

# Interpretation von Gas-Tracer-Versuchen zur Abschätzung des Sättigungszustandes von in-situ Gaswänden

Helmut Geistlinger, Detlef Lazik, Annika Beckmann, Gunnar Krauss

UFZ-Umweltforschungszentrum, Department Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Straße 4, 06120 Halle/Saale E-mail: helmut.geistlinger@ufz.de

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. Gas-Tracer-Versuche 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, N<sub>2</sub>) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die kinetische Mehrkomponenten-Theorie die Durchbruchskurven für unterschiedliche Mischgasphasen und Abstandsgeschwindigkeiten hinreichend gut beschreibt.

## 1 Einleitung

Das Einbringen von reaktiven Gasen in den Untergrund mittels Direktgasinjektion stellt eine vielversprechende und kostengünstige in-situ Technologie zur Sanierung kontaminiertes 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 Mitteldeutschlands anzutreffen sind, angewendet werden.

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 Gas-Tracer-Versuche zur Abschätzung des Sättigungszustandes interpretieren zu können.

Ein Prozessverständnis einer *Reaktiven Gaswand* zur Stimulation des aeroben Abbaus von Chlorbenzol erfordert die Beschreibung einer Mischgasphase, zusammengesetzt aus den wesentlichen Gelöst-Gaskomponenten, den volatilen Schadstoffen im Aquifer und den injizierten Gaskomponenten (siehe LAZIK et al. 2002).

## 2 Konzeptionelles Prozessmodell

Das konzeptionelle Prozessmodell für den MT zwischen residualen Mischgasphasen und mobilen Wasserphasen basiert auf dem stagnant-film-Modell. Wegen der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase wird die Ausbreitung der Diffusionsschicht  $\delta_i$  von der jeweiligen Komponente abhängen. Für eine ausführliche Diskussion des stagnant-film-Modells siehe SCHWARZENBACH et al. (2003).

### 2.1 Definitionen

Die Mischgasphase besteht aus  $k$  Komponenten. Die Konzentration  $c_i^g$  [mol·L<sup>-1</sup>] 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<sup>-1</sup>] 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 Daltonischen 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.

## 2.2 Kinetische Mehrkomponenten-Theorie

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

$$\mu_g^i = \mu_w^i. \quad (6)$$

Der  $i$ -Moltransfer für eine Gasblase wird durch die Flussdichte  $j_i$  [mol·s<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>] durch die Phasengrenzfläche beschrieben:

$$j_i = \beta_i \cdot \left( \frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right), \quad (7)$$

wobei  $\beta_i$  den Massentransferkoeffizienten beschreibt.

Der Fluss  $J_i$  [mol·s<sup>-1</sup>] ergibt sich dann als Produkt aus Phasengrenzfläche  $A_b^*$  [m<sup>2</sup>] und Flussdichte:

$$J_i = A_b^* \cdot \beta_i \cdot \left( \frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right). \quad (8)$$

Bezeichnet  $A_b^0$  [m<sup>2</sup>] die Oberfläche der Gasblase, dann ist in erster Näherung die effektive Phasengrenzfläche

$$A_b^* \cong \phi \cdot A_b^0 = \phi \cdot 4\pi \cdot r_b^2. \quad (9)$$

Die Summation über alle Gasblasen bezogen auf das Volumen  $V$  [m<sup>3</sup>] der porösen Matrix liefert den bekannten Ausdruck für die effektive, spezifische Phasengrenzfläche:

$$\left( \frac{A_g}{V} \right)^* = \phi \cdot \frac{3\theta_g(t)}{r_b(t)}, \quad (10)$$

( $\theta_g$  - volumetrischer Gasgehalt)

mit dem zeitabhängigen Gasblasenradius

$$r_b(t) = r_b(0) \cdot \left( \frac{\theta_g(t)}{\theta_g(0)} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

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

Damit lässt sich für die zeitliche Änderung der  $i$ -ten Komponente der residualen Gasphase die folgende DGL aufschreiben (12):

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

wobei die letzten beiden Gleichheitszeichen in Gleichung 12 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:

$$\tilde{c}_i^g = \frac{c_i^g}{H_i}. \quad (13)$$

Das gesamte Differentialgleichungssystem für die kinetische Mehrkomponenten-Theorie lautet:

mobile Wasserphase:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i^w = \frac{1}{\theta_w} \frac{\partial}{\partial x} \theta_w \cdot D_i^w \frac{\partial}{\partial x} c_i^w - v_w \frac{\partial}{\partial x} c_i^w + \frac{R_i^w}{\theta_w} \\ i = 1 \dots k, i \neq H_2O \quad (14a)$$

immobile Gasphase:

$$\frac{\partial(\tilde{c}_i^g)}{\partial t} = - \frac{R_i^w}{\theta_g \cdot H_i} - \frac{\tilde{c}_i^g}{\theta_g} \cdot \frac{\partial \theta_g}{\partial t} \\ i = 1 \dots k - 1, i \neq H_2O \quad (14b)$$

Gassättigung:

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial t} = \frac{-\frac{RT}{\tilde{p}_g} \sum_{i \neq H2O} R_i^w - \rho_w \cdot g \cdot \frac{\theta_g}{\tilde{p}_g} \cdot \frac{\partial h_w}{\partial t}}{1 - \frac{p_c}{3\tilde{p}_g}} \quad (14c)$$

( $h_w(x, t)$  – 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.

## 2.3 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:

- Gasblasen in einer ruhenden Flüssigkeit (no-flow-Regime oder rein diffusiver MT) und
- Gasblasen, welche durch eine vorbeifließende Wasserphase aufgelöst wird (flow-Regime oder konvektiver MT).

Für den rein diffusiven MT-Koeffizienten (MTK) geben SCHWARZENBACH et al. (2003, S. 871) den folgenden Ausdruck an:

$$\beta_i = \frac{D_i^w}{\delta_i} = D_i^w \cdot \left( \frac{1}{r_b} + \frac{1}{\tilde{\delta}_i} \right). \quad (15)$$

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

$$\tilde{\delta}_i(u) \approx \sqrt{D_i^w \cdot \tau} = \sqrt{\frac{D_i^w \cdot \pi \cdot r_b}{u}}. \quad (16)$$

Setzt man (16) in (15) ein, dann erhält man für die Geschwindigkeitsabhängigkeit des MTKs eine erste Näherung, das so genannte Kontakt-Zeit-Modell (HOLOCHER et al. 2002):

$$\beta_i(u) = D_i^w \left( \frac{1}{r_b} + \sqrt{\frac{u}{\pi \cdot r_b \cdot D_i^w}} \right). \quad (17)$$

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)):

$$\beta_i = \frac{D_i^w}{\delta_i(u)} = \frac{Sh_i}{2 \cdot r_b} \cdot D_i^w, \\ Sh_i = 2 + a \cdot Re^{0.779} \cdot Sc^{0.546}. \quad (18)$$

Die Reynolds-Zahl  $Re$  bzw. Schmidt-Zahl  $Sc$  sind wie folgt definiert:

$$Re = \frac{2 \cdot u_w \cdot r_b}{\nu_w}, \quad Sc = \frac{\nu_w}{D_i^w}, \quad (19)$$

wobei  $\nu_w$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ] die kinematische Viskosität bedeutet und  $a$  eine für alle Komponenten gleiche Konstante. Dieser Parametrisierung liegt die Hypothese zugrunde, dass die geschwindigkeits-abhängige Schichtdicke allein durch bekannte physiko-chemische Parameter, wie Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase und Viskosität der wässrigen Phase, bestimmt ist:

$$\delta_i(u) = f(r_b, u, D_i^w, \nu_w) = 2r_b \cdot Sh_i^{-1}(r_b, u, D_i^w, \nu_w) \quad (20)$$

## 3 Gas-Tracer-Versuche

Die durchgeführten Säulenversuche dienten 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 (Gleichung 20) für relevante Gase. Während der Experimente wurde reines Sauerstoffgas in ein wassergesättigtes Sediment (Mittelsand) injiziert und die Auflösung residualer 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  $20 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$  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 ( $u = 10 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$  und  $5 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ ) auf den Lösungsprozess wurde in einer zweiten Versuchsserie für die Mischgasphase  $\text{O}_2/\text{N}_2$  untersucht:

- Experiment 7 und 8:  $u = 10 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ ,
- Experiment 9 und 10:  $u = 5 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ .

### 3.1 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 Versuche mit versuchstechnisch dicht gepacktem Mittelsand (statisch eingespannt) gezeigt haben. Als Sediment wurde bei den Säulenexperimenten Mittelsand entsprechend Tabelle 1 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 Eintragspunkt am Boden der Säule erfolgen konnte. 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

**Tab. 1: Relevante Parameter der Säulenversuche.**

Parameter	
Sedimenttyp	Mittelsand
Mittlerer Korndurchmesser $d_{50}$ [mm]	0,3
Feststoffdichte $\rho_s$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,65
Spez. Oberfläche [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,286
Lagerungsdichte $\rho_b$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1,69
Porosität $\phi$ [%]	36–37
Säulenlänge $l$ [cm]	94,2
Säulendurchmesser $d$ [cm]	2,14

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 ermöglichen 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 Durchflussszelle mit Hilfe eines fiber-optischen Sauerstoffsensors. Die computergestützte 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 Experiments aufeinander folgende konservative Bromid-Tracer injiziert. Alle Experimente wurden in einem Kühlraum bei konstanter Temperatur von

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

## 3.2 Ergebnisse

### 3.2.1 Erste Versuchserie: 3 Mischgasphasen bei $u = 20 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$

In Abbildung 1 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<sub>2</sub>/He- und O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgasphasen gleich schnell auflösen. Der Auflösungsprozess der O<sub>2</sub>/Ar-Mischgasphase läuft wesentlich langsamer ab. Die ermittelten Zeiten  $t_{max}$  (Erreichen des Maximalwertes) stimmen mit den maximalen Durchbruchszeiten ( $((C_{O_2}^w(x=L, t_{max}) \approx 0)$ , siehe Abbildung 2) gut überein.

In Abbildung 2 sind die Durchbruchskurven für die Experimente 1–6 für eine mittlere Geschwindigkeit von ca.  $20 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$  dargestellt.

Deutlich zu erkennen ist der charakteristische Abfall der Durchbruchskurve für jede Mischgasphase, wobei korrespondierend zu dem Verlauf der relativen Permeabilität die O<sub>2</sub>/He- und O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgasphasen ähnliche Durchbruchskurven erzeugen und die O<sub>2</sub>/Ar-Mischgasphase ein qualitativ anderes Auflösungsverhalten aufweist.

### 3.2.2 Zweite Versuchserie: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgasphase bei variabler Abstandsgeschwindigkeit

In der zweiten Versuchsserie wurden 4 weitere Experimente für die Mischgasphase O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei reduzierten Abstandsgeschwindigkeiten ( $u = 10 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$  und  $5 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ ) durchgeführt. In Abbildung 3 sind die Durchbruchskurven für die Experimente 7–10 dargestellt. Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in den Experimenten mit N<sub>2</sub> als Spülgas in der ersten Versuchsserie, wobei die Sauerstoffgasphase nach 0,4 und 0,8 Tagen aufgelöst wurde.

## 3.3 Diskussion

Vergleicht man die Henry-Koeffizienten in Tabelle 2, so erkennt man, dass Ar und O<sub>2</sub> nahezu gleiche Henry-Koeffizienten aufweisen, während die Henry-Koeffizienten für N<sub>2</sub> und He deutlich größer sind. Physikalisch bedeutet dies, dass die Ar-Molzahl, die von der Wasserphase in die

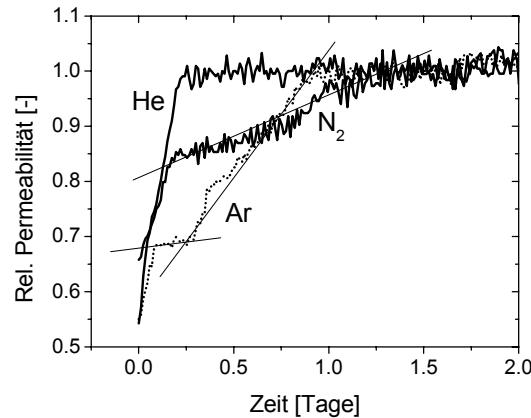


Abb. 1: Relative Permeabilität über die Zeit für 3 Mischgasphasen (O<sub>2</sub>/He – dicke Linie, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> – dicke Linie, O<sub>2</sub>/Ar – gepunktete Linie) bei einer Geschwindigkeit von ca.  $20 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ . Die dünnen Linien charakterisieren den mittleren Anstieg.

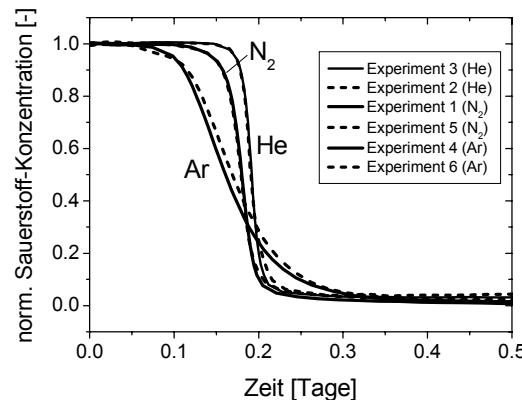


Abb. 2: Experimentelle Durchbruchskurven für 3 Mischgasphasen (O<sub>2</sub>/He, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Ar) bei einer Geschwindigkeit von ca.  $20 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ .

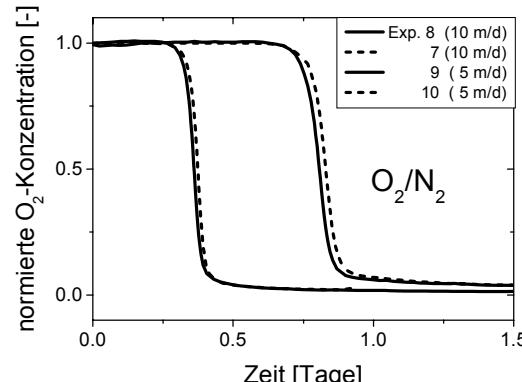


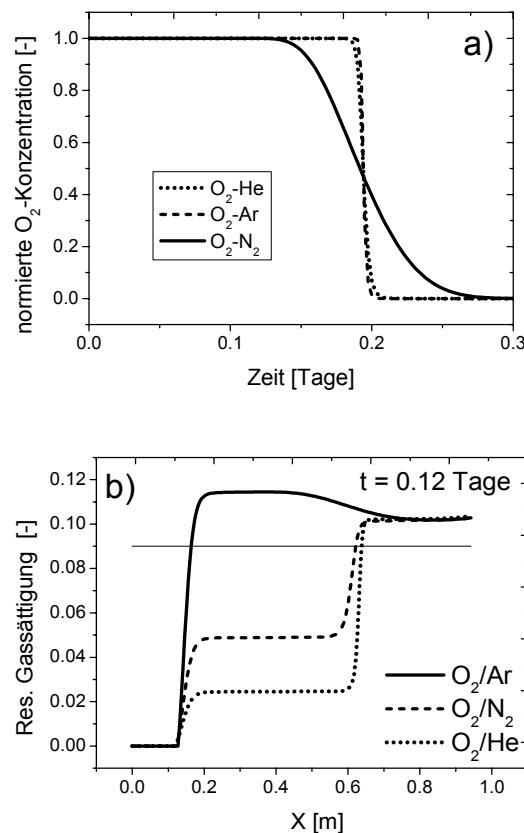
Abb. 3: Durchbruchskurven für verschiedene Geschwindigkeiten der mobilen Wasserphase ( $u = 5 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$  und  $u = 10 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ ).

Gasphase übergeht, fast durch die O<sub>2</sub>-Molzahl, die die Gasphase verlässt, kompensiert wird. Folglich bleibt das Volumen der Gasphase konstant und der O<sub>2</sub>-Partialdruck nimmt ab. Dies ist die Ursache für den langsameren Lösungsprozess. Im Fall von He kann nur ein Viertel der O<sub>2</sub>-Molzahl kompensiert werden. Folglich läuft der Lösungsprozess bei höherem O<sub>2</sub>-Partialdruck ab, d.h. wesentlich schneller.

Dieses qualitativ unterschiedliche Verhalten der Durchbruchskurven kann man durch ein instruktives Beispiel (gleiche Anfangs- und Randbedingungen: Gassättigung  $S_g = 0,09$ , Darcy-Flussdichte  $q = 6,3 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ ) mit Hilfe der lokalen Gleichgewichtstheorie verstehen (siehe Abbildung 4).

Wie aus Abbildung 4a zu erkennen ist, beschreibt das lokale Gleichgewichtsmodell den in den Experimenten beobachteten qualitativen Verlauf der Durchbruchskurven. Interessant ist der in Abbildung 4b dargestellte Verlauf der Gassättigung in der Säule. Man erkennt 2 Lösungsfronten bei  $x = 0,15 \text{ m}$  (vollständige Auflösung der 1-komponentigen Gasphase bestehend aus dem jeweiligen Spülgas) und  $x = 0,6 \text{ m}$  (vollständige Sauerstoffauflösung). Während die Gassättigung für He und N<sub>2</sub> 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).

Der Vergleich zwischen Multikomponententheorie, lokaler Gleichgewichtstheorie und den experimentellen Werten ist für je ein Experiment pro Mischgasphase und pro Geschwindigkeit ist in den Abbildungen 5a–c und 6 dargestellt.



**Abb. 4:** Lokales Gleichgewichts-Modell für 3 Mischgasphasen (O<sub>2</sub>/He, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Ar):

**a) Durchbruchskurven**

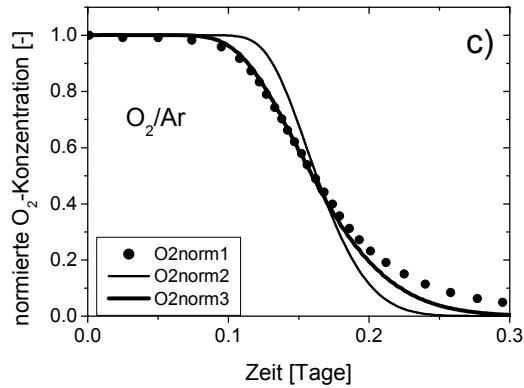
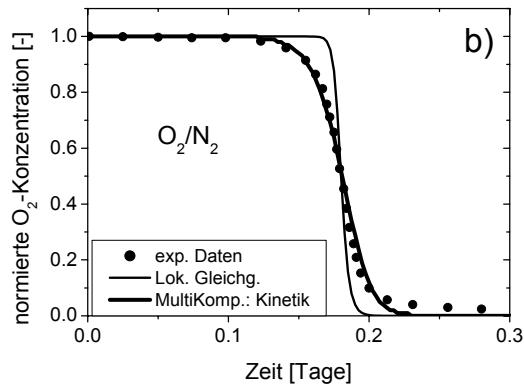
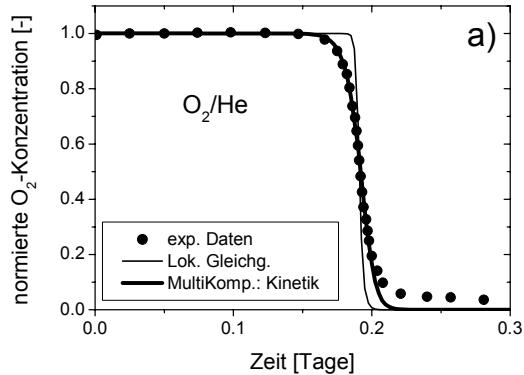
**b) ortsabhängige Gassättigung in der Säule zum Zeitpunkt  $t = 0,12 \text{ Tage}$ . Die Anfangssättigung von 0,09 ist durch die dünne horizontale Linie dargestellt.**

**Tab. 2: Henry-Koeffizienten und Diffusionskoeffizienten.**

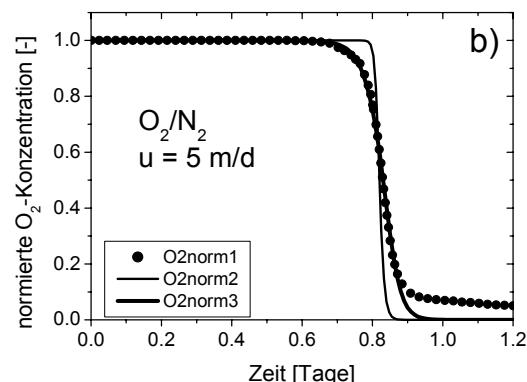
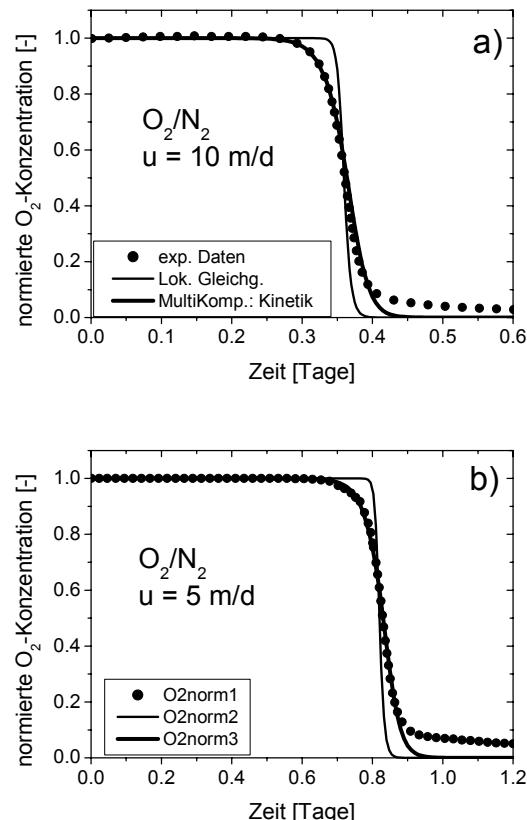
Gas	Diffusionskoeffizient in Wasser (10 °C) [cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Henry-Koeffizient (10 °C) [-]	$C_w$ für reines Gas (10 °C, 1,013 bar) [mmol·L <sup>-1</sup> ]
He	$5,68 \cdot 10^{-5}$	98,6	0,44
Ar	$1,89 \cdot 10^{-5}$	23,0	1,87
O <sub>2</sub>	$1,59 \cdot 10^{-5}$	25,4	1,68
N <sub>2</sub>	$1,31 \cdot 10^{-5}$	52,3	0,82

Wie aus den Abbildungen 5 und 6 ersichtlich, beschreibt die kinetische Mehrkomponenten-Theorie die Durchbruchskurven für unterschiedliche Mischgasphasen und Abstandsgeschwindigkeiten hinreichend gut. Wir betonen, dass allen Durchbruchskurven die gleiche funktionale Beziehung (20) zugrunde liegt ( $a = 1,0$ ). Die experimentellen Parameter, die für die Modellierung verwendet wurden, sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die theoretischen Gassättigungen des

lokalen Gleichgewichtsmodell und des kinetischen Modells sind gleich und liegen innerhalb der Schwankungsbreite der experimentell ermittelten Werte.



**Abb. 5:** 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.



**Abb. 6:** Vergleich zwischen Experiment (dicke Punkte) und Theorie für verschiedene Geschwindigkeiten der mobilen Wasserphase: dünne Linie – lokales Gleichgewichtsmodell; dicke Linie – kinetisches Modell.

**Tab. 3: 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 <sub>w_top</sub> [bar]	0,069	0,072	0,071	0,068	0,07
k <sub>f</sub> [m·d <sup>-1</sup> ]	16,42	18,4	17,8	15,38	19,01
q [m·d <sup>-1</sup> ]	6,53	6,34	6,36	3,19	1,58
Dispersivität [m]	0,0027	0,0028	0,0026	0,0018	0,0018
S <sub>g</sub> - Tracer [%] <sup>1</sup>	-	-	7,18	7,77	7,72
S <sub>g</sub> - k <sub>f</sub> [%] <sup>2</sup>	9,77	9,75	7,17	6,28	13,58
S <sub>g</sub> - Wägung [%] <sup>3</sup>	6,99	6,84	7,38	6,79	4,33
S <sub>g</sub> - LocEqu [%] <sup>4</sup>	8,4	9,2	7,18	8,4	10
S <sub>g</sub> - Multicomp [%] <sup>5</sup>	8,4	9,2	7,18	8,4	10

<sup>1</sup> bei max. residualer Gassättigung S<sub>g</sub> über Br-Tracer bestimmt<sup>2</sup> bei max. residualer Gassättigung S<sub>g</sub> über k<sub>f</sub>-Wert bestimmt<sup>3</sup> bei max. residualer Gassättigung S<sub>g</sub> über Wägung bestimmt<sup>4</sup> Gassättigung S<sub>g</sub> mit lokaler Gleichgewichtstheorie bestimmt<sup>5</sup> Gassättigung S<sub>g</sub> kinetischer Mehrkomponenten-Theorie bestimmt

## 5 Literaturverzeichnis

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.

LAZIK, D., GEISTLINGER, H., KRAUSS, G., BECKMANN, A. & SCHIRMER, M. (2002): Untersuchungen zum Strömungsverhalten und zur Lösungskinetik von Gasen im Mehrphasensystem „Aquifer“. – Grundwasser, **3**: 146—155.

LUCKNER, L. (2001): Wirkung von Gasen auf den reaktiven Stofftransport im Mehrphasensystem Untergrund. – Grundwasser, **6** (4): 155—162.

MILLER, C.T., POIRIER-MCNEILL, M.M. & MAYER, A.S. (1990): Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics. – Water Resour. Res., **26**: 2783—2796.

PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T. & FLANNERY, B.P. (1992): Numerical Recipes in C. – 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge (University Press).

SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M. & IMBODEN, D.M. (2003): Environmental Organic Chemistr. – 2<sup>nd</sup> Edition, New York (Wiley & Sons).

TREYBAL, R.E. (1987): Mass-Transfer Operations. – McGraw-Hill, New York.