

11 Hydraulische und physiko-chemische Prozesse bei der Direktgasinjektion

HELMUT GEISTLINGER, DETLEF LAZIK, ANNIKA BECKMANN, GUNNAR KRAUSS

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Hydrogeologie, Peroserstraße 15, 04318 Leipzig, e-mail: helmut.geistlinger@ufz.de

11.1 Einleitung

Das Einbringen von reaktiven Gasen in den Untergrund mittels Direktgasinjektion stellt eine vielversprechende und kostengünstige in-situ Technologie zur Sanierung kontaminierter Grundwasserleiter dar. Da Sauerstoff der am häufigsten limitierende Faktor für eine Vielzahl von Schadensfällen ist und eine Vielzahl von organischen Schadstoffen im Grundwasser aerob abbaubar ist, kann dieser Verfahrensansatz als eine „breitbandige“, d.h. relativ unselektive Sanierungsmassnahme für komplexe Schadstoffgemische aus Aliphaten und Aromaten, wie sie bei vielen Grundwasser-Schadensfällen ehemaliger Chemiestandorte des Landes Sachsen-Anhalt anzutreffen sind, angewendet werden.

Im Unterschied zum konventionellen Air-Sparging, welches die VOC's (= volatile organic compounds) aus der wässrigen Phase in die Gasphase „treibt“ und diese dann bodennah absaugt, nutzt das vorliegende Verfahren den Aquifer als Gasspeicher (i. allg. bis zu 10 % des Porenraums). Die immobilen Residual-Gasphasen lösen sich langsam auf und reichern, ähnlich den ORC's (oxygen releasing compounds), das vorbeifliessende Grundwasser mit Sauerstoff und anderen Gasen an. Damit stellen sich zeitweilig aerobe Bedingungen im Grundwasserleiter ein. Die immobile Gasphase wirkt hydraulisch und biologisch wie eine „reaktive Gaswand“. Ein Vorteil des Verfahrens ist es, dass die Injektionslanzen sowohl vertikal als auch lateral sehr flexibel den jeweiligen hydraulischen und geologischen Bedingungen und auch dem jeweiligen Erkenntnisfortschritt während der Projektdurchführung angepasst werden können. Die über den Aquifer verteilten Gaseintragspunkte können entsprechend den hydrogeologischen Bedingungen vernetzt und die Injektionsintervalle und injizierten Gase den hydrochemischen Bedingungen angepasst werden; d.h. die reaktive Gaswand kann *modular* aufgebaut, erweitert und betrieben werden.

Technologisch werden „Reaktive Sauerstoffwände“ durch verschiedene Injektionsmethoden realisiert. WAN ET AL. (2001) diskutieren Vor- und Nachteile verschiedener Sauerstoff-Injektionsmethoden. Für großflächige Kontaminationen wird man sicher auf die kostengünstigste Variante der direkten Gasinjektion zurückgreifen. Im Allgemeinen werden unterschiedliche Geometrien von vertikalen Injektionsbrunnen (siehe z.B. Abbildung 12.1) mit überlappendem Wirkungsradius („Radius-of-Influence“ (ROI)) im Feldexperiment verwendet (JOHNSON ET AL. 1999, BAKKER ET AL. 2000). Wir bemerken, dass auch Horizontal-Brunnen-Injektionen technologisch realisierbar sind.

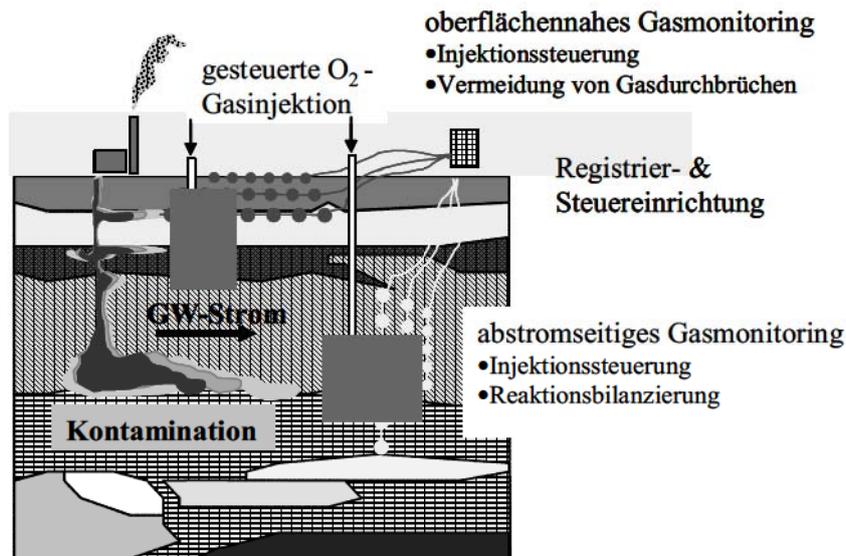


Abbildung 11.1: Feedback-gesteuerte Sauerstoffwand mittels Vertikal-Injektion.

Durch seinen Verfahrensansatz unterscheidet sich die Direktgasinjektion von anderen aeroben Flüssigphasen-, bzw. Festphasen-Verfahren, wie z.B. Gelöst-Sauerstoff und Wasserstoffperoxid-Injektionen, durch geringe Installations- und Betriebskosten. Nach einem Kostenvergleich (FIELDS ET AL. 2002, Tabelle 11.1) unterscheidet sich eine einfache Luftinjektion von ORC's (solid peroxide) um einen Kostenfaktor von 10^4 . Damit sind *modulare reaktive Gaswände* die einzige realisierbare aerob in-situ Technologie für großflächige Kontaminationen, wie sie z.B. in LEUNA und auch Bitterfeld vorliegen.

Tabelle 11.1: Erreichbare Gelöst-Sauerstoffkonzentrationen für verschiedene Sauerstoff-Injektions-Verfahren und geschätzte Kosten je mg-Sauerstoff/Liter-Wasserphase (aus FIELDS ET AL. 2002).

Oxygen Source	Achievable Oxygen Concentration Range, mg/L	Estimated Cost of Oxygen, \$/Pound
Air	8 to 10	0.01
Pure Liquid Oxygen (LOX)	40 to 50	0.1
Pure Oxygen (generated)	40 to 50	1
Liquid H ₂ O ₂	25 to 50	10
Solid Peroxide	25 to 50	100

Ziel des Forschungsprojektes war es, wichtige Prozesse, die die Effizienz von Direktgasinjektionen bestimmen, im Bench-Scale zu verstehen, Prozessmodelle zu validieren und Prognosemodelle für reale Standorte zu entwickeln.

Das häufig vorgebrachte Argument, dass reaktive Gaswände nicht in der Lage sind, den für eine vollständige Mineralisation stöchiometrisch notwendigen Sauerstoff zu

liefern, ist nicht richtig. Das Argument basiert auf der geringen Löslichkeit von Sauerstoff im Grundwasser (ca. 10 mg/l bei Luftinjektion und ca. 50 mg/l bei reiner Sauerstoffgas-Injektion). Geht man von einem Massenstöchiometrie-Faktor von 3 aus, dann werden zur vollständigen Umsetzung von 30 mg/l MTBE 90 mg/l O₂ benötigt, d.h. ein Wert der die maximale Löslichkeit weit übersteigt. Dabei wird aber nicht berücksichtigt, dass während der Passage des Grundwasserstroms durch die Sauerstoffwand ständig Sauerstoff aus der Gasphase nachgeliefert wird und durch eine richtige Dimensionierung der Gaswand (Injektionsvolumen x Gassättigung) die Gleichheit der jeweiligen Massenströme erreicht werden kann.

FIELDS ET AL. (2002) haben in ihrem Buch „Air Sparging – A Project Manager’s Guide“ den aktuellen technischen Wissensstand zur Installation von Air-Sparging-Anlagen dargestellt. Der prinzipielle Aufbau einer Feldpilotanlage ist in Abbildung 11.2 dargestellt.

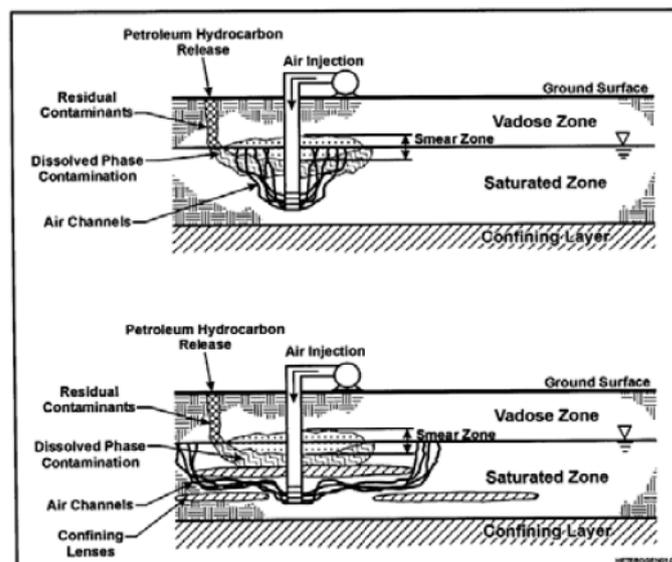


Abbildung 11.2: Einfluss der Heterogenität auf die dynamische Gasverteilung (aus FIELDS ET AL. 2002).

Wie aus der Abbildung ersichtlich, hängt die Gasverteilung im Aquifer stark von der jeweiligen Geologie des Sanierungsstandortes ab. Folglich setzt die Steuerung der Prozesse in einer reaktiven Gaswand im Grundwasserbereich gesicherte Kenntnisse zu den Gastransportprozessen sowohl im vertikal-aufsteigenden als auch im horizontalen Gasfluss, zur Gasimmobilisierung und zum Gasphasentransfer im heterogenen Aquifer voraus.

Die Effizienz von Gasinjektionen im Feldmaßstab wird mit der vertikalen und horizontalen Unabhängigkeit der Injektionspunkte (ROI) korrelieren. Wichtige Fragen von technologischer Relevanz sind:

- Formt ein einmal gasdurchströmtes Kapillarnetzwerk (im weiteren kurz ‚Kapillarnetzwerk‘ genannt) den für den Gasphasentransport thermodynamisch günstigsten Transportpfad, der durch spätere Injektionen

(gegebenenfalls auch in anderer Position) wieder aktiviert und genutzt wird?

- Hat die Injektionsmethode (z.B. diskontinuierliche Druckvariation) Einfluss auf die räumliche Ausbildung des Kapillarnetzwerks und korreliert diese, ggf. methodenabhängig, mit dem speicherbaren Gasvolumen? Experimente weisen darauf hin, dass eine Erhöhung des Volumenstroms sowohl zur Erweiterung des Kapillarnetzwerks führt, als auch den Gasstrom in den einzelnen Kapillaren erhöht.
- Wie weit müssen Injektionspunkte voneinander entfernt sein, damit sie unabhängige Kapillarnetzwerke erschließen?

Neben den Untersuchungen zum Gastransport sind Kenntnisse zum Massentransfer (MT) zwischen den benachbarten Mischphasen, Gasphase-Wasserphase-Festphase' (siehe LUCKNER 2001) für das Prozessverständnis wesentlich. Gute Schätzwerte für die Ratenkonstanten und Transferkoeffizienten bilden die experimentelle Basis, um Prognosemodelle zur Computer-Simulation von Feldexperimenten zu entwickeln. Um konzeptionelle Modelle zum MT zu validieren, werden in der Literatur vor allem Ein-Komponenten (z.B. O₂)- und Zwei-Komponenten (z.B. O₂, N₂)-Gase untersucht (DONALDSON ET AL. 1997, FRY ET AL. 1997). Ein Prozessverständnis einer *Reaktiven Gaswand* zur Stimulation des aeroben Abbaus von Chlorbenzol erfordert jedoch die Beschreibung einer Mischgasphase, zusammengesetzt aus den wesentlichen Gelöst-Gaskomponenten, den volatilen Schadstoffen im Aquifer und den injizierten Gaskomponenten (siehe LAZIK ET AL. 2002).

11.2 Übersicht der wichtigsten Ergebnisse

Die oben beschriebenen Prozesse zum Gastransport und zum MT wurden in den letzten 3 Jahren zusammen mit dem Grundwasserforschungs-Institut (GFI) Dresden intensiv im Bench-Scale und in Grosssäulen sowie in Tankexperimenten untersucht (GEISTLINGER ET AL. 2003a, b; LAZIK ET AL. 2002). Die wichtigsten Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Hypothesen sind im Folgenden thesenartig zusammengefasst:

1. *Massentransfer (MT)*: Reaktive Sauerstoff-Gaswände mit einer durchflossenen Länge von 3 m und einer Residualgassättigung von 5 % versorgen den Aquifer über 6 Tage mit hinreichend viel Sauerstoff, um einen vollständigen Abbau von 10 mg/l Benzen in einem Grundwasserstrom ($v = 1$ m/Tag) zu erreichen.

2. *Hydraulische Blockierung*: Bei den zu erwartenden Gassättigungen (5 – 10 %) und dem grobmaschigen Residualgas-Netzwerk kommt es praktisch zu keiner relevanten Blockierung.

3. *Dispersive Durchmischung mit dem Schadstoffstrom*: Lokale transversale Dispersivitäten sind nach jüngsten Erkenntnissen in der Größenordnung der molekularen Diffusion, d.h. viel zu gering um Elektronendonator (Schadstoff) und Elektronenakzeptor (Sauerstoff) zu vermischen. Jedoch bewirken heterogene k_F Felder eine Art „Makrodispersion“, die zu einer wesentlichen Vermischung beitragen.

Transiente Effekte (jahreszeitliche Schwankungen der Grundwasserfließrichtung) führen zu einer hoch-effizienten transversalen Vermischung.

4. Mischgasphasen: Injektion von Luft führt zum sogenannten „Stickstoff-Problem“, d.h. der Aquifer wird mit der Zeit durch residuale Stickstoffgasphasen blockiert. Ferner werden sich Gelöst-Gase in der Residual-Gasphase akkumulieren und ebenfalls zur hydraulischen Blockierung beitragen. In Säulenexperimenten zur Auflösung von Mischgasphasen konnte gezeigt werden, dass Kapillardruck-Effekte zur Auflösung der Stickstoff-Gasphase führen,

5. Strömungsmuster: Die Strömungsmuster in Einkorn-Glaskugelsedimente lassen sich mit Hilfe der Kapillanzahl, welche das Verhältnis von Reibungskräften zu Kapillarkräften beschreibt, charakterisieren.

6. Gasimmobilisierung im Sediment bei Direktgasinjektion: Die immobilisierbaren Gassättigungen in homogenen Fein- und Grobsanden betragen zwischen 2 ... 4 %. Dieser These liegen 9 UFZ- und 3 BWB-Kleinsäulen- sowie 2 derzeit ausgewertete Großsäulen-Experimente zu Grunde, die unter verschiedenen Randbedingungen (Porenwasserdruck $P_{abs} = 100...300$ kPa, Startwassersättigung, gleichgerichtete und orthogonale Fluidströmung, flächenhafter und punktförmiger Gaseintrag, ohne und mit einaxialer Sedimenteinspannung, Kleinsäule und Großsäule) durchgeführt wurden (LUCKNER ET AL., 2001).

7. Gerüstumbau in der Lockergesteinsmatrix: Die grossskaligen Tankexperimente zeigen im Bereich geringer Volumenströme und geringer Gassättigungen, dass eine Erhöhung des Gasvolumenstromes über eine Erweiterung des gasdurchströmten Kapillarnetzwerkes realisiert wird. Eine Berechnung der Porenverteilung aus der Siebkurve auf der Grundlage eines heterodispersiven Packungs-Modell belegt, dass infolge der Gasinjektion selbst bei kleinen Gasvolumenströmen lokale Umlagerungen im Kornbestand stattfinden müssen, infolgedessen sich relativ stabile, weite Kapillaren formen (UFZ-Hypothese, LAZIK ET AL., 2002).

8. Gasimmobilisierung im Sediment bei tensidunterstützter Gasinjektion: Der direkte Gaseintrag mit Tensid-Vorinjektion erlaubt die Erzeugung sehr hoher und fein dispergierter, immobilisierter Gasvolumina. Beim Experiment KS13-T unter druckhaltigen Bedingungen wurde Gas punktförmig nach dem Eintrag von 200 ml Tensid injiziert. Die erzielte Gassättigung zu Versuchsende betrug $\Delta S_g = 70$ % (LUCKNER ET AL., 2001).

11.3 Heterogene Reaktionen von Mischgasphasen

Physikalisches Bild „Schicksal einer injizierten Gasphase“

Während der Injektion des Sauerstoffgases (oder einer Mischgasphase) in einer Tiefe h unterhalb der Grundwasseroberfläche muss ein gewisser Injektionsdruck überwunden werden. Dieser setzt sich aus dem Druck der Wasserphase

(= hydrostatischer Druck + Atmosphärendruck) und dem Kapillardruck zusammen. Die Druckverteilung in einer gasdurchflossenen Kapillare ist in Abbildung 12.3 dargestellt.

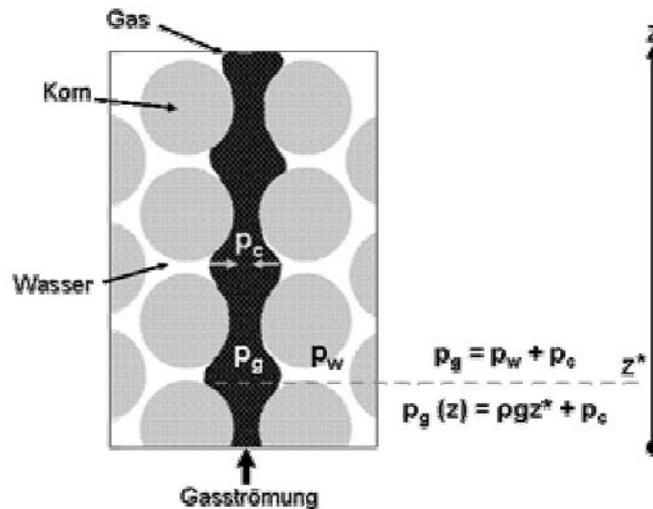


Abbildung 11.3: Druckverteilung innerhalb einer gasdurchflossenen Kapillare

Dabei werden die dynamisch durchflossenen, kohärenten Gasverteilungsmuster durch Reibungskräfte, Kapillarkräfte und Auftriebskräfte bestimmt, d.h. durch die Porengrößenverteilung und Packungsdichte (Lagerung) des jeweiligen Sedimentes. Nach Abbruch der Injektion zerfällt die kohärente Phasengrenzfläche in inkohärente Gasvolumina unterschiedlicher Größe und Form, z.B. Gasblasen. Größere unregelmäßige Gasvolumina (Aggregate) sind wegen der inhomogenen Druckverteilung in der Wasserphase nicht in der Lage, ein stabiles mechanisches Gleichgewicht über die gesamte Phasengrenzfläche aufrechtzuerhalten. Der geringere hydrostatische Druck an der oberen Phasengrenzfläche muss durch eine stärkere Krümmung kompensiert werden. Dies führt zum Unterschreiten der Porenhalsradien und damit zur Aufspaltung der Aggregate.

Wesentlich ist, dass der Gasdruck und damit die Partialdrücke der Mischgasphase mit zunehmender Tiefe zunehmen. Dies bedeutet aber, dass sich in z-Richtung ein *inhomogener* (linear zunehmender) *Gasdruck* in den Gasblasen ausbildet und sich somit Gasblasen im tieferen Aquifer schneller auflösen als im oberen Aquifer, wenn man homogene Randbedingungen voraussetzt. Erreicht die getrappte Gasblase einen kritischen Radius $< d_{k,min}/2$, so wird sie den Porenraum verlassen und vom Auftrieb schnell nach oben transportiert. Dabei nimmt aber ihr Volumen zu, so dass ihr Radius wieder $d_{k,min}/2$ überschreitet und sie erneut eingefangen wird, d.h. während des Lösungsprozesses findet eine *stochastische Umlagerung* von Gasblasen von unten nach oben und in Richtung des hydraulischen Gradienten statt. Während sich Gase aus der Gasblase in das vorbeifliessende Grundwasser auflösen, werden sich Gelöst-Gase, wie CO_2 und N_2 , in der Gasblase anreichern. Nachdem sich sämtliche Injektionsgase aufgelöst haben, stellt sich ein Lösungs-

gleichgewicht zwischen den Gelöstgasen und den Partialdrücken der Mischgasphase ein. Dieser *Rücklösungseffekt* (= MT von der wässrigen Phase in Richtung Gasphase) würde zur dauerhaften hydraulischen Blockierung der „Gaswand“ führen. Jedoch führt der herrschende Kapillardruck, der mit abnehmendem Radius zunimmt, zu einem Nicht-Gleichgewichtszustand, so dass sich Gasblasen im Aquifer mit zunehmender Zeit immer schneller auflösen müssen. Ferner ist zu beachten, dass sich im realen Aquifer aufgrund inhomogener k_f -Verteilungen inhomogene Geschwindigkeitsverteilungen ausbilden, was zu einem *geschwindigkeits-abhängigen MT* führt. Um die beschriebenen Prozesse quantifizieren zu können, wurde das folgende konzeptionelle Prozessmodell entwickelt, welches es, bis auf die stochastische Umordnung von Gasblasen, gestattet, die aufgeführten Prozesse zu beschreiben.

Konzeptionelles Prozessmodell

Das in Abbildung 12.4 dargestellte Prozessmodell beschreibt den MT zwischen residualen Mischgasphasen und mobilen Wasserphasen und basiert auf dem stagnant-film-Modell. Wegen der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase wird die

Ausbreitung der Diffusionsschicht (konstanter Gradient) δ_i von der jeweiligen Komponente abhängen. Für eine ausführliche Diskussion des stagnant-film-Modells siehe SCHWARZENBACH ET AL. (1993).

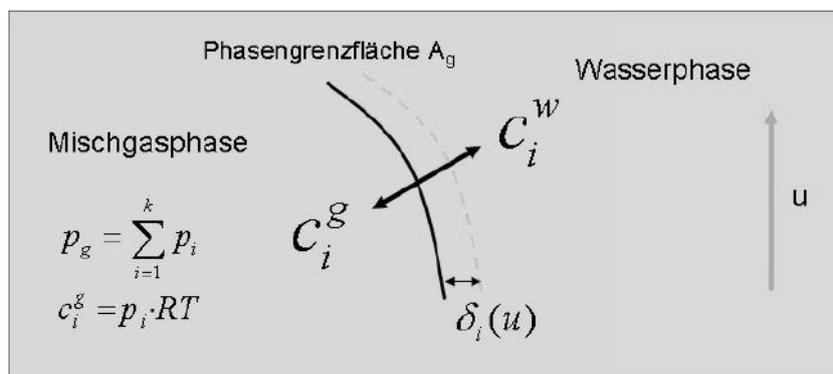


Abbildung 11.4: Konzeptionelles Prozessmodell für den MT zwischen immobiler Gasphase und mobiler Wasserphase.

Definitionen

Die Mischgasphase besteht aus k Komponenten. Die Konzentration c_i^g [mol/l] der i -ten Komponente ist

$$c_i^g = \frac{N_i^g}{V_g}, \quad (1)$$

wobei N_i^g die Anzahl der Mole und V_g das Volumen der Mischgasphase bezeichnet. Die entsprechenden Konzentrationen in der wässrigen Phase c_i^w [mol/l] sind wie folgt definiert:

$$c_i^w = \frac{N_i^w}{V_w}, \quad (2)$$

wobei N_i^w die Anzahl der Mole und V_w das Volumen der Wasserphase bezeichnet. Die totalen Konzentrationen der i -ten Komponente im partiell gesättigten Porenraum (S_g – Gassättigung, S_w – Wassersättigung) sind

$$C_i = \frac{N_i}{V_p} = S_w \cdot c_i^w + S_g \cdot c_i^g. \quad (3)$$

An der Phasengrenzfläche gilt das mechanische Gleichgewicht:

$$p_g = p_w + p_c, \quad (4)$$

wobei p_g [Pa] den Druck der Gasphase, p_w [Pa] den Druck in der Wasserphase und p_c [Pa] den Kapillardruck bezeichnet. Der Gasdruck ist nach dem Daltonschen Gesetz durch die Summe der Partialdrücke p_i [Pa] gegeben:

$$p_g = \sum_i p_i = \sum_{i \neq H_2O} p_i + p_{H_2O} = \tilde{p}_g \quad (5)$$

Da der Dampfdruck des Wassers – p_{H_2O} [Pa] – bei vorgegebener Temperatur konstant ist, kann man einen reduzierten Gasdruck \tilde{p}_g einführen.

Theorie des lokalen Gleichgewichts

Im lokalen Gleichgewicht gilt das Henry-Gesetz

$$c_i^g = H_i c_i^w \quad (6)$$

(H_i - Henry-Koeffizient)

Folgt man der Arbeit von CIRPKA & KITANIDIS (2001), so lassen sich die totalen Konzentrationen C_i durch die jeweiligen Konzentrationen der Gas- bzw. Wasserphase ausdrücken:

$$C_i = \left\{ \frac{1-S_g}{H_i} + S_g \right\} \cdot c_i^g = \frac{1+S_g(H_i-1)}{H_i} \cdot c_i^g \quad (7a)$$

$$C_i = \{1 + (H_i - 1) \cdot S_g\} \cdot c_i^w. \quad (7b)$$

Die Summation über alle Komponenten $i \neq \text{H}_2\text{O}$ liefert die folgende nichtlineare, algebraische Gleichung für die Gassättigung in Abhängigkeit von den totalen Konzentrationen:

$$\frac{\tilde{p}_g}{RT} = \sum_{i \neq \text{H}_2\text{O}} \frac{H_i \cdot C_i}{1 + S_g (H_i - 1)}. \quad (8)$$

(R [J/mol·K] - Gas-Konstante, T [K] - absolute Temperatur).

Der Transport der i -ten Komponente in der wässrigen Phase wird durch die Mol-Flussdichte F_i [mol/m²·s] beschrieben:

$$F_i = -D_w^i \frac{\partial c_w^i}{\partial x} + q_w \cdot c_w^i = -D_w^i \frac{\partial}{\partial x} \frac{C_i}{1 + (H_i - 1) \cdot S_g} + \frac{q_w \cdot C_i}{1 + (H_i - 1) \cdot S_g}, \quad (9)$$

wobei in der letzten Gleichung die Konzentration in der wässrigen Phase durch die totale Konzentration ausgedrückt wurde. Die Kontinuitätsgleichungen für die k Komponenten lauten:

$$\phi \cdot \frac{\partial}{\partial t} C_i = -\frac{\partial}{\partial x} F_i, \quad i = 1 \dots k. \quad (10)$$

Die k partiellen DGL's müssen zusammen mit der Kontinuitätsgleichung für das Wasservolumen gelöst werden:

$$\frac{\partial q_w}{\partial x} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V_w}{\partial t} = -\phi \cdot \frac{\partial S_w}{\partial t} = \phi \cdot \frac{\partial S_g}{\partial t}. \quad (11)$$

Betrachtet man eine Mischgasphase mit $k = 2$ Komponenten (siehe unten Säulenexperimente), so muss ein System aus 3 DGL's und einer nichtlinearen, algebraischen Gleichung gelöst werden. Zur Beschreibung des schnellen Massentransfers zwischen residualen Mischgasphasen und mobilen Wasserphasen liefert die lokale Gleichgewichtstheorie eine gute Näherung zum Prozessverständnis, wobei der mathematische Aufwand gering ist im Vergleich zur kinetischen Theorie, die im folgenden kurz beschrieben wird.

Kinetische Mehrkomponenten-Theorie

Der Moltransfer oder MT zwischen Wasser- und Gasphase wird solange ablaufen, bis sich die chemischen Potentiale μ_g^i und μ_w^i beider Phasen ausgeglichen haben:

$$\mu_g^i = \mu_w^i. \quad (12)$$

Der i -Moltransfer für eine Gasblase wird durch die Flussdichte j_i [mol/s/m²] durch die Phasengrenzfläche beschrieben:

$$J_i = \beta_i \cdot \left(\frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right), \quad (13)$$

wobei β_i den Massentransferkoeffizienten beschreibt.

Der Fluss J_i [mol/s] ergibt sich dann als Produkt aus Phasengrenzfläche A_b^* [m²] und Flussdichte:

$$J_i = A_b^* \cdot \beta_i \cdot \left(\frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right). \quad (14)$$

Bezeichnet A_b^0 [m²] die Oberfläche der Gasblase, dann ist in 1. Näherung die effektive Phasengrenzfläche

$$A_b^* \cong \phi \cdot A_b^0 = \phi \cdot 4\pi \cdot r_b^2. \quad (15)$$

Die Summation über alle Gasblasen bezogen auf das Volumen V [m³] der porösen Matrix liefert den bekannten Ausdruck für die effektive, spezifische Phasengrenzfläche:

$$\left(\frac{A_g}{V} \right)^* = \phi \cdot \frac{3\theta_g(t)}{r_b(t)} \quad (16)$$

(θ_g - volumetrischer Gasgehalt)

mit dem zeitabhängigen Gasblasenradius

$$r_b(t) = r_b(0) \cdot \left(\frac{\theta_g(t)}{\theta_g(0)} \right)^{1/3}, \quad (17)$$

wobei angenommen wurde, dass sich die Zahl der Gasblasen nicht ändert, d.h. $N_b(t) = \text{const}$.

Damit lässt sich für die zeitliche Änderung der i -ten Komponente der residualen Gasphase die folgende DGL aufschreiben:

$$\frac{d(\theta_g \cdot c_i^g)}{dt} = \left(\frac{A_g}{V} \right)^* \cdot \beta_i \cdot \left(\frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right) = k_i \cdot \left(\frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right) = R_i^g = -R_i^w \quad (18)$$

wobei die letzten beiden Gleichheitszeichen in Gleichung (18) die Transferraten bezogen auf die Gas- bzw. Wasserphase definieren. Für die numerischen Algorithmen ist die Behandlung von Größen gleicher Größenordnung von Vorteil, deshalb wird im Folgenden mit den normierten Gaskonzentrationen \tilde{c}_i^g gerechnet:

$$\tilde{c}_i^g = \frac{c_i^g}{H_i}. \quad (19)$$

Das gesamte Differentialgleichungssystem für die kinetische Mehrkomponenten-Theorie lautet:

mobile Wasserphase:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i^w = \frac{1}{\theta_w} \frac{\partial}{\partial x} \theta_w \cdot D_i^w \frac{\partial}{\partial x} c_i^w - v_w \frac{\partial}{\partial x} c_i^w + \frac{R_i^w}{\theta_w}, \quad i = 1 \dots k, i \neq H_2O \quad (20a)$$

immobile Gasphase:

$$\frac{\partial(\tilde{c}_i^g)}{\partial t} = - \frac{R_i^w}{\theta_g \cdot H_i} - \frac{\tilde{c}_i^g}{\theta_g} \cdot \frac{\partial \theta_g}{\partial t} \quad i = 1 \dots k - 1, i \neq H_2O \quad (20b)$$

Gassättigung:

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial t} = \frac{- \frac{RT}{\tilde{p}_g} \sum_{i \neq H_2O} R_i^w - \rho_w \cdot g \cdot \frac{\theta_g}{\tilde{p}_g} \cdot \frac{\partial h_w}{\partial t}}{1 - \frac{p_c}{3\tilde{p}_g}} \quad (20c)$$

$(h_w(x,t) - \text{Druck der Wasserphase [m-WS]}).$

Dieses Differentialgleichungssystem (+ der DGL für die Strömung) wird mit Hilfe der Operator-Splitting-Methode gelöst. Das exakte System gewöhnlicher DGL's für den Reaktionsschritt wird mit einem zeitschritt-adaptiven Runge-Kutta-Solver (odeint-Solver aus PRESS ET AL. 1992) gelöst.

Für eine Mischgasphase bestehend aus 2 Komponenten hat man 2 DGL's für die wässrige Phase, 2 DGL's für die Gasphase und 1 DGL für die Strömung, d.h. ein System von 5 DGL's zu lösen. Damit erhöht sich der numerische Aufwand der kinetischen Theorie gegenüber der Gleichgewichtstheorie erheblich.

Massentransferkoeffizienten

Während die lokale Gleichgewichtstheorie einen im Vergleich zur Wasserbewegung hinreichend schnellen MT voraussetzt und folglich für die Berechnung nur die Henry-Koeffizienten benötigt, berücksichtigt die kinetische Theorie endliche Relaxationszeiten, welche über die Ratenkonstanten bzw. Massentransferkoeffizienten bestimmt sind.

Wie oben betont, muss ein Modell, welches unter heterogenen Strömungsbedingungen eingesetzt werden soll, in der Lage sein, einen geschwindigkeits-abhängigen MT zu beschreiben. In der Literatur wird zwischen den folgenden Fällen unterschieden: a) Gasblasen in einer ruhenden Flüssigkeit (no-flow-Regime oder rein diffusiver MT) und b) Gasblasen, welche durch eine vorbeifliessende Wasserphase aufgelöst wird (flow-Regime oder konvektiver MT). Für den rein diffusiven MT-

Koeffizienten geben SCHWARZENBACH ET AL. (2003, p. 871) den folgenden Ausdruck an:

$$\beta_i = \frac{D_i^w}{\delta_i} = D_i^w \cdot \left(\frac{1}{r_b} + \frac{1}{\tilde{\delta}_i} \right). \quad (21)$$

Eine Verallgemeinerung auf den konvektiven MT erhält man, wenn man die Filmschichtdicke mit Hilfe der Diffusionslänge abschätzt:

$$\tilde{\delta}_i(u) \approx \sqrt{D_i^w \cdot \tau} = \sqrt{\frac{D_i^w \cdot \pi \cdot r_b}{u}}. \quad (22)$$

Setzt man (22) in (21) ein, dann erhält man für die Geschwindigkeitsabhängigkeit des MT eine erste Näherung, das sogenannte Kontakt-Zeit-Modell (HOLOCHER ET AL. 2002):

$$\beta_i(u) = D_i^w \left(\frac{1}{r_b} + \sqrt{\frac{u}{\pi \cdot r_b \cdot D_i^w}} \right). \quad (23)$$

Es hat sich gezeigt, dass das Kontakt-Zeit-Modell nicht in der Lage ist, unsere Säulen-Experimente zu erklären. Deshalb verwenden wir, ähnlich wie in der Literatur zur NAPL-Auflösung (siehe z.B. MILLER ET AL. 1990), die folgende Sherwood-Zahl-Parametrisierung (Auflösung von langsam im Wasser aufsteigenden Gasblasen (TREYBAL 1987):

$$\beta_i = \frac{D_i^w}{\delta_i(u)} = \frac{Sh_i}{2 \cdot r_b} \cdot D_i^w, \quad Sh_i = 2 + a \cdot Re^{0.779} \cdot Sc^{0.546}, \quad (24)$$

wobei die Reynolds-Zahl Re bzw. Schmidt-Zahl Sc wie folgt definiert sind:

$$Re = \frac{2 \cdot u_w \cdot r_b}{\nu_w}, \quad Sc = \frac{\nu_w}{D_i^w}, \quad (25)$$

wobei ν_w [m²/s] die kinematische Viskosität bedeutet und a eine für alle Komponenten gleiche Konstante. Dieser Parametrisierung liegt die Hypothese zugrunde, dass die geschwindigkeitsabhängige Schichtdicke allein durch bekannte physiko-chemische Parameter, wie Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase und Viskosität der wässrigen Phase, bestimmt ist:

$$\delta_i(u) = f(r_b, u, D_w^i, \nu_w) = 2r_b \cdot Sh_i^{-1}(r_b, u, D_w^i, \nu_w). \quad (26)$$

Säulen-Experimente

Die durchgeführten Säulenversuche dienen der Validierung des entwickelten kinetischen Mehrkomponenten-Modells. Ziel war die Verifizierung der oben aufgestellten Arbeitshypothese und damit eine Bestimmung der MT-Koeffizienten bzw. der funktionalen Abhängigkeit (26) für relevante Gase. Während der Experimente wurde

reines Sauerstoffgas in ein wassergesättigtes Sediment (Mittelsand) injiziert und die Auflösung residueller Sauerstoff-Gasphasen beobachtet. Dabei war es wichtig, die Anfangsbedingungen, wie Gassättigung und inhomogene Druckverteilung, experimentell zu bestimmen. Als Randbedingung wurde ein konstanter Volumenstrom von sauerstofffreiem Wasser am Säuleneingang realisiert. Da das sauerstofffreie Wasser durch Spülung mit anderen Gasen (Helium, Argon oder Stickstoff) hergestellt wurde, war das einströmende Wasser mit dem jeweiligen Spülgas vollständig gesättigt. Damit entstehen 2-komponentige Mischgasphasen und der Auflösungsprozess der getrappten Gasblasen muss mit einem Mehrkomponenten-Modell beschrieben werden. Um experimentelle Unsicherheiten zu minimieren wurden grundsätzlich alle Versuche wiederholt.

In einer ersten Versuchsserie wurden die unterschiedlichen Einflüsse der Spülösungen auf die Sauerstoffauflösung ermittelt. Insgesamt wurden sechs Experimente bei einer Abstandsgeschwindigkeit u von ungefähr 20 m/d durchgeführt:

- Experiment 1 und 5 mit Stickstoff als Spülgas,
- Experiment 2 und 3 mit Helium als Spülgas,
- Experiment 4 und 6 mit Argon als Spülgas.

Der Einfluss der Abstandsgeschwindigkeit ($u = 10$ m/d und 5 m/d) auf den Lösungsprozess wurde in einer zweiten Versuchsserie für die Mischgasphase O_2/N_2 untersucht:

- Experiment 7 und 8: $u = 10$ m/d
- Experiment 9 und 10: $u = 5$ m/d.

Experimentelle Methodik

Bei den durchgeführten Säulenexperimenten wurden dynamisch eingespannte Sedimente verwendet, um eine Umordnung der Lockergesteins-Matrix durch die den Gasphasentransport dominierenden Kapillarkräfte zu verhindern. Letztere führen in ungespannten Sedimenten zu ‚air channeling‘ bzw. ‚preferential flow‘, wie Vorversuche mit versuchstechnisch dicht gepacktem Mittelsand (statisch eingespannt) gezeigt haben. Als Sediment wurde bei den Säulenexperimenten Mittelsand entsprechend Tabelle 11.2 verwendet.

Die Versuche wurden an einer vertikal stehenden Säule durchgeführt, die von unten nach oben durchströmt wurde. Das Zulaufsystem war so konzipiert, dass die Säule zum einen ausschließlich von Wasser durchströmt werden konnte, zum anderen eine gleichzeitige Injektion von Gas und Wasser über einen Eintragungspunkt am Boden der Säule erfolgen konnte.

Tabelle 11.2: Relevante Parameter der Säulenversuche

Parameter	
Sedimenttyp	Mittelsand
Mittlerer Korndurchmesser d_{50} [mm]	0.3
Feststoffdichte ρ_s [g/cm ³]	2.65
Spez. Oberfläche [m ² /g]	0.286
Lagerungsdichte ρ_b [g/cm ³]	1.,69
Porosität ϕ [%]	36 - 37
Säulenlänge l [cm]	94.2
Säulendurchmesser d [cm]	2.14

Ein neu entwickeltes Zulaufsystem ermöglichte die gleichmäßige, kleinvolumige Mischung und Dosierung von Wasser- und Gasvolumina. Dabei war die Volumenstromregelung weitestgehend unabhängig von den eingetragenen Wasser- und Gasvolumina. Für die direkte Bilanzierung der Wasser- und Gasflüsse am Säulenausgang wurde ein neues Meßsystem entwickelt. Über ein Wägesystem am Säulenausgang konnten sowohl Gas- als auch Wasserfluss getrennt voneinander volumetrisch bilanziert werden. Über die Abtropfhöhe h_a konnte der hydrostatische Druck als konstante, phasenunabhängige Randbedingung vorgegeben werden.

Im Zu- und Ablauf der Säule wurden Bromid-Elektroden in speziell angefertigten Verschlusskappen angebracht. Diese ermöglichten eine Messung der Bromid-Konzentration im unmittelbaren An- und Abstrom der Säule. Die Druckmessung erfolgte über Differenzdruckmesser am Säulenein- und -ausgang. Die Gelöstsauerstoff-Konzentration wurde zum einen mit einer in der Säulenkappe angebrachten Clark-Elektrode gemessen, zum anderen erfolgte eine zusätzliche Aufzeichnung der Sauerstoff-Konzentration über eine im Ablauf der Säule angebrachten Durchflusszelle mit Hilfe eines fiber-optischen Sauerstoffsensors. Die computer-gestützte Messwerterfassung erfolgte kontinuierlich. Jedes Experiment begann mit der Injektion von gasförmigem Sauerstoff im Zulauf der Säule. Gleichzeitig wurde sauerstoff-gesättigtes Wasser mit einer langsameren Geschwindigkeit von unten nach oben durch die Säule gepumpt. Nach Erreichen eines statischen Sättigungszustandes (nur noch getrappte Gasblasen befinden sich im Sediment) wurde am Säuleneingang auf sauerstofffreies, aber mit Spülgas vollständig gesättigtes Wasser umgeschaltet. Damit fand ein MT von Spülgas in Richtung Gasphase und von Sauerstoff in Richtung Wasserphase statt. Wegen der vertikalen Richtung stellt sich ein linear abnehmender Gasdruck in den getrappten Gasblasen ein. Um Informationen über den Gasgehalt (d.h. über die sättigungsabhängige, effektive Porosität) und die longitudinale Dispersivität im Verlauf der Auflösung der Gasphase zu erhalten, wurden während des gesamten Experimentes aufeinanderfolgende konservative Bromid-Tracer injiziert. Alle Experimente wurden in einem Kühlraum bei

konstanter Temperatur von 10 °C durchgeführt, welches die Temperaturbedingungen in natürlichen Aquiferen widerspiegelt.

Versuchsergebnisse

Erste Versuchserie: 3 Mischgasphasen bei $u = 20$ m/d

In Abbildung 5 ist der zeitliche Verlauf der relativen Permeabilität ($= k_f(S_g)/k_f(S_g=0)$) dargestellt. Aus den unterschiedlichen Anstiegen bis zum Erreichen des Maximalwertes für die verschiedenen Mischgasphasen, ist zu erkennen, dass sich die O_2/He - und O_2/N_2 -Mischgasphasen gleich schnell auflösen. Der Auflösungsprozess der O_2/Ar -Mischgasphase läuft wesentlich langsamer ab. Die ermittelten Zeiten t_{max} (Erreichen des Maximalwertes) stimmen mit den maximalen Durchbruchzeiten ($(C_{O_2}^w(x=L, t_{max}) \approx 0)$), siehe Abbildung 11.6) gut überein.

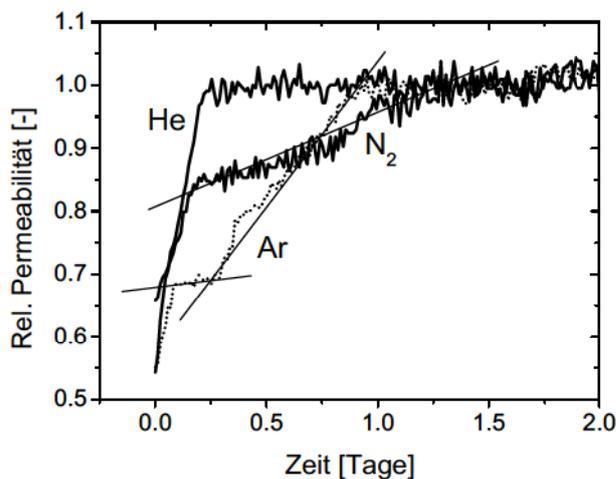


Abbildung 11.5: Relative Permeabilität über die Zeit für 3 Mischgasphasen (O_2/He – dicke Linie, O_2/N_2 – dicke Linie, O_2/Ar – gepunktete Linie) bei einer Geschwindigkeit von ca. 20 m/d. Die dünnen Linien charakterisieren den mittleren Anstieg.

In Abbildung 11.6 sind die Durchbruchkurven für die Experimente 1-6 für eine mittlere Geschwindigkeit von ca. 20 m/d dargestellt.

Deutlich zu erkennen ist der charakteristische Abfall der Durchbruchkurve für jede Mischgasphase, wobei korrespondierend zu dem Verlauf der relativen Permeabilität die O_2/He - und O_2/N_2 -Mischgasphasen ähnliche Durchbruchkurven erzeugen und die O_2/Ar -Mischgasphase ein qualitativ anderes Auflösungsverhalten aufweist.

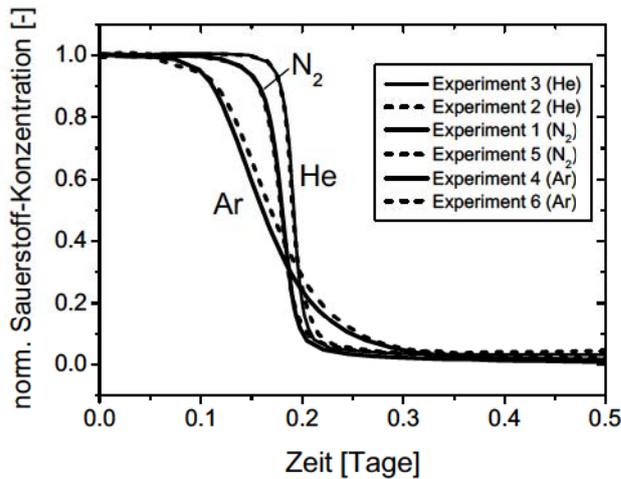


Abbildung 11.6: Experimentelle Durchbruchskurven für 3 Mischgasphasen (O_2/He , O_2/N_2 , O_2/Ar) bei einer Geschwindigkeit von ca. 20 m/d.

Zweite Versuchserie: O_2/N_2 -Mischgasphase bei variabler Abstandsgeschwindigkeit

In der zweiten Versuchsserie wurden 4 weitere Experimente für die Mischgasphase O_2/N_2 bei reduzierten Abstandsgeschwindigkeiten ($u = 10$ m/d und 5 m/d) durchgeführt. In Abbildung 11.7 sind die Durchbruchskurven für die Experimente 7-10 dargestellt. Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in den Experimenten mit N_2 als Spülgas in der ersten Versuchsserie, wobei die Sauerstoffgasphase nach 0.4 und 0.8 Tagen aufgelöst wurde.

Tabelle 11.3: Henry-Koeffizienten und Diffusionskoeffizienten.

Gas	Diffusionskoeffizient in Wasser (10 °C) [cm ² /s]	Henry-Koeffizient (10 °C) [-]	C_w für reines Gas (10 °C, 1.013 bar) [mmol/l]
He	$5.68 \cdot 10^{-5}$	98.6	0.44
Ar	$1.89 \cdot 10^{-5}$	23.0	1.87
O_2	$1.59 \cdot 10^{-5}$	25.4	1.68
N_2	$1.31 \cdot 10^{-5}$	52.3	0.82

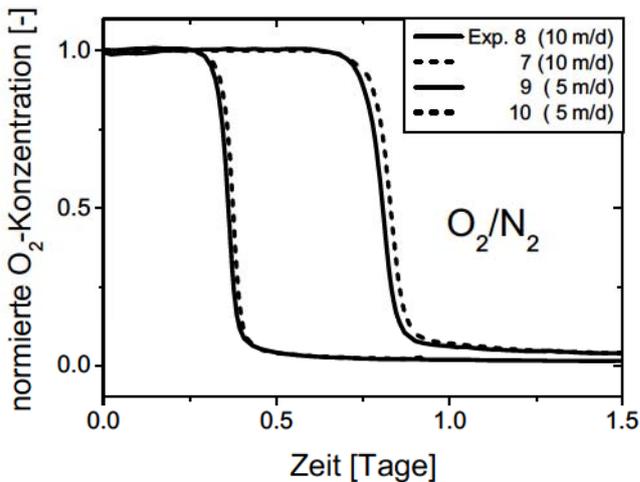


Abbildung 11.7: Durchbruchkurven für verschiedene Geschwindigkeiten der mobilen Wasserphase ($u = 5 \text{ m/d}$ und $u = 10 \text{ m/d}$).

Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Henry-Koeffizienten in Tabelle 11.3, so erkennt man, dass Ar und O_2 nahezu gleiche Henry-Koeffizienten aufweisen, während der Henry-Koeffizienten für N_2 und He deutlich größer sind. Physikalisch bedeutet dies, dass die Ar-Molzahl, die von der Wasserphase in die Gasphase übergeht, fast durch die O_2 -Molzahl, die die Gasphase verlässt, kompensiert wird. Folglich bleibt das Volumen der Gasphase konstant und der O_2 -Partialdruck nimmt ab. Dies ist die Ursache für den langsameren Lösungsprozess. Im Fall von He kann nur ein Viertel der O_2 -Molzahl kompensiert werden. Folglich läuft der Lösungsprozess bei höherem O_2 -Partialdruck ab, d.h. wesentlich schneller.

Dieses qualitativ unterschiedliche Verhalten der Durchbruchkurven kann man durch ein instruktives Beispiel (gleiche Anfangs- und Randbedingungen: Gassättigung $S_g = 0.09$, Darcy-Flussdichte $q = 6.3 \text{ m/d}$) mit Hilfe der lokalen Gleichgewichtstheorie verstehen (siehe Abbildung 11.8).

Wie aus Abbildung 11.8a zu erkennen ist, beschreibt das lokale Gleichgewichtsmodell den in den Experimenten beobachteten qualitativen Verlauf der Durchbruchkurven. Interessant ist der in Abbildung 10.8b dargestellte Verlauf der Gassättigung in der Säule. Man erkennt 2 Lösungsfronten bei $x = 0.15 \text{ m}$ (vollständige Auflösung der 1-komponentigen Mischgasphase bestehend aus dem jeweiligem Spülgas) und $x = 0.6 \text{ m}$ (vollständige Sauerstoffauflösung). Während die Gassättigung für He und N_2 abnimmt, nimmt im Fall von Ar die Gassättigung zu. Man beachte, dass alle Gassättigungen am Auslauf der Säule größer als die Anfangssättigung ($= 0.09$) sind (ca. 0.1).

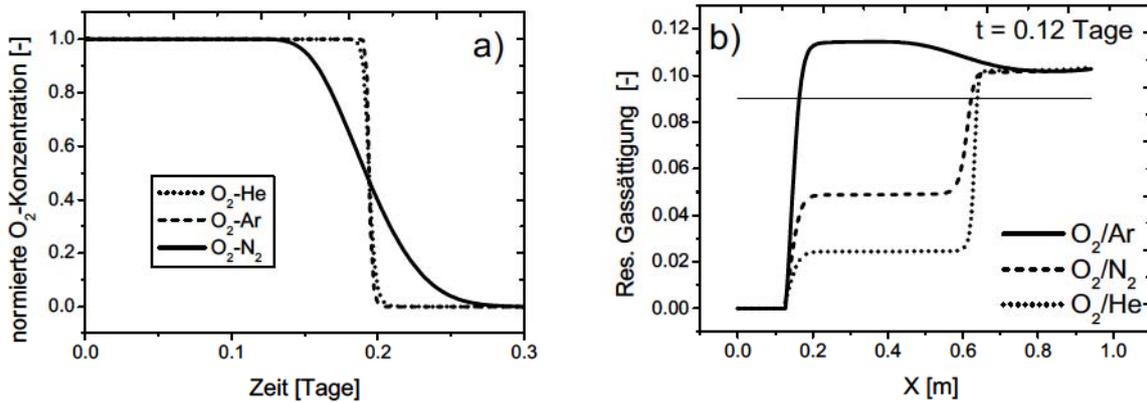


Abbildung 11.8: Lokales Gleichgewichts-Modell für 3 Mischgasphasen (O_2/He , O_2/N_2 , O_2/Ar):
a) Durchbruchkurven **b)** ortsabhängige Gassättigung in der Säule zum Zeitpunkt $t = 0.12$ Tage. Die Anfangssättigung von 0.09 ist durch die dünne horizontale Linie dargestellt.

Der Vergleich zwischen Multikomponententheorie, lokaler Gleichgewichtstheorie und den experimentellen Werten ist für je ein Experiment pro Mischgasphase und pro Geschwindigkeit in den Abbildungen 10.9/a-c und 10.10 dargestellt.

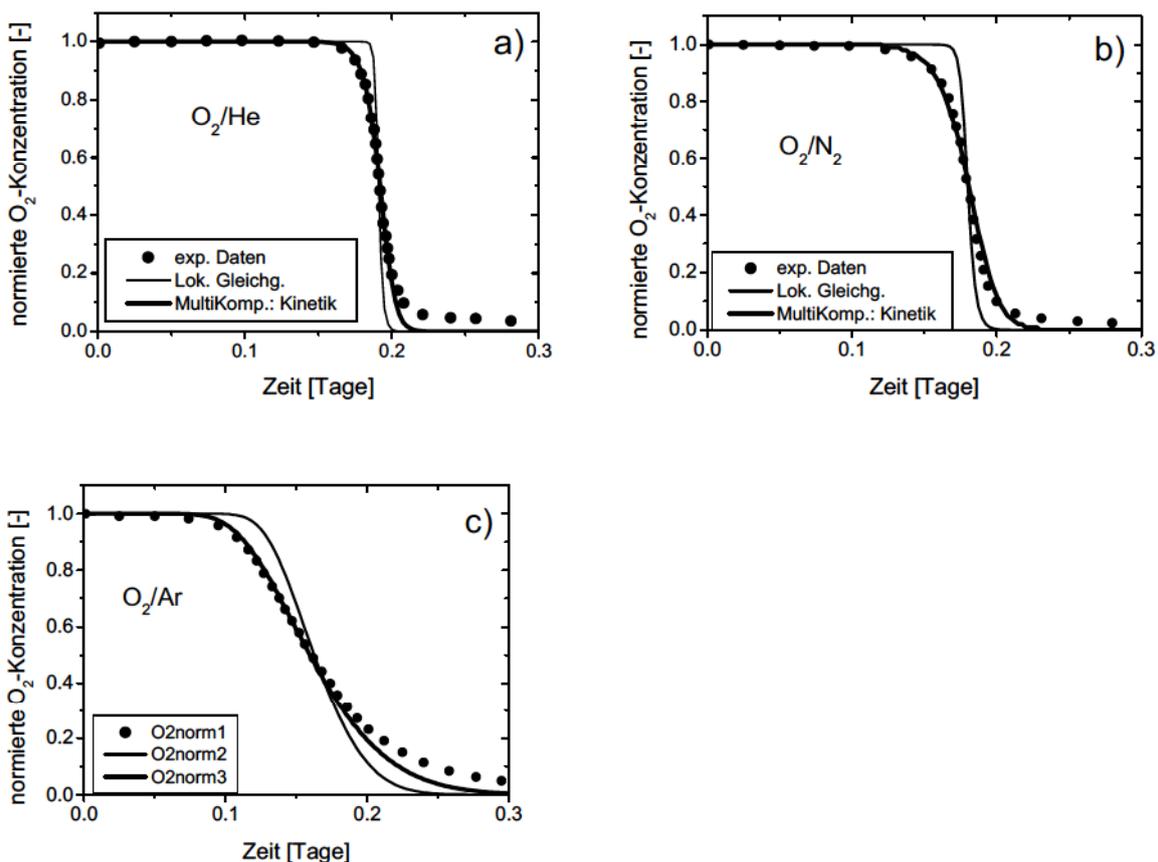


Abbildung 11.9: Vergleich zwischen Experiment (dicke Punkte) und Theorie für verschiedene Mischgase: **a)** O_2/He , **b)** O_2/N_2 , **c)** O_2/Ar : dünne Linie – lokales Gleichgewichtsmodell; dicke Linie - kinetisches Modell.

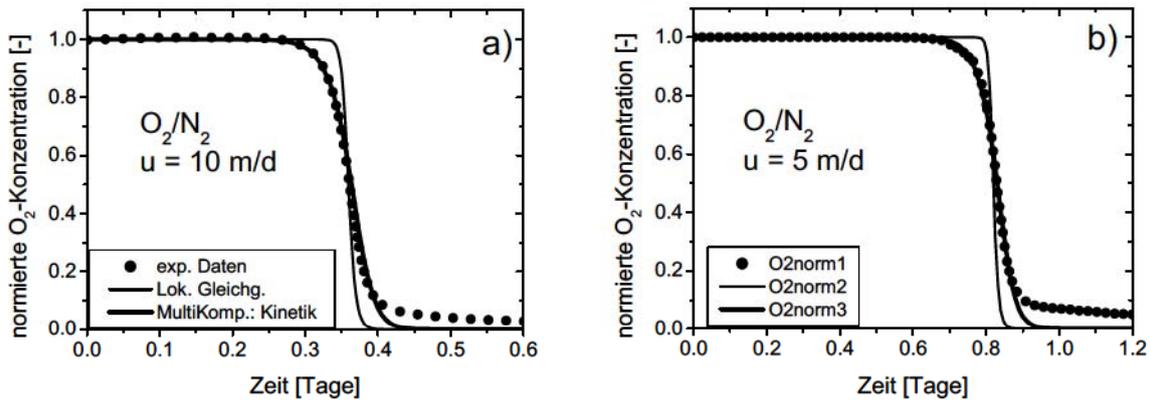


Abbildung 11.10: Vergleich zwischen Experiment (dicke Punkte) und Theorie für verschiedene Geschwindigkeiten der mobilen Wasserphase: dünne Linie – lokales Gleichgewichtsmodell; dicke Linie - kinetisches Modell.

Wie aus den Abbildungen 11.9 und 11.10 ersichtlich, beschreibt die kinetische Mehrkomponenten-Theorie die Durchbruchkurven für unterschiedliche Mischgasphasen und Abstandsgeschwindigkeiten hinreichend gut. Wir betonen, dass allen Durchbruchkurven die gleiche funktionale Beziehung (26) zugrunde liegt ($a = 1.0$). Die experimentellen Parameter, die für die Modellierung verwendet wurden, sind in Tabelle 12.4 zusammengestellt. Die theoretischen Gassättigungen des lokalen Gleichgewichtsmodell und des kinetischen Modells sind gleich und liegen innerhalb der Schwankungsbreite der experimentell ermittelten Werte.

Tabelle 11.4: Experimentell ermittelte Parameter der Säulenexperimente

Experiment	1	3	4	8	10
Spülgas	N2	He	Ar	N2	N2
totale Porosität [-]	0.376	0.378	0.376	0.373	0.376
patm [bar]	1.022	1.013	1.016	1.016	1.016
P _{w_top} [bar]	0.069	0.072	0.071	0.068	0.07
k _f [m/d]	16.42	18.4	17.8	15.38	19.01
q [m/d]	6.53	6.34	6.36	3.19	1.58
Dispersivität [m]	0.0027	0.0028	0.0026	0.0018	0.0018
S _g – Tracer [%] ¹	-	-	7.18	7.77	7.72
S _g - k _f [%] ²	9.77	9.75	7.17	6.28	13.58
S _g - Wägung [%] ³	6.99	6.84	7.38	6.79	4.33
S _g - LocEqu [%] ⁴	8.4	9.2	7.18	8.4	10
S _g - Multicomp [%] ⁵	8.4	9.2	7.18	8.4	10

¹ bei max. residualer Gassättigung S_g über Br-Tracer bestimmt

² bei max. residualer Gassättigung S_g über k_f-Wert bestimmt

³ bei max. residualer Gassättigung S_g über Wägung bestimmt

⁴ Gassättigung S_g mit lokaler Gleichgewichtstheorie bestimmt

⁵ Gassättigung S_g kinetischer Mehrkomponenten-Theorie bestimmt

11.4 2D-Visualisierungsexperimente zur Gasphasen-Verteilung

Einleitung

Wichtig für eine effiziente Anwendung der direkten Gasinjektion ist die Kenntnis der 2-Phasen-Strömungsmuster in Abhängigkeit vom Sedimenttyp und der Injektionsrate. Das injizierte Gas wird sich entsprechend der Kraftresultierenden aus Kapillarkräften, Reibungskräften und Auftriebskräften im Sediment bewegen. Man beachte, dass die Kapillarkraft durch die Krümmung der Phasengrenzfläche „Wasser-Gas“ im Porenhals [mittlerer Porenhalsradius $\approx d_{k,min}/2$] und die Auftriebskraft durch das verdrängte Wasservolumen im Porenraum [mittleren Gasblasenradius (\approx Porenradius = $d_p/2$)] bestimmt ist. Die Porenraumgeometrie wird durch Korngrößenverteilung und Packungsdichte (Lagerung) des jeweiligen Sedimentes bestimmt.

Wesentliche Zusammenhänge zur quantitativen, analytischen Charakterisierung und Klassifizierung der Strömungsmuster wurden von MORROW & SONGKRAN (1981), BROOKS ET AL. (1999) und CLAYTON (1998) diskutiert. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen zur Gasphasenströmung in Sedimenten (JI ET AL. (1993), PETERSON ET AL. (1999, 2001; 2003), u.a.) zeigten, dass sich in Abhängigkeit vom Sedimenttyp (Korngröße) unterschiedliche Strömungsbilder ergeben. Dabei wurden zwei wesentliche Gasphasen-Strömungsmuster beschrieben: Beim „*channelized flow*“, der bei einem Korndurchmesser $d < 1-2$ mm zu erwarten ist, bildet sich ein verzweigtes, gasgefülltes Kapillarnetzwerk. Dagegen erfolgt beim sogenannten „*bubbly flow*“ ($d > 2$ mm) der Gasphasentransport inkohärent in Form von Makroblasen. Experimentelle Untersuchungen von CLAYTON (1998) zeigten, dass sich im Fein-Mittelsand ein kohärentes gasgefülltes Netzwerk im Bereich der Porenskala („*pore scale fingering*“) bildet, wogegen sich im Grobsand makroskopische Gas-Kanäle herausbilden („*macroscopic channeling*“) (Abbildung 12.11).

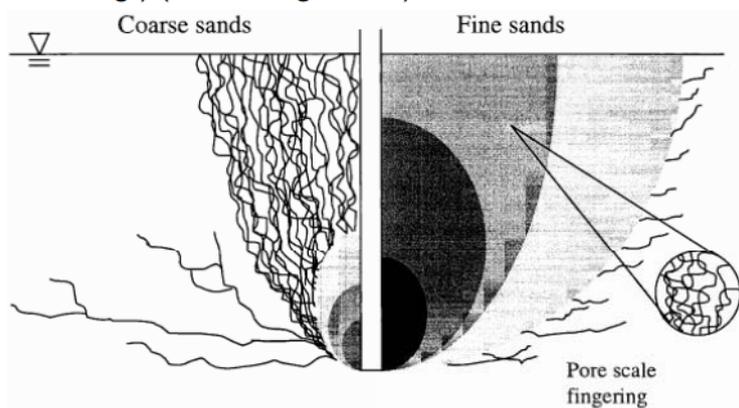


Abbildung 11.11: Kohärenter Gasfluss im porösen Medium: ‚*Macroscopic channeling*‘ (Grobsand) und ‚*Pore scale fingering*‘ (Feinsand) (nach CLAYTON 1998)

Physikalisches Bild

In den erwähnten Arbeiten wird das statische Kapillardruckkonzept zur Charakterisierung von dynamischen Strömungsvorgängen verwendet. Eine konsequente Betrachtung der dynamischen 2-Phasenströmungsvorgänge findet man in DULLIEN (1992, 2000). Die nachfolgende Diskussion basiert auf dem allgemein akzeptierten Bild, dass die silikatische Matrix immer von der Wasserphase benetzt wird (Benetzungswinkel $\approx 0^\circ$).

Das thermodynamische System sucht einen Kompromiss zwischen Minimierung der Oberflächenenergie und Minimierung der Reibungsenergie. Für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten, kleine Reibungsverluste, wird die Wasserphase ihre Oberfläche minimieren, d.h. die Stromkanäle in den Porenhälsen engen sich ein. Es kommt zu den so genannten „snap-of“-Effekten. Diese durch die Kapillarkraft dominierte Instabilität wird in der Literatur als Raileigh-Instabilität bezeichnet. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten wird die Phasengrenzfläche durch Reibungskräfte stabilisiert. Eine genaue quantitative Beschreibung erfordert eine lineare Stabilitätsanalyse von Phasengrenzflächen im laminaren Bereich für die Core-Annulus-2-Phasenströmung (JOSEPH & RENARDY 1993).

Für eine einfache Abschätzung von Oberflächen- und Reibungsenergie wurde ein 2-Fluid-Modell mit glatter Grenzfläche in einer durchflossenen Kapillare (Länge L) betrachtet.

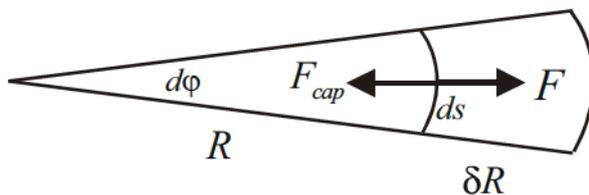


Abbildung 11.12: Kreissegment aus einer gasdurchströmten Querschnittsfläche: Vergrößerung der Phasengrenzfläche von $A(R) = 2\pi RL$ auf $A(R + \delta R) = 2\pi(R + \delta R)L$.

Vergrößert man die Phasengrenzfläche A von $A(R)$ auf $A(R + \delta R)$ und betrachtet nur das in Abbildung 12 dargestellte Bogensegment ds ($dA = L \cdot ds$), so erhält man für die gegen die Kapillarkraft F_{cap} geleistete Arbeit:

$$\begin{aligned} \delta W(d\varphi) &= F \cdot \delta R = p_c \cdot L \cdot ds \cdot \delta R = \sigma_{gw} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty} \right) \cdot L \cdot ds \cdot \delta R = \\ &= \frac{\sigma_{gw}}{R} \cdot L \cdot R d\varphi \cdot \delta R = \sigma_{gw} L \cdot d\varphi \cdot \delta R, \quad (27) \end{aligned}$$

wobei σ_{gw} die Oberflächenspannung zwischen Gas- und Wasserphase bezeichnet.

Integration über den Bogenwinkel (d.h. Zylinderoberfläche) liefert

$$\delta W = \int_0^{2\pi} \delta W(d\varphi) = 2\pi \sigma_{gw} L \cdot \delta R, \quad (28)$$

Damit erhöht sich die Oberflächenenergie um den Betrag δW :

$$\delta E_{OF} = -\sigma_{gw} \cdot 2\pi L \cdot \delta R, \quad (29)$$

Die Änderung der Reibungsenergie ergibt sich für einen konstante Gas-Volumenstrom Q zu

$$\delta E_R = \frac{16 \cdot \mu \cdot Q \cdot L^2}{R^3} \cdot \delta R, \quad (30)$$

wobei μ die dynamische Viskosität bedeutet. Für den Fall, dass sich diese Änderungen gerade kompensieren, gilt:

$$CA = \frac{8 \cdot \mu \cdot Q}{\pi \cdot \sigma_{gw}} \cdot \frac{L}{R^3} = 1. \quad (31)$$

Gleichung (31) definiert die modifizierte Kapillarzahl CA . Folgt man der in DULLIEN (2000) dargelegten Argumentation, so bestimmen für $CA < 1$ Kapillarkräfte und für $CA > 1$ Reibungskräfte die 2-Phasen-Strömungsmuster. Aus Gleichung (31) erkennt man, dass CA empfindlich (3. Potenz) vom Radius R des durchflossenen Strömungskanals abhängt. Wir bemerken, dass R den Radius der Phasengrenzfläche bezeichnet. In einer 1. Näherung schätzen wir R aus der Matrix-Geometrie ab. Für die untersuchten Einkorn-Glaskugelsedimente ($d = 0.25 - 2$ mm; Abbildung 13), legen wir die mittleren Porenradien

$$R = \frac{1}{4}(d_{k,min} + d_{k,max}) \quad (32)$$

und die Packungsdichte der verwendeten Sedimente zugrunde.

Die minimalen Porenkanaldurchmesser $d_{k,min}$ für eine homodisperse Kugelpackung (Ein-Kugel-Modell) wurden für dichteste bzw. lockerste Lagerung nach BUSCH ET AL. (1993) ermittelt:

$$d_{k,min} = (0.155 \dots 0.414)d \quad (33)$$

Die maximalen Porenkanaldurchmesser ergeben sich durch analoge Betrachtung der Elementarzellen zu

$$d_{k,max} = (0.458 \dots 0.732)d \quad (34)$$

Für R folgt:

$$R = (0.153 \dots 0.286)d \quad (35)$$

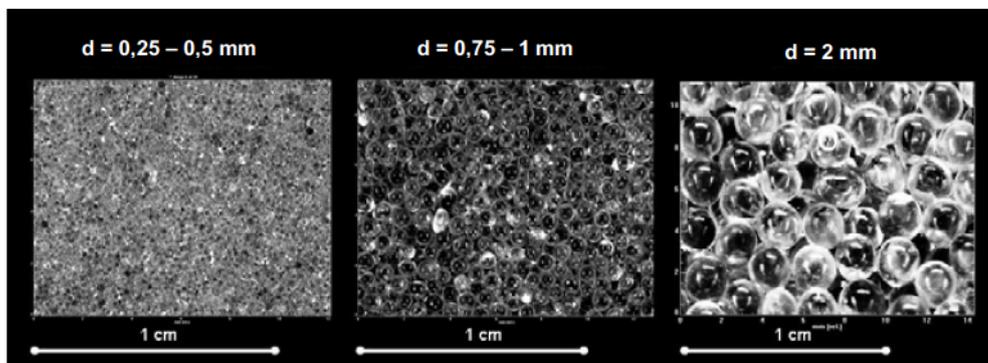
Ein Zusammenhang zwischen Packungsdichte bzw. Porosität n kann nach Busch et al. (1993) über folgende Beziehung erstellt werden:

$$\begin{aligned} d_{k,min} &= 0,45 \cdot e \cdot d \\ e &= n/(1-n) \end{aligned} \quad (36)$$

Tabelle 12.5 zeigt relevante Parameter der innerhalb der Visualisierungsexperimente verwendeten Glaskugelsedimente

Tabelle 11.5: Sedimentparameter Visualisierungsexperimente

Korndurchmesser d	0.25 – 0.50 mm	0.75 – 1.00 mm	2 mm
Feststoffdichte ρ_K [g/cm ³]	2.46	2.45	2.44
Lagerungsdichte ρ_L [g/cm ³]	1.57	1.57	1.55
Porosität n	0.36	0.36	0.36
$d_{k,min}$ (lockerste Packung) [mm]	0.155	0.362	0.828
$d_{k,min}$ (dichteste Packung) [mm]	0.058	0.136	0.310
$d_{k,min}(n = 0,36)$ [mm]	0.095	0.220	0.504
$d_{k,max}$ (lockerste Packung) [mm]	0.275	0.641	1.464
$d_{k,max}$ (dichteste Packung) [mm]	0.171	0.401	0.916
$R(Z = 6)$ [mm]	0.107	0.250	0.572
$R(Z = 12)$ [mm]	0.057	0.134	0.306
$R(Z = 8.6)$ [mm]	0.0853	0.200	0.457
Spezifische Permeabilität $K^{\#}$ [m ²]	8.90×10^{-11}	4.84×10^{-10}	2.53×10^{-09}



[#] bestimmt nach Kozeny-Carman

Abbildung 11.13: Glaskugelsedimente der Gasinjektions-Experimente

Nach DULLIEN (1992) kann die Packungsdichte regulärer Einkorn-Glaskugelsedimente zwischen der lockersten, kubischen Packung (Koordinationszahl 6: $\phi = 0.4764$) und der dichtesten, kubisch-flächenzentrierten Packung (Koordinationszahl 12: $\phi = 0.2595$) variieren:

1. very loose random packing: $\phi = 0.44$;
2. loose random packing: $\phi = 0.40 - 0.41$;
3. poured random packing: $\phi = 0.375 - 0.391$;
4. close random packing: $\phi = 0.359 - 0.375$;

Eine empirische Beziehung zwischen Porosität ϕ und Koordinationszahl Z für zufällig gepackte (gelagerte) Kugeln ist in SAHIMI (1995) angegeben:

$$\phi = 0.0043\langle Z \rangle^2 - 0.1193\langle Z \rangle + 1.072 \quad (37)$$

Entsprechend den in Tabelle 10.5 angegebenen Porositäten entsprechen die von uns eingebauten Sedimentkörper nach DULLIEN (1992) der höchsten zufälligen Packungsdichte und besitzen eine Koordinationszahl von $Z = 8.6$.

Geht man davon aus, dass der gesamte Gas-Volumenstrom $Q = 10 \text{ ml/min}$ durch eine Kapillare der Länge $L = 32 \text{ cm}$ fließt, so berechnet sich die modifizierte Kapillarzahl CA nach Gleichung (31) zu:

$$CA = \frac{0.034 \text{ mm}^3}{(R)_{\text{mm}}^3} \quad (38)$$

(μ_L (20°C) = $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$; $\sigma_{\text{gw}} = 72 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$).

Tabelle 12.6 zeigt die berechneten Kapillarzahlen für die untersuchten Glaskugelsedimente (siehe auch Tabelle 12.5).

Tabelle 11.6: Kapillarzahlen CA für Glaskugelsedimente

Korngrösse d	0,25 – 0,5 mm	0,75 – 1 mm	2 mm
$CA(Z = 6)$	28	2	0.2
$CA(Z = 12)$	184	14	1.2
$CA(Z = 8,6)$	55	4	0.4

Man erkennt, dass nur für das grobkörnige Sediment mit $d = 2 \text{ mm}$ Kapillarzahlen $CA < 1$ erreicht werden. Basierend auf der von DULLIEN (2000) vorgeschlagenen Theorie der modifizierten Kapillarzahl und der von LENORMAND ET AL. (1988) und AKER ET AL., (1998) durchgeführten Klassifizierung von 2-Phasen-Strömungsmustern sollten die untersuchten Einkorn-Glaskugelsedimente den interessanten Phasenübergang vom „*viscous fingering*“ (grosse Kapillarzahlen) zum „*capillary fingering*“ (kleine Kapillarzahlen) zeigen (Kapillarzahl-Hypothese). Wir betonen, dass die hier dargestellte einfache Abschätzung über die dominierenden Kräfte mittels der modifizierten Kapillarzahl nichts über die Stabilität von Phasengrenzflächen, d.h. von stabilen 2-Phasenströmungsmustern aussagt.

Die nachfolgenden Untersuchungen dienen zum einem der Überprüfung der Kapillarzahl-Hypothese und zum anderen der systematischen Charakterisierung der Gasphasenströmungsmuster in Abhängigkeit von sedimentären Parametern und

Strukturen (Kornkoordination; Korngrösse; Permeabilitätsverteilung) sowie als Funktion der Injektionsbedingungen (Injektionsrate; Injektionstiefe).

Experimentelle Methodik

Mit Hilfe eines am UFZ entwickelten gravimetrisch-optischen Messplatzes, bestehend aus zwei Digitalkameras (*Mehr-Phasen-Simulator*), wurde die Gas/Wasser-Phasenverteilung in 2D-Tank-Experimenten visualisiert und quantifiziert. Abbildung 14 zeigt den Aufbau des Mehrphasensimulators.

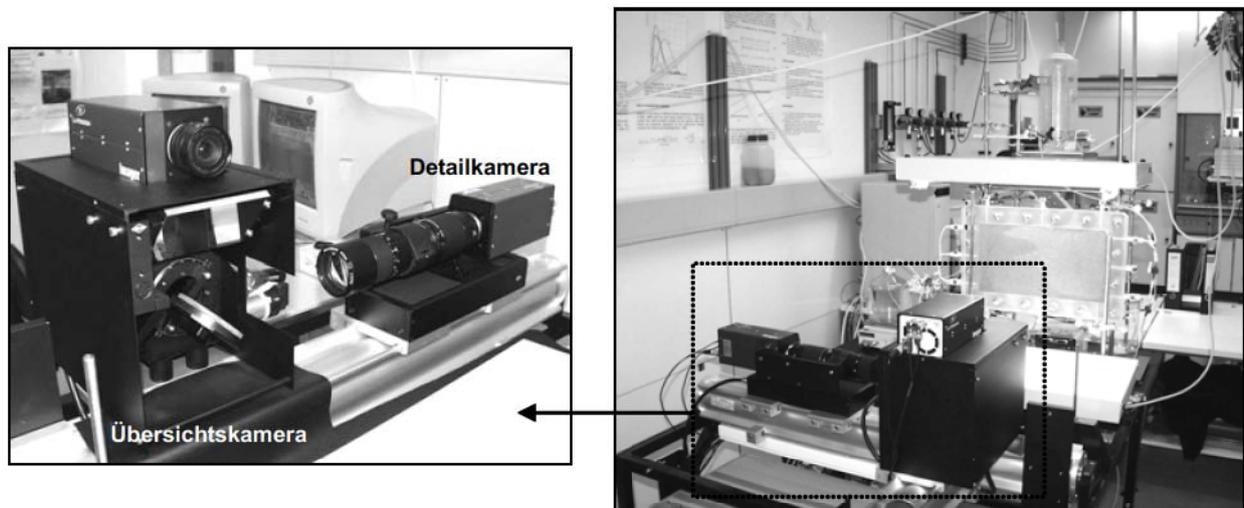


Abbildung 11.14: Mehrphasensimulator (rechts) mit Kamerasystem (links).

Das optische Beobachtungssystem (PC-gekoppelte Übersichts- und Detailkamera) ermöglicht die räumlich und zeitlich skalierte Erfassung von Strömungsprozessen und dynamischer Phasenwechselwirkung in unterschiedlichen Maßstabsebenen (Laborskala/Porenskala). Über direkte/indirekte Wägung der ein- und ausfließenden Phasen wird ein Bezug zwischen optischer und volumetrischer Phasenverteilung (bzw. –bilanzierung) hergestellt. Während die Übersichtskamera der Beobachtung der Phasenverteilung im gesamten Strömungsmodell diene, ermöglicht die Detailkamera die Beobachtung der dynamischen Gasphasenverteilung innerhalb von Porenklustern.

Die Experimente (Aufbau siehe Abbildung 11.15) wurden in Plexiglastanks (40 x 50 x 1 cm) mit offener Wasseroberfläche durchgeführt. Als Injektionsgas wurde Luft eingesetzt, um lösungsbedingte Volumen- bzw. Massenänderungen zu minimieren (eingestelltes Gleichgewicht zwischen Umgebungsluft und Porenwasser). Der Volumenstrom des Gases wird mit Hilfe eines Massflowcontrollers vorgegeben und kontrolliert. Das Gas wird in einer, dem Modell vorgeschalteten, Säule mit Wasser gesättigt und in das voll wassergesättigte poröse Medium über einen Injektionspunkt im unteren Bereich des Modells injiziert. Am Injektionspunkt wird der Lufteintrittsdruck gemessen. Der hydrostatische Druck wird über ein Überlaufsystem am Modellausgang während jeder Versuchsserie konstant gehalten. Vor jedem

Experiment wird die hydrostatische Druckhöhe mit Hilfe eines Glasröhrchens (Piezometer) bestimmt.

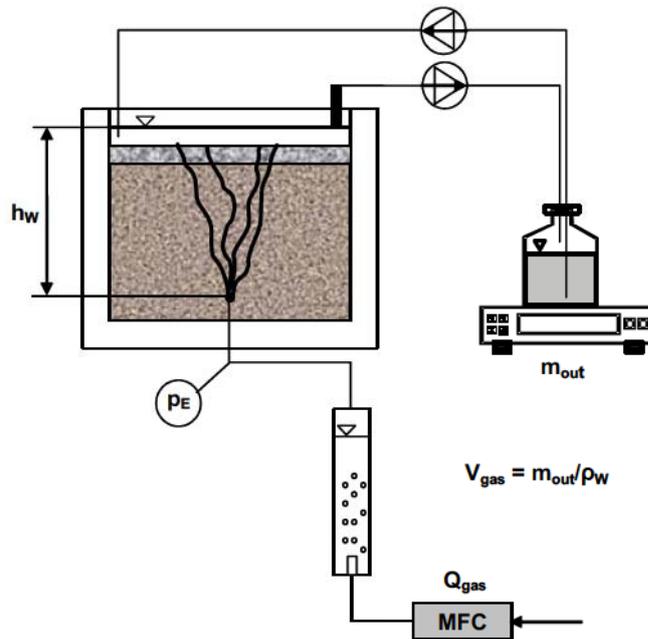


Abbildung 11.15: Experimenteller Aufbau der Visualisierungsexperimente

Der Lufteintrittsdruck und das verdrängte Poren-Wasservolumen (Äquivalent zum Gasvolumen) wurden kontinuierlich computergestützt aufgezeichnet. Die Ausbreitung der Gasphase wurde raum- und zeitlich skaliert mit dem optischen Beobachtungssystem des Mehrphasensimulators erfasst, bis ein stationärer Strömungszustand (Vergleich mit Messkurven) erreicht wurde. Um ein Aufschwimmen im oberen Bereich des Sedimentkörpers zu verhindern, wurde eine ca. 10 cm mächtige Stüttschicht von Bleikugeln der Korngröße 2 mm eingebracht. Aufgrund der ca. 6-fach höheren Feststoffdichte im Vergleich zu silikatischem Glaskugelsediment führte diese lithostatische Auflast zu einer, auch für höhere Gasvolumenströme, ausreichenden Stabilisierung des Sedimentkörpers. Der hydrostatische Druck, vorgegeben durch den Wasserstand im Modell, betrug während der Versuche 37 mbar und wurde konstant gehalten.

Stationäre Gasphasenverteilung als Funktion der Korngröße

Abbildung 11.16 zeigt die Gasphasenverteilung in den 3 Glaskugel-Sedimenten im stationären Zustand für einen konstanten Volumenstrom $Q_G = 10$ ml/min. Dargestellt sind die jeweiligen Differenzbilder zum wassergesättigten Anfangszustand ($Q_G = 0$; $S_G = 0$). Die Aufnahme und Darstellung der Gasphasen-Verteilungsmuster erfolgt auf Graustufenbasis.

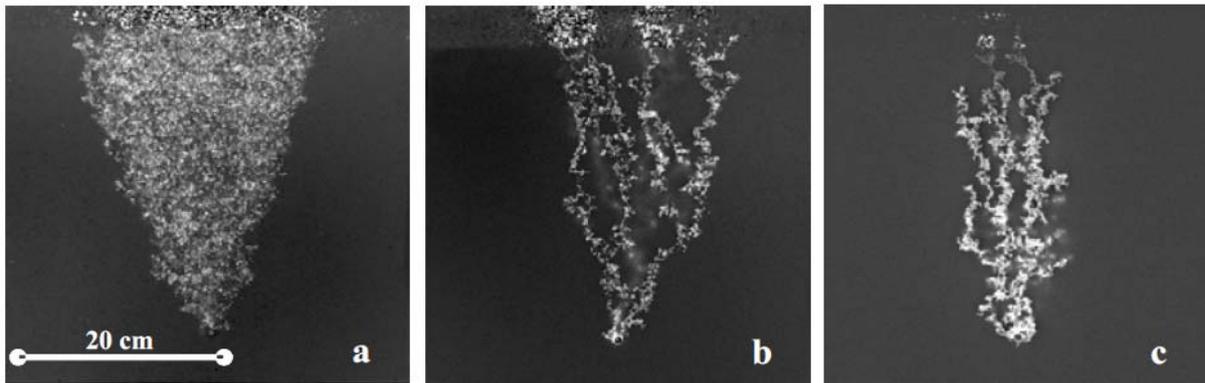


Abbildung 11.16: Gasphasenverteilungsmuster in Abhängigkeit zum Korndurchmesser: a) $d = 2$ mm; b) $d = 0.75 - 1$ mm; c) $d = 0.25 - 0.5$ mm [$Q_G = 10$ ml/min; Luft: weiss; Wasser: schwarz]

Auffällig ist der Unterschied zwischen der Verteilung der Gasphase im grobkörnigen Sediment $d = 2$ mm und den mittel-feinkörnigen Sedimenten $d = 0.75 - 1$ mm und $d = 0.25 - 0.5$ mm. Diese Bilder widersprechen der allgemeinen Vorstellung (siehe Abbildung 11), dass sich im grobkörnigen Sediment eine inhomogene Verteilung, gekennzeichnet durch wenige makroskopische Porenkanäle, einstellt, während sich in feinkörnigen Sedimenten dichte gasdurchströmte Kapillarnetzwerke ausbilden. Betrachtet man die Differenzbilder zwischen zwei Zeitpunkten mit $\Delta t = 1$ s (siehe Abbildung 10.17) so erkennt man für das grobkörnige Sediment $d = 2$ mm die Inkohärenz der Gasströmung.

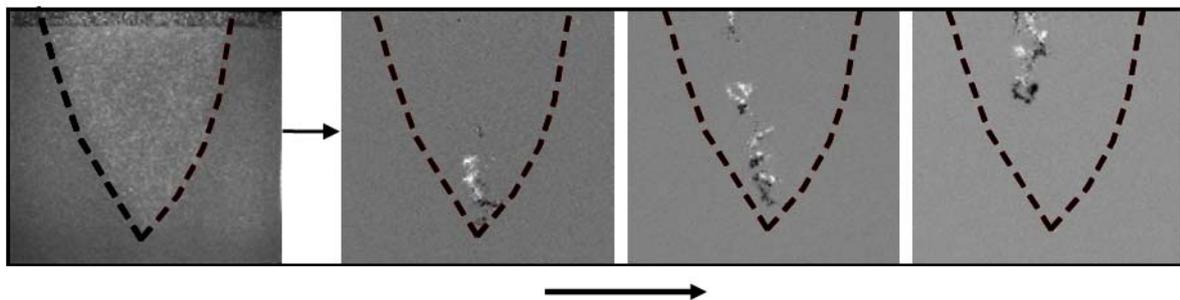


Abbildung 11.17: Makroblasen-Aufstieg in 2 mm-Glaskugelsediment im stationären Zustand: Differenzbilder zwischen 0 und 1, 1 und 2, 2 und 3 sec [$Q_G = 10$ ml/min]

Die Differenzbilder (hier nicht dargestellt) für die feinkörnigeren Glaskugel-Sedimente sind identisch, d.h. es liegt hier ein kohärentes Strömungsverhalten vor. Die in Abbildung 11.16a dargestellte hohe Gassättigung besteht i.W. aus getrappten Gasblasen. In den grossen Porenkanälen sind die Reibungskräfte nicht in der Lage eine stabile Phasengrenzfläche aufrechtzuerhalten. Die Kapillarkräfte dominieren und führen zur so genannten Raileigh-Instabilität (snap-of-Effekt). Wegen der hohen Symmetrie im Glaskugelsediment sucht sich der Gastrom ständig neue (gleichwahrscheinliche) Wege. Der stationäre Zustand ist erreicht, wenn jeder neue Weg auf eine getrappte Gasblase führt, so dass die Gassättigung nicht mehr

zunehmen kann. Phänomenologisch kann der Gasvolumenstrom in den 3 Glaskugel-Sedimenten wie folgt beschrieben werden:

Grobkörniges Sediment $d = 2 \text{ mm}$: Der inkohärente Gasphasentransport bewirkt zunächst eine permanente Erweiterung des gasgefüllten Porenraumes, bis im stationären Zustand (Abbildung 16a) ein stabiles, trichterförmiges Netzwerk des gasgefüllten Porenraumes entstanden ist. Es sind makroskopisch keine gasdurchflossenen Kanäle erkennbar. Innerhalb des Injektionstrichters erfolgt der Gasphasentransport im stationären Zustand über Makroblasen-Cluster, die überwiegend entlang der zentralen Achse des Trichters auftriebsgetrieben zur Oberfläche aufsteigen. Abbildung 10.17 zeigt beispielhaft die Gasphasenausbreitung im stationären Zustand. Dargestellt sind Differenzbilder in einer zeitlichen Abfolge von 1 s zwischen einem festgelegten Zeitpunkt t_0 und dem darauf folgenden Bild. Zu erkennen sind elliptisch geformte Blasen-Cluster mit einem Durchmesser von einigen Zentimetern. Der Gasphasenfluss erfolgt nicht gleichmässig, sondern pulsierend. Dieses Pulsieren bzw. das kurzzeitige Abreißen des Gasphasenflusses spiegelt sich in der Schwankung des Lufteintrittsdruckes (3 - 4 mbar) wieder.

Mittelkörniges Sediment $d = 0.75 - 1 \text{ mm}$: Im Sediment mit einem Korndurchmesser $d = 0.75 - 1 \text{ mm}$ tritt die Gasphase in fein-vernetzten Kanälen in das Sediment ein (Abbildung 18/a). Im stationären Zustand wird das makroskopische Kanalnetzwerk kohärent durchflossen. Offenbar führen die dominierenden Reibungskräfte in den gasdurchströmten Kapillaren (Kapillare i.S. von Abbildung 11.3) zu stabilen Phasengrenzflächen, wobei laterale „Kapillaräste“ von der Hauptkapillare abzeigen. Die Strömungsmuster sind denen von LENORMAND ET AL. (1988) im Bereich des „*viscous fingering*“ ähnlich.

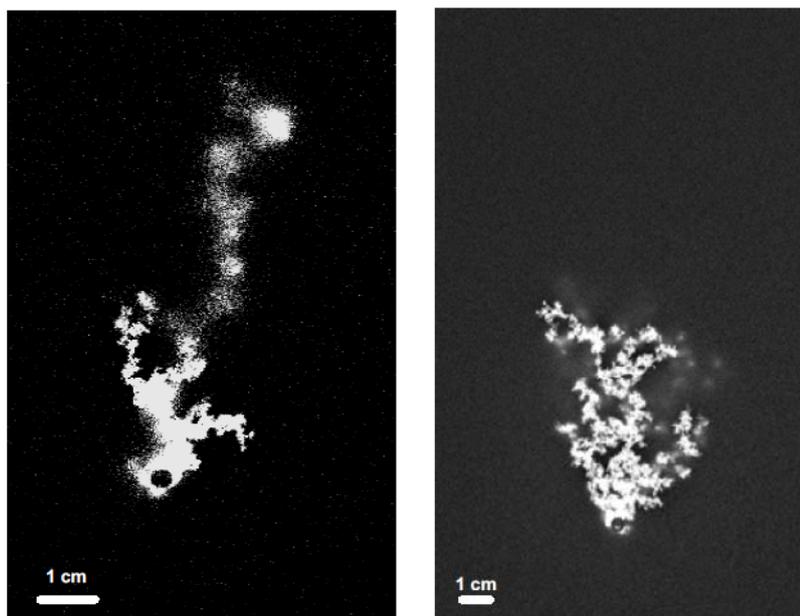


Abbildung 11.18: Initialer Gaseintritt in Glaskugelsediment: a) $d = 0.75 - 1 \text{ mm}$; b) $d = 0.25 - 0.5 \text{ mm}$
[$Q_G = 10 \text{ ml/min}$]

Feinkörniges Sediment $d = 0.25 - 0.5 \text{ mm}$: Der Gastransport im Sediment der Korngrösse $d = 0.25 - 0.5 \text{ mm}$ ist dem des mittelkörnigen Sedimentes ähnlich. Im stationären Zustand liegt eine kohärente Gasströmung vor. Das laterale „fingering“ ist jetzt ausgeprägter (Abbildung 11.18/b). Druckschwankungen, wie sie bei einer Korngrösse $d = 2 \text{ mm}$ zu finden waren, lassen sich für das fein- und mittelkörnige Sediment nicht beobachten. Dies unterstützt die optisch-makroskopische Beobachtung kohärenter Gasströmungen.

11.5 Zusammenfassung

Ziel des Forschungsprojektes war es, wichtige Prozesse, die die Effizienz von Direktgasinjektionen in poröse Medien (Grundwasserleiter) bestimmen, im Bench-Scale zu verstehen, Prozessmodelle zu validieren und Prognosemodelle für reale Standorte zu entwickeln.

Die eingangs beschriebenen Prozesse zum Massentransfer zwischen wässriger Phase und Gas-Phase, zum Gasphasen-Transport und zur Gas-Phasenverteilung wurden in den letzten 3 Jahren zusammen mit dem Grundwasserforschungs-Institut Dresden mit Hilfe von Kleinsäulen-, Grosssäulen-, Tankexperimenten und 2D-Visualisierungsexperimenten intensiv untersucht (GEISTLINGER ET AL. 2003a, b; LAZIK ET AL. 2002).

Zur Beschreibung des Massentransfers zwischen residualen Mischgasphasen und mobilen Wasserphasen wurde basierend auf einer Sherwood-Zahl-Parametrisierung für die Massentransferkoeffizienten ein kinetisches Mehrkomponenten-Modell entwickelt. Kleinsäulenexperimente dienten der Validierung des Modells. Während der Experimente wurde reines Sauerstoffgas in ein wassergesättigtes Sediment (Mittelsand) injiziert und die Auflösung residualer Sauerstoff-Gasphasen unter dem Einfluss unterschiedlicher Gelöstgase im anströmenden Wasser (He, Ar, N₂) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die kinetische Mehrkomponenten-Theorie die Durchbruchkurven für unterschiedliche Mischgasphasen und Abstandgeschwindigkeiten hinreichend gut beschreibt.

Mit Hilfe eines optisch-gravimetrischen Messplatzes wurden Untersuchungen zu Gasphasen-Verteilung und -Transport in Einkorn-Glaskugelsedimenten durchgeführt. In 2D-Tankexperimenten wurden Gasphasenströmungsmuster in Abhängigkeit von der Korngrösse und dem Gasvolumenstrom visualisiert und phänomenologisch mit Hilfe der modifizierten Kapillarzahl klassifiziert. Die Untersuchungen zeigen, dass bei einem Gasvolumenstrom ($Q = 10 \text{ ml/min}$) für die fein- und mittelkörnigen Einkorn-Glaskugelsedimente mit Korngrössen $d < 2 \text{ mm}$ kohärente Strömungsmuster vorliegen (grosse Kapillarzahlen), während das grobkörnige Einkorn-Glaskugelsediment $d > 2 \text{ mm}$ ein inkohärenter Gasphasentransport (kleine Kapillarzahlen) zeigt. Wir vermuten, dass die Strömungsmuster durch den interessanten Phasenübergang vom „*viscous fingering*“ (grosse Kapillarzahlen) zum „*capillary fingering*“ (kleine Kapillarzahlen) erklärt werden können. Zum experimentellen Nachweis müssen die

bisherigen vertikalen Gasinjektionsversuche horizontal durchgeführt werden, um gravitative Instabilitäten auszuschliessen.

Danksagung

Unser Dank gilt Herrn Dr. K.-P. Knobel (BMBF-Projektträger Wassertechnologie und Entsorgung) und Herrn Dr. H. Weiß (Leiter UFZ-Projektbereich Industrie- und Bergbaufolgelandschaften) für die Förderung unseres Projektes (SAFIRA-Teilprojekt C1.1; Förderkennzeichen: 02WT9947/8) sowie die logistische Unterstützung.

Herrn Prof. L. Luckner (GFI Dresden) und seiner Arbeitsgruppe gebührt unser Dank für die intensive fachliche Diskussion sowohl der experimentellen als auch der theoretischen Ansätze und Arbeiten.

Dem BMBF und dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle gilt unser Dank für die Projektfinanzierung und die infrastrukturelle Unterstützung.

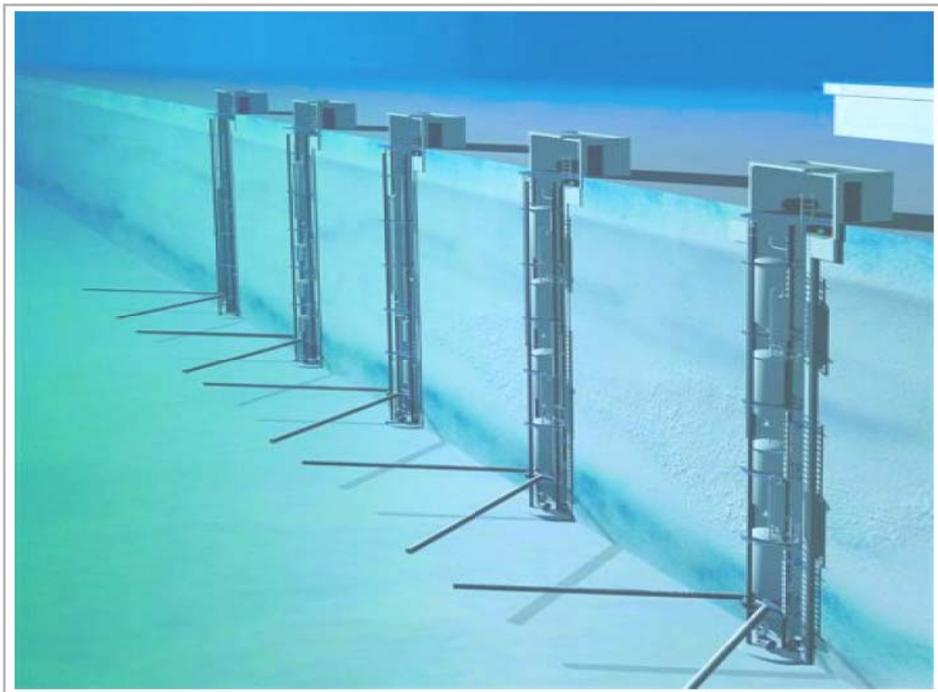
Literatur

- AKER, E., K. MALOY, A. HANSEN, AND G. BATROUNI (1998): A Two-Dimensional Network Simulator for Two-Phase Flow in Porous Media.- *Transport in Porous Media* **32**: 163 – 186.
- BAKKER, L. M., H. TONNAER, H. S. MICHELBERGER, C. G. PIJLS, AND P. FILIPPONI (2000): Full Scale Operation of Aerobic biobarriers.- In: Proc. CONSOIL-Conference, Leipzig, Sept. 2000, 932 – 938.
- BROOKS, M. C., W. R. WISE & ANNABLE, M.D. (1999): Fundamental changes in situ air sparging flow patterns.- *Ground Water Monitoring and Remediation* **19**(2): 105-113.
- BUSCH, K.-F., LUCKNER, L. & TIEMER, K. (1993): Geohydraulik.- in: Lehrbuch der Hydrogeologie, Hrsg. G. Matthes, Bd. 3, 3., neubearbeitete Auflage, Gebrüder Borntraeger Verlag, Berlin-Stuttgart, 497 S.
- CIRPKA, O.A. & KITANIDIS, P.K. (2001): Transport of volatile compounds in porous media in the presence of a trapped gas phase.- *Journal of Contaminant Hydrology*, **49**, 263-285
- CLAYTON, W. S. (1998): Field and laboratory investigation of air fingering during air sparging.- *Ground Water Monitoring & Remediation* **18**(3): 134-145.
- DONALDSON, J. H., J. D. ISTOK, ET AL. (1997): Development and testing of a kinetic model for oxygen transport in porous media in the presence of trapped gas.- *Ground Water* **35**(2): 270-279.
- DULLIEN, F.A.L. (1992): *Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure*.- Academic Press, San Diego
- DULLIEN, F.A.L. (2000): *Capillary and Viscous Effects in Porous Media*.- in: *Handbook of Porous Media* (ed. by K. Vafai), M. Dekker, Inc., New York, Basel
- FIELDS, K., GIBBS, J., CONDIT, W. & WICKRAMANAYAKE (2002): *Air Sparging-A Project Manager's Guide*.- Batelle Press, Columbus, Ohio

- FRY, V. A., SELKER, J. S. & GORELICK, S. M. (1997): Experimental investigations for trapping oxygen gas in saturated porous media for in situ bioremediation.- *Wat. Resour. Res.* 33: 2687 - 2696.
- GEISTLINGER, H., D. LAZIK, A. BECKMANN, D. EISERMANN, G. KRAUSS & U. MAYER (2003a): Experimental and theoretical investigations of oxygen phase transfer: Reactive transport modelling of an in situ oxygen bubble wall, *Proc. GeoProc2002*, March 4 – 7, Bremen, Germany, VCH-Wiley publication, 19 - 36.
- GEISTLINGER, H, D. EISERMANN, M. SCHIRMER, U. MAYER & CLEMENT (2003b): Development of new Modeling Tools for Designing and Optimizing Reactive Gas Walls, *Proc. World Water & Environmental Resources Congress 2003*, June 23 – 26, Philadelphia, USA.
- HOLOCHER., J., PEETERS., F., AESCHBACH-HERTIG., W., KINZELBACH., W. & KIPFER., R. (2003): Kinetic Model of Gas Bubble Dissolution in Groundwater and Its Implication for the Dissolved Gas Composition.- *Environ. Sci. Technol.* 37(7):1337-1343.
- Ji, W., A. DAHMANI, A. AHLFELD, D.P. LIN, J.D. & HILL, E.(1993): Laboratory Study of Air Sparging: Air Flow Visualization.- *Ground Water Monitoring & Remediation* 13(4): 115-126.
- JOHNSON, P. C., A. DAS & BRUCE, C. (1999): Effect of flow rate changes and pulsing on the treatment of source zones by in situ air sparging.- *Environmental Science & Technology* 33(10): 1726-1731.
- JOSEPH, D.D. & RENARDY, Y.Y. (1993): *Fundamentals of Two-Fluid Dynamics. Part II: Lubricated Transport, Drops and Miscible Liquids.- Springer Verlag New York, Interdisciplinary Applied Mathematics Series vol. 4*
- LAZIK, D., H. GEISTLINGER, G. KRAUSS, A. BECKMANN & M. SCHIRMER (2002): Untersuchungen zum Strömungsverhalten und zur Lösungskinetik von Gasen im Mehrphasensystem „Aquifer“.- *GRUNDWASSER*, 3/2002, 146-155
- LEONORMAND, R., TOUBOUL, E. & ZARCONE, C. (1988) : Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media.- *Journal of Fluid Mechanics* 189 : 165-187
- LUCKNER, L. (2001): Wirkung von Gasen auf den reaktiven Stofftransport im Mehrphasensystem Untergrund.- *Grundwasser* 6 (4): 155 – 162.
- LUCKNER, L., Weber, R. & Giese, R. (2001): Untersuchung des vertikalen und horizontalen Gastransports im Grundwasserleiter im Bench-Scale. *UFZ-Report 08/99*, April 2001.
- MILLER, C.T., M.M. POIRIER-MCNEILL & A.S. MAYER (1990): Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics, *Water Resour. Res.*, 26, 2783 – 2796.
- MORROW, N.R. & SONGKRAN, B. (1981): Effect of viscous and buoyancy forces on nonwetting phase trapping in porous media.- in: *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, edited by D.O. Shah, Plenum, New York, 387-411
- PETERSON, J. W., P. A. LEPCZYK & LAKE, K.L. (1999): Effect of sediment size on area of influence during groundwater remediation by air sparging: A laboratory approach.- *Environmental Geology* 38(1): 1-6.
- PETERSON, J. W., MURRAY, K.S., TULU, Y.I., PEULER, B.D. & WILKENS, D.A. (2001): Airflow geometry in air sparging of fine-grained sands.- *Hydrogeology Journal* 9(2): 168-176.

- PETERSON, J.W. & MURRAY, K.S. (2003): Grain-size heterogeneity and subsurface stratification in air sparging of dissolved-phase contamination: laboratory experiments-field implications.- *Environmental & Engineering Geoscience*, Vol. IX, No. 1: 71-82.
- PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T. & FLANNERY, B.P. (1992): *Numerical Recipes in C.- 2nd Edition*, Cambridge University Press,
- SAHIMI, M. (1995): *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock.- VCH*, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 482 S.
- SCHWARZENBACH, R.P., P.M. GSCHWEND & D.M. IMBODEN (2003): *Environmental Organic Chemistry.- 2nd Edition*, New York: Wiley & Sons, 2003.
- TREYBAL, R.E. (1987): *Mass-Transfer Operations.- McGraw-Hill*, New York
- WAN, J., S. VEERAPANENI, F. GADELLE & T.K. TOKUNAGA (2001): Generation of stable microbubbles and their transport through porous media.- *Water Resources Research* 37(5): 1173-1182.

Zusammenfassender Abschlussbericht -
Projektverbund



(Quelle: wda)

Herausgeber:
Holger Weiß, Georg Teutsch, Birgit Daus

*UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Helmholtz-Gemeinschaft,
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig*