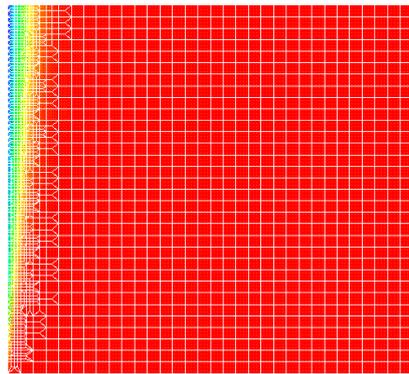
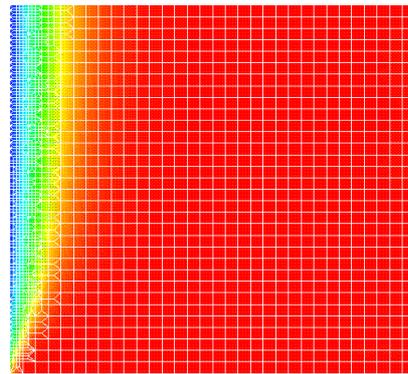
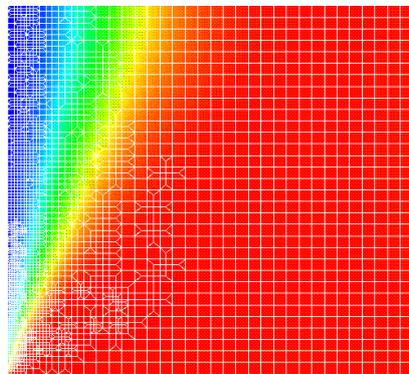
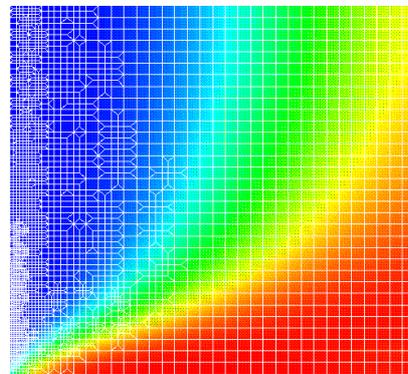
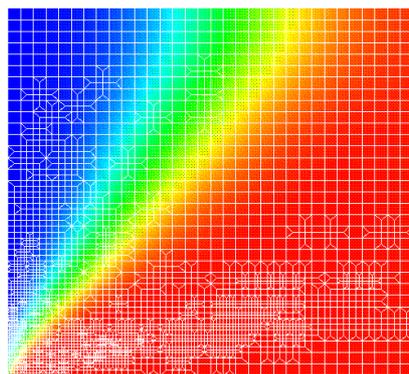
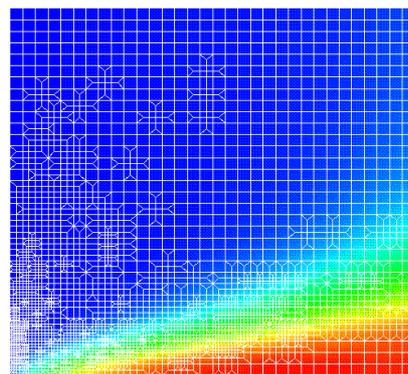
(a) $t = 7 \text{ Min.} : X_w^{1,1,2\text{-TCA}}$ (b) $t = 7 \text{ Min.} : X_w^{\text{PCE}}$ (c) $t = 63 \text{ Min.} : X_w^{1,1,2\text{-TCA}}$ (d) $t = 63 \text{ Min.} : X_w^{\text{PCE}}$ (e) $t = 143 \text{ Min.} : X_w^{1,1,2\text{-TCA}}$ (f) $t = 143 \text{ Min.} : X_w^{\text{PCE}}$

Abbildung 3.20: Massenbrüche in der wässrigen Phase $X_w^k [-]$ von 1,1,2-TCA und PCE auf adaptivem Gitter bei Zeitschritt Nr. 3 (a) und b)), Nr. 10 (c) und d)) und Nr. 20 (e) und f)). Simulation für das Gas-Wasser-Sand-System bei einem effektiven Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ unter Anwendung der K_d^k -Werte in Tabelle 3.4. Siehe auch Abbildungen 3.15 und 3.16.

Dies könnte im Gas-Wasser-System bei einer ausgeprägten räumlichen Variabilität der thermodynamischen Zustände zu den Dampfdruckeffekten in der Anfangsphase des Versuchs und zu den „Tailing“-Effekten in der Endphase des Versuchs führen. Zur Überprüfung dieser Hypothese müßte ein modifizierter Modellansatz gewählt werden.

Für ein Gas-Wasser-System spricht außerdem, dass bei der Berechnung der Massenübergangsgeschwindigkeiten mit dem Zwei-Film-Modell grundsätzlich zeitlich konstante Diffusionsstrecken (das sind die Mächtigkeiten der viskosen Grenzschichten l_α) angenommen werden. Diese Annahme ist physikalisch nicht korrekt, da es im betrachteten Versuch aufgrund der fortwährenden Entnahme von Schadstoffmasse aus dem Versuchsbehälter zeitlich zu einer Zunahme der Diffusionsstrecken im grenzflächennahen Bereich kommen muss. Diese zeitliche Zunahme der Diffusionsstrecken könnte gleichermaßen zu den Dampfdruckeffekten in der Anfangsphase des Versuchs und zu den „Tailing“-Effekten in der Endphase des Versuchs führen. Zur Überprüfung dieser Hypothese müßte bei der Modellierung bereits auf der Grenzflächenskala das 2. *Ficksche* Gesetz angewendet werden.

Gegen ein einfaches Gas-Wasser-System – also für eine Berücksichtigung der Sorption auf den Mineraloberflächen – drängt jedoch insbesondere das experimentelle Verhalten von PCE: Wie sind diese hohen PCE-Konzentrationen in der Gasphase (relativ zu den Konzentrationen von 1,1,1-TCA und TCE) in der Endphase des Versuchs möglich? Das wäre in einem Gas-Wasser-System bei den gegebenen Flüchtigkeiten nur durch ein bedeutend höheres Diffusionsvermögen von PCE im Vergleich zu den Schadstoffen 1,1,1-TCA und TCE zu erklären. Dies würde aber aufgrund der einzuhaltenden Reihenfolge $D_{\text{PCE},\alpha} < D_{1,1,1\text{-TCA},\alpha} \approx D_{1,1,2\text{-TCA},\alpha} < D_{\text{TCE},\alpha}$ (siehe Anhang C) zu einem Widerspruch hinsichtlich der physikalisch-chemischen Zwänge führen. Erst eine Einbeziehung von Sorptionsprozessen – in diesem Fall die Neigung der Schadstoffe, von der ungeordneten wässrigen Phase in die geordneten Wasserschichten nahe der polaren Mineraloberfläche zu gelangen – ermöglicht in den Simulationen eine korrekte Wiedergabe der Größenverhältnisse der Schadstoffkonzentrationen in der Endphase des Versuchs (Abbildungen 3.15 und 3.16).

Es bleiben offene Fragen hinsichtlich des thermodynamischen Zustands der Massenübergänge zwischen der festen und wässrigen Phase: In der Rechnung für das Gas-Wasser-Sand-System (Abbildung 3.16) wird für die feste Phase auf der Grundlage der Massenübergangskorrelation von Bowman et al. (1961), Gleichung (2.43), eine räumliche konstante Diffusionsstrecke l_s von $2,5 \cdot 10^{-4}$ m angenommen. Das führt im Versuchsbehälter zu einem schwachen thermodynamischen Ungleichgewicht zwischen der festen und wässrigen Phase (Abbildung 3.15 b)). Abgesehen von der bereits erläuterten Problematik der räumlichen Variabilität der Diffusionsstrecken auf der Kontrollvolumenskala ist diese Diffusionsstrecke für die feste Phase, da die Mächtigkeiten Haftwasserschichten im Nanometer- bis Mikrometerbereich liegen, sicherlich zu groß

gewählt. Es ist also im betrachteten Versuch eher von einem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen der wässrigen und festen Phase auszugehen. Das bedeutet, dass der Anpassungsparameter c und die hieraus folgenden Verteilungskoeffizienten K_d^k eher zu hoch angesetzt wurden.

3.3 Anwendung des numerischen Modells im Feldmaßstab

Zusammenfassung

Auf der Grundlage eines realen LCKW-Schadenfalls in der wasserungesättigten Bodenzone (Abschnitt 3.3.2) werden mit Hilfe des in den Abschnitten 2.1 und 2.2 beschriebenen numerischen Modells Aussagen über die Schadstoffbelastung im Boden (Abschnitt 3.3.3) und über die Sanierungsdauer der zur Behebung dieses Schadenfalls angewandten Bodenluftabsaugung (Abschnitt 3.3.4) getroffen.

Im schadstoffbelasteten Bereich durchgeführte Beprobungen der Bodenluft (Gasphase) und des Bodens (feste Phase) sowie Ergebnisse vergleichbarer experimenteller Studien weisen darauf hin, dass aufgrund der mehrjährigen Aufenthaltszeit der Schadstoffe in der wasserungesättigten Bodenzone vorwiegend die Eigenschaften der festen Phase sowie die Wechselwirkungen der LCKW mit der festen Phase für die Abschätzung der Schadstoffmasse und Sanierungsdauer eine bedeutende Rolle spielen.

Die Abschätzungen werden mit Hilfe der „Best-Case“- bzw. „Worst-Case“-Technik vorgenommen: Für den betrachteten Schadenfall errechnet sich eine Schadstoffmasse in der wasserungesättigten Bodenzone unter günstigsten Bedingungen von 121,9 kg (Summe LCKW) und unter ungünstigsten Bedingungen von 49,2 t (Summe LCKW). Detailliertere Angaben zur Schadstoffbelastung im System wären mit den verfügbaren Daten aufgrund der hohen räumlichen Streuung der Sorptionskapazität des Bodens mit großen Unsicherheiten behaftet.

Zur Entfernung von 90 % der Schadstoffmasse aus dem System ist im Fall geringster Schadstoffbelastung eine Sanierungsdauer von mindestens 4,39 Jahren für 1,1,1-TCA, 5,92 Jahren für cis-1,2-DCE, 6,45 Jahren für TCE und 8,71 Jahren für PCE erforderlich. Mit den verfügbaren Informationen über die Größe der Diffusionsflüsse der LCKW in den Bodenpartikeln sind genauere Aussagen zur Sanierungsdauer des Schadenfalls nur sehr unsicher zu treffen.

3.3.1 Zur Vorgehensweise bei Feldexperimenten

Abgesehen von der numerischen Behandlung der Modellgleichungen ergibt sich bei Anwendungen im Feldmaßstab grundsätzlich die Frage, wie Modellparameter quantitativ in die reale Situation einzubeziehen sind. Häufig sind Modellparameter höherer räumlicher und zeitlicher Variabilität, wie z.B. die Konzentration der Schadstoffe, die intrinsische Permeabilität oder der Sättigungsgrad der Phasen, im erforderlichen Umfang nicht zu messen.

Dieser Problematik kann mit verschiedenen Ansätzen, siehe z.B. Kinzelbach & Rausch (1995), begegnet werden: Bei der stochastischen Modellierung, z.B. Monte-Carlo-Simulation, werden unter Verwendung bekannter Informationen der Situation angepaßte stochastische Me-

dien erzeugt und mit diesen Realisierungen gerechnet, um schließlich zu einem gemittelten Ergebnis zu gelangen. Dieses Vorgehen ist aufgrund seiner Vollständigkeit grundsätzlich sinnvoll, aber es setzt voraus, dass Art und Größenordnung der zu modellierenden Prozesse bekannt ist. Zudem ist dieses Vorgehen ziemlich aufwendig, da das betrachtete System in sehr vielen Realisierungen berechnet werden muss und die Koeffizienten der Gleichungen wegen des stochastischen Charakters stark schwanken.

Neben der stochastischen Vorgehensweise ist daher die sogenannte Szenarientechnik bei unsicherer Ausgangslage bezüglich der Modellparameter eine weitere Möglichkeit zur Entscheidungsfindung. Dabei werden verschiedene vordefinierte Szenarien berechnet, um extreme Resultate von mittleren unterscheiden zu können.

Eine in der Praxis oft angewandte Methode ist die sogenannte „Best-Case“- bzw. „Worst-Case“-Technik, bei der mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse stets diejenigen Parameterwerte ausgewählt werden, welche bezüglich der Fragestellung zu den günstigsten bzw. ungünstigsten Vorhersagen führen. Die auf der Grundlage der numerischen Simulationen getroffenen Entscheidungen liegen damit auf der sicheren Seite. Diese Methode soll aufgrund ihrer Beweiskraft und ihrer Realisierbarkeit betreffend des Rechenaufwands auch im vorliegenden Schadenfall angewandt werden.

3.3.2 Beschreibung des Schadenfalls

3.3.2.1 Belastungssituation

In den Gebäuden eines metallverarbeitenden Betriebes (Abbildung 3.21) wurden von 1991 bis 1999 Untersuchungen des Bodens und der Bodenluft durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben Belastungen mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) in Konzentrationen, die eine Sanierung notwendig machen.

In der Firma wurden zur Entfettung von Metallteilen die Stoffe Trichlorethen (TCE) sowie 1,1,1-Trichlorethan (1,1,1-TCA) in einer Reinigungsanlage sowie in drei Handbädern (Fassungsvermögen je 3 bis 4 l) eingesetzt. Es wurde überwiegend 1,1,1-TCA verwendet. Die Handbäder wurden ca. 1 Jahr lang betrieben. Die gesamte im Produktionsprozeß eingesetzte Menge an LCKW wird von der Firma auf ca. 2 t geschätzt.

Bodenluft (Gasphase) Zur Erkundung der ungesättigten Zone wurden zwischen 1991 und 1993 insgesamt 60 Rammkernsondierungen niedergebracht, horizontierte Boden- und Bodenluftproben entnommen und auf LCKW-Konzentrationen untersucht. Die Schadstoffkonzentrationen in der Bodenluft wurden in den diversen Untersuchungskampagnen in der Regel in Tiefen von 1 m, 3 m, 5 m und 7 m gemessen. Der Belastungsschwerpunkt wurde im Be-

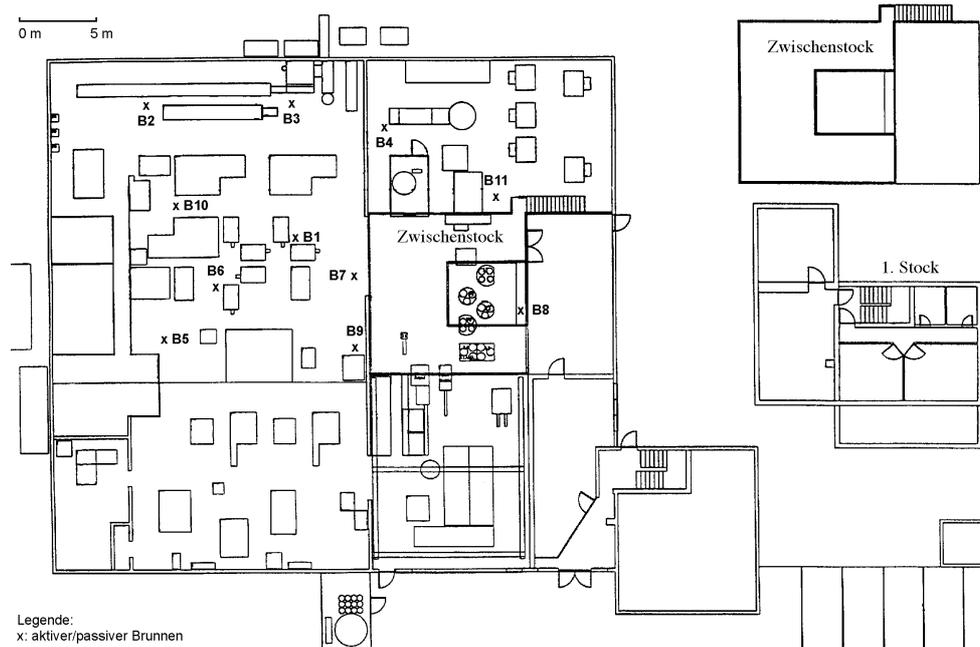


Abbildung 3.21: Lageplan des betrachteten Schadenfalls: Metallverarbeitender Betrieb mit Position der aktiven/passiven Brunnen.

reich der ehemaligen Reinigungsanlage und Handbäder ermittelt (Lage des Brunnens B1). Die LCKW-Konzentrationen nahmen generell mit der Tiefe zu, mit einem Maximum von ca. $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ (Summe LCKW) bei einer Tiefe von 7 m. Beim Schadstoff cis-1,2-Dichlorethen zeigte sich hingegen in den meisten Fällen eine Konzentrationsabnahme zur Tiefe hin. Die Belastung der Bodenluft erstreckte sich prinzipiell über den gesamten Bereich des Betriebsgebäudes und umfaßte eine Fläche von ca. $35 \text{ m} \times 35 \text{ m}$. Außerhalb des Gebäudes wurden im wesentlichen Konzentrationen von $< 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ (Summe LCKW) gemessen. Die Belastung ist somit auf das Betriebsgebäude beschränkt.

Vom 28.03.1993 bis zum 11.10.1993 sowie vom 16.11.1993 bis zum 13.12.1993 wurden zwei Absaugversuche durchgeführt. Hierzu wurde ein aktiver Brunnen (B1) bis in eine Tiefe von 9 m unter Geländeoberkante (GOK) ausgebaut. Zusätzlich wurden vier Reichweitenpegel in einer Entfernung von 2 bis 10 m vom aktiven Brunnen B1 entfernt eingebracht und bis in eine Tiefe von 7 m ausgebaut. Während des ersten Absaugversuchs sanken die LCKW-Konzentrationen von ca. $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ bis auf etwa $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ (Summe LCKW). Im zweiten Absaugversuch sanken die Konzentrationen von etwa $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ bei Versuchsbeginn auf ca. $9,0 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^3$ (Summe LCKW) bei Versuchsende. Der Volumenstrom bei der Absaugung betrug im Mittel $32 \text{ m}^3/\text{h}$. Der Massenaustrag wurde für den ersten Versuch mit 34 kg, für den zweiten Absaugversuch mit 5,5 kg errechnet. Die erzielte Reichweite des aktiven Brunnens betrug in 7 m Tiefe ca. 8 m und in den Tiefenbereichen 3 bis 5 m ca. 6 m.

Boden (feste Phase) Anhand der Rammkernsondierungen zwischen 1991 und 1993 wurden im Schadensschwerpunkt LCKW-Konzentrationen von ca. $2,0 \cdot 10^{-6}$ bis $6,5 \cdot 10^{-6}$ kg/kg (Summe LCKW) festgestellt. In den Bodenproben wurden erhöhte Konzentrationen von cis-1,2-Dichlorethen gemessen. Dies deutet auf im Boden stattfindende biologische Abbauvorgänge hin.

Im August 1999 wurden zehn weitere Brunnen (B2-B11) installiert (Abbildung 3.21). Bei diesen Bohrungen wurden zusätzliche Bodenproben entnommen und auf LCKW untersucht. Hierbei wurden in drei Bohrungen (B2, B4, B10) keine LCKW in der festen Phase nachgewiesen. In den Bohrungen B3, B5, B6, B8 und B11 lagen nur geringe LCKW-Konzentrationen vor ($< 1,0 \cdot 10^{-7}$ kg/kg, Summe LCKW). Die höchsten Konzentrationen wurden in der Bohrung B7 ($7,1 \cdot 10^{-7}$ bis $4,51 \cdot 10^{-6}$ kg/kg, Summe LCKW) und in der Bohrung B9 ($1,7 \cdot 10^{-7}$ bis $1,31 \cdot 10^{-6}$ kg/kg, Summe LCKW) festgestellt. In diesen Bohrungen wurden in jeder Tiefenstufe erhöhte LCKW-Konzentrationen nachgewiesen. Hauptbestandteil der LCKW-Belastung bildet TCE. Eine reine NAPL-Phase war in allen Bodenproben nicht existent. In der Bohrung B7 wurden zusätzlich LCKW-Konzentration im Eluat der Bodenproben bestimmt (Medium: destilliertes Wasser, Batchversuchsdauer: 24 h). Die Eluat-Konzentrationen waren mit Werten zwischen $1,0 \cdot 10^{-7}$ und $2,8 \cdot 10^{-6}$ kg/m³ verhältnismäßig gering und deuten auf eine eher höhere Sorptionskapazität der festen Phase.

3.3.2.2 Geologische Situation

Unter GOK steht eine geringmächtige Auffüllung über quartärem Löß und Lößlehm an. Darunter folgt zersetzter bis entfestigter Ton- und Tonmergelstein des mittleren Keupers. Für den Einbau der Brunnen B2-B11 wurden im August 1999 insgesamt 10 Schneckenbohrungen bis maximal 10 m bzw. 12,3 m unter GOK abgeteuft. Die Grundwasseroberfläche liegt bei 12,5 m bis 13 m unter GOK. Das gewonnene Bohrgut wurde tiefengerecht in Kernkisten ausgelegt. Für bodenmechanische Laborversuche wurde je 0,5 m eine gestörte Probe entnommen. Zur Beurteilung des Baugrunds wurden die Bohrungen B2, B4, B5 und B8 anhand des in den Kernkisten ausgelegten Bohrguts und der gestörten Proben aufgenommen und bewertet.

Schichtenbeschreibung

Auffüllung Bei allen Bohrungen wurde zuerst die ca. 20 cm dicke Bodenplatte aufgebrochen. Darunter folgt in den Bohrungen B4, B5 und B8 eine 20 cm bis 40 cm dicke Schottertragschicht aus schwach schluffigem, sandigem Kies. In der Bohrung B2 fehlt die Schottertragschicht. Dort wurde unterhalb der Bodenplatte und in der Bohrung B8 unter der Schottertrag-

schicht bis ca. 1 m bzw. 1,5 m unter GOK eine Auffüllung aus natürlichen Böden angetroffen. Die Auffüllung besteht aus sandig-kiesigem bzw. schwach sandigem, tonigem Schluff.

Löß und Lößlehm Unterhalb der Auffüllung bzw. der Schottertragschicht folgt im gesamten Baubereich bis ca. 7 m (B5 und B8) bzw. bis 9,5 m (B2 und B4) quartärer Löß und Lößlehm. Die Schichtdicken betragen somit Bereich von B5 und B8 ca. 5,5 m bis 6 m und im Bereich von B2 und B4 ca. 8 m. Nach den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen liegt der Löß und Lößlehm als schwach feinsandiger, schwach toniger bis toniger Schluff vor. Der Tonanteil liegt zwischen 15 % und 27 %. Der Sandanteil wurde mit 2 % bis 5 % ermittelt. Die Korndichten ρ_s liegen im oberen Bereich der Lößlehmschicht (B2: 1,5 m bis 5,5 m, B8: 1,5 m bis 3,0 m) bei 2663 kg/m³ bis 2675 kg/m³. In den unteren Bereichen liegen die Korndichten geringfügig höher: 2708 kg/m³ bis 2722 kg/m³.

Die an 32 Proben aus den Bohrungen B2, B4, B5 und B8 bestimmten Wassergehalte (Wassermassenprozent) W_m des Lößlehms liegen zwischen 15,5 % und 22,1 % (Mittelwert: 18,9 %). Der Wassergehalt nimmt tendenziell mit der Tiefe zu. Im tieferen Bereich ist die größte Streuung der Wassergehalte des Lößlehms erkennbar. Dabei ist hinsichtlich der Wassergehaltsverteilung über die Tiefe festzustellen, dass die Wassergehalte von GOK bis ca. 3 m unter GOK zwischen 16 % und 18 % liegen, und darunter bis zum Gipskeuper bei ca. 7 m bzw. ca. 9,5 m unter GOK zwischen 18 % und 22 %.

Gipskeuper Unterhalb des Löß und Lößlehms folgt im gesamten Sanierungsbereich bis in größere Tiefen zersetzter bis entfestigter Ton und Tonmergelstein des mittleren Gipskeupers. Das geförderte Bohrgut wurde als schwach kiesiger, schwach sandiger, schluffiger Ton bis hin zu sandigem, schluffig-tonigem Feinkies eingestuft. An zwei aus den Bohrungen B2 (in Tiefen 10 m bis 12 m unter GOK) und B8 (in Tiefen zwischen 7,5 bis 9 m unter GOK) entnommenen Bodenproben wurden die Korngrößenverteilungen bestimmt (Tabelle 3.5). Der Tonanteil liegt bei 31 % bzw. 36 %. Der Sand- und Feinkiesanteil wurde mit 12 % ermittelt. Die Korndichten ρ_s wurden ermittelt zu 2570 kg/m³ und 2614 kg/m³. Die an 37 Proben bestimmten Wassergehalte W_m des Gipskeupers liegen zwischen 9,1 % und 25,8 % (Mittelwert: 18,1 %). Die Wassergehalte nehmen tendenziell mit der Tiefe ab, wobei ab Tiefen von ca. 10 m unter GOK eine deutlich höhere Streuung der natürlichen Wassergehalte feststellbar ist.

3.3.2.3 Gestaltung und Inbetriebnahme der Anlage

Zur Sanierung stehen insgesamt 11 Brunnen (wahlweise aktiv oder passiv, Durchmesser: 2 Zoll bzw. 5,08 cm), B1 bis B11, zur Verfügung (Abbildung 3.21). B1 wurde im Rahmen der früher

Tabelle 3.5: Korngrößenverteilungen in den Bohrungen B2 und B8.

Brunnen	Tiefe [m]	d_{k30} [m]	d_{k60} [m]	d_{k90} [m]	d_{k100} [m]
B2	2,0 - 5,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
B2	5,5	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
B2	6,5 - 9,5	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
B2	10,0 - 12,0	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
B8	2,0 - 3,0	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
B8	5,0 - 6,5	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
B8	7,5 - 9,0	$< 1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$

durchgeführten Absaugversuche errichtet und ist bis zu einer Tiefe von 9 m unter GOK ausgebaut. Die Filterstrecke reicht von 1 m bis 9 m Tiefe. Die neu angelegten Brunnen B2 bis B11 sind bis in Tiefen von 10 m bis 12 m ausgebaut. Durch das Anbringen von Packern kann die Lage der Filterstrecke bei diesen Brunnen entsprechend angepasst werden. Zur Vermeidung von Schrumpfungen durch eine Entwässerung der bindigen Bodenschichten während der Absaugung wurden die Filterstrecken bei diesen Brunnen, abgesehen von B7 und B9 aufgrund der dort höheren Schadstoffbelastung in der festen Phase, erst ab einer Tiefe von 4,0 m unter GOK freigesetzt (Tabelle 3.6).

Die Lage der Brunnen wurde so angeordnet, dass bei den zu erwartenden Reichweiten von 6 m bis 8 m das gesamte Schadenzentrum vollständig erfasst wird; dabei mussten auch räumliche Gegebenheiten (betriebliche Belange, unterirdische Versorgungsleitungen) berücksichtigt werden.

Der Betrieb der Anlage erfolgt automatisch über eine zentrale elektrische Steuerung. Mit Hilfe eines Frequenzumrichters kann der Nenn-Volumenstrom der Vakuumpumpe zeitlich konstant gehalten werden: $Q_g = 185 \text{ Norm-m}^3/\text{h}$ zwischen 40 und 60 Hz, bzw. 2400 und 3600 UPM. Die verwendete Vakuumpumpe hat einen elektrischen Energiebedarf von 400 V und 4,5 KW.

Die Anlage wurde am 6. November 2000 (9:15 Uhr) erstmalig in Betrieb genommen. Hierbei wurden an den aktiven Brunnen (B1 - B11) nach etwa 2, 4, 6 und 24 Stunden Gasproben entnommen sowie Temperatur und Volumenfluss gemessen. Der Brunnen B2 wurde zugunsten eines höheren Volumenstroms am Brunnen B10 bereits nach 2 Stunden passiviert. Die Anlage lief durch Auftreten eines technischen Defekts der Vakuumpumpe weniger als 48 Stunden. Deswegen erfolgte ein zweiter Start am 9. Januar 2001 (10:15 Uhr). Hierbei wurden an den aktiven Brunnen (B1, B3 - B11) zunächst im Tagesrhythmus, dann im Wochenrhythmus Gasproben entnommen sowie Temperatur und Volumenfluss gemessen.

Tabelle 3.6: Tiefe der Brunnen und Lage ihrer Filterstrecken

Brunnen	Tiefe [m]	Filterstrecke [m]
B1	9	1,0 ... 9,0
B2	12	4,0 ... 9,5
B3	10	4,0 ... 9,5
B4	10	4,0 ... 9,5
B5	12	4,0 ... 12,0
B6	10	4,0 ... 9,5
B7	10	1,0 ... 9,5
B8	10	4,0 ... 9,5
B9	10	1,0 ... 9,5
B10	10	4,0 ... 9,5
B11	12	4,0 ... 12,0

Die LCKW-Konzentrationen in den entnommenen Gasproben waren in der ersten Betriebsphase im November deutlich höher als in der zweiten Betriebsphase im Januar (Tabelle 3.7 und 3.8). Es ist davon auszugehen, dass dies mit den deutlich niedrigeren Volumenflüssen Q_g im November, aber auch mit den deutlich höheren Bodentemperaturen T hinsichtlich ihres Einflusses auf die Flüchtigkeit, das Sorptions- und Diffusionsvermögen der LCKW zusammenhängt. In der ersten Betriebsphase (Dauer: 24 Stunden) war außerdem eine ständige Konzentrationsabnahme an den aktiven Brunnen zu messen (Abbildung 3.22 a), c), e)). Am Brunnen mit den höchsten LCKW-Konzentrationen (B7) erfolgte dies sogar proportional zu den *Henry*-Koeffizienten der LCKW (vgl. mit Anhang C). In der zweiten Betriebsphase (Dauer: 43 Tage) waren hingegen an den aktiven Brunnen stark schwankende LCKW-Konzentrationen zu beobachten (Abbildung 3.22 b), d), f)). Es ist anzunehmen, dass diese Schwankungen sowohl mit den wechselnden Temperaturen (Einfluss auf Flüchtigkeit, Sorptionsvermögen und Diffusionsvermögen), als auch mit den wechselnden Feuchteverhältnissen im Boden, bezüglich ihres Einflusses auf die relative Permeabilität, siehe hierzu Abschnitt 2.1.4.3, in Verbindung stehen.

3.3.3 Abschätzung der Schadstoffmasse im System

3.3.3.1 Datengrundlage, räumliche und zeitliche Variabilitäten

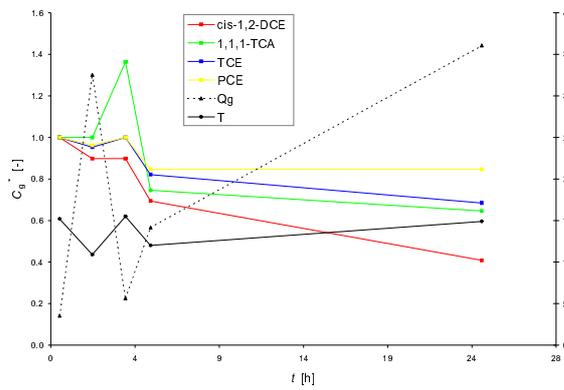
Bei der Beschreibung der Eigenschaften von Phasen und Schadstoffkomponenten im porösen Medium führen räumliche und zeitliche Variabilitäten der physikalischen und chemischen Parameter auf verschiedenen Skalen (das kann die Porenskala, die Skala eines Bodenprobevolu-

Tabelle 3.7: LCKW-Anfangskonzentrationen C_g^k [$1,0 \cdot 10^{-6}$ kg/m³] an den aktiven Brunnen beim Start der Anlage am 06.11.2000 (I) und 09.01.2001 (II)

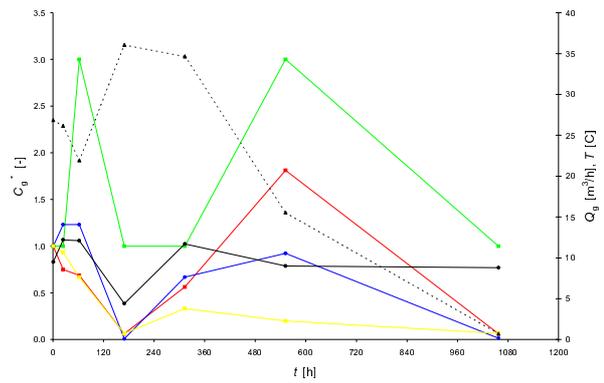
Brunnen	cis-1,2-DCE		1,1,1-TCA		TCE		PCE	
	I	II	I	II	I	II	I	II
B1	49,00	1,60	11,00	0,00	190,00	13,00	26,00	1,50
B2	0,00	–	0,01	–	0,60	–	0,03	–
B3	0,00	0,00	0,38	0,00	1,20	0,10	0,28	0,00
B4	0,40	0,00	0,79	0,00	2,90	0,30	0,24	0,00
B5	0,00	0,00	0,98	0,00	5,10	0,20	0,49	0,00
B6	12,00	0,60	6,00	0,20	46,00	6,60	3,20	0,20
B7	57,00	2,80	24,00	0,40	539,00	28,00	48,00	1,40
B8	40,00	3,20	1,30	0,10	26,00	4,50	0,56	0,00
B9	13,00	0,20	3,80	0,00	77,00	3,00	0,10	4,40
B10	1,40	0,10	11,00	0,10	6,00	0,70	0,25	0,00
B11	2,00	0,30	0,24	0,00	2,80	0,70	0,06	0,00

Tabelle 3.8: Temperatur T [°C], Druck p_g [Pa] und Volumenfluss Q_g [m³/h] an den aktiven Brunnen beim Start der Anlage am 06.11.2000 (I) und 09.01.2001 (II)

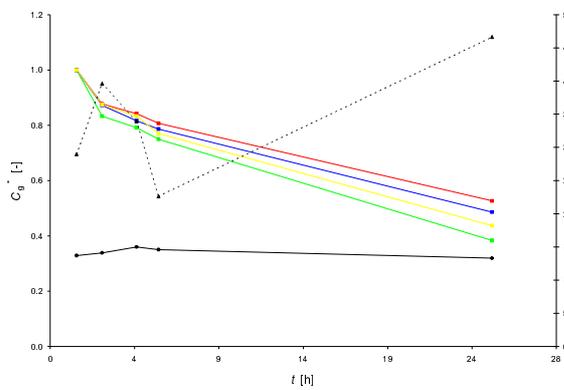
Brunnen	T		p_g		Q_g	
	I	II	I	II	I	II
B1	15,2	9,5	$9,50 \cdot 10^4$	$9,80 \cdot 10^4$	3,53	26,86
B2	14,9	–	$9,20 \cdot 10^4$	–	27,57	–
B3	14,2	11,8	$9,20 \cdot 10^4$	$8,25 \cdot 10^4$	19,79	67,15
B4	14,5	11,1	$9,50 \cdot 10^4$	$9,30 \cdot 10^4$	6,36	38,88
B5	15,3	11,6	$9,80 \cdot 10^4$	$9,70 \cdot 10^4$	2,83	34,64
B6	13,5	10,6	$9,10 \cdot 10^4$	$8,75 \cdot 10^4$	4,24	52,31
B7	13,7	9,2	$7,80 \cdot 10^4$	$7,10 \cdot 10^4$	28,98	96,13
B8	14,0	7,7	$8,00 \cdot 10^4$	$9,15 \cdot 10^4$	52,31	20,50
B9	15,0	11,3	$9,75 \cdot 10^4$	$9,55 \cdot 10^4$	4,95	33,93
B10	13,6	7,8	$8,25 \cdot 10^4$	$7,75 \cdot 10^4$	6,36	36,05
B11	14,2	8,4	$9,40 \cdot 10^4$	$9,10 \cdot 10^4$	15,55	42,41



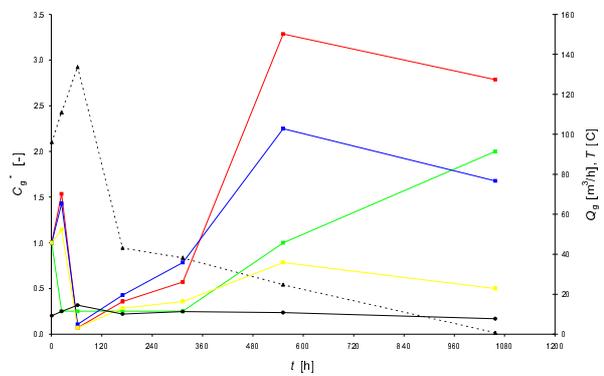
(a) B1, November 2000



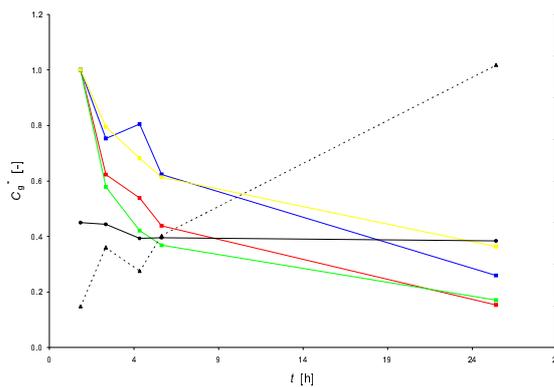
(b) B1, Januar/Februar 2001



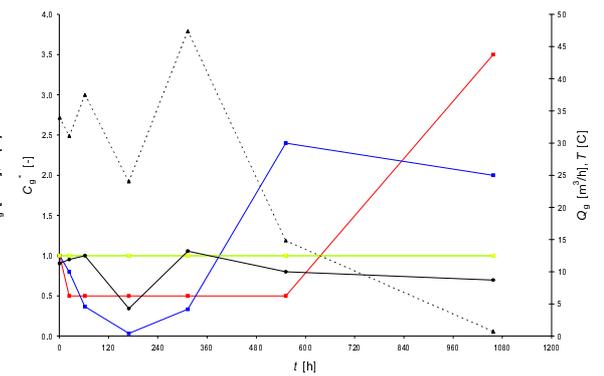
(c) B7, November 2000



(d) B7, Januar/Februar 2001



(e) B9, November 2000



(f) B9, Januar/Februar 2001

Abbildung 3.22: Dimensionslose Konzentration $C_{B^*} [-]$ von cis-1,2-DCE, 1,1,1-TCA, TCE und PCE, Volumenfluss $Q_B [m^3/h]$ und Temperatur $T [^\circ C]$ an den aktiven Brunnen B1, B7 und B9 in den Monaten November 2000 und Januar/Februar 2001.

mens oder die Skale des betrachteten Gesamtsystems sein) zu erheblichen Unsicherheiten. Dies betrifft bei der Abschätzung der Schadstoffmasse nicht nur zahlreiche Parameter, welche die Speicherkapazität des Mehrphasesystems für Schadstoffe charakterisieren, wie den Volumenanteil, die Korndichte und die Sorptionskapazität der festen Phase sowie die Volumenanteile der wässrigen und gasförmigen Phase, sondern insbesondere auch physikalisch-chemische Eigenschaften der Schadstoffe, wie deren Stoffkonzentrationen in den einzelnen Phasen oder deren nach thermodynamischen Kriterien erfolgende Neigung zur Verteilung zwischen den Phasen, also Eigenschaften bezüglich der Flüchtigkeit und des Sorptionsvermögens.

Die bei Feldanwendungen messtechnisch finanzierbare Beobachtungsskale ist in der Regel die Skale des Bodenprobevolumens (Kubikzentimeterskale). Eine Beprobung der Porenskale oder des Gesamtsystems entzieht sich generell den vorhandenen technischen und finanziellen Möglichkeiten. Werden Bodenproben an mehreren Orten aufgenommen, können im begrenztem Maße Aussagen über das Ausmaß räumlicher Variabilitäten auf der Skale des Gesamtsystems getroffen werden.

Beim vorliegenden Schadenfall kommt erschwerend hinzu, dass nur gestörte Bodenproben aufgenommen werden konnten. D.h., abgesehen von der Bodenart (Korngrößenverteilung, Tabelle 3.5) und der Korndichte ρ_s existiert keine Messdatengrundlage zur Bestimmung der Volumenanteile der Phasen (fest: $1 - \phi$, wässrig: ϕS_w , gasförmig: ϕS_g). Die Porosität ϕ kann mit Hilfe der Bodenart und anhand von Erfahrungswerten sinnvoll abgeschätzt werden. Die Sättigungsgrade S_w bzw. $S_g := 1 - S_w$ werden jedoch im Tages-, Wochen- und Jahresmaßstab von äußeren nicht vorhersehbaren meteorologischen Einflüssen gesteuert und können theoretisch unabhängig von der Bodenart innerhalb ihrer definierten Grenzen ($0 \dots 1$) räumlich und zeitlich schwanken.

Einen Eindruck über die im Boden vorherrschenden Wasser-Boden-Verteilungskoeffizienten K_d^κ und die hieraus geschätzte Sorptionskapazität der festen Phase im Form eines Gewichtsanteils des organischen Kohlenstoffes f_{oc} , siehe Gleichungen (2.62)-(2.64), liefern die in der Bohrung B7 simultan durchgeführten Feststoff- und Eluat-Analysen (Abbildung 3.23). Die Wasser-Boden-Verteilungskoeffizienten von TCE und PCE sind mit Werten zwischen $0,1 \text{ m}^3/\text{kg}$ und $20 \text{ m}^3/\text{kg}$ hoch bis sehr hoch. Hieraus folgt ein Gewichtsanteil des organischen Kohlenstoffes f_{oc} zwischen $4,0 \cdot 10^{-4}$ und $8,0 \cdot 10^{-2}$. Die im Vergleich zu TCE geringeren K_d^κ -Werte von PCE lassen auf Massenverluste des im Vergleich zu TCE flüchtigeren PCE's bei der Probeentnahme schließen.

Einen umfassenderen Eindruck über die Schadstoffkonzentration in der Bodenluft C_g^κ bei gegebener Temperatur T und gegebenem Druck p_g (im Zustand nahe eines thermodynamischen Gleichgewichts der Phasen) geben die gemessenen Anfangskonzentration an den Absaugbrunnen in der 1. Betriebsphase vom November 2000 (Tabelle 3.7). Aufgrund dieser Werte, der Er-

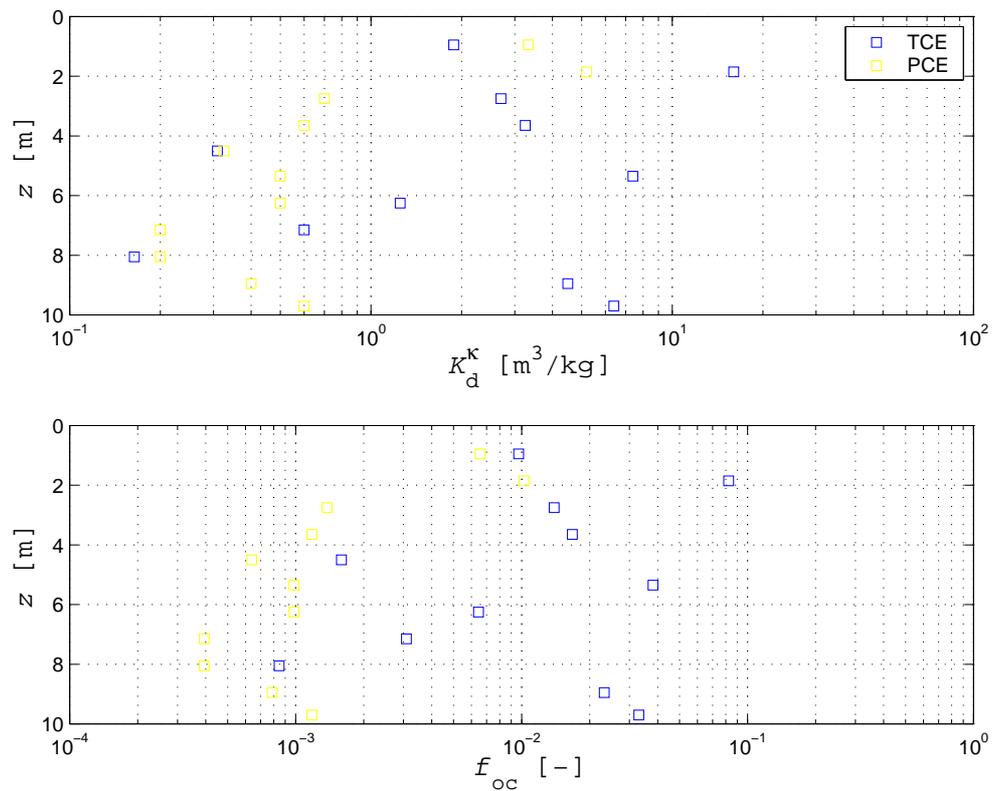


Abbildung 3.23: Wasser-Boden-Verteilungskoeffizient K_d^k [m^3/kg] und geschätzter Gewichtsanteil des organischen Kohlenstoffes f_{oc} [-] für TCE und PCE gegen die Tiefe z [m] in der Bohrung B7

gebnisse der Rammkernsondierungen zwischen 1991 und 1993 sowie der Ergebnisse der Feststoffanalysen in den Bohrungen B2-B11 vom August 1999 kann von einem Schadenzentrum im Bereich der Brunnen B1, B7 und B9 ausgegangen werden. Es ist sinnvoll, dies bei der Ermittlung der Schadstoffmasse im System zu berücksichtigen. Aufgrund dessen werden zur Ermittlung der Schadstoffmassen im System die Anfangskonzentration an den Absaugbrunnen der 1. Betriebsphase vom November 2000 mit Hilfe des *Krige*-Verfahrens (siehe hierzu Abschnitt 2.4) räumlich zweidimensional interpoliert (Abbildung 3.24 und 3.25). Es wird also von einer tiefenunabhängigen Verteilung der Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase C_g^κ ausgegangen. Aufgrund der geringen Anzahl von Messpunkten ($n = 11$) kommt es schon bei Abständen weniger Meter von den Messpunkten zu relativ hohen *Krige*-Varianzen ($> 1,0 \cdot 10^{-3} (\text{kg}/\text{m}^3)^2$), also zu einer relativ schlechten Güte der Schätzung. Das *Krige*-Verfahren liefert auch außerhalb des Firmengebäudes erhöhte Schadstoffkonzentrationen im Boden ($> 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/\text{m}^3$, Summe LCKW). Aufgrund der dort bereits zwischen 1991 und 1993 gemessenen relativ geringen Bodenluftkonzentrationen ($< 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ kg}/\text{m}^3$, Summe LCKW) soll bei der Berechnung der Schadstoffmasse im System nur unterhalb des Firmengebäudes (bis zu einer Grundwasseroberfläche von 13 m unter GOK) von erhöhten Schadstoffkonzentration ausgegangen werden.

3.3.3.2 Schadstoffmasse eines Bodenvolumens

Für die Abschätzung der Schadstoffmasse im System muss die Schadstoffmasse M_{bulk}^κ eines ungestörten Bodenvolumens V_{bulk} bzw. die räumliche Verteilung der Schadstoffkonzentration $C_{\text{bulk}}^\kappa := M_{\text{bulk}}^\kappa / V_{\text{bulk}}$ bestimmt werden. Die effektive Größe C_{bulk}^κ setzt sich für eine Schadstoffkomponente κ im betrachteten Drei-Phasen-System (Gas-Wasser-Bodenmatrix), siehe Gleichungen (2.1)-(2.3), zusammen gemäß

$$C_{\text{bulk}}^\kappa = \phi S_g C_g^\kappa + \phi S_w C_w^\kappa + (1 - \phi) \rho_s X_s^\kappa. \quad (3.7)$$

Im Zustand eines thermodynamischen Gleichgewichts der Phasen, also im Fall $H_{\text{gw}}^\kappa St_{\text{gw}}^\kappa \gg 1$, $H_{\text{gw}}^\kappa St_{\text{gw}}^\kappa \gg St_{\text{ws}}^\kappa$ und $St_{\text{ws}}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa) \gg 1$, siehe Gleichungen (2.115)-(2.117), gilt

$$C_{\text{bulk}}^\kappa = \phi S_g C_g^\kappa + \frac{\phi S_w C_g^\kappa}{H_{\text{gw}}^\kappa} + \frac{(1 - \phi) \rho_s C_g^\kappa K_d^\kappa}{H_{\text{gw}}^\kappa}, \quad (3.8)$$

bzw.

$$C_{\text{bulk}}^\kappa = \phi S_g C_g^\kappa R_s^\kappa, \quad (3.9)$$

wobei

$$R_s^\kappa := 1 + \frac{S_w}{H_{\text{gw}}^\kappa S_g} + \frac{(1 - \phi) \rho_s K_d^\kappa}{H_{\text{gw}}^\kappa \phi S_g} \quad (3.10)$$

der sogenannte Retardationskoeffizient bzgl. des betrachteten 3-Phasen-Systems ist.

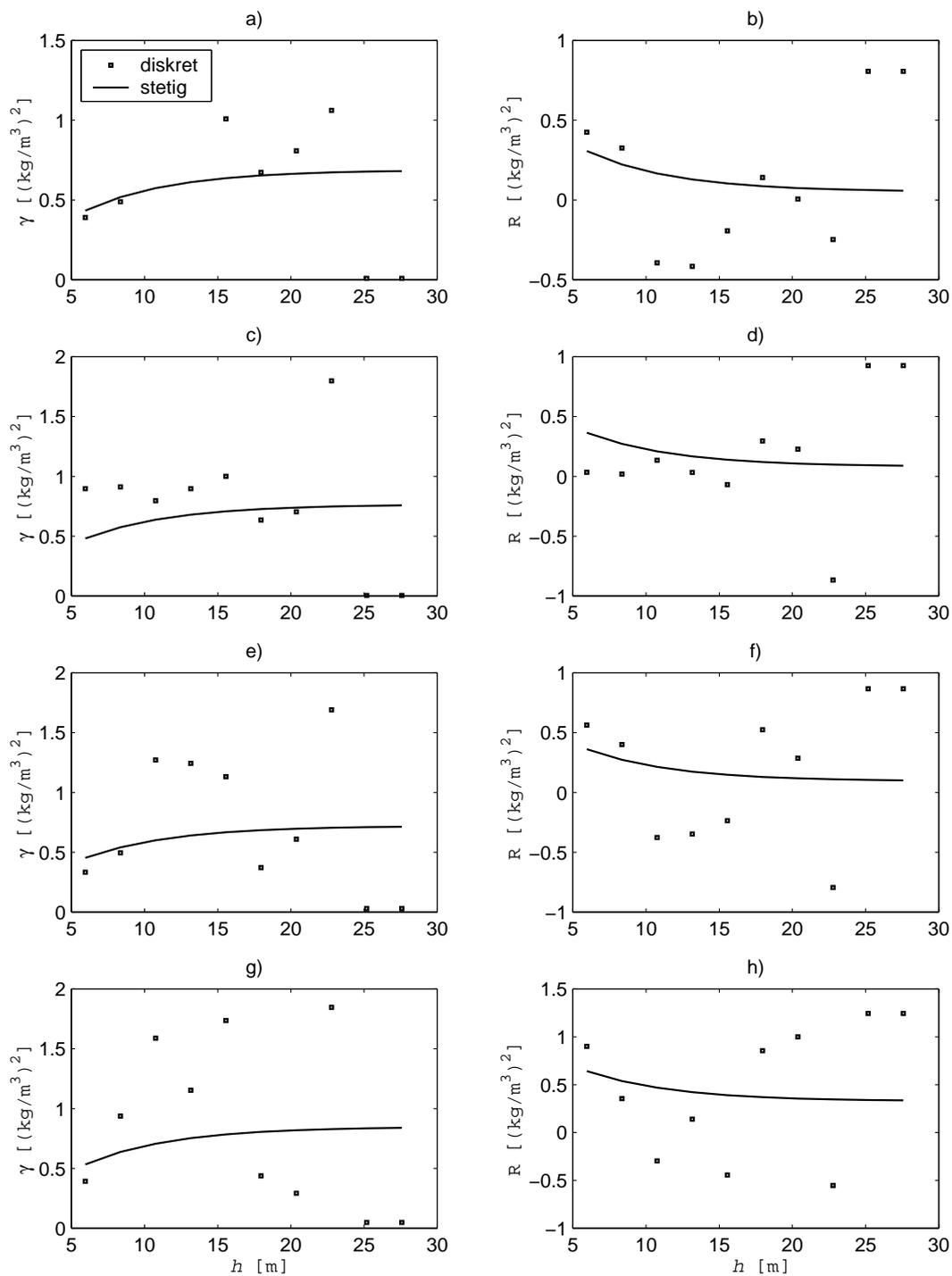


Abbildung 3.24: Geostatistische Interpolation von Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase mit dem *Krige*-Verfahren: Vergleich diskreter und stetiger Variogramme γ [(kg/m³)²] und Kovarianzfunktionen R [(kg/m³)²] von cis-1,2-DCE (a) und b)), 1,1,1-TCA (c) und d)), TCE (e) und f)) sowie PCE ((g) und h)). Korrelationslänge $\lambda = 6,0$ m.

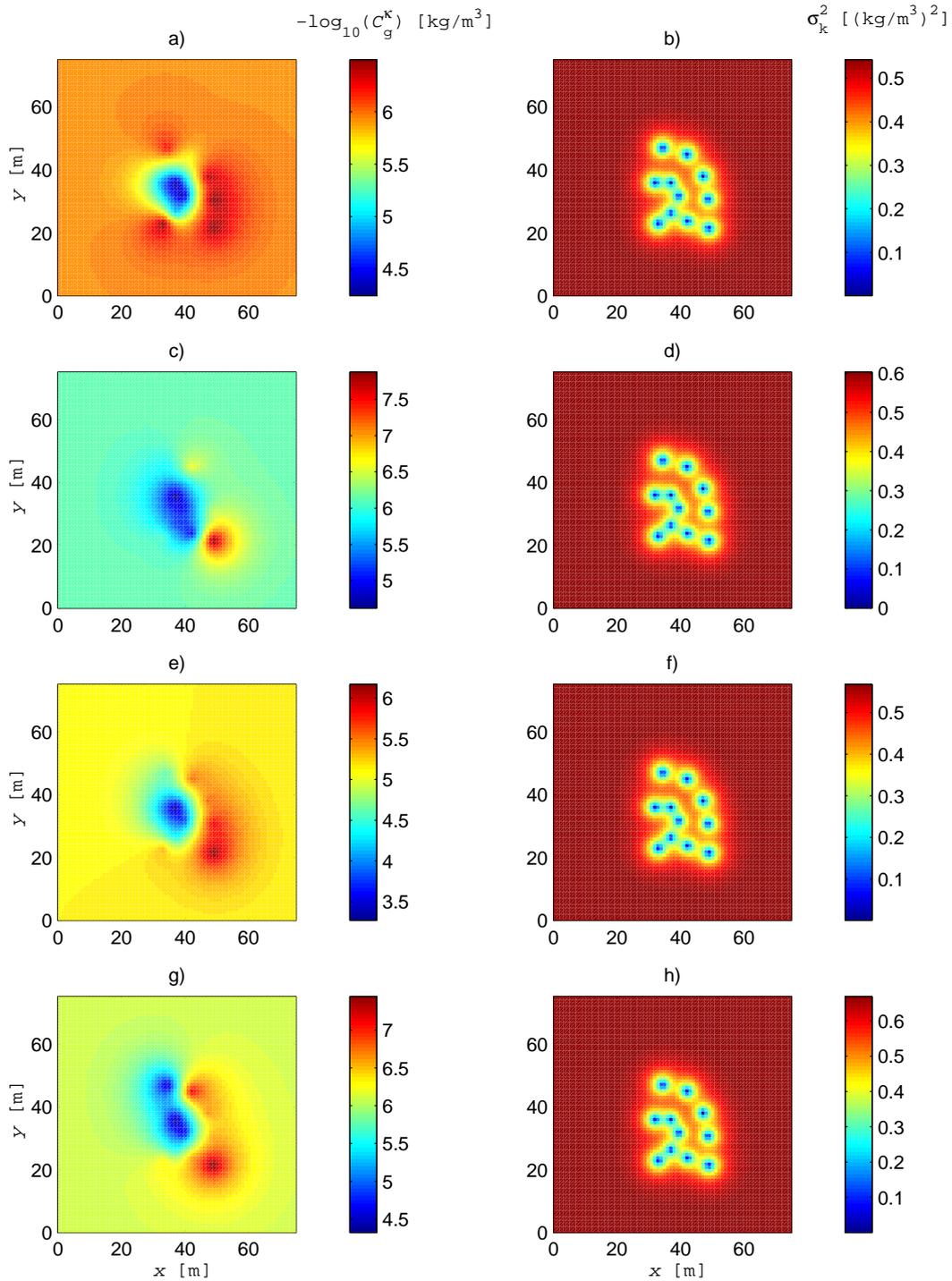


Abbildung 3.25: Geostatistische Interpolation von Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase mit dem *Krige*-Verfahren: *Krige*-Schätzer für C_g^k [kg/m^3] und zugehörige *Krige*-Varianz σ_k^2 [$(\text{kg}/\text{m}^3)^2$] von cis-1,2-DCE (a) und b)), 1,1,1-TCA (c) und d)), TCE (e) und f)) sowie PCE ((g) und h)). Korrelationslänge $\lambda = 6,0$ m, räumliche Auflösung: $1,0$ m x $1,0$ m.

3.3.3.3 Höchst- und Mindestwerte der Schadstoffmasse im System

Aufgrund der unsicheren Datengrundlage im betrachteten Schadenfall können zuverlässige Angaben vor allem über Höchst- und Mindestwerte der Schadstoffmasse im System gemacht werden. Hierfür werden zunächst Grenzwerte für die Eingangsparameter (Fall A und Fall B) eines räumlich homogenen Retardationskoeffizienten R_s^κ (Gleichung (3.10)) definiert, siehe Tabelle 3.9. Zur Berechnung des Gas-Wasser-Verteilungskoeffizienten H_{gw}^κ (Gleichung (2.55)-(2.60)) und des Wasser-Boden-Verteilungskoeffizienten K_d^κ (Gleichung (2.63)-(2.64)) werden außerdem physikalisch-chemische Größen (R , ρ_w , M_w , h_0^κ , $\Delta H_{\text{vap}}^\kappa$, K_{ow}^κ) aus Anhang C verwendet.

Die Abschätzung der Schadstoffmassen erfolgt auf einem unstrukturierten quaderförmigen Mehrgitter (Breite x Länge x Tiefe: 75 m x 75 m x 15 m) bestehend aus 5 Ebenen. Die Oberfläche des Mehrgitters setzt sich aus 4389 (Fall A) bzw. 11172 (Fall B) Eckpunkten (Vektoren) und 5733 (Fall A) bzw. 17569 (Fall B) Elementen zusammen, dabei haben die Elemente eine Kantenlänge von mindestens $9,375 \cdot 10^{-1}$ m und höchstens $4,193 \cdot 10^{-1}$ m. Das Mehrgitter wird ab der dritten Ebene auf der Grundlage des L^2 -Fehlers (Gleichung (2.84)) der einzelnen Massenbrüche X_α^κ ($\alpha \in \{\text{g, w, s}\}$, $\kappa \in \{\text{cis-1,2-DCE, 1,1,1-TCA, TCE, PCE}\}$) lokal adaptiert. Die Schwellenwerte zur Verfeinerung und Vergröberung werden auf Grundlage der Gleichungen (3.2) und (3.3) gewählt.

Da die Höhe des Retardationskoeffizienten R_s^κ maßgeblich durch die Sorptionskapazität der festen Phase $(1 - \phi)\rho_s f_{\text{oc}}$ gesteuert wird, ergibt sich ein großer Wert R_s^κ aus einer kleinen Porosität ϕ , aus einer großen Korndichte ρ_s und insbesondere aus einem großen Gewichtsanteil des organischen Kohlenstoffs f_{oc} . Erst an zweiter Stelle beeinflusst die Speicherkapazität der wässrigen Phase die Höhe des Retardationskoeffizienten R_s^κ . Diese wächst mit Zunahme des Sättigungsgrades der wässrigen Phase S_w und mit Abnahme des Gas-Wasser-Verteilungskoeffizienten H_{gw}^κ bzw. mit Abnahme der Temperatur T .

Für den betrachteten Schadenfall errechnet sich für den 6. November 2000 eine Schadstoffmasse in der wasserungesättigten Bodenzone unter dem Firmengebäude unter günstigsten Bedingungen (Fall A) von ca. 121,9 kg (Summe LCKW) und unter ungünstigsten Bedingungen (Fall B) von ca. 49,2 t (Summe LCKW), siehe Tabelle 3.10. Die beträchtliche Spanne zwischen Mindestwert und Höchstwert folgt insbesondere aus der in der Bohrung B7 festgestellten großen Streuung der Sorptionskapazität im Boden, bzw. des Gewichtsanteils des organischen Kohlenstoffes f_{oc} (Abbildung 3.23). Der für ungünstigste Bedingungen errechnete Wert von 49,2 t ist im Vergleich zu der von der Firma geschätzten, im Produktionsprozess eingesetzten Menge (ca. 2 t) recht hoch. Jedoch ist sowohl dieser Höchstwert als auch der angegebene Mindestwert als obere bzw. untere Grenze der potentiellen Speicherkapazität des Bodens bei gegebener Schadstoffverteilung in der Bodenluft (Abbildung 3.25) zu verstehen.

Tabelle 3.9: Physikalische Parameter zur Abschätzung der Schadstoffmassen in den Phasen im günstigsten (A) und ungünstigsten (B) Fall

Parameter	Fall A	Fall B	Einheit	Quelle
ϕ	0,61	0,34	–	Domenico & Schwartz (1990)
S_w	0,01	0,99	–	per Definition
ρ_s	2550	2750	kg/m ³	B2, B4, B5, B8, Aug. 1999
f_{oc}	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	–	B7, Aug. 1999
T	16	13	°C	B1-B11, Nov. 2000
$H_{gw}^{cis-1,2-DCE}$	0,1181	0,1040	–	Gleichung (2.55)-(2.60)
$H_{gw}^{1,1,1-TCA}$	0,4931	0,4311	–	Gleichung (2.55)-(2.60)
H_{gw}^{TCE}	0,2811	0,2435	–	Gleichung (2.55)-(2.60)
H_{gw}^{PCE}	0,4420	0,3742	–	Gleichung (2.55)-(2.60)
$K_d^{cis-1,2-DCE}$	0,0240	4,8065	m ³ /kg	Gleichung (2.63)-(2.64)
$K_d^{1,1,1-TCA}$	0,0880	17,5958	m ³ /kg	Gleichung (2.63)-(2.64)
K_d^{TCE}	0,0776	15,5192	m ³ /kg	Gleichung (2.63)-(2.64)
K_d^{PCE}	0,2032	40,6453	m ³ /kg	Gleichung (2.63)-(2.64)
$R_s^{cis-1,2-DCE}$	$3,4 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^7$	–	Gleichung (3.10)
$R_s^{1,1,1-TCA}$	$2,9 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^7$	–	Gleichung (3.10)
R_s^{TCE}	$4,6 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^7$	–	Gleichung (3.10)
R_s^{PCE}	$7,6 \cdot 10^2$	$5,8 \cdot 10^7$	–	Gleichung (3.10)

Tabelle 3.10: Schadstoffmassen [kg] in den Phasen im günstigsten (A) und ungünstigsten (B) Fall

LCKW	Gasphase		wässrige Phase		feste Phase	
	Fall A	Fall B	Fall A	Fall B	Fall A	Fall B
cis-1,2-DCE	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^1$	$5,1 \cdot 10^3$
1,1,1-TCA	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^0$	$2,0 \cdot 10^3$
TCE	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$8,9 \cdot 10^1$	$3,6 \cdot 10^4$
PCE	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^1$	$6,1 \cdot 10^3$
Summe	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^4$

3.3.4 Abschätzung der Sanierungsdauer

3.3.4.1 Datengrundlage, räumliche und zeitliche Variabilitäten

Wie bei der Abschätzung der Schadstoffmassen, führen räumliche und zeitliche Variabilitäten der physikalischen und chemischen Parameter auf verschiedenen Skalen im betrachteten System auch bei Aussagen über Sanierungszeiten zu außerordentlichen Unsicherheiten. Dies betrifft nicht nur zahlreiche Parameter, welche die Speicherkapazität des Mehrphasensystems für Schadstoffe oder die Verteilungsneigung der einzelnen Schadstoffe zwischen den Phasen charakterisieren, sondern insbesondere auch eine große Anzahl von Parametern, welche die Energieflüsse, die Massen- und Impulsflüsse der Phasen sowie die Massen- und Impulsflüsse der Schadstoffe in den Phasen steuern.

Wird von einer stationären Volumenverteilung der Phasen, von einer immobilen und inkompressiblen festen und wässrigen Phase, von der Abwesenheit einer reinen NAPL-Phase, von einem thermischen Gleichgewicht der Phasen und von isothermen Bedingungen ausgegangen, so kann sich bei der Abschätzung der Sanierungsdauer die Aufmerksamkeit – neben einer Quantifizierung der Speicherkapazität des Mehrphasensystems für Schadstoffe und der Verteilungsneigung der Schadstoffe – auf eine Bestimmung der advektiven und dispersiven Flüsse der Schadstoffe in der Gasphase sowie der diffusiven Flüsse der Schadstoffe in der wässrigen und festen Phase konzentrieren.

Da im vorliegenden Schadenfall nur gestörte Bodenproben aufgenommen wurden, existiert abgesehen von der Bodenart (Korngrößenverteilung, Tabelle 3.5) keine Messdatengrundlage zur Bestimmung der intrinsischen Permeabilität K , der relativen Permeabilität der Gasphase k_{r_g} , der longitudinalen und transversalen Dispersionslängen α_L und α_T sowie der Volumenanteile der Phasen (fest: $1 - \phi$, wässrig: ϕS_w , gasförmig: ϕS_g). Wie bei der Abschätzung der Schadstoffmassen kann die Porosität ϕ mit Hilfe der Bodenart vernünftig eingegrenzt werden. Den longitudinalen und transversalen Dispersionslängen können abhängig von der *Peclet*-Zahl und der molekularen Diffusionsflüsse auf der Porenskala sinnvolle Näherungen zugeordnet werden (Domenico & Schwartz 1990, S. 371). Die relative Permeabilität k_{r_g} und der Sättigungsgrad S_w werden von äußeren nicht vorhersehbaren meteorologischen Einflüssen gesteuert und können theoretisch unabhängig von der Bodenart innerhalb ihrer definierten Grenzen ($0 \dots 1$) räumlich und zeitlich schwanken. Der intrinsischen Permeabilität, in Form einer skalaren Größe K , kann bei Annahme einer Strömung durch ein Bündel von Kapillarröhren mittels der Korndurchmesser aus der Korngrößenverteilung und der Gleichungen (2.11) und (2.47) zumindest eine reale Größenordnung zugewiesen werden.

Heikel gestaltet sich die bereits in Abschnitt 3.2.2.3 erörterte Abschätzung der Diffusionskoeffizienten der Schadstoffe in der festen Phase. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass

bei der Modellierung des Diffusionsflusses in einem Bodenpartikel abhängig von der Skale unterschiedliche Diffusionslängen l_s und Diffusionskoeffizienten D_s^κ anzusetzen sind (Pavlostathis & Jaglal 1991; Pavlostathis & Mathavan 1992). Schwarzenbach et al. (1993) gehen davon aus, dass die Diffusionskoeffizienten D_s^κ sich im feuchten Boden höchstens in der Größenordnung der jeweiligen Diffusionskoeffizienten der wässrigen Phase bewegen, also höchstens in einer Größenordnung von $1,0 \cdot 10^{-10}$ bis $1,0 \cdot 10^{-9}$ m²/s, siehe Anhang C. Ball & Roberts (1991) ermitteln für Tetrachlorethen und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol in sandigem Aquifermaterial Diffusionskoeffizienten in den Bodenpartikeln, die zwei bis drei Größenordnungen unter den im Bodenwasser gemessenen Diffusionskoeffizienten liegen. Ball & Roberts (1991) bemerken außerdem, dass bei langfristigen Sorptionsexperimenten der Kornradius r_k eine geeignete Diffusionslänge ist. Morrissey & Grismer (1999) ermitteln für Aceton, Benzol und Toluol in ofengetrockneten Tonmineralien mit geringem organischen Kohlenstoffanteil mikroskopische Diffusionskoeffizienten in einer Größenordnung von höchstens $1,7 \cdot 10^{-18}$ m²/s: Es ist, in Beachtung aller Unsicherheiten bei der Berechnung der advektiven und dispersiven Flüsse in der Gasphase, im besonderen die Quantifizierung der Diffusionsflüsse der Schadstoffe in der festen Phase, welche bei Schadenfällen mit einer Vorgeschichte von mehreren Jahren eine exakte Vorhersage der Sanierungsdauer so unsicher macht. Pavlostathis & Mathavan (1992) weisen außerdem darauf hin, dass mit zunehmender Aufenthaltszeit der LCKW im Boden mehr und mehr irreversible Sorptionsprozesse in den Vordergrund treten.

3.3.4.2 Höchst- und Mindestwerte der Sanierungsdauer

Auf Grundlage der Abschnitt 3.3.3 definierten Fälle für eine Mindest- bzw. Höchstschadstoffbelastung im System lassen sich nun Szenarien für eine Berechnung der Mindest- bzw. Höchstdauer der Sanierung definieren. Hierfür werden zunächst geeignete Parameter zusammengefaßt, die das Simulationsergebnis hinsichtlich der Fragestellung signifikant steuern. Diese lassen sich bei Beschränkung auf einen isothermalen Fall aus dem System der Massenerhaltungsgleichungen ableiten. Im Zusammenhang mit dem dimensionslosen System der Massenerhaltungsgleichungen (2.115) bis (2.117) wären hier neben der Peclet-Zahl Pe^κ (Gleichung (2.112)) die Gleichgewichtsindikatoren bezüglich der Phasengrenzflächen gasförmig-flüssig $H_{gw}^\kappa St_{gw}^\kappa$ und flüssig-fest $St_{ws}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ (gegeben $H_{gw}^\kappa St_{gw}^\kappa \gg St_{ws}^\kappa$) zu nennen. Dabei lassen sich im dreidimensionalen Raum die dimensionslosen Gruppen aus euklidisch normierten Vektoren und Tensoren auf der Kontrollvolumenskale ableiten. So ist im Fall stärkerer Massenflüsse in Richtung der aktiven Brunnen bei einem thermodynamischen Gleichgewicht der Phasen ($Pe^\kappa \gg 1$, $H_{gw}^\kappa St_{gw}^\kappa \gg 1$ und $St_{ws}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa) \gg 1$) eher mit einer kurzen Sanierungsdauer und im Fall schwächerer Massenflüsse in Richtung der aktiven Brunnen bei einem thermodynamischen Ungleichgewicht der

Phasen ($Pe^\kappa \ll 1$, $H_{gw}^\kappa St_{gw}^\kappa \ll 1$ und $St_{ws}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa) \ll 1$) eher mit einer langen Sanierungsdauer zu rechnen. Da der in Abschnitt 3.3.3.3 beschriebene ungünstigste Fall hinsichtlich der Schadstoffbelastung für eine Sanierung durch eine Bodenluftabsaugung nicht mehr Frage kommt ($S_w \approx 1 \Rightarrow \overline{S_g} = 0 \Rightarrow k_{r_g} = 0 \Rightarrow Pe^\kappa = 0 \Rightarrow$ unendliche Sanierungsdauer!), sollen nachfolgend nur bei gegebener Mindestbelastung Aussagen über die Sanierungsdauer getroffen werden.

Die Abschätzung der Sanierungsdauer erfolgt auf einem unstrukturierten quaderförmigen Mehrgitter (Breite x Länge x Tiefe: 75 m x 75 m x 15 m) bestehend aus 5 Ebenen. Die Simulationen werden unter Nutzung des Zeitschrittschemas in Abschnitt 2.2.2 durchgeführt. Die Berechnung der Einträge $A_{\lambda\mu}(p_{g,\mu}^2)$, $A_{\lambda\mu}^\kappa(X_{g,\mu}^\kappa, t)$ und $A_{\lambda\mu}(T_\mu, t)$, siehe Gleichung (2.80), (2.74) bzw. (2.77), und eine lokale Verfeinerung des Gitters erfolgt jedoch nur bei der Berechnung der Anfangsbedingungen vor dem ersten Zeitschritt; dadurch wird der Rechenaufwand reduziert. Das Mehrgitter wird ab der dritten Ebene auf der Grundlage des L^2 -Fehlers (Gleichung (2.84)) der einzelnen Massenbrüche X_α^κ ($\alpha \in \{g, w, s\}$, $\kappa \in \{\text{cis-1,2-DCE}, 1,1,1\text{-TCA}, \text{TCE}, \text{PCE}\}$) und auf der Grundlage des L^2 -Grad-Fehlers (Gleichung (2.85)) des quadrierten Druckes der Gasphase p_g^2 lokal verfeinert. Die Schwellenwerte zur Verfeinerung werden auf Grundlage der Gleichung (3.2) gewählt. Bei den Simulationen können die *Peclet*-Zahlen Pe^κ auf der Kontrollvolumenskala größer als 2,0 werden, so dass zur Vermeidung von Oszillationen die Advektionsterme in den Gleichungen (2.74) und (2.77) durch ein „Full-Upwind“-Schema approximiert werden. Die Höhe des Anfangszeitstritts Δt_{ini} ist bei allen Simulationen eine Sekunde.

Bei den Simulationen gilt bezüglich der primären Variablen X_α^κ und T an allen 6 Rändern des Quaders die *Neumann*-Bedingung $\nabla X_\alpha^\kappa \cdot \mathbf{n} = \nabla T \cdot \mathbf{n} = 0$. Für die primäre Variable p_g^2 wird am Rand zur gesättigten Zone (Boden des Quaders) und am Rand zur GOK (Decke des Quaders) im Bereich des Firmengebäudes die *Neumann*-Bedingung $\nabla p_g^2 \cdot \mathbf{n} = 0$ gewählt, ansonsten gilt an den Rändern die *Dirichlet*-Bedingung $p_g^2 = p_{atm}^2$.

Mindestdauer der Sanierung bei gegebener Schadstoffmindestbelastung Der in Tabelle 3.9 (Fall A) dargestellte Fall einer Schadstoffmindestbelastung beschreibt gleichzeitig den für eine kurze Sanierungsdauer günstigen Fall einer gesättigten Gasströmung ($S_w \approx 0 \Rightarrow \overline{S_g} = 1 \Rightarrow k_{r_g} = 1$). Bei Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des Nennvolumenstroms der Vakuumpumpe ($Q_g = 185 \text{ Norm-m}^3/\text{h}$) auf alle 10 aktiven Brunnen (B1, B3-B11) korrespondiert eine große *Peclet*-Zahl Pe^κ mit einer geringen mechanischen Dispersion, d.h. $\alpha_L = \alpha_T = 0 \text{ m}$, und einer großen intrinsischen Permeabilität K , d.h. einem großen Korndurchmesser d_k . Im schluffigen Boden ist eine geringe intrinsische Permeabilität von $1,0 \cdot 10^{-11}$ bis $1,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ zu erwarten (Kaviany 1995, S. 28). Das entspricht nach Gleichung (2.11) und Gleichung (2.47) einem Korndurchmesser von $1,84 \cdot 10^{-5}$ bis $1,84 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Dieser Korndurchmesser kann in den feinkörnigeren Fraktionen ($d_k \leq d_{k60}$) der Korngrößenverteilungen (Tabelle 3.5) festge-

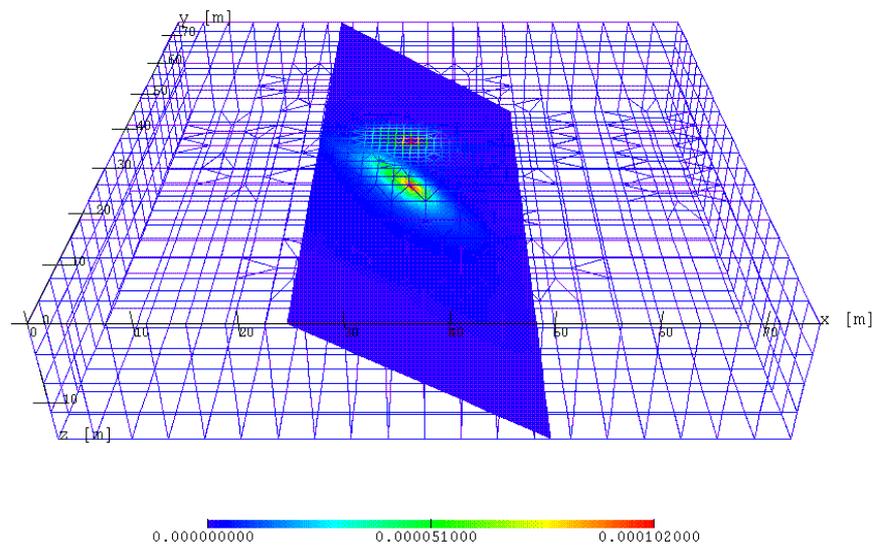
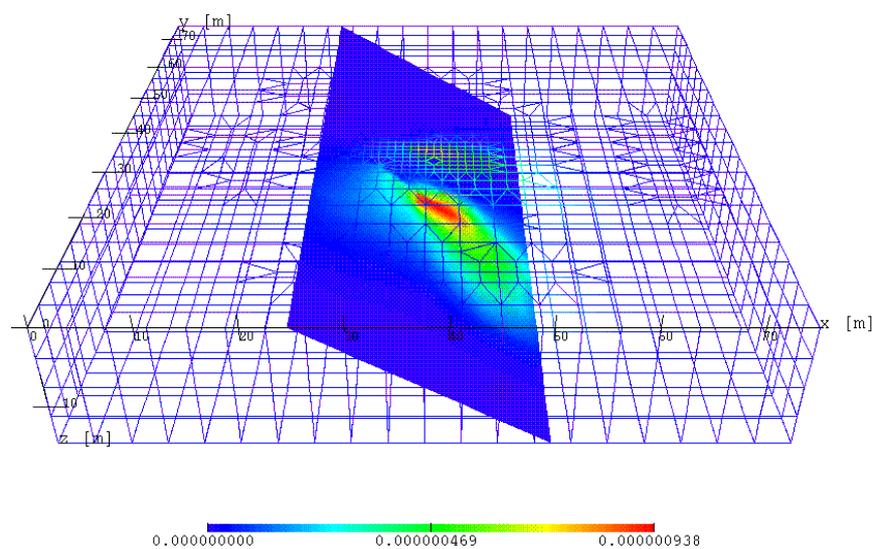
(a) Massenbruch X_s^{TCE} : $t = 0$ s(b) Massenbruch X_s^{TCE} : $t = 3,1677 \cdot 10^8$ s \approx 10 a

Abbildung 3.26: Abschätzung der Minstdauer der Sanierung bei gegebener Schadstoffmindestbelastung: Massenbruch von TCE in der festen Phase X_s^{TCE} [-] auf dem unstrukturierten dreidimensionalen Gitter (75 m x 75 m x 15 m) nach Berechnung der Anfangsbedingungen (a), $t = 0$ s, und nach 378 Zeitschritten (b), $t = 3,1677 \cdot 10^8$ s \approx 10 a.

stellt werden. Ein Korndurchmesser von $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m fällt in die grobkörnigeren Fraktionen ($d_{k90} \leq d_k \leq d_{k100}$) der Korngrößenverteilungen, entspricht einer intrinsischen Permeabilität von $K = 7,38 \cdot 10^{-9}$ m² nach Gleichung (2.11) und Gleichung (2.47), und kann bei der Abschätzung einer Mindestdauer der Sanierung als obere Grenze der Korngrößen hinsichtlich der Gasdurchlässigkeiten im Boden angesehen werden.

Die lokale Höhe des Gas-Wasser-Gleichgewichtsindikators $H_{\text{gw}}^\kappa St_{\text{gw}}^\kappa$ ist durch die Verwendung der Diffusionsvolumina v^κ und Diffusionskoeffizienten $D_{\kappa, \text{w}}$ aus Anhang C, der Parameter aus Tabelle 3.9 (Fall A) und des Korndurchmessers $d_k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ m festgelegt. Der Korndurchmesser d_k steuert zusammen mit den Sherwood-Zahlen Sh_g^κ und Sh_w^κ (Gleichung (2.43)) die Länge der Diffusionsstrecken l_g und l_w im grenzflächennahen Bereich (Gleichung (2.40)) sowie die Größe der volumenspezifischen Phasengrenzfläche a_{gw} (Gleichung (2.51)).

Tabelle 3.11: Abschätzung der Mindestdauer der Sanierung bei gegebener Schadstoffmindestbelastung: Dimensionslose Gruppen Pe^κ , $H_{\text{gw}}^\kappa St_{\text{gw}}^\kappa$ und $St_{\text{ws}}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ der Kontrollvolumenskale ausgewertet im schadstoffbelasteten Raum.

LCKW		Pe^κ	$H_{\text{gw}}^\kappa St_{\text{gw}}^\kappa$	$St_{\text{ws}}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$
cis-1,2-DCE	Min.	$7,48 \cdot 10^{-1}$	$2,97 \cdot 10^1$	$1,58 \cdot 10^{-2}$
	Mittel	$1,11 \cdot 10^1$	$8,92 \cdot 10^2$	$4,74 \cdot 10^{-1}$
	Max.	$3,87 \cdot 10^1$	$3,71 \cdot 10^3$	$1,97 \cdot 10^0$
1,1,1-TCA	Min.	$8,61 \cdot 10^{-1}$	$2,39 \cdot 10^1$	$1,20 \cdot 10^{-2}$
	Mittel	$1,28 \cdot 10^1$	$7,17 \cdot 10^2$	$3,60 \cdot 10^{-1}$
	Max.	$4,45 \cdot 10^1$	$2,99 \cdot 10^3$	$1,50 \cdot 10^0$
TCE	Min.	$8,43 \cdot 10^{-1}$	$2,48 \cdot 10^1$	$1,25 \cdot 10^{-2}$
	Mittel	$1,25 \cdot 10^1$	$7,46 \cdot 10^2$	$3,77 \cdot 10^{-1}$
	Max.	$4,36 \cdot 10^1$	$3,11 \cdot 10^3$	$1,57 \cdot 10^0$
PCE	Min.	$9,26 \cdot 10^{-1}$	$2,31 \cdot 10^1$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
	Mittel	$1,37 \cdot 10^1$	$6,94 \cdot 10^2$	$3,15 \cdot 10^{-1}$
	Max.	$4,79 \cdot 10^1$	$2,89 \cdot 10^3$	$1,31 \cdot 10^0$

Für die Berechnung des Wasser-Boden-Gleichgewichtsindikators $St_{\text{ws}}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ ist eine geeignete Wahl der Diffusionskoeffizienten in der festen Phase $D_{\kappa, \text{s}}$ zu treffen. Ein großer Wert des Wasser-Boden-Gleichgewichtsindikators $St_{\text{ws}}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ korrespondiert mit einem großen Diffusionskoeffizienten in der festen Phase; dieser kann nach Schwarzenbach et al. (1993) höchstens die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase erreichen. Für die Abschätzung einer Mindestdauer der Sanierung sollte also angenommen werden, dass $D_{\kappa, \text{s}} := D_{\kappa, \text{w}}$. Der Korndurchmesser d_k steuert zusammen mit den Sherwood-Zahlen Sh_w^κ und Sh_s^κ

(Gleichung (2.43)) die Länge der Diffusionsstrecken l_w und l_s im grenzflächennahen Bereich (Gleichung (2.40)) sowie die Größe der volumenspezifischen Phasengrenzfläche a_{ws} (Gleichung (2.54)).

Bei der Simulation setzt sich die Oberfläche des Mehrgitters nach lokaler Verfeinerung aus 7020 Eckpunkten (Vektoren) und 15370 Elementen zusammen, dabei haben die Elemente eine Kantenlänge von mindestens $9,375 \cdot 10^{-1}$ m und höchstens $4,193 \cdot 10^{-1}$ m (Abbildung 3.26). In jedem der insgesamt 378 Zeitschritte muss ein lineares System mit $7020 \times 13 = 91260$ Unbekannten gelöst werden. Eine Workstation SGI R10k (195 MHz) benötigt hierfür ca. 12 Stunden. Der Arbeitsspeicherbedarf der Rechnung liegt bei ungefähr 93 MB.

Tabelle 3.12: Abschätzung der Mindestdauer der Sanierung bei gegebener Schadstoffmindestbelastung: Erforderliche Sanierungszeit $t_{cu}^{\kappa}[n]$ in Jahren zur Entfernung von n % der Schadstoffmasse M_{bulk}^{κ} aus dem System. Retardationskoeffizienten $R_s^{\kappa} [-]$ aus Tabelle 3.9 (Fall A).

LCKW	$t_{cu}^{\kappa} 50$ [a]	$t_{cu}^{\kappa} 75$ [a]	$t_{cu}^{\kappa} 90$ [a]	$R_s^{\kappa} [-]$
cis-1,2-DCE	0,95	2,73	5,92	$3,4 \cdot 10^2$
1,1,1-TCA	0,84	2,23	4,39	$2,9 \cdot 10^2$
TCE	1,11	3,13	6,45	$4,6 \cdot 10^2$
PCE	1,70	4,52	8,71	$7,6 \cdot 10^2$

Die isothermen Bedingungen und die relativ hoch angesetzte intrinsische Permeabilität von $K = 7,38 \cdot 10^{-9}$ m² führen zu relativ geringen räumlichen Variationen ($< 2,0$ %) von Druck p_g (Minimum: 101323,14 Pa, Mittelwert: 101324,71 Pa, Maximum: 101325,00 Pa), Viskosität μ_g (Minimum, Mittelwert, Maximum: $1,82 \cdot 10^{-5}$ Pa · s, Gleichung (2.12)) und Massendichte ρ_g (Minimum, Mittelwert, Maximum: 1,21 kg/m³, Gleichung (2.6)) in der Gasphase.

Tabelle 3.11 gibt eine Übersicht zu den Extrem- und Mittelwerten der dimensionslosen Gruppen Pe^{κ} , $H_{gw}^{\kappa} St_{gw}^{\kappa}$ und $St_{ws}^{\kappa} / (\rho_s K_d^{\kappa})$ der Kontrollvolumenskale ausgewertet im schadstoffbelasteten Raum unter dem Firmengebäude bis 13 m unter GOK. Im Mittel ist bei allen LCKW eine Dominanz des advektiven Flusses ($Pe^{\kappa} \gg 1$) in Richtung der aktiven Brunnen festzustellen: PCE hat aufgrund seines relativ geringen Diffusionsvermögens die höchsten, cis-1,2-DCE aufgrund seines relativ hohen Diffusionsvermögens die geringsten *Peclet*-Zahlen. Die Minima der *Peclet*-Zahlen liegen grundsätzlich nahe bei 1, daher kann eine Existenz von Totzonen bezüglich der Strömung im schadstoffbelasteten Bereich bei diesem Szenario ausgeschlossen werden. Bei allen LCKW ist hinsichtlich des Massenübergangs zwischen der wässrigen und gasförmigen Phase ein ausgeprägtes thermodynamisches Gleichgewicht ($H_{gw}^{\kappa} St_{gw}^{\kappa} \gg 1$) und hinsichtlich des Massenübergangs zwischen der wässrigen und festen Phase ein schwaches thermodynamisches Ungleichgewicht mit $St_{ws}^{\kappa} / (\rho_s K_d^{\kappa})$ -Mittelwerten größer 0,1 und Extremwerten

zwischen 2,0 und $1,0 \cdot 10^{-2}$ festzustellen: cis-1,2-DCE hat aufgrund seines relativ hohen Diffusionsvermögens die höchsten, PCE aufgrund seines relativ geringen Diffusionsvermögens die geringsten $H_{\text{gw}}^{\kappa} St_{\text{gw}}^{\kappa}$ -Werte und $St_{\text{ws}}^{\kappa} / (\rho_s K_d^{\kappa})$ -Werte.

Das „Best-Case“-Szenario zeigt, dass zur Entfernung von 90 % der Schadstoffmasse aus dem System eine Mindestsanierungsdauer zwischen 4,39 Jahren (1,1,1-TCA), 5,92 Jahren (cis-1,2-DCE), 6,45 Jahren (TCE) und 8,71 Jahren (PCE) erforderlich ist (Abbildung 3.27, Tabelle 3.12). Da in dieser Simulation bei den LCKW hinsichtlich des Massenübergangs zwischen der wässrigen und festen Phase nur ein schwaches thermodynamisches Ungleichgewicht vorliegt, ordnen sich die Sanierungszeiten $t_{\text{cu}}^{\kappa}[n]$ im Verhältnis der Retardationskoeffizienten R_s^{κ} .

Sensitivität der Mindestdauer der Sanierung in Bezug auf die Größenordnung der dimensionslosen Gruppen Die Sensitivitätsbetrachtung soll sich nur auf die im „Best-Case“-Szenario gewählte Größenordnung der dimensionslosen Gruppen bzw. ihrer Eingangsparameter konzentrieren. Weitergehende Sensitivitätsbetrachtungen z.B. hinsichtlich räumlicher und zeitlicher Variabilitäten der dimensionslosen Gruppen entbehren einer geeigneten Datengrundlage. Die aus der Sensitivitätsbetrachtung getroffenen Aussagen werden entsprechend einfach gehalten.

Tabelle 3.13: Sensitivität der Mindestdauer der Sanierung hinsichtlich des Korndurchmessers d_k : Dimensionslose Gruppen Pe^{κ} , $H_{\text{gw}}^{\kappa} St_{\text{gw}}^{\kappa}$ und $St_{\text{ws}}^{\kappa} / (\rho_s K_d^{\kappa})$ der Kontrollvolumenskale ausgewertet im schadstoffbelasteten Raum bei einer Reduzierung des Korndurchmessers von $d_k = 5 \cdot 10^{-4}$ m ($K = 7,38 \cdot 10^{-9}$ m²) auf $d_k = 2,5 \cdot 10^{-6}$ m ($K = 1,84 \cdot 10^{-13}$ m²).

LCKW		Pe^{κ}	$H_{\text{gw}}^{\kappa} St_{\text{gw}}^{\kappa}$	$St_{\text{ws}}^{\kappa} / (\rho_s K_d^{\kappa})$
cis-1,2-DCE	Min.	$5,47 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^6$	$9,97 \cdot 10^2$
	Mittel	$6,48 \cdot 10^0$	$6,10 \cdot 10^7$	$3,24 \cdot 10^4$
	Max.	$2,61 \cdot 10^1$	$3,57 \cdot 10^8$	$1,90 \cdot 10^5$
1,1,1-TCA	Min.	$6,29 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^6$	$7,57 \cdot 10^2$
	Mittel	$7,45 \cdot 10^0$	$4,91 \cdot 10^7$	$2,46 \cdot 10^4$
	Max.	$3,06 \cdot 10^1$	$2,87 \cdot 10^8$	$1,44 \cdot 10^5$
TCE	Min.	$6,16 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^6$	$7,94 \cdot 10^2$
	Mittel	$7,30 \cdot 10^0$	$5,11 \cdot 10^7$	$2,58 \cdot 10^4$
	Max.	$3,00 \cdot 10^1$	$2,99 \cdot 10^8$	$1,51 \cdot 10^5$
PCE	Min.	$6,77 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^6$	$6,62 \cdot 10^2$
	Mittel	$8,02 \cdot 10^0$	$4,75 \cdot 10^7$	$2,16 \cdot 10^4$
	Max.	$3,29 \cdot 10^1$	$2,78 \cdot 10^8$	$1,26 \cdot 10^5$

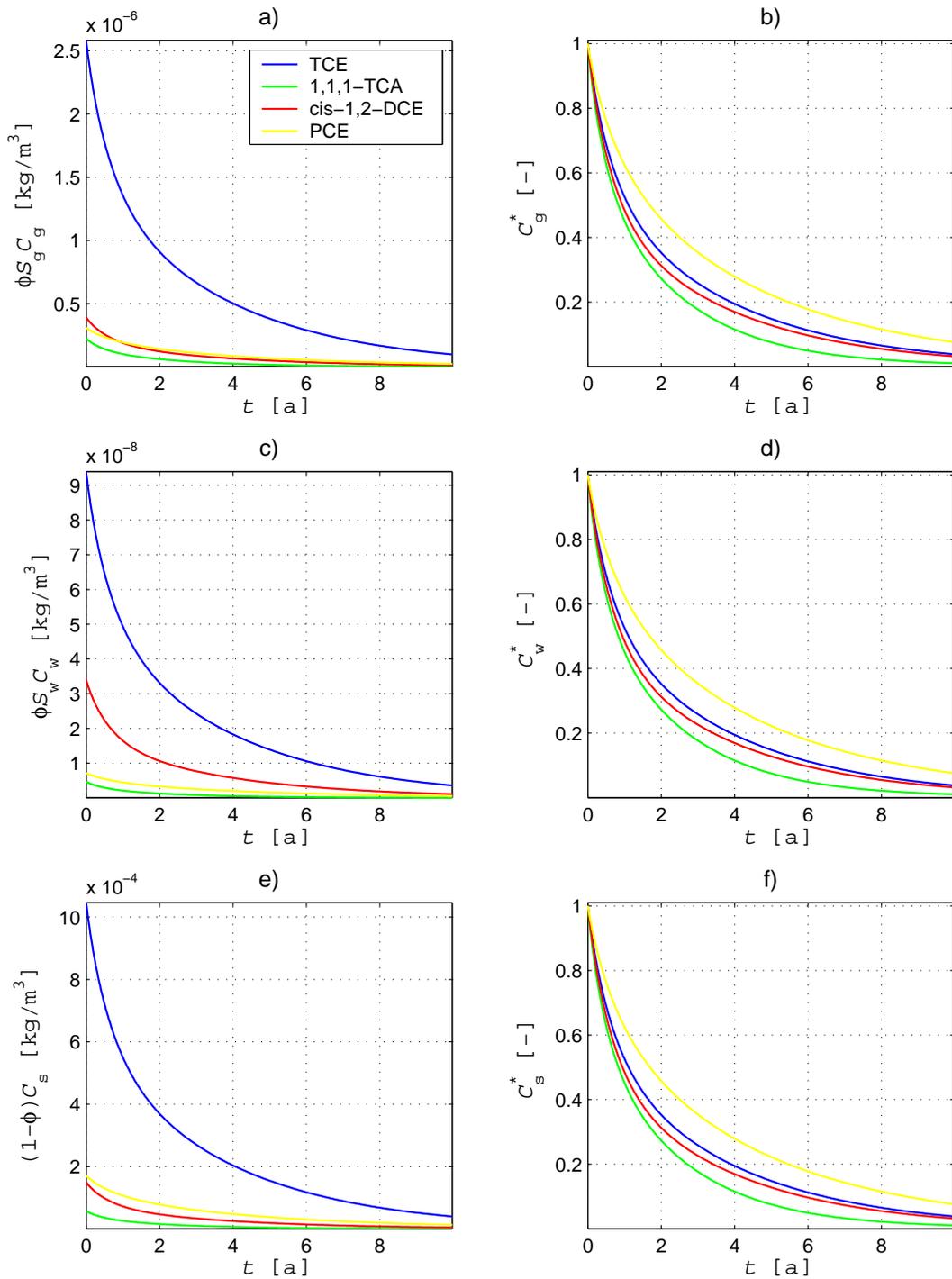


Abbildung 3.27: Abschätzung der Mindestdauer der Sanierung bei gegebener Schadstoffmindestbelastung: Zeitliche Entwicklung der Mittelwerte der LCKW-Konzentrationen (links: dimensioniert, rechts: dimensionslos) in der Gasphase (a) und b)), wässrigen Phase (c) und d)) und festen Phase (e) und f)) in den ersten 10 Jahren.

Beim dargestellten „Best-Case“-Szenario ist der geschwindigkeitsbestimmende Faktor für die Sanierung aufgrund des nur schwachen Ungleichgewichts zwischen der wässrigen Phase (Bodenwasser) und festen Phase (Bodenpartikel) (siehe $St_{ws}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ -Werte in Tabelle 3.11) nicht unbedingt die Massenübergangsgeschwindigkeit zwischen der wässrigen Phase und festen Phase. Denn mit der Zunahme des Diffusionsflusses in der festen Phase, also mit Zunahme der $St_{ws}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ -Werte, wird die Stärke des Massenflusses in Richtung der aktiven Brunnen, also die Größenordnung der *Peclet-Zahl* Pe^κ , eine immer bedeutendere Rolle für die Dauer der Sanierung spielen. Umgekehrt wird mit der Abnahme des Diffusionsflusses in der festen Phase, also mit Abnahme der $St_{ws}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ -Werte, die Größenordnung der *Peclet-Zahl* Pe^κ einen immer geringeren Einfluss auf die Sanierungsdauer haben.

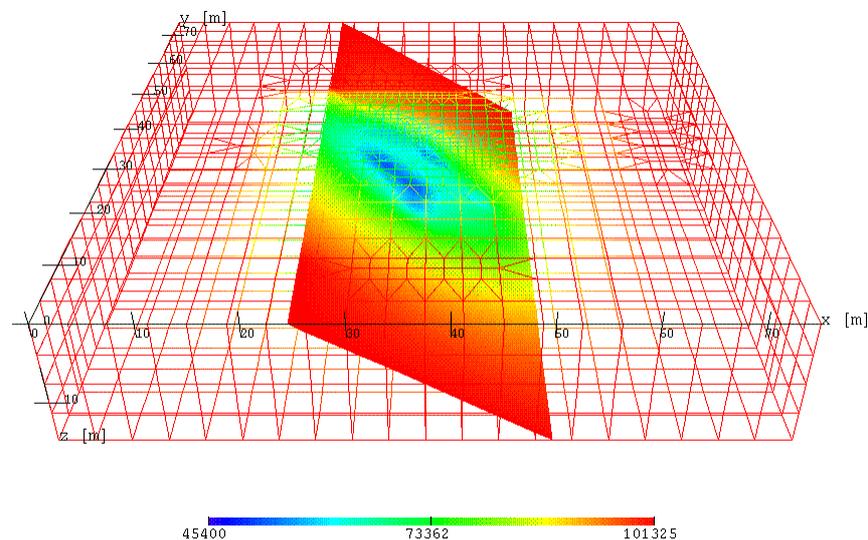


Abbildung 3.28: Sensitivität der Mindestdauer der Sanierung hinsichtlich des Korndurchmessers d_k : Druck der Gasphase p_g [Pa] auf dem unstrukturierten dreidimensionalen Gitter (75 m x 75 m x 15 m) bei einer Reduzierung des Korndurchmessers von $d_k = 5 \cdot 10^{-4}$ m ($K = 7,38 \cdot 10^{-9}$ m²) auf $d_k = 2,5 \cdot 10^{-6}$ m ($K = 1,84 \cdot 10^{-13}$ m²).

Beim dargestellten „Best-Case“-Szenario – es wird eine gesättigte Gasströmung betrachtet ($k_{rg} = 1$) – bleibt die *Peclet-Zahl* Pe^κ bei einer Variation der Dispersionslängen α_L und α_T und des Korndurchmessers d_k bzw. der intrinsischen Permeabilität K auf der Kontrollvolumenskale im Mittel allerdings innerhalb ihrer Größenordnung. Grund hierfür ist zum einen, dass bei den vorherrschenden *Peclet-Zahlen* bezüglich der molekularen Diffusion auf der Porenskala – und diese liegen in einem Bereich kleiner 10 – der Massenfluss der mechanischen Dispersion höchstens in der Größenordnung der molekularen Diffusion liegen kann (Domenico & Schwartz 1990, S. 371). Zum anderen wird unter normalen Betriebsbedingungen der Volumenstrom im System

($Q_g = 185 \text{ Norm}\cdot\text{m}^3/\text{h}$) durch die Vakuumpumpe konstant gehalten, d.h., eine Änderung der intrinsischen Permeabilität K führt im Mittel nicht zu einer Änderung der Größenordnung des advektiven Massenflusses im System, da sich die Druckgradienten lokal entsprechend anpassen (Abbildung 3.28). Lediglich die lokalen Extreme können ihre Größenordnung verlassen: So reduzieren sich z.B. bei einer Festlegung des Korndurchmessers auf $d_k = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m} \ll d_k 60$ (das entspricht nach Gleichung (2.11) und Gleichung (2.47) einer intrinsischen Permeabilität von $K = 1,84 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$) die Minima der Pe^κ um den Faktor 10. Maxima und Mittelwerte der Pe^κ bleiben bei dieser Rechnung innerhalb der in Tabelle 3.11 dargestellten Größenordnung, siehe Tabelle 3.13.

Für den Gas-Wasser-Gleichgewichtsindikator $H_{\text{gw}}^\kappa St_{\text{gw}}^\kappa$ wird hinsichtlich der Mittelwerte und Extreme bei einer Variation der Temperatur T und des Korndurchmessers d_k , bzw. der intrinsischen Permeabilität und des Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizienten $\gamma_{\text{gw}}^\kappa$, innerhalb physikalisch-chemisch sinnvoller Grenzen immer erfüllt sein: $H_{\text{gw}}^\kappa St_{\text{gw}}^\kappa \gg 1$. Das heißt, die Massenübergangsgeschwindigkeit zwischen der gasförmigen und wässrigen Phase wird im Rahmen einer Abschätzung der Sanierungsdauer keinen geschwindigkeitsbestimmenden Faktor darstellen.

Tabelle 3.14: Sensitivität der Mindestdauer der Sanierung am Beispiel des Wertes $t_{\text{cu}}^\kappa 75 \text{ [a]}$ hinsichtlich des Diffusionsflusses in der festen Phase. Darstellung der Fälle $g = 1,0$ (Fall A), $g = 0,1$ (Fall B), $g = 1,0 \cdot 10^{-2}$ (Fall C), $g = 1,0 \cdot 10^{-3}$ (Fall D) und $g = 1,0 \cdot 10^{-4}$ (Fall E), wobei $D_{\kappa, s} := g D_{\kappa, w} \text{ [m}^2/\text{s]}$.

LCKW	Fall A	Fall B	Fall C	Fall D	Fall E
cis-1,2-DCE	2,73	2,73	2,88	5,48	> 10
1,1,1-TCA	2,23	2,23	2,44	5,35	> 10
TCE	3,13	3,19	3,34	6,38	> 10
PCE	4,52	4,52	4,77	8,11	> 10

Anders verhält sich das hinsichtlich der Massenübergangsgeschwindigkeit zwischen der wässrigen und festen Phase: Die $St_{\text{ws}}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ -Werte können aufgrund der langen Aufenthaltszeit der Schadstoffe in der wasserungesättigten Bodenzone, ohne irgendeine physikalisch-chemische Grenze zu verletzen, beträchtliche Größenordnungsspannen abdecken. Die große Streuung der Sorptionskapazität im Boden bzw. des Gewichtsanteils des organischen Kohlenstoffs ($4,0 \cdot 10^{-4} \leq f_{\text{oc}} \leq 8,0 \cdot 10^{-2}$, Abbildung 3.23) führte bereits bei der Abschätzung der Schadstoffmasse im System zu einer beträchtlichen Spanne zwischen Mindestwert und Höchstwert (Abschnitt 3.3.3.3).

Noch größere Spannweiten der $St_{\text{ws}}^\kappa / (\rho_s K_d^\kappa)$ -Werte, schätzungsweise bis zu einem Faktor

von $1,0 \cdot 10^{-8}$, sind hinsichtlich der Diffusionsflüsse in der festen Phase denkbar. Daher soll die Sensitivität der in Tabelle 3.12 dargestellten Ergebnisse hinsichtlich dieser untersucht werden. Hierfür wird die Größenordnung der Diffusionskoeffizienten $D_{\kappa, s}$ bzw. $St_{ws}^{\kappa}/(\rho_s K_d^{\kappa})$ -Werte mit Hilfe des Faktors g linear skaliert: Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen, dass erst bei Diffusionskoeffizienten $D_{\kappa, s} < 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ($g = 1,0 \cdot 10^{-3}$, Fall D) mit deutlichen Änderungen der Werte t_{cu}^{κ} zu rechnen ist (Tabelle 3.14).

Fall E beschreibt eine Situation, die für Fälle mit einer mehrjährigen Aufenthaltszeit der schadstofftragenden Phasen in der wasserungesättigten Bodenzone recht typisch ist. Es kommt zwar bei einer kontinuierlichen Absaugung der Bodenluft in den ersten Stunden und Wochen ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ a} \leq t \leq 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ a}$) zu einer relativ schnellen Abnahme der Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase und der wässrigen Phase, jedoch sitzt der Hauptanteil der Schadstoffmasse immer noch in der festen Phase (Abbildung 3.29). Bei mittleren $St_{ws}^{\kappa}/(\rho_s K_d^{\kappa})$ -Werten kleiner $1,0 \cdot 10^{-4}$ liefern die Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase und wässrigen Phase keine Aussage mehr über den Stand der Sanierung.

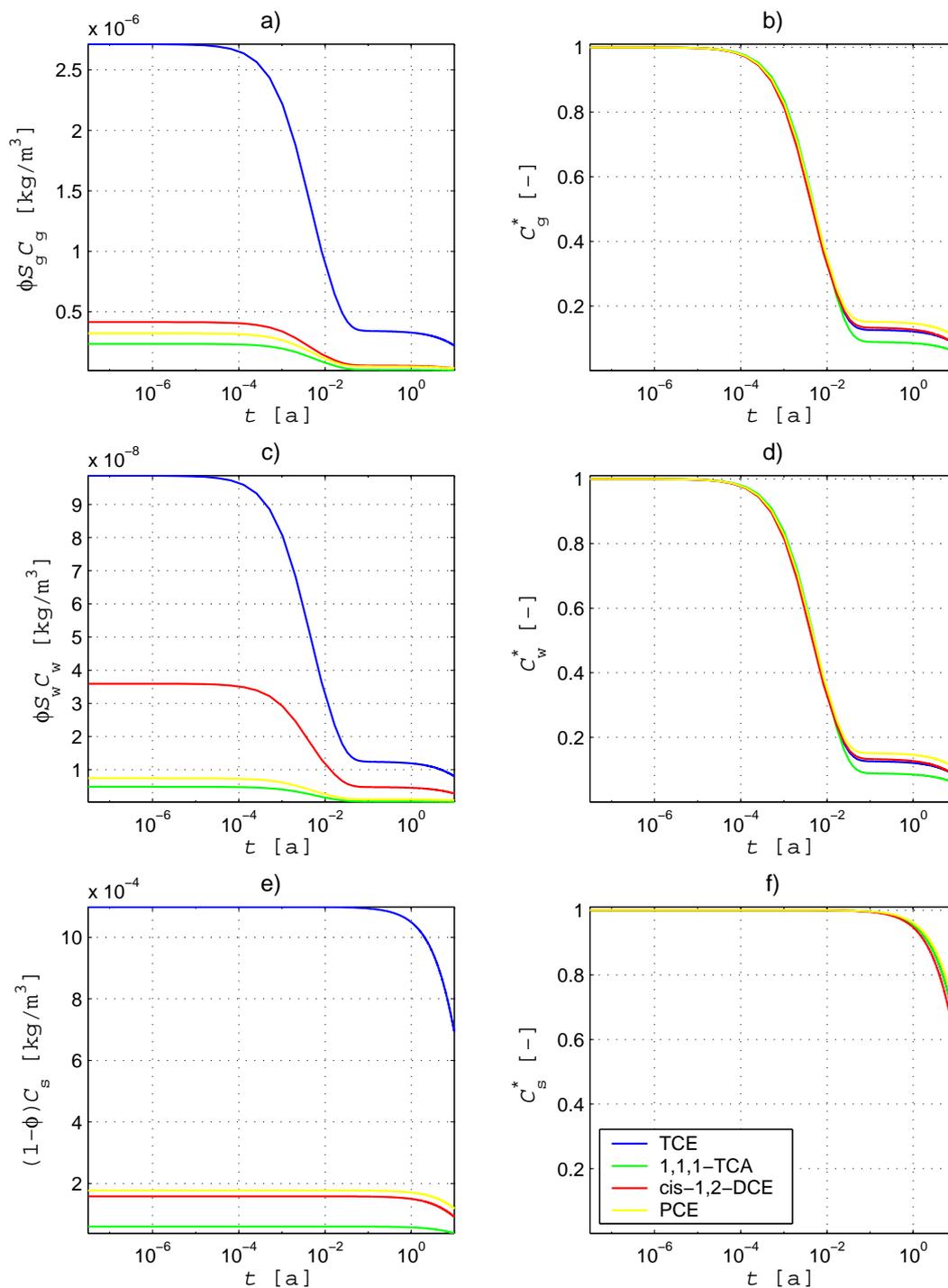


Abbildung 3.29: Sensitivität der Mindestdauer der Sanierung hinsichtlich des Diffusionsflusses in der festen Phase: Darstellung für $D_{\kappa,s} := 1,0 \cdot 10^{-4} D_{\kappa,w}$ [m^2/s] (Fall E aus Tabelle 3.14). Zeitliche Entwicklung der Mittelwerte der LCKW-Konzentrationen (links: dimensioniert, rechts: dimensionslos) in der Gasphase (a) und b)), wässrigen Phase (c) und d)) und festen Phase (e) und f)) in den ersten 10 Jahren.

Kapitel 4

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend können in Hinblick auf die Zielsetzung der Dissertation folgende Aussagen getroffen werden:

- Die hinreichende Genauigkeit der verwendeten numerischen Diskretisierung UG-SYS (Neuß 1999) konnte in Bezug auf das zu lösende System von partiellen und gewöhnlichen Differentialgleichungen mit Hilfe analytischer und semi-analytischer Lösungen für verschiedene relevante Fälle in einer Raumdimension gezeigt werden.
- Anhand von numerischen Simulationen in zwei Raumdimensionen konnte die Gültigkeit der entwickelten mathematischen Modellierung mit Hilfe der von Fischer et al. (1996) zur Verfügung gestellten experimentellen Daten überprüft werden. Das entwickelte mathematische Modell leistet Unterstützung sowohl bei der Identifizierung als auch Quantifizierung kinetischer Massenübergänge.
- Die verwendeten numerischen Methoden (räumliche und zeitliche Adaptivität, problemorientiertes Konzept zur Speicherung dünn besetzter Matrizen, Verwendung eines Block-*Gauß-Seidel*-Glätters im klassischen Mehrgitterverfahren) reduzieren erheblich den Rechenaufwand. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz des numerischen Modells bei der Planung und Durchführung von Feldexperimenten.
- Während die Planung und Durchführung einer Bodenluftabsaugung technisch gesehen verhältnismäßig einfach ist, so hängt ihr Erfolg vom Verständnis komplexer physikalischer, chemischer und biologischer Zusammenhänge ab, die Einsicht in die ihre Wirksamkeit begrenzenden Faktoren ermöglichen. Hier ist jedoch ein erheblicher Bedarf an experimenteller und theoretischer Grundlagenforschung.

Die im betrachteten Feldexperiment durchgeführten Beprobungen der wasserungesättigten Bodenzone sowie Ergebnisse vergleichbarer experimenteller Studien von Ball & Ro-

berts (1991), Pavlostathis & Mathavan (1992) und Morrissey & Grismer (1999) weisen darauf hin, dass die Sanierungsdauer eines Schadenfalls umso mehr durch die Eigenschaften der festen Phase und die Wechselwirkungen der Schadstoffe mit der festen Phase gesteuert wird, je länger die Aufenthaltsdauer der schadstofftragenden Phasen in der wasserungesättigten Bodenzone ist. Diese Aufenthaltsdauer reicht bei Schadenfällen in der Praxis generell von mehreren Monaten bis zu mehreren Jahren oder sogar Jahrzehnten.

Besonders bei Schadenfällen mit einer mehrjährigen Vorgeschichte ist eine genauere Beurteilung oder Abschätzung der Sanierungsdauer erst dann möglich, wenn die Art und Größenordnung der Sorptionsprozesse an den Oberflächen der Bodenpartikel, die Größenordnung der in den Bodenpartikeln gefangenen Residualsättigung der NAPL-Phase sowie die Größenordnung des Diffusionsflusses der Schadstoffe in den Bodenpartikeln bekannt ist.

Ist die Art und Größenordnung der begrenzenden Faktoren festgestellt, so macht es Sinn ihre räumlichen und zeitlichen Variabilitäten und die daraus folgenden Unsicherheiten der bei der Sanierung des Schadenfalls zu treffenden Vorhersagen zu analysieren. An dieser Stelle wäre der Einsatz von stochastischen Vorgehensweisen angemessen, z.B. von Monte-Carlo-Simulationen.

- Es bleiben offene Fragen bezüglich einer effizienteren Gestaltung des Bodenluftabsaugungsverfahrens. Hierfür wurden in der Forschung bereits zahlreiche Untersuchungen vorgenommen, z.B. hinsichtlich der Wahl geeigneter Pumpstrategien, des Einsatzes reaktiver Stoffe (z.B. O_3 , H_2O_2), der Zugabe grenzflächenaktiver Substanzen, der Anwendung thermischer Energie etc. Es ist zu klären, inwieweit für den Anwender in der Praxis hier einfache, aber effiziente Vorgehensweisen konstruierbar sind. Die Angemessenheit und der Erfolg dieser fortgeschritteneren Techniken wird jedoch immer von den jeweiligen Umständen des zu sanierenden Schadenfalls abhängen. Die „kalte“ Bodenluftabsaugung wird daher aufgrund ihrer relativ schwachen „Nebenwirkungen“ und ihres relativ breiten Anwendungsspektrums auch in Zukunft ein wichtiges Basisinstrument bei den Sanierungsverfahren zur Behebung von LCKW-Schadenfällen in der wasserungesättigten Bodenzone bleiben.

Anhang A

Verzeichnis der verwendeten Symbole

A.1 Lateinische Symbole

Symbol	Definition	Einheit
$a_{\alpha\beta}$	volumenspezifische Grenzfläche zwischen Phase α und der Phase β	$\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$
\mathbf{a}	Tensor der geometrischen Dispersionslänge	m
A_k	Querschnittsfläche eines Kornes der festen Phase	m^2
A_p	Querschnittsfläche einer Pore der Gasphase	m^2
$A_{\lambda\mu}$	Koeffizient bezüglich der Eckpunkte λ und μ in der Steifigkeitsmatrix	
\mathbf{A}_l	Steifigkeitsmatrix auf der Gitterebene l	
B_λ	Kontrollvolumen der Zerlegung \mathcal{B} am Eckpunkt λ	
\mathcal{B}	Zerlegung des Gebietes Ω	
c	Anpassungsparameter	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$
c_α	massenspezifische isobare Wärmekapazität der Phase α	$\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$
C_α	volumenspezifische Masse (Konzentration) einer Komponente in der Phase α	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
C_{bulk}^k	Schadstoffkonzentration eines ungestörten Bodenvolumens V_{bulk}	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
\mathbf{d}_l	Defekt auf der Gitterebene l	
d_k	Korndurchmesser	m
$d_{k[n]}$	Korndurchmesser aus der Korngrößenverteilungskurve bei n Massenprozent im Siebdurchgang	m
d_p	gasgefüllter Porendurchmesser	m

Symbol	Definition	Einheit
D_g^κ	polynärer Diffusionskoeffizient der Komponente κ in der Gasphase	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
D_g	Tensor der mechanischen Dispersion (<i>Taylor-Aris</i> Dispersion)	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$D_{j,\kappa}$	binärer Diffusionskoeffizient der Komponente κ in der Komponente j	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
D_g^{hyd}	Koeffizient der hydrodynamischen Dispersion einer Komponente in der Gasphase	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
e_ν	Element ν des Gitters \mathcal{T}	
\mathbf{f}_l	rechte Seite auf der Gitterebene l	
f_{oc}	Gewichtsanteil des Kohlenstoffes in der festen Phase	—
F_g^κ	hydrodynamisch dispersiver Massenfluss der Komponente κ in der Gasphase	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}}$
F_g^h	hydrodynamisch dispersiver Wärmefluss in der Gasphase	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
F_w^h	diffusiver Wärmefluss in der wässrigen Phase	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
F_s^h	diffusiver Wärmefluss in der festen Phase	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
g	Skalierungsparameter	—
\mathbf{h}	Abstandsvektor	
h^κ	<i>Henry</i> -Koeffizient der Komponente κ	Pa
H_{gw}^κ	Gas-Wasser-Verteilungskoeffizient der Komponente κ	—
h	Höhe	m
h_j	Höhe der Filterstrecke eines Brunnens j	m
$\Delta H_{\text{vap}}^\kappa$	Verdampfungsenthalpie der Komponente κ	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
k_{rg}	relative Permeabilität der Gasphase	—
K	Skalar der intrinsischen Permeabilität	m^2
\mathbf{K}	Tensor der intrinsischen Permeabilität	m^2
K_d^κ	Wasser-Boden-Verteilungskoeffizient der Komponente κ	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$
K_{ow}^κ	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient der Komponente κ	—
K_{oc}^κ	Kohlenstoff-Wasser-Verteilungskoeffizient der Komponente κ	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$
l_α	Mächtigkeit der viskosen Grenzschicht der Phase α	m
L	charakteristische Länge	m
\mathcal{L}	Indexmenge der Eckpunkte	

Symbol	Definition	Einheit
m	van Genuchten-Parameter	—
M_g	molare Masse der Gasphase	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
M^κ	molare Masse der Komponente κ	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
$m_{\alpha\beta}^\kappa$	volumenspezifische Massenübergangsgeschwindigkeit der Komponente κ zwischen der Phase α und der Phase β	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$
M_{bulk}^κ	Schadstoffmasse eines ungestörten Bodenvolumens V_{bulk}	kg
n	van Genuchten-Parameter	—
n	Tyn-Parameter	—
n_k	Anzahl der Körner im porösen Medium pro Einheitsvolumen	$\frac{1}{\text{m}^3}$
n_k	Anzahl der Körner im porösen Medium pro Einheitsfläche	$\frac{1}{\text{m}^2}$
n_p	Anzahl der Poren im porösen Medium pro Einheitsfläche	$\frac{1}{\text{m}^2}$
\mathbf{n}	äußerer Normalenvektor	—
O_k	Oberfläche eines Kornes der festen Phase	m^2
p	Laplace-Transformationsvariable	
p_g	Druck in der Gasphase	Pa
p_g^κ	Partialdruck der Komponente κ in der Gasphase	Pa
p_c	Kapillardruck	Pa
Q_g	Volumenfluss der Gasphase	$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}, \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$
r_g	volumenspezifische Extraktionsgeschwindigkeit der Gesamtmasse in der Gasphase	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$
r_k	mittlerer Kornradius	m
r_p	mittlerer Porenradius	m
r_g^κ	volumenspezifische Extraktionsgeschwindigkeit der Komponente κ in der Gasphase	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$
r_j	Radius des Brunnens j	m
R	Radius	m
R	allgemeine Gaskonstante	$\frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^3}{\text{K}\cdot\text{mol}}$
\mathbf{R}	Menge der reellen Zahlen	
R_w	Retardationskoeffizient bzgl. der Gasphase und wässrigen Phase	—
R_s	Retardationskoeffizient bzgl. der Gasphase, wässrigen Phase und festen Phase	—
Re_α	Reynolds-Zahl der Phase α	—

Symbol	Definition	Einheit
s_g	volumenspezifische Extraktionsgeschwindigkeit der Wärme in der Gasphase	$\frac{W}{m^3}$
s_{l-1}	Grobgitterkorrektur der Gitterebene $l - 1$	
S_α	Sättigungsgrad der Phase α	—
\overline{S}_α	effektiver Sättigungsgrad der Phase α	—
S_{α_e}	Sättigungsgrad der Phase α an dem eine Strömung auftritt bzw. erlischt	—
S_{α_r}	residualer Sättigungsgrad der Phase α	—
S_{α_s}	maximaler Sättigungsgrad der Phase α	—
Sc_α^κ	<i>Schmidt-Zahl</i> der Komponente κ in der Phase α	—
Sh_α^κ	<i>Sherwood-Zahl</i> der Komponente κ in der Phase α	—
$St_{\alpha\beta}^\kappa$	<i>Stanton-Zahl</i> der Komponente κ bzgl. der Phasen α und β	—
$t_{cu}^\kappa[n]$	erforderliche Sanierungszeit zur Entfernung von n % der Schadstoffmasse M_{bulk}^κ aus dem System	a
T	Temperatur	K, °C
\mathcal{T}_l	Gitterebene l	
T_c^κ	kritische Temperatur der Komponente κ	K
T_r^κ	reduzierte Temperatur der Komponente κ	—
\mathbf{u}_l	Lösungsnäherung auf der Gitterebene l	
v_λ	Eckpunkt λ des Gitters \mathcal{T}	—
v_D	Skalar der <i>Darcyschen</i> Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
v_g	Skalar der intrinsischen Geschwindigkeit der Gasphase	$\frac{m}{s}$
\mathbf{v}_g	intrinsischer Geschwindigkeitsvektor der Gasphase	$\frac{m}{s}$
v^κ	Diffusionsvolumen der Komponente κ	—
V^κ	molares Volumen der Komponente κ	$\frac{m^3}{mol}$
V_j	Volumen des Brunnens j	m^3
V_k	Volumen eines Kornes der festen Phase	m^3
V_{bulk}	Volumen einer ungestörten Bodenprobe	m^3
\mathcal{V}	Indexmenge der Elemente	
W_m	Wassergehalt in Massenprozent	%
\mathbf{x}	Ortsvektor	m
x_α^κ	Molenbruch der Komponente κ in der Phase α	—
X_α^κ	Massenbruch der Komponente κ in der Phase α	—
z	primäre Variable	

A.2 Griechische Symbole

Symbol	Definition	Einheit
α	van Genuchten-Parameter	$\frac{1}{\text{Pa}}$
α_j	Parameter im <i>Krige</i> -Verfahren	
α_L	longitudinale Dispersionslänge	m
α_T	transversale Dispersionslänge	m
β	Parameter im <i>Krige</i> -Verfahren	
$\varepsilon_{\alpha,\beta}$	Maß für thermodynamisches Ungleichgewicht zwischen den Phasen α und β	—
η^κ	elektrisches Dipolmoment der Komponente κ	D
η_r^κ	reduziertes Dipolmoment der Komponente κ	—
γ_α^κ	Massenübergangskoeffizient der Komponente κ in der Phase α	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$\gamma_{\alpha\beta}^\kappa$	Massenübergangsgeschwindigkeitskoeffizient der Komponente κ bezüglich der Phasen α und β	$\frac{1}{\text{s}}$
Γ	Rand eines Gebietes Ω	
γ	Zykluszahl im Mehrgitterverfahren	
γ	Variogrammfunktion im <i>Krige</i> -Verfahren	
Γ_j	Rand des Zylinders (Brunnens) Ω_j	
λ	Korrelationslänge	m
λ_i	Wichtungsfaktoren im <i>Krige</i> -Verfahren	
λ_α	thermische Leitfähigkeit der Phase α	$\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}}$
μ	<i>Lagrange</i> -Multiplikator im <i>Krige</i> -Verfahren	
μ_α	Viskosität der Phase α	Pa·s
μ_g^κ	Viskosität der reinen Gaskomponente κ	Pa·s
ν_1	Zahl der Vorglättungsschritte im Mehrgitterverfahren	
ν_2	Zahl der Nachglättungsschritte im Mehrgitterverfahren	
ϕ	Porosität	—
ρ_α	Massendichte der Phase α	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
ρ_{first}	Schwellenwert für Konvergenzgeschwindigkeit zur Zeitschrittverdopplung	
ρ_{mean}	Soll-Konvergenzgeschwindigkeit im <i>Newton</i> -Verfahren	

Symbol	Definition	Einheit
σ_k^2	<i>Krige</i> -Varianz	
τ	Faktor der Tortuosität	—
$\boldsymbol{\tau}$	Tensor der Tortuosität	—
ω	Zufallsvariable	
Ω	Gebiet im \mathbf{R}^2 oder \mathbf{R}^3	

A.3 Normen und Operatoren

Cov	Kovarianz
E	Erwartungswert
Var	Varianz
∇	Gradient-Operator
$\nabla \cdot$	Divergenz-Operator
$\ $	euklidische Norm
ln	Logarithmus zur Basis e
log	Logarithmus zur Basis 10
$\ \cdot \ _{L^2}$	L^2 -Norm
S_l	Glätter (einfaches Iterationsverfahren) auf der Gitterebene l
$P_{l-1,l}$	Prolongationssoperator zwischen den Gitterebenen $l - 1$ und l
$R_{l,l-1}$	Restriktionsoperator zwischen den Gitterebenen l und $l - 1$
R	Kovarianzfunktion im <i>Krige</i> -Verfahren

A.4 Indizes

α	Phase
β	Phase
c	kritischer Parameter
eq	fiktive Größe
g	Gasphase
ini	Anfangsbedingung
k	Korn
l	Gitterebene
p	Pore
ph	Eigenschaft an der Phasengrenzfläche
r	reduzierter Parameter
s	feste Phase
w	wässrige Phase

A.5 Exponenten

- κ Komponente
- * dimensionslos
- * Schätzer
- (i) Iterationszähler

A.6 Abkürzungen

a	Jahr
C	Celsius
CHC	chlorinated hydrocarbon
CKW	chlorierter Kohlenwasserstoff
D	Debye
LCKW	leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoff
GOK	Geländeoberkante
h	Stunde
Hz	Hertz
J	Joule
kg	Kilogramm
K	Kelvin
KW	Kilowatt
m	Meter
MB	Megabyte
MHz	Megahertz
NAPL	nonaqueous phase liquid
SVE	soil vapor extraction
DCE	Dichlorethen
s	Sekunde
SGI	Silicon Graphics
TCA	Trichlorethan
TCE	Trichlorethen
Pa	Pascal
PCE	Perchlorethen, Tetrachlorethen
PE	Probeentnahmestelle
UPM	Umdrehungen pro Minute
VCHC	volatile chlorinated hydrocarbon
W	Watt

Anhang B

Analytische Lösungen zu Abschnitt 2.3.1.2

B.1 Allgemeine Lösung der Gleichung (2.136)

Wir betrachten die zu Gleichung (2.136) zugehörige homogene Gleichung

$$apy + y' - \frac{1}{Pe}y'' = 0 \quad (\text{B.1})$$

und wählen die Ansatzfunktion

$$y := e^{bx^*}. \quad (\text{B.2})$$

Gleichung (B.1) ist somit äquivalent zu

$$ape^{bx^*} + be^{bx^*} - \frac{b^2}{Pe}e^{bx^*} = 0. \quad (\text{B.3})$$

Da $e^{bx^*} > 0$ folgt

$$ap + b - \frac{b^2}{Pe} = 0 \quad (\text{B.4})$$

sowie

$$b_{1,2} = \frac{Pe \pm \sqrt{Pe(Pe + 4ap)}}{2}. \quad (\text{B.5})$$

Da $e^{b_1x^*}$ und $e^{b_2x^*}$ linear unabhängig sind, läßt sich jede Lösung der homogenen Gleichung (B.1) darstellen durch

$$y = C_1e^{b_1x^*} + C_2e^{b_2x^*}, \quad C_1, C_2 \in \mathbf{R}. \quad (\text{B.6})$$

Wir betrachten nun die zu Gleichung (2.136) äquivalente inhomogene Gleichung

$$apy + y' - \frac{1}{Pe}y'' + a = 0 \quad (\text{B.7})$$

und finden mit der ersten und zweiten Ableitung der Lösungen (B.6) die spezielle Lösung

$$y = \frac{b_1 C_1 (b_1 / Pe - 1) e^{b_1 x^*}}{ap} + \frac{b_2 C_2 (b_2 / Pe - 1) e^{b_2 x^*}}{ap} - \frac{1}{p}. \quad (\text{B.8})$$

Durch Addieren der Gleichung (B.6) mit Gleichung (B.8) wird schließlich die allgemeine Lösung der inhomogenen Gleichung (B.7) gefunden:

$$y = C_3 e^{b_1 x^*} + C_4 e^{b_2 x^*} - \frac{1}{p}, \quad C_3, C_4 \in \mathbf{R}. \quad (\text{B.9})$$

B.2 Lösungen für \overline{C}_g^* und \overline{C}_s^*

$$\begin{aligned} \overline{C}_g^*(p, x^*) = & \frac{1}{p} - \frac{Pe (2pB/D - \sqrt{C} + Pe) e^{\frac{x^*}{2}(Pe + \sqrt{C})}}{p (Pe (Pe - \sqrt{C}) - (pB (\sqrt{C} (1 + e^{\sqrt{C}}) + Pe (3 + e^{\sqrt{C}}))) / D)} \\ & - \frac{(Pe + \sqrt{C}) e^{\frac{x^*}{2}(Pe - \sqrt{C}) + \sqrt{C}}}{p (\sqrt{C} (1 + e^{\sqrt{C}}) + Pe (e^{\sqrt{C}} - 1) + (2pB (e^{\sqrt{C}} - 1)) / D)}, \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

$$\overline{C}_s^*(p, x^*) = \overline{C}_g^*(p, x^*) (\rho_s K_d (\phi - 1) - St_{ws}) / A \quad (\text{B.11})$$

mit

$$A = p \rho_s K_d (\phi - 1) - St_{ws}, \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} B = & \rho_s K_d (p \phi (\phi - 1) (S_g H_{gw} - S_w) + St_{ws} (\phi - 1)) \\ & - \phi St_{ws} (S_g H_{gw} + S_w), \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

$$C = Pe (Pe + 4pB/D) \quad (\text{B.14})$$

und

$$D = \phi S_g H_{gw} A. \quad (\text{B.15})$$

Anhang C

Verzeichnis physikalisch-chemischer Parameter

C.1 Eigenschaften der festen Phase

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
c_{Sand}	840,0	$\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$	Helmig et al. (1998)
λ_{Sand} bei 100 kPa, 293,15 K	0,33	$\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}}$	Lide (1997)

C.2 Eigenschaften der wässrigen Phase

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
c_w bei 100 kPa, 293,15 K	4181,8	$\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$	Lide (1995)
μ_w bei 293,15 K	$1,002 \cdot 10^{-3}$	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	Lide (1995)
λ_w bei 100 kPa, 293,15 K	0,5984	$\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}}$	Lide (1995)
ρ_w bei 293,15 K	998,21	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Lide (1995)

C.3 Eigenschaften der Gasphase

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
c_g bei 100 kPa, 300 K	1007,0	$\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$	Lide (1997)
λ_g bei 100 kPa, 300 K	0,0262	$\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}}$	Lide (1997)
$M^{\text{reine Luft}}$	0,0288	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	Armstrong et al. (1994)
p_{atm}	101325	Pa	Lide (1997)
$p_g^{\text{H}_2\text{O}}$ bei 298,15 K	3169,0	Pa	Lide (1995)
R	8,31451	$\frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^3}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	Lide (1997)
$v^{\text{reine Luft}}$	19,7	–	Reid et al. (1987)

C.4 Binäre Diffusionskoeffizienten in Wasser [m^2/s]

Parameter	Wert	Quelle
$D_{\text{cis-1,2-DCE,w}}$ bei 295,15 K	$1,07 \cdot 10^{-9}$	Gleichung (2.66)
$D_{1,1,1\text{-TCA,w}}$ bei 295,15 K	$8,56 \cdot 10^{-10}$	Gleichung (2.66)
$D_{1,1,2\text{-TCA,w}}$ bei 295,15 K	$8,56 \cdot 10^{-10}$	Gleichung (2.66)
$D_{\text{TCE,w}}$ bei 295,15 K	$8,91 \cdot 10^{-10}$	Gleichung (2.66)
$D_{\text{PCE,w}}$ bei 295,15 K	$8,02 \cdot 10^{-10}$	Gleichung (2.66)

C.5 Diffusionsvolumina [–]

Parameter	Wert	Quelle
$v^{\text{cis-1,2-DCE}}$	78,42	Reid et al. (1987)
$v^{1,1,1\text{-TCA}}$	101,73	Reid et al. (1987)
$v^{1,1,2\text{-TCA}}$	101,73	Reid et al. (1987)
v^{TCE}	97,11	Reid et al. (1987)
v^{PCE}	115,80	Reid et al. (1987)

C.6 Elektrische Dipolmomente [D]

Parameter	Wert	Quelle
$\eta^{\text{cis-1,2-DCE}}$	1,9	Lide (1995)
$\eta^{1,1,1\text{-TCA}}$	1,76	Lide (1995)
$\eta^{1,1,2\text{-TCA}}$	1,4	Lide (1995)
η^{TCE}	0,8	Lide (1995)
η^{PCE}	0,0	Lide (1995)

C.7 Molare Massen [kg/mol]

Parameter	Wert	Quelle
$M^{\text{cis-1,2-DCE}}$	0,0969	Lide (1997)
$M^{1,1,1\text{-TCA}}$	0,1334	Lide (1997)
$M^{1,1,2\text{-TCA}}$	0,1334	Lide (1997)
M^{TCE}	0,1314	Lide (1997)
M^{PCE}	0,1658	Lide (1997)

C.8 Molare Volumina [m³/mol]

Parameter	Wert	Quelle
$V^{\text{cis-1,2-DCE}}$	$76,0 \cdot 10^{-6}$	Schwarzenbach et al. (1993)
$V^{1,1,1\text{-TCA}}$	$97,5 \cdot 10^{-6}$	Schwarzenbach et al. (1993)
$V^{1,1,2\text{-TCA}}$	$97,5 \cdot 10^{-6}$	Schwarzenbach et al. (1993)
V^{TCE}	$93,5 \cdot 10^{-6}$	Schwarzenbach et al. (1993)
V^{PCE}	$111,0 \cdot 10^{-6}$	Schwarzenbach et al. (1993)

C.9 Kritische Temperaturen [K]

Parameter	Wert	Quelle
$T_c^{\text{cis-1,2-DCE}}$	537,0	Flexware (2001)
$T_c^{1,1,1\text{-TCA}}$	545,0	Lide (1997)
$T_c^{1,1,2\text{-TCA}}$	606,0	Reid et al. (1987)
T_c^{TCE}	544,2	Lide (1997)
T_c^{PCE}	620,2	Lide (1997)

C.10 Kritische Drücke [Pa]

Parameter	Wert	Quelle
$p_c^{\text{cis-1,2-DCE}}$	$5,60 \cdot 10^6$	Flexware (2001)
$p_c^{1,1,1\text{-TCA}}$	$4,30 \cdot 10^6$	Lide (1997)
$p_c^{1,1,2\text{-TCA}}$	$5,14 \cdot 10^6$	Reid et al. (1987)
p_c^{TCE}	$5,02 \cdot 10^6$	Lide (1997)
p_c^{PCE}	$4,76 \cdot 10^6$	Flexware (2001)

C.11 Henry-Koeffizienten [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$]

Parameter	Wert	Quelle
$h^{\text{cis-1,2-DCE}} \cdot \frac{M_w}{\rho_w}$ bei 298,15 K	413	Syracuse (2001)
$h^{1,1,1\text{-TCA}} \cdot \frac{M_w}{\rho_w}$ bei 298,15 K	1760	Lide (1997)
$h^{1,1,2\text{-TCA}} \cdot \frac{M_w}{\rho_w}$ bei 298,15 K	92	Lide (1997)
$h^{\text{TCE}} \cdot \frac{M_w}{\rho_w}$ bei 298,15 K	1030	Lide (1997)
$h^{\text{PCE}} \cdot \frac{M_w}{\rho_w}$ bei 298,15 K	1730	Lide (1997)

C.12 Verdampfungsenthalpien [J/mol]

Parameter	Wert	Quelle
$\Delta H_{\text{vap}}^{\text{cis-1,2-DCE}}$ bei 298,15 K	30900	NIST (2001)
$\Delta H_{\text{vap}}^{1,1,1\text{-TCA}}$ bei 298,15 K	32500	Lide (1997)
$\Delta H_{\text{vap}}^{1,1,2\text{-TCA}}$ bei 298,15 K	40240	Lide (1997)
$\Delta H_{\text{vap}}^{\text{TCE}}$ bei 298,15 K	34540	Lide (1997)
$\Delta H_{\text{vap}}^{\text{PCE}}$ bei 298,15 K	39680	Lide (1997)

C.13 log-Oktanoll-Wasser-Verteilungskoeffizienten [–]

Parameter	Wert	Quelle
$\log K_{\text{ow}}^{\text{cis-1,2-DCE}}$	1,86	Syracuse (2001)
$\log K_{\text{ow}}^{1,1,1\text{-TCA}}$ bei 298,15 K	2,48	Schwarzenbach et al. (1993)
$\log K_{\text{ow}}^{1,1,2\text{-TCA}}$	2,05	Syracuse (2001)
$\log K_{\text{ow}}^{\text{TCE}}$ bei 298,15 K	2,42	Schwarzenbach et al. (1993)
$\log K_{\text{ow}}^{\text{PCE}}$ bei 298,15 K	2,88	Schwarzenbach et al. (1993)

Literaturverzeichnis

Akin, H. & Siemes, H. (1988). *Praktische Geostatistik. Eine Einführung für den Bergbau und die Geowissenschaften*. Heidelberg: Springer.

Armstrong, J. E., Frind, E. O., & McClellan, R. D. (1994). Nonequilibrium mass transfer between the vapor, aqueous and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction. *Water Resources Research* 30(2), 355–368.

Atkins, P. W. (1996). *Physikalische Chemie*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mBH.

Ball, W. P. & Roberts, P. V. (1991). Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science and Technology* 25, 1237–1249.

Bastian, P. (1999). *Numerical computation of multiphase flow in porous media*. Habilitation thesis. Christian-Albrechts-Universität Kiel.

Bastian, P., Birken, K., Johannsen, K., Lang, S., Neuß, N., Rentz-Reichert, H., & Wieners, C. (1997). UG – a flexible software toolbox for solving partial differential equations. *Comput. Visual. Sci.* 1, 27–40.

Bastian, P. & Wittum, G. (1994). Adaptive multigrid methods: The UG concept. In W. Hackbusch & G. Wittum (Eds.), *Adaptive methods: Algorithmus, theory and applications*, Braunschweig, pp. 17–37. NNFM: Vieweg.

Batterman, S., Padmanabham, I., & Milne, P. (1996). Effective gas-phase diffusion coefficients in soils at varying water content measured using a one-flow sorbent-based technique. *Environmental Science and Technology* 30(3), 770–778.

Bear, J. (1972). *Dynamics of fluids in porous media*. Environmental science series. New York: Elsevier Science.

Bear, J. (1978). *Hydraulics of groundwater*. Water resources and environmental engineering. New York: Mc Graw-Hill.

- Bear, J. & Bachmat, Y. (1986). Macroscopic modelling of transport phenomena in porous media. 2: Applications to mass, momentum and energy transport. *Transport in Porous Media 1*, 241–269.
- Bear, J. & Bachmat, Y. (1991). *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*, Volume 4 of *Theory and applications of transport in porous media*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Bey, J. (1998). *Finite-Volumen und Mehrgitter-Verfahren für elliptische Randwertprobleme*. Advances in Numerical Mathematics. Stuttgart: Teubner.
- Bey, J. & Wittum, G. (1997). Downwind numbering: Robust multigrid method for convection-diffusion problems. *Appl. Numer. Math. 23*, 177–192.
- Bird, R. B., Steward, W. E., & Lightfoot, E. N. (1960). *Transport phenomena*. New York: John Wiley and Sons.
- Bornemann, F. A. (1992). An adaptive multilevel approach to parabolic equations. III: 2d error estimation and multilevel preconditioning. *IMPACT of Comput. in Sci. and Eng. 4*, 1–45.
- Bowman, C. W., Ward, D. M., Johnson, A. I., & Trass, O. (1961). Mass transfer from fluid and solid spheres at low Reynolds numbers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering 39*, 9–13.
- Brusseau, M. L. (1991). Transport of organic chemicals by gas advection. *Water Resources Research 27*(12), 3189–3199.
- Bucher, B. (1994). *Optimierung von Grundwassermeßnetzen mit Kriging-Verfahren*, Volume 3 of *Freiburger Schriften zur Hydrologie*. Institut für Hydrologie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- Corey, A. T. (1954). The interrelation between gas and oil relative permeabilities. *Prod. Mon. 19*, 32–41.
- Crump, K. S. (1976). Numerical inversion of Laplace transforms using a Fourier series approximation. *Journal of the Association for Computing Machinery 23*(1), 89–96.
- Domenico, P. A. & Schwartz, F. W. (1990). *Physical and chemical hydrogeology*. New-York: John Wiley and Sons.
- Dury, O., Fischer, U., & Schulin, R. (1999). A comparison of relative nonwetting-phase permeability models. *Water Resources Research 35*(5), 1481–1493.

- Eriksson, K. & Johnson, C. (1995). Adaptive finite element methods for parabolic problems. IV: Nonlinear problems. *Siam. J. Numer. Anal.* 32, 1729–1749.
- Fesch, C., Simon, W., Haderlein, S., Reichert, P., & Schwarzenbach, R. (1998). Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 31, 373–407.
- Fischer, U., Dury, O., Flühler, H., & van Genuchten, M. T. (1997). Modeling nonwetting phase relative permeability accounting for a discontinuous nonwetting phase. *Soil Sci. Soc. Am.* 61, 1348–1354.
- Fischer, U., Hintz, C., Schulin, R., & Stauffer, F. (1998). Assessment of nonequilibrium in gas-water mass transfer during advective gas-phase transport in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 33, 133–148.
- Fischer, U., Schulin, R., Keller, M., & Stauffer, F. (1996). Experimental and numerical investigation of soil vapor extraction. *Water Resources Research* 32(12), 3413–3427.
- Fletcher, C. A. J. (1988). *Fundamental and general techniques*, Volume 1 of *Computational techniques for fluid dynamics*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- Flexware (2001). A listing of various gases and their properties. <http://www.flexwareinc.com/-gasprop.htm>. Flexware, Inc., Jeanette, PA USA.
- Friedlander, S. K. (1957). Mass and heat transfer to single spheres and cylinders at low Reynolds numbers. *AIChE Journal* 3(1), 43–48.
- Gerke, H. H., Hornung, U., Kelanemer, Y., Slodička, M., & Schumacher, S. (1999). *Optimal control of soil venting: mathematical modeling and applications*. Basel: Birkhäuser.
- Gierke, J. S., Hutzler, N. J., & McKenzie, D. B. (1992). Vapor transport in unsaturated soil columns: Implications for vapor extraction. *Water Resources Research* 28(2), 323–335.
- Goltz, M. N. & Oxley, M. E. (1994). An analytical solution to equations describing rate-limited soil vapor extraction of contaminants in the vadose zone. *Water Resources Research* 30(10), 2691–2698.
- Greenkorn, R. A. (1983). *Flow phenomena in porous media*. Energy, power and environment. New York-Basel: Marcel Dekker.
- Hackbusch, W. (1985). *Multi-grid methods and applications*. Springer series in Computational Mathematics. Heidelberg: Springer.

- Hackbusch, W. (1991). *Iterative Lösung großer schwachbesetzter Gleichungssysteme*. Stuttgart: Teubner.
- Hackbusch, W. (1996). Numerik und Wissenschaftliches Rechnen. In E. Zeidler (Ed.), *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*, pp. 1093–1220. Stuttgart: Teubner.
- Hassanizadeh, M. & Gray, W. G. (1979). General conservation equations for multi-phase systems: 2. Mass, momenta, energy and entropy equations. *Advances in Water Resources* 2, 191–203.
- Hassett, J. J., Banwart, W. L., & Griffin, R. A. (1983). Correlation of compound properties with sorption characteristics of nonpolar compounds by soils and sediments. Concepts and limitations. In C. W. Francis & S. I. Auerbach (Eds.), *Environment and solid wastes: characterization, treatment and disposal*, Chapter 15, pp. 161–178. Butterworth: Stoneham, Mass.
- Helmig, R. (1997). *Multiphase flow and transport processes. A contribution to the modeling of hydrosystems*. Heidelberg: Springer.
- Helmig, R., Färber, A., Class, H., & Emmert, M. (1998). Heat transport in the unsaturated zone - comparison of experimental results and numerical simulations. Numerische Methoden und Informationsverarbeitung 3, TU Braunschweig. Submitted to Journal of Hydraulic Research.
- Heron, G., Christensen, T. H., & Enfield, C. G. (1998). Henry's law constant for trichloroethylene between 10 and 95°C. *Environmental Science and Technology* 32, 1433–1437.
- Hirner, A. V., Rehage, H., & Sulkowski, M. (2000). *Umweltgeochemie. Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre*. Darmstadt: Steinkopff.
- Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., & Bird, R. B. (1954). *Molecular theory of gases and liquids*. New York: John Wiley and Sons.
- Huang, J. & Goltz, M. N. (1999). Solutions to equations incorporating the effect of rate-limited contaminant mass transfer on vadose zone remediation by soil vapor extraction. *Water Resources Research* 35(3), 879–883.
- Johnson, P. C., Bruce, C., Johnson, R. L., & Kemplowski, M. W. (1998). In situ measurement of effective vapor-phase porous media diffusion coefficients. *Environmental Science and Technology* 32(21), 3405–3409.
- Kaleris, V. & Croisé, J. (1997). Estimation of cleanup time for continuous and pulsed soil vapor extraction. *Journal of Hydrology* 194, 330–356.

- Kaleris, V. & Croisé, J. (1999). Estimation of cleanup time in layered soils by vapor extraction. *Journal of Contaminant Hydrology* 36, 105–129.
- Kaviany, M. (1995). *Principles of heat transfer in porous media*. New-York: Springer.
- Kinzelbach, W. & Rausch, R. (1995). *Grundwassermodellierung*. Berlin-Stuttgart: Bornträger.
- Kohler, W. (1991). *Handbuch mikrobiologische Bodenreinigung*, Volume 7 of *Materialien zur Altlastenbearbeitung*. Griesbachstr. 1, D-76185 Karlsruhe: Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg.
- Lang, J. (1999). *Adaptive multilevel solution of nonlinear parabolic PDE systems. Theory, algorithm, and applications*. Habilitation thesis. Konrad-Zuse-Zentrum Berlin.
- Li, B. & Yeh, T.-C. J. (1999). Cokriging estimation of the conductivity field under variably saturated flow conditions. *Water Resources Research* 35(12), 3663–3674.
- Lichtner, P. C., Steefel, C. I., & Oelkers, E. H. (1996). *Reactive transport in porous media. Reviews in Mineralogy*, Volume 34. Mineralogical Society of America.
- Lide, R. D. (1995). *Handbook of Chemistry and Physics*, Volume 76. Boca Raton: CRC Press.
- Lide, R. D. (1997). *Handbook of Chemistry and Physics*, Volume 78. Boca Raton: CRC Press.
- Maraqqa, M., Wallace, R., & Voice, T. (1999). Effects of residence time and degree of water saturation on sorption nonequilibrium parameters. *Journal of Contaminant Hydrology* 36, 53–72.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). *Unit operations of Chemical Engineering*. New York: Mc Graw-Hill.
- Miller, C. T., Poirier-McNeill, M. M., & Mayer, A. S. (1990). Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: mass transfer characteristics. *Water Resources Research* 26(11), 2783–2796.
- Millington, R. J. (1959). Gas diffusion in porous media. *Science* 130, 100–103.
- Millington, R. J. & Quirk, J. P. (1961). Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57, 1200–1207.
- Moore, W. J. & Hummel, D. O. (1983). *Physikalische Chemie*. Berlin: de Gruyter.

- Morrissey, F. A. & Grismer, M. E. (1999). Kinetics of volatile organic compound sorption / desorption on clay minerals. *Journal of Contaminant Hydrology* 36, 291–312.
- Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research* 12, 513–522.
- Neuß, N. (1999). A new sparse matrix storage method for adaptive solving of large systems of reaction-diffusion-transport equations. In *Scientific Computing in Chemical Engineering II*, Berlin-Heidelberg-New York, pp. 175–182. Springer.
- Ng, C.-O. (1999). Macroscopic equations for vapor transport in a multi-layered unsaturated soil. *Advances in Water Resources* 22(6), 611–622.
- Ng, C.-O. & Mei, C. C. (1999). A model for stripping multicomponent vapor from unsaturated soil with free and trapped residual nonaqueous phase liquid. *Water Resources Research* 35(2), 385–406.
- NIST (2001). Chemistry webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD USA.
- Pavlostathis, S. G. & Jaglal, K. (1991). Desorptive behavior of trichloroethylene in contaminated soil. *Environmental Science and Technology* 25(2), 274–279.
- Pavlostathis, S. G. & Mathavan, G. N. (1992). Desorption kinetics of selected volatile organic compounds from field contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 26(3), 532–538.
- Pennington, S. V., Jimack, P. K., & McFarlane, K. (1999). Adaptive numerical simulation of the remediation of soil contamination by in-situ gas venting. *Computational Geosciences* 3, 135–160.
- Popovičová, J. & Brusseau, M. (1997). Dispersion and transport of gas-phase contaminants in dry porous media: effect of heterogeneity and gas velocity. *Journal of Contaminant Hydrology* 28, 157–169.
- Quintard, M., Kaviany, M., & Whitaker, S. (1997). Two-medium treatment of heat transfer in porous media: numerical results for effective properties. *Advances in Water Resources* 20(2-3), 77–94.
- Rathfelder, K., Yeh, W. W.-G., & Mackay, D. (1991). Mathematical simulation of soil vapor extraction systems: model development and numerical examples. *Journal of Contaminant Hydrology* 8, 263–297.

- Rathfelder, K. M., Lang, J. R., & Abriola, L. M. (1999). A numerical model (MISER) for the simulation of coupled physical, chemical and biological processes in soil vapor extraction and bioventing systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 43, 239–270.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., & Poling, B. E. (1987). *The properties of gases and liquids*. Boston: Mc Graw-Hill.
- Rentz-Reichert, H. (1996). *Robuste Mehrgitterverfahren zur Lösung der inkompressiblen Navier-Stokes Gleichung: Ein Vergleich*. Ph. D. thesis, Universität Stuttgart.
- Roberts, P. V., Hopkins, G. D., Munz, C., & Riojas, A. H. (1985). Evaluating two-resistance models for air stripping of volatile organic contaminants in a counter-current, packed column. *Environmental Science and Technology* 19(2), 164–173.
- Sanchez-Palencia, E. (1980). *Incompressible fluid flow in a porous medium - convergence of the homogenization process*, Volume 127 of *Lecture Notes in Physics*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- Sawyer, C. S. & Kamakoti, M. (1998). Optimal flow rates and well locations for soil vapor extraction design. *Journal of Contaminant Hydrology* 32, 63–76.
- Scheidegger, A. E. (1954). Statistical hydrodynamics in porous media. *J. Appl. Phys.* 25, 994–1001.
- Scheidegger, A. E. (1961). General theory of dispersion in porous media. *Journal of Geophysical Research* 6(10), 3273–3278.
- Schlünder, E.-U. (1996). *Einführung in die Stoffübertragung*. Braunschweig: Vieweg.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (1993). *Environmental organic chemistry*. New-York: John Wiley and Sons.
- Sepehr, M. & Samani, Z. A. (1993). In situ soil remediation using vapor extraction wells, development and testing of a three-dimensional finite difference model. *Ground Water* 31(3), 425–436.
- Shan, C., Falta, R. W., & Javandel, I. (1992). Analytical solution for steady state gas flow to a soil vapor extraction well. *Water Resources Research* 28(4), 1105–1120.
- Silverstein, D. L. & Fort, T. (1997). Studies in air-water interfacial area for wet unsaturated particulate porous media system. *Langmuir* 13, 4758–4761.

- Sleep, B. E. & Sykes, J. F. (1989). Modeling of transport of volatile organics in variable saturated media. *Water Resources Research* 25(1), 81–92.
- Steffan, D. G. & Akgerman, A. (2001). Thermodynamic modeling of binary and ternary adsorption on silica gel. *AIChE Journal* 47(5), 1234–1246.
- Syracuse (2001). Environmental fate database “CHEMFATE”. <http://esc.syrres.com/efdb/Chemfate.htm>. Syracuse Research Corporation, New York.
- Szatkowski, A., Imhoff, P. T., & Miller, C. T. (1994). Development of a correlation for aqueous-vapor phase mass transfer in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 18, 85–106.
- Tartar, L. (1980). Incompressible fluid flow in a porous medium - convergence of the homogenization process. In E. Sanchez-Palencia (Ed.), *Non-Homogenous Media and Vibration Theory*, Volume 127 of *Lecture Notes in Physics*, pp. 368–377. Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- Thoma, G., Swofford, J., Popov, V., & Soerens, T. (1999). Effect of dynamic competitive sorption on the transport of volatile organic chemicals through dry porous media. *Water Resources Research* 35(5), 1347–1359.
- van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892–898.
- Wagner, C. (1998). Numerical methods for diffusion-reaction-transport processes in unsaturated porous media. *Comput. Visual. Sci.* 2, 97–104.
- Wagner, C. (2000). *Ein algebraisches Mehrgitterverfahren - Entwicklung und Anwendung auf einen Sanierungsfall*. Universität Heidelberg. Habilitationsschrift.
- Wang, H., Liang, D., Ewing, R. E., Lyons, S. L., & Qin, G. (2000). An accurate simulator of compressible flow in porous media with wells. In L. R. Bentley, J. F. Sykes, C. A. Brebbia, W. G. Gray, & G. F. Pinder (Eds.), *Computational Methods in Water Resources XIII*, pp. 623–629.
- Webb, S. W. & Phelan, J. M. (1997). Effect of soil layering on napl removal behavior in soil-heated vapor extraction. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, 285–308.
- Welty, J. R., Wicks, C. E., & Wilson, R. E. (1984). *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*. New York: John Wiley and Sons.

- Whitaker, S. (1967). Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE Journal* 13, 420–427.
- White, A. F. (1995). Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. In A. F. White & S. L. Brantley (Eds.), *Chemical weathering rates of silicate minerals*, Volume 31 of *Reviews in Mineralogy*, pp. 407–458. Mineralogical Society of America.
- Whitman, W. G. (1923). The two-film theory of gas absorption. *Chemical and Metallurgical Engineering* 29, 146–148.
- Whood, W. W., Kraemer, T. F., & Hearn, P. P. (1990). Intragranular diffusion: An important mechanism influencing solute transport in clastic aquifers. *Science* 247, 1569–1572.
- Wilkins, M. D., Abriola, L. M., & Pennell, K. D. (1995). An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: steady state mass transfer. *Water Resources Research* 31(9), 2159–2172.
- Wollast, R. & Chou, L. (1988). Rate control of weathering of silicate minerals at room temperature and pressure. In A. Lerman & M. Meybeck (Eds.), *Physical and chemical weathering in geochemical cycles*, NATO ASI Series, pp. 11–32. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Zuhrmühl, T. (1994). *Validierung konvektiv-dispersiver Modelle zur Berechnung des instationären Stofftransports in ungestörten Bodensäulen*. Ph. D. thesis, Universität Bayreuth.