

Untersuchungen zum Strömungsverhalten und zur Lösungskinetik von Gasen im Mehrphasensystem „Aquifer“

Detlef Lazik, Helmut Geistlinger, Gunnar Krauss, Annika Beckmann, Mario Schirmer

Kurzfassung

Die *in situ*-Sanierung von KW-belasteten Aquiferen durch Direktinjektion reaktiver Gase basiert auf heterogenen Lösungsreaktionen zwischen Komponenten der Gas- und Wasserphase und auf dem Vermögen des Aquifers, Gase im Porenraum zu speichern (~ 10 % des Porenraumes). Es werden die Grundgleichungen eines neuen kinetischen Modells (variable-volume-Modell) und die Ergebnisse der Säulenexperimente mit einem Ein-Komponenten-Gas zur Auflösungskinetik einer residualen Gasphase vorgestellt. Anhand von großskaligen Gasinjektionsexperimenten wird ein konsistentes Bild über die Entwicklung des gasdurchströmten Kapillarnetzwerkes entwickelt: Der Vergleich aus gemessenem und nach dem Ein-Kugel-Modell abgeschätzten Kapillardruck zeigt, dass die Entwicklung des Kapillarnetzwerkes von Korngerüstumordnungen begleitet sein muss, da sonst die geringen Kapillardrücke nicht erklärbar sind. Die experimentell nachgewiesene Linearität zwischen Volumenstrom und dynamischem Gasvolumen bedeutet, dass eine Erhöhung des Volumenstromes eine Ausweitung des Kapillarnetzwerkes bewirkt.

Abstract

In situ remediation techniques like oxygen sparging, air sparging or bio sparging are based on mass transfer reactions between multi-component phases and use the ability of the aquifer to capture gas phases of significant amount (~ 10 % of the pore space). The governing equations of a new kinetic model (variable-volume model), and the results of column experiments on dissolution kinetics of a residual gas phase (one-component gas) are presented. A consistent picture of the vertical gas flow, of the stability and extension of the capillary network used by the gas flow is derived from large-scale lab experiments on gas injection: The comparison between the measured capillary pressure and the calculated one due to the pore size distribution, which was derived from sieve analysis (single-sphere-model), shows that the formation of the capillary network is accompanied by particle rearrangement. Otherwise the small measured capillary pressure are not explainable. The linearity between the gas flux and the dynamical gas phase volume proven by experiments means that an increase in the flux leads to an extension of the capillary network.

Einführung

In situ-Sanierungsmaßnahmen in Kohlenwasserstoff (KW)-belasteten Aquiferen sind an die Einstellung eng limitierter Milieubedingungen gekoppelt. Diese Bedingungen können durch den Eintrag von Prozessgasen (Sauerstoff, Methan etc.) realisiert werden (LUCKNER 2001). Aus Feldstudien zum natürlichen Abbau und Rückhalt („Natural Attenuation“) ist bekannt (siehe z. B. TEUTSCH et al. 1997), dass das Fehlen von Sauerstoff der eigentlich limitierende Faktor für den KW-Abbau ist. Folglich könnte für eine Vielzahl von Schadensfällen die Injektion von Sauerstoff im Sinne einer Beschleunigung der natürlichen Abbauprozesse („Enhanced Natural Attenuation“) eine technologische Alternative sein. Dies betrifft nicht nur den aeroben Abbau von BTEX und chlorierten Benzolen bzw. Phenolen, sondern auch den des sehr persistenten Schadstoffs MTBE. Nach kontroverser Diskussion in der Literatur (siehe z. B. BUTLER et al. 2000) konnte von MACKAY et al. (2001) der experimen-

Dr. D. Lazik, Dr. habil. H. Geistlinger, G. Krauss, A. Beckmann, Dr. M. Schirmer,
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH,
Sektion Hydrogeologie,
Theodor-Lieser-Str. 4, 06120 Halle/Saale,
Telefon: 0345-558-5220, Telefax: 0345-558-5559,
E-Mail: geist@hdg.ufz.de

Eingang des Beitrages: 23.03.2002

Eingang des überarbeiteten Beitrages: 25.06.2002

telles Nachweis (Feldexperiment) erbracht werden, dass MTBE aerob abbaubar ist.

Technologisch werden „Reaktive Sauerstoffwände“ durch verschiedene Injektionsmethoden realisiert. Die jüngste Arbeit (WAN et al. 2001) diskutiert 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 (auch Horizontal-Brunnen-Injektion ist technologisch realisierbar) mit überlappendem Wirkungsradius („Radius-of-Influence“ – ROI) im Feldexperiment verwendet (JOHNSON et al. 1999, BAKKER et al. 2000).

Wichtig für die 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 bewegen. Die wesentlichen Zusammenhänge zur quantitativen, analytischen Charakterisierung und Klassifizierung der Strömungsmuster wurden von BROOKS et al. (1999) und CLAYTON (1998) diskutiert. BROOKS et al. (1999) führen eine modifizierte Bindungszahl ein, die das Verhältnis von Porenhals- zu Porendurchmesser berücksichtigt. Eine einfache Rechnung zeigt, dass für $v = 1,16 \cdot 10^{-5}$ m/s, $D_{\text{pore}} = 0,5$ mm, $D_{\text{neck}} = 0,1$ mm die Kapillarkräfte für Feinsand ($D_{\text{grain}} = 0,06-0,2$ mm) und Mittelsand ($D_{\text{grain}} = 0,2-0,6$ mm) eindeutig dominieren (Abb. 1). Erst für Grobsand ($D_{\text{grain}} = 0,6-2,0$ mm) erreichen die Auftriebskräfte die Größenordnung der Kapillarkräfte; der kritische Kornradius liegt bei 1–2 mm. Daraus leiten sich zwei technologisch wichtige Schlussfolgerungen ab: i) Die horizontale Ausdehnung des gasdurchströmten Kapillarnetzwerkes („Radius-of-Influence“) ist im Fein- und Mittelsand größer als im Grobsand (CLAYTON 1998, PETERSON et al. 2001). ii) Die residual gespeicherte Gasmenge (FRY et al. 1997: 14–17 % des Porenraumes; LUCKNER et al. 2001: 2–6 % des Porenraumes) ist ausreichend, um den Aquifer über einen längeren Zeitraum mit Sauerstoff zu versorgen. Eine numerische Simulation (GEISTLINGER et al. 2001b) zeigt, dass eine Sauerstoffwand (ROI = 1,5 m, residuale Gassättigung = 5 %, Abstandsge-

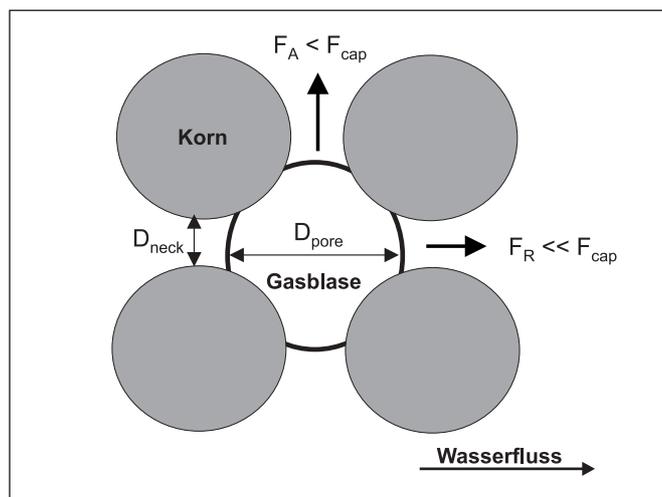


Abb. 1: Kapillarkräfte (F_{cap}) versus Auftriebs (F_A)- und Reibungskräfte (F_R): Die Gasblase wird aufgrund der dominierenden Kapillarkräfte in der Matrix festgehalten (D_{pore} = Poren-Durchmesser, D_{neck} = Porenhals-Durchmesser)

windigkeit = $1,16 \cdot 10^{-5}$ m/s) über 5 Tage 10 mg/l Chlorbenzol vollständig zu mineralisieren vermag, d. h. im Fall von bio-sparging wäre eine diskontinuierliche Injektion alle 5 Tage ausreichend.

Bei Experimenten zur direkten Gasinjektion muss die Sedimentoberfläche einem lithostatischen Druck ausgesetzt werden, um Gerüstbildungen zu verhindern. Experimente ohne diese Korngerüstfixierung werden in der jüngsten Literatur als nicht repräsentativ für air-sparging bzw. bio-sparging diskutiert (CLAYTON 1998, LAZIK et al. 2001). In diesem Zusammenhang betont CLAYTON (1998), dass die vereinzelt Luftaustrittspunkte in gefluteten („geflutet“ bedeutet hier, dass der Sedimentkörper bis unter die Grundwasseroberfläche abgetragen wird) air-sparging-Feldversuchsflächen keinen experimentellen Beweis für eine entsprechend geringe horizontale Flächendichte der Kapillaren im Untergrund liefern. Da zur freien Oberfläche hin die Vertikalspannung σ_v des Sedimentes klein wird, können Kapillarkräfte leicht das Korngerüst umordnen. Um die *Freie Energie* des Gesamtsystems zu minimieren, werden sich nur wenige Gaskanäle etablieren.

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 Kapillarnetzwerkes und korreliert diese, ggf. methodenabhängig, mit dem speicherbaren Gasvolumen? Experimente weisen darauf hin, dass eine Erhöhung des Volumenstroms sowohl zur Erweiterung des Kapillarnetzwerkes 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* zwischen den benachbarten Mischphasen ‚Gasphase-Wasserphase-Festphase‘ (siehe LUCKNER 2001) für das Prozessverständnis des bio-sparging wesentlich. Gute Schätzwerte für die Ratenkonstante k_0 bzw. den mikroskopischen Transferkoeffizient α bilden die experimentelle Basis, um Prognosemodelle zur Computer-Simulation von Feldexperimenten zu entwickeln. Um konzeptionelle Modelle zum Massentransfer zu validieren, werden in der Literatur vor allem Ein-Komponenten (z. B. O_2)- und Zwei-Komponenten (z. B. O_2 , N_2)-Gase untersucht. Ein Prozessverständnis für oxygen-sparging zum aeroben Abbau von Chlorbenzol erfordert die Beschreibung einer Mischgasphase, zusammengesetzt aus den wesentlichen Gelöst-Gaskomponenten, den volatilen Schadstoffen im Aquifer und den injizierten Gaskomponenten. Der Auflösungsprozess von residualen Gasphasen (Luft, Stickstoff, Helium) wurde von DONALDSON et al. (1997) mit Hilfe von Säulenexperimenten untersucht, wobei zur Parameteridentifikation ein kinetisches Modell (constant-volume-Modell) verwendet wurde. Neben dem kinetischen Modell wurde von CIRPKA & KITANDIS (2001) die lokale Gleichgewichtsnäherung zur Beschreibung der Auflösung eingefangener, residualer Gasphasen volatiler Organika verwendet.

In GEISTLINGER et al. (2001a) wurde der experimentelle Datensatz von DONALDSON et al. (1997) neu interpretiert und gezeigt, dass die Größenordnung der abgeleiteten Massentransfer-Koeffizienten durch das stagnant-film-Modell abgeschätzt werden kann: $\alpha_i \approx D_i / \delta \cdot H_i$ (D_i – Diffusionskoeffizient der Komponente i in der wässrigen Phase, H_i – Henry-Koeffizient, δ – Schichtdicke). Basierend auf eigenen Säulenexperimenten mit einem Ein-Komponenten-Gas wird ein neues kinetisches Modell (variable-volume-Modell) vorgestellt.

Die thermodynamischen und kinetischen Charakteristika von Mischgasphasen, die Grundgleichungen des kinetischen Modells und die Ergebnisse der Säulenexperimente zur Auflösungskinetik einer residualen Gasphase werden im ersten Teil des Artikels übersichtsartig dargestellt. Im zweiten Teil werden Tankexperimente zur Untersuchung des Gastransportes und der Verteilung der Gasphase diskutiert.

Auflösungskinetik residualer Mischgasphasen

Thermodynamische und kinetische Charakteristika (LUCKNER 2001)

Die k Komponenten einer Mischgasphase, z. B. N_2 , O_2 , Ar, CO_2 (Massenverhältnis: 75,52 : 23,14 : 1,29 : 0,05) in atmosphärischer Luft, bewirken entsprechend dem Daltonschen Gesetz einen Gesamtdruck

$$(1) \quad p_g = \sum_{i=1}^k p_i$$

Die Abweichung des in einer realen Mischgasphase herrschenden Partialdrucks (Berücksichtigung von intermolekularen Wechselwirkungen) vom idealen Partialdruck p_i^0 [Pa] sei im Aktivitätskoeffizienten γ_i^g [-] bereits berücksichtigt:

$$(2) \quad p_i = \gamma_i^g \cdot p_i^0 = \gamma_i^g \cdot X_i \cdot p_g$$

Die Partialdrücke p_i^0 sind entsprechend dem idealen Gasgesetz mit den molaren Konzentrationen c_i^g [mol/l] bzw. Molenbrüchen X_i [-] wie folgt verknüpft:

$$(3) \quad p_i^0 = RT \cdot c_i^g = X_i \cdot p_g$$

mit:

R [J/(mol · K)] = Gaskonstante = 8,315

T [K] = absolute Temperatur

Für ideales Verhalten gilt:

$$(4) \quad \gamma_i^g \approx 1 \rightarrow p_i \approx p_i^0$$

Der Massentransfer zwischen benachbarten Mischgasphasen wird solange ablaufen, bis sich die chemischen Potenziale ausgeglichen haben und sich die Aktivitäten

$$(5a) \quad a_i^w = \gamma_i^w \cdot c_i^w, \quad a_i^g = \gamma_i^g \cdot c_i^g$$

entsprechend dem Nernstschen Verteilungssatz (die Gleichgewichtsgrößen sind durch den Index „eq“ gekennzeichnet) eingestellt haben:

$$(5b) \quad a_{i,eq}^g = K_i \cdot a_{i,eq}^w$$

Tab. 1: Temperaturabhängige Henry-Koeffizienten nach Gleichung 5 aus CRC-Handbook (1998). Die entsprechende Konzentration in der wässrigen Phase ist für $t = 15^\circ\text{C}$ und $p_i = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ($= 1 \text{ atm}$) berechnet.

Gas	$H_i (15^\circ\text{C})$	$H_i (25^\circ\text{C})$	$c_{i,eq}^w$ [mg/l]
O_2	27,620	32,090	49,00
N_2	54,930	62,190	21,57
CO_2	0,927	1,196	2.007,40
CH_4	24,380	28,830	27,83
H_2S	0,326	0,398	4.421,20
H_2	50,420	88,150	1,69

mit:

K_i [-] = Verteilungskoeffizient,

$a_i^{g,w}$ [mol/l] = Aktivität,

$\gamma_i^{g,w}$ [-] = Aktivitätskoeffizienten,

Indices g, w = Gas- bzw. Wasserphase.

Für ideal verdünnte Lösungen ($\gamma_i^w, \gamma_i^g \approx 1$) gilt das Henrysche Gesetz

$$(5c) \quad c_{i,eq}^g = H_i \cdot c_{i,eq}^w$$

In Tabelle 1 sind die durch Gleichung 5c definierten Henry-Koeffizienten für ausgewählte Gase angegeben (CRC 1998).

In Abbildung 2 ist eine empirische Sherwood-Zahl-Beziehung (durchgezogene Linie), welche durch Anpassung an die experimentellen Werte (schwarze Kreise) von DONALDSON et al. (1997) abgeleitet wurde, dargestellt. Die gestrichelte Kurve zeigt die Parametrisierung mit Hilfe des diffusive-film-Modells (GEISTLINGER et al. 2001a), wobei man bei Verwendung der Formel beachten muss, dass $\{u_{m/d}\}$ der dimensionslose Zahlenwert der Geschwindigkeit bezogen auf [m/d] bedeutet.

Ausgehend von einer Kinetik erster Ordnung ergeben sich die Transferraten $R_i^{g,w}$ [mol/(l s)] für den Übergang, Gasphase \rightarrow Wasserphase bzw. vice versa zu

$$(6) \quad R_i^g = k_i(\theta_g) \cdot [H_i \cdot c_i^w - c_i^g] \equiv -R_i^w$$

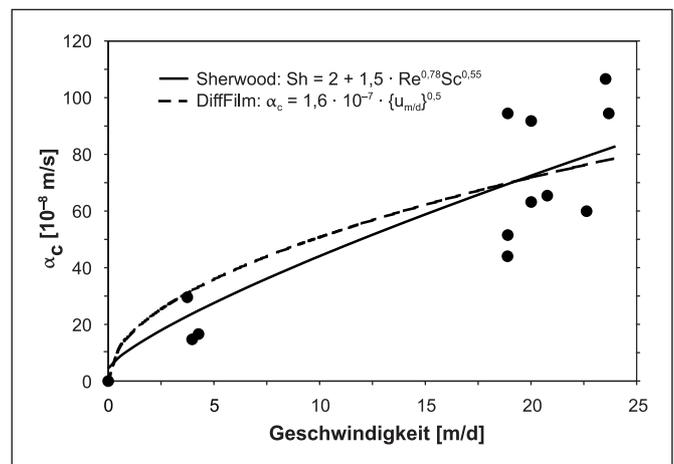


Abb. 2: Geschwindigkeitsabhängigkeit des Massentransferkoeffizienten α_c für Sauerstoff

Tab. 2: Diffusionskoeffizienten aus BOUDREAU (1997) für t = 15 °C und t = 25 °C und Massentransfer-Koeffizienten für t = 15 °C

Gas	D _i ^w (15 °C) [10 ⁻⁹ m ² /s]	D _i ^w (25 °C) [10 ⁻⁹ m ² /s]	α _i [10 ⁻⁸ m/s]
O ₂	1,62	2,12	13,00
N ₂	1,42	1,86	5,74
CO ₂	1,36	1,78	325,63
CH ₄	1,35	1,77	12,30
H ₂ S	1,41	1,85	958,70
H ₂	1,60	2,10	7,04

Das single-bubble-Modell liefert für die sättigungsabhängige Ratenkonstante [1/s]

$$(7) \quad k_i(\theta_g) = \left(\frac{A_g}{V}\right)^* \cdot \alpha = \phi \cdot \frac{3 \cdot \theta_g(t)}{r_b(t)} \cdot \alpha_i$$

mit:

θ_g = volumetrischer Gasphasengehalt,

φ = Porosität,

(A_g/V)* = effektive, spezifische Gas-Wasser-Phasengrenzfläche [m²/m³-bulk],

α_i = mikroskopischer Transferkoeffizient [m/s],

r_b(t) = Gasblasenradius.

In erster Näherung können die Transferkoeffizienten durch die einfache Beziehung des stagnant-film-Modells abgeschätzt werden (Abb. 3, GEISTLINGER et al. 2001a):

$$(8) \quad \alpha_i \approx \frac{1}{H_i} \cdot \frac{D_i^w}{\delta_w}$$

Zur Berechnung der Massentransferkoeffizienten (Tab. 2) wurde angenommen, dass die Dicke der Diffusionsschicht (= stagnant-film) für alle Komponenten gleich ist. Bei Verwendung der empirischen Sherwood-Zahl-Beziehung (Abb. 2) ergibt sich: δ_w (15 °C) ≈ 0,45 mm. Da die charakteristische Transferlänge durch δ_w bestimmt ist, können Tortuositätskorrekturen vernachlässigt werden, d. h., die retardierten Diffusionskoeffizienten der Porenwasserphase können in 1. Näherung durch die Diffusionskoeffizienten der freien Wasserphase berechnet werden. Diese sind in Tabelle 2 für verschiedene Gase angegeben.

Kinetisches Modell zum Massentransfer

Die meisten in der Literatur existierenden Modelle zur Beschreibung der Auflösung von residualen NAPL bzw. Gasphasen basieren auf dem stagnant-film-Modell (Abb. 3). Da der Massentransfer durch den diffusiven Transport in der wässrigen Phase bestimmt ist, lässt sich aus dem Diffusionsstrom durch die dünne, quasi-ruhende Diffusionsschicht (= stagnant-film) der Massentransferkoeffizient ableiten, wobei Stationarität vorausgesetzt wird. Der Massentransferkoeffizient ist damit als Verhältnis aus Diffusionskoeffizienten und Schichtdicke bestimmt. Damit ist die Transferrate (Gl. 6, Gl. 7 und Gl. 8) gegeben und die zu lösende nichtlineare Differenzialgleichung für den Massentransfer der Komponente i lautet:

$$(9) \quad \frac{\partial}{\partial t} [\theta_g \cdot c_i^g] = k^i(\theta_g) \cdot (H_i \cdot c_i^w - c_i^g) \equiv -R_i^w \quad i = 1 \dots k.$$

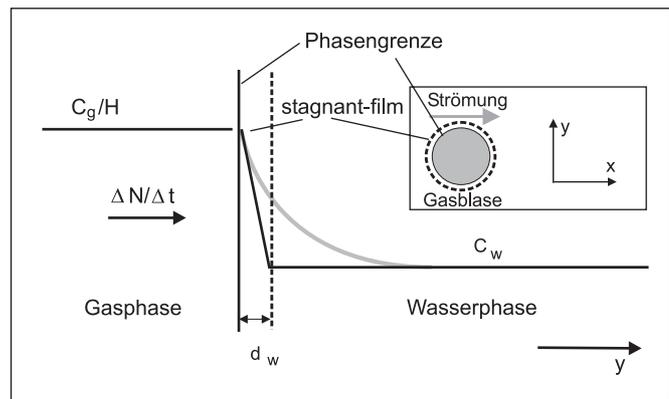


Abb. 3: Das stagnant-film-Modell: a) Exaktes Konzentrationsprofil (graue, durchgezogene Linie) und lineares Konzentrationsprofil (schwarze, durchgezogene Linie) innerhalb der dünnen Diffusionsschicht (gestrichelte Linie) (C_w, C_g = Volumen-Konzentrationen in der Wasser- bzw. Gasphase). ΔN bezeichnet die Zahl der Moleküle, die die Phasengrenze während der Zeit Δt passieren.

Den advektiv-dispersiven Transport in der wässrigen Phase beschreibt

$$(10) \quad \frac{\partial}{\partial t} [\theta_w \cdot c_i^w] = \hat{T} c_i^w + R_i^w, \quad i = 1 \dots k,$$

wobei \hat{T} der entsprechende Transportoperator und θ_w der volumetrische Wasserphasengehalt ist. Die Lösung dieses gekoppelten, nichtlinearen Differenzial-Gleichungssystems erfolgte numerisch mittels einer zeit-adaptiven Operator-Splitting Methode (GEISTLINGER et al. 2001b, GEISTLINGER 2001). Das Modell wird als *variable-volume-Modell* bezeichnet und bildet die Grundlage sowohl für die Simulationsmodelle einer reaktiven Sauerstoffwand als auch für die Parameteridentifikation von Gastracer-Experimenten (Abb. 4).

Im Fall einer reaktiven Gaswand ist der Gasdruck der eingefangenen Gasblasen in der Tiefe h_w durch den hydrostatischen

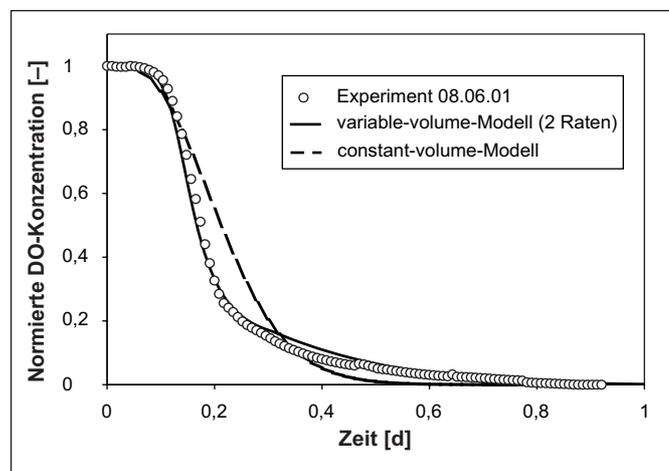


Abb. 4: Vollständige Auflösung einer residualen, reinen Sauerstoff-Gasphase aus LAZIK et al. (2001). Die experimentelle Elutionskurve ist durch Kreise dargestellt, das 2-Raten-variable-volume-Modell durch eine durchgezogene Linie und das constant-volume-Modell durch eine gestrichelte Linie.

Tab. 3: Ausgewählte Parameter der untersuchten Sedimente

Parameter	Mittelsand	Grobsandiger Mittelsand
	Säulenexperimente	Tankexperimente
d_{10} [mm]	0,17	0,25
d_{60} [mm]	0,35	0,6
Feststoffdichte [kg/m ³]	2.653	2.650
Volumen Sandkörper [m ³]	0,000113	0,161
Gesamtporenvolumen [m ³]	0,000081	0,056
BET-Oberfläche [m ² /g]	0,29	0,72
k_f -Wert [m/s] (Hazen, 20 °C)	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$

Druck $\rho_w \cdot g \cdot h_w$ (ρ_w [kg/m³] – Dichte des Wassers, g [m/s] – Erdbeschleunigung) gegeben, d. h. der Gasdruck ist während des Auflösungsprozesses konstant, aber das Volumen ändert sich entsprechend den bekannten Gasgesetzen.

Das *constant-volume-Modell* wird wegen seiner mathematischen Einfachheit ausschließlich in der Literatur verwendet. Hier können θ_g, θ_w vor die zeitliche Ableitung in den Gleichungen 8 und 9 gezogen werden und die Ratenkonstante ist sättigungsunabhängig.

Experimentelle Untersuchungen

Im Folgenden werden Laborexperimente zur Gaslösung (Massentransfer) und zum Strömungsverhalten vorgestellt, die in Säulen und Tanks durchgeführt wurden.

Während die Säulenexperimente zur Auflösung einer residualen Sauerstoffgasphase (Ein-Komponenten-Gas) auf eine konsistente Anwendung der Ein-Komponenten-Theorie abzielen, soll eine lösungsbedingte Massenänderung bei den Tank-Strömungsexperimenten minimiert werden. Deshalb wurde dort nicht Sauerstoff sondern Luft als Injektionsgas eingesetzt (eingestelltes Gleichgewicht zwischen Umgebungsluft und Porenwasser). Für beide Versuchsserien wurden mittelsandige Sedimente (Tab. 3) verwendet.

Säulenexperimente zum Massentransfer eines Ein-Komponenten-Gases (Sauerstoff)

Bei den durchgeführten Säulenexperimenten wurden dynamisch eingespannte Sedimente verwendet, um eine Umordnung der Lockergesteins-Matrix durch die dominierenden Kapillarkräfte zu verhindern. Letztere führen in ungespannten Sedimenten zu ‚air channeling‘ bzw. ‚preferential flow‘, wie Vorversuche mit versuchstechnisch dicht gepacktem Mittelsand gezeigt haben (siehe LAZIK et al. 2001).

Der Gastracer-Versuch wurde mit einem Ein-Komponenten-Gas (Injektion von reinem Sauerstoff) durchgeführt, dies ist zwingend, da die oben skizzierte Theorie nur für eine Komponente ausgewertet wurde. Die Arbeiten in der Literatur sind insofern inkonsistent, da sie Versuche mit Luft durch ein Ein-Komponenten-Modell interpretieren (DONALDSON et al. 1997).

Der notwendige Versuchsaufbau wird wegen des Sauerstoffgradienten wesentlich aufwendiger, da alle Verbindungen diffusionsdicht sein müssen, bzw. es sichergestellt sein muss, dass Diffusionsverluste vernachlässigbar sind.

Wie Abbildung 4 zeigt, war nur ein 2-Raten-variable-volume-Modell in der Lage, das tailing-Verhalten der experimentellen Elutionskurve zu beschreiben. Wir weisen darauf hin, dass die relativ gute Übereinstimmung des constant-volume-Modells ein Artefakt dieses Modells ist (abnehmender Partialdruck und folglich abnehmender Konzentrationsgradient im Verlauf des Lösungsprozesses).

Die konsequente Anwendung des variable-volume-Modells führt zu folgendem physikalischen Bild des Lösungsprozesses: Zu Beginn werden getrappte Gasblasen relativ schnell aufgelöst (schnelle Kinetik, Transferkoeffizient α_1). Die Lösungsfront kommt schon nach kurzer Zeit ins Gleichgewicht mit der Gasphase, d. h. die Gelöst-Sauerstoffkonzentration ist für die ersten 0,1 Tage durch das Henry-Gesetz gegeben. Entgegen dem ursprünglichen Bild einer sequentiellen vollständigen Auflösung lösen sich die Gasblasen bis zu einem gewissen kritischen Radius auf und folgen dann einer wesentlich langsameren Kinetik ($\alpha_2 = 0,12 \alpha_1$). Mit anderen Worten, solange die Gasblasen unmittelbaren Kontakt zu den Strombahnen haben, wird der Massentransfer durch einen großen Konzentrationsgradienten getrieben, da ständig Sauerstoff konvektiv von der Phasengrenzfläche abtransportiert wird.

Aus der homogenen Bläschenverteilung wird durch kleine Unregelmäßigkeiten im homogenen Strömungsfeld zunehmend eine in Lage und Größe heterogen(er)e Bläschenverteilung, d. h. Bahnen mit höherer Geschwindigkeit lösen Gasblasen schneller und erhöhen damit die hydraulische Durchlässigkeit des Fließpfades. Damit wird der konvektive Massentransfer mit der Zeit abnehmen und der diffusiv-limitierte Massentransfer bestimmend. Phänomenologisch muss dies eine signifikante Abnahme des mittleren Transferkoeffizienten bewirken.

Untersuchung des Gasphasentransports

Versuchskonzept und Durchführung

In Großsäulen (Tanks) wurde Ausbildung, Verteilung und Stabilität von gasdurchströmten Kapillaren in einem statisch und dynamisch eingeregelt Sedimentkörper ($d = 0,58$ m, $h = 0,67$ m, ca. 3-jährige Konsolidierung) untersucht. Im Experiment wurde das Volumenäquivalent einer in einen wassergesättigten Sedimentkörper eingeleiteten Gasphase als Masse verdrängten Porenwassers dynamisch erfasst. Die Injektionsbedingungen (Injektionstiefe, Volumenstrom, Lufteintrittsdruck) wurden gemessen. Eine Aufzeichnung der Luftaustrittspunkte diente als Maß für die horizontale Flächendichteverteilung des Kapillarnetzwerks (Kapillardichte). Die für die Versuchsserie entwickelte Versuchsanordnung zeigt Abbildung 5; Abbildung 6 dokumentiert den Aufbau des Sedimentkörpers.

Das Sediment (Tab. 3) wurde in einen Tank schichtweise feucht eingestampft und nach abgeschlossenem Aufbau über mehrere Monate wasserdurchströmt. Nach Absenkung des Wasserspiegels und Entnahme der oberen ca. 0,1 m mächtigen Sandschicht, wurde der verbliebene 0,67 m hohe Schichtkörper (Abb. 6a) mit einem feinen Stoffnetz (Maschenweite 1,5 mm) bedeckt

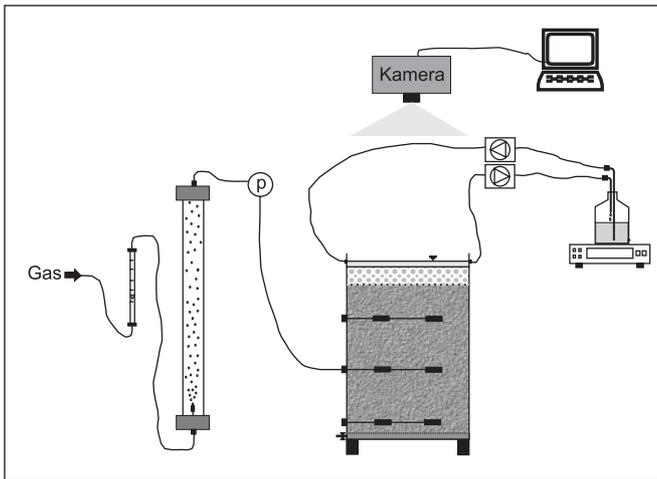


Abb. 5: Versuchsaufbau der Tankexperimente zur direkten Gasinjektion

(Abb. 6b) und mit gut gerundetem Mittelkies 5 cm hoch aufgefüllt (Abb. 6c). Das Netz diente dem ebenflächigen Einbau des als Last aufgebrachten Kieses und unterdrückt die Durchmischung der Sedimente während der Strömungsexperimente. Wegen der Porenradiengrößen von Netz und Kies > 1 mm, (→ Auftriebskräfte dominieren) und der vergleichsweise geringen Höhe gilt in der Kies-Lastschicht:

- Luftbläschen werden nicht getrappt,
 - der Gasstrom fließt im statistischen Mittel senkrecht,
 - der volumetrische Anteil der bewegten Gasphase ist klein.
- Im Tank wurde nun über Zu- und Ablaufstutzen ein konstanter, 2 cm hoher Wasserüberstand mittels einer Schlauchpumpe

eingestellt. Durch je zwei miteinander verbundene Aquariensteine (ca. 0,8 · 0,8 · 1,5 cm, weitporig ausgelegt, um den Kapillardruck des engerporigen Sedimentkörpers zu erfassen) wurde Luft in je eine der Tiefen $z_1 = 0,36$ m, $z_2 = 0,45$ m und $z_3 = 0,66$ m injiziert. Um den konstanten Wasserüberstand zu gewährleisten, transportierte die Schlauchpumpe das durch die Luft dynamisch im Tank verdrängte Wasser über den Ablaufstutzen in eine wägbare Flasche und von dieser mit vergleichsweise großer Volumenstromkapazität zurück. Das im Tank vorhandene Luftvolumen wird durch diese Anordnung über das Wasservolumenäquivalent in der wägbaren Flasche bestimmt; m. a. W. die Massenänderung in der wägbaren Flasche liefert die zeitliche Änderung des Luftvolumens. Dabei muß der verdunstungsbedingte Masseverlust zeitgleich durch ein Referenzgefäß (baugleicher, benachbarter Tank unter gleichen Versuchsbedingungen) korrigiert werden.

Der Volumenstrom des Gases wurde mit einem Schwebekörper-Durchflussmesser erfasst, der Eintrittsdruck der Luft p_e als Differenz zum Luftdruck gemessen. Eine Digitalkamera diente der Aufzeichnung der Luftaustrittspunkte. Die Messwerterfassung (Druck, Wägung) und Korrektur erfolgte PC-gestützt. Es wurden 3 Versuchsserien durchgeführt:

Serie Q_1 : Luftinjektion in 3 Injektionsebenen mit $Q_1 = 0,42$ cm³/s.

Serie Q_5 : Luftinjektion in 3 Injektionsebenen mit $Q_5 = 2,17$ cm³/s.

Zwischen den einzelnen Injektionsversuchen und Versuchsserien wurde der Tank von unten nach oben mit Wasser durchströmt, bis das Entweichen von getrappten Gasbläschen gravimetrisch nicht mehr nachweisbar war.

Serie Q_{26} : Der Volumenstrom über die untere Injektionsebene wird schrittweise bis auf das 26-fache ($Q_{26} = 10,83$ cm³/s) von Q_1 erhöht.

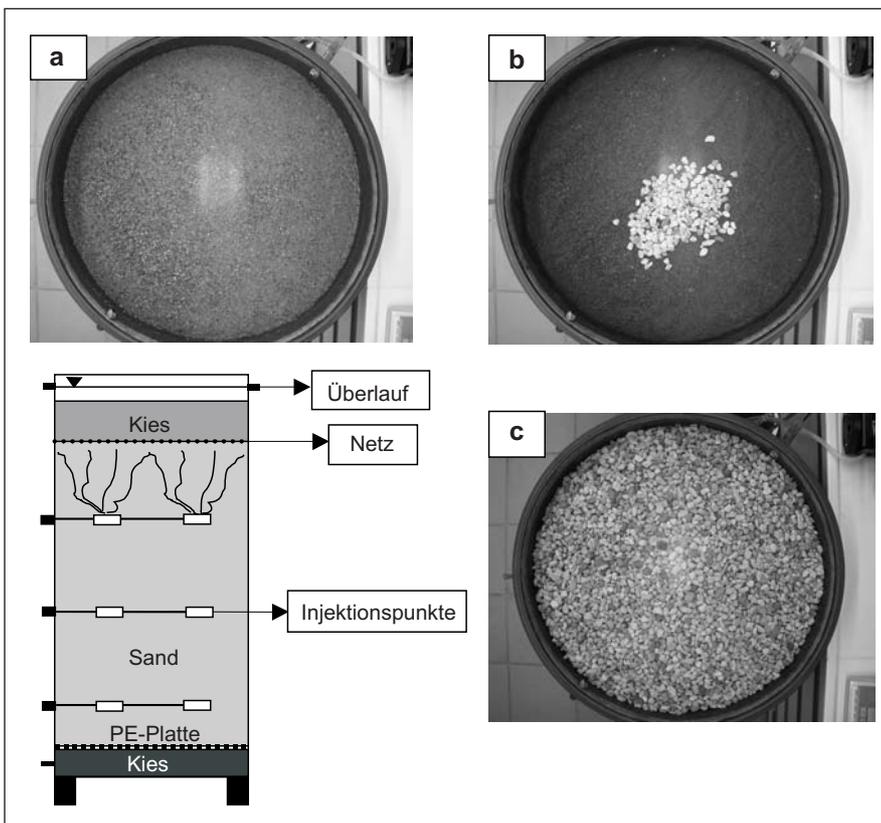


Abb. 6: Aufbau des Sedimentkörpers im Tank

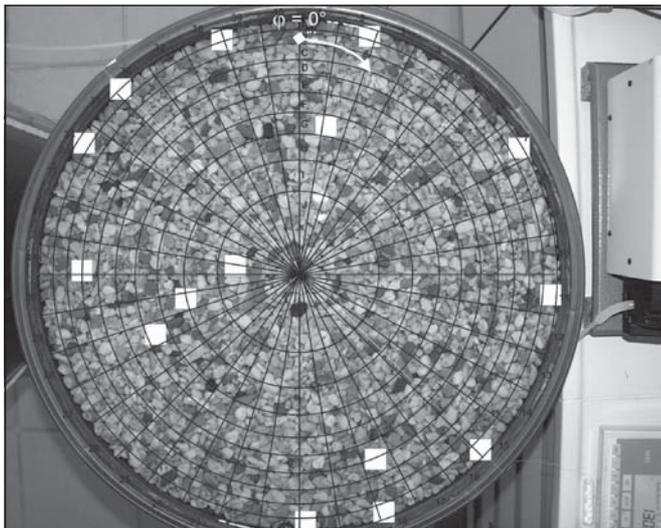


Abb. 7: Luftaustrittspunkte (weiß) und polares Netz zur Ermittlung der Flächendichteverteilung der Kapillaren (beispielhaft dargestellt für Experiment Q_9 innerhalb Versuchsserie Q_{26})

Ergebnisse und Diskussion

Verteilung der Luftaustrittspunkte:

Es wird angenommen, dass die nicht sichtbaren Sandkörper-Austrittspunkte der Bläschen statistisch um die Lage der speisenden Kapillare variieren und dass der Ort der Kapillare aus den visuell zugänglichen Kieskörper-Austrittspunkten der Bläschen nur unscharf ermittelt werden kann. Setzt man als wahrscheinliche Lage der Austrittspunkte eine Fläche im Kontaktbereich von 4 bis 5 sichtbaren Kieskörnern an, so liefert ein polares Netz ($10 \cdot 40$ flächengleiche Elemente; $A = 6,61 \text{ cm}^2$) eine Schätzung für die Flächendichteverteilung der Kapillaren. Die in Abbildung 7 exemplarisch dargestellten Luftaustrittspunkte wurden nun nach ihrer Schwerpunktlage einem der Netzsegmente (schwarz umrissen) zugeordnet. Abbildung 8 zeigt die über den Winkel integrierte Verteilung der Luftaustrittspunkte $N_\varphi(r)$ (= Summe der Austrittspunkte in einem Kreisring je Kreisringfläche $A_{KR} = 264,2 \text{ cm}^2$), wobei die Beobachtungen aus allen Experimenten zugrunde gelegt wurden. Der Rand des Tanks liegt etwa bei $r = 0,29 \text{ m}$. Die Abbildung belegt: etwa 56 % aller Gastransportpfade befinden sich in unmittelbarer Nähe zur Gefäßwandung. Wir schlussfolgern, dass trotz aufwendiger Vorbereitung des Sedimentkörpers im Randbereich eine geringere Lagerungsdichte vorhanden sein muss.

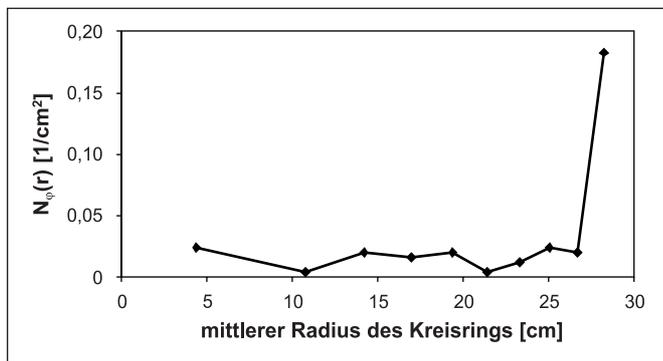


Abb. 8: Azimutal-integrierte Verteilung von Luftaustrittspunkten je Kreisringfläche

Dies bedeutet jedoch nicht, dass der Kapillardruck im stationären Zustand durch die wandnahen Fließpfade und damit durch die geänderten Benetzungsverhältnisse bestimmt ist, sondern im Sedimentinnern überwunden werden muss, d. h. bei der Migration vom Injektionspunkt zum Gefäßrand. Für die naheliegende Vermutung, dass injizierte Luft entlang der Schlauchverbindungen (liegen bei $\varphi \approx 320^\circ$, Abb. 9) bevorzugt zum Gefäßrand migriert, liefert die radial-integrierte Verteilung der Austrittspunkte $N_r(\varphi)$ (= Summe der Austrittspunkte in einem Kreissektor je Kreissektorfläche $A_{KS} = 66,1 \text{ cm}^2$) keine Bestätigung (Abb. 9).

Gasphasendynamik im Sedimentkörper (Serie Q_1 und Q_5):

Abbildung 10 zeigt mit Beginn der Luftinjektion, betrachtet wird Serie Q_5 , die Herausbildung einer Druckspitze, hinter der der Druck um 0,3 bis 0,4 kPa absinkt. An der Oberfläche kommt es fast zeitgleich zu den ersten Luftaustritten. Dieses Verhalten wurde in allen Experimenten beobachtet und ist auf die instationäre 2-Phasenströmung zurückzuführen. Der erhöhte Druck ist notwendig, um die flüssige Phase mit ihrer um drei Größenordnungen höheren Viskosität zu verdrängen. Im stationären Zustand stabilisiert sich das gasdurchströmte Kapillarnetzwerk und damit der Eintrittsdruck sowie die Anzahl und Lage der Luftaustrittspunkte.

Die folgenden Ausführungen basieren auf dem physikalischen Bild, dass der Druckgradient entlang einer gasdurchströmten Kapillare im stationären Zustand konstant und durch den hydrostatischen Druckgradienten vorgegeben ist. Dies zeigt die folgende Ableitung (FALTA 2000).

Der hydrostatische Druck bzw. sein Gradient ist:

$$(11) \quad p_w(z) = \rho_w g \cdot z, \quad \frac{\partial p_w}{\partial z} = \rho_w g.$$

Der Gasdruck ist entlang der Kapillare über den Gas-Wasser-Kapillardruck $p_c(z)$ mit dem hydrostatischen Druck verknüpft:

$$(12) \quad p_g(z) = p_w(z) + p_c(z).$$

Da die Phasengrenzfläche die Einhüllende der gasdurchströmten Kapillare bildet, wirkt der Kapillardruck senkrecht zur Strömungsrichtung und kann in 1. Näherung als konstant angenommen werden. Hervorgerufen durch die Auftriebskraft, ergibt sich ein die Gasströmung antreibender konstanter Gradient des Druckes in der Gasphase:

$$(13) \quad \frac{\partial p_g(z)}{\partial z} = \frac{\partial p_w(z)}{\partial z} = \rho_w g.$$

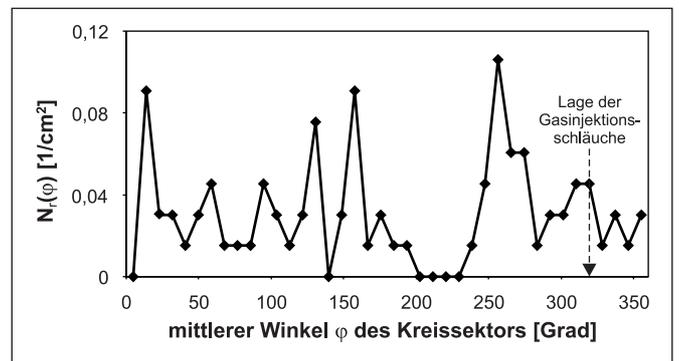


Abb. 9: Radial-integrierte Verteilung von Luftaustrittspunkten je Kreisringfläche

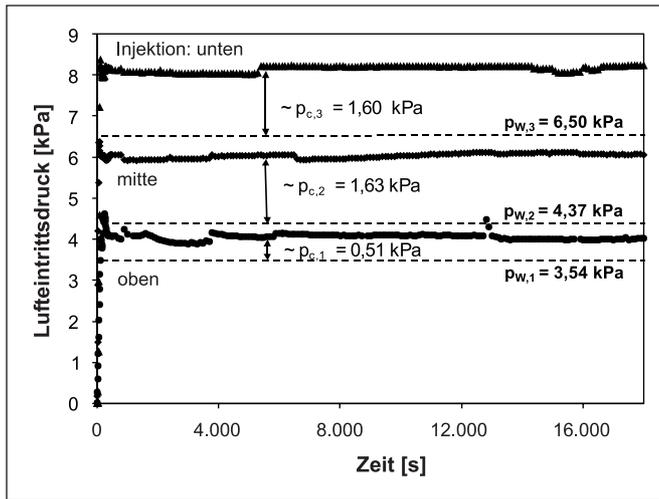


Abb. 10: Zeitliche Entwicklung des Luft Eintrittsdrucks p_g am Beispiel der Serie Q_5

Aus dem mittleren Luft Eintrittsdruck $p_g(z_i)$ im stationären Zustand und dem hydrostatischen Druck p_w an der jeweiligen Injektionsstelle können die Kapillardrücke nach Gleichung 12 berechnet werden (Tab. 4).

Gasphasendynamik im Sedimentkörper (Serie Q_{20}):

Die zeitliche Entwicklung des dynamisch gespeicherten Luftvolumens in Abhängigkeit zum Volumenstrom ist in Abbildung 11 dargestellt.

Abbildung 12 zeigt die zeitliche Entwicklung des Kapillardruckes p_c in Abhängigkeit vom dynamisch gespeicherten Luftvolumen V_g . Man erkennt, dass sich p_c mit Zunahme des Luftvolumens ebenfalls vergrößert. Die Zusammenhänge von $V_g(Q_g)$ sowie $p_c(V_g)$ verdeutlichen: das Kapillarnetzwerk wird bei Erhöhung des Volumenstroms Q_g ausgeweitet und kleinere Kapillaren werden erschlossen.

Aus dem konstanten Anstieg der $V_g(Q_{Luft})$ -Kurve lässt sich eine untere, mittlere Grenzgeschwindigkeit für den Gasvolumenstrom abschätzen:

$$(14) \frac{\Delta V_g}{Q_g} = \frac{A_g \cdot L_{Kap}}{A_g \cdot \bar{v}_g} = \frac{L_{Kap}}{\bar{v}_g} = \text{const}$$

mit:

A_g = durchströmter Querschnitt.

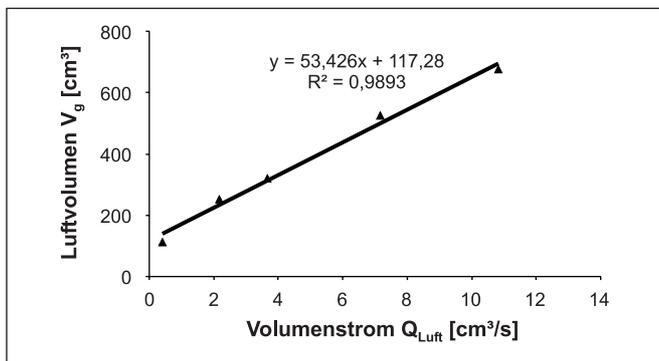


Abb. 11: Abhängigkeit des Luftvolumens V_g vom Volumenstrom Q_{Luft}

Tab. 4: Kapillardrücke Experiment Q_1 und Q_5

Injektionsebene	hydrostatischer Druck p_w [kPa]	Kapillardruck p_c [kPa]	
		Experiment Q_1	Experiment Q_5
oben	3,54	0,58	0,51
mitte	4,37	1,44	1,63
unten	6,50	1,00	1,60

Setzt man für die Kapillarlänge L_{Kap} die untere Grenze (= Injektionstiefe z_3) ein, erhält man $\bar{v}_g = 1,24$ cm/s.

Der Bereich der experimentell beobachteten Kapillardrücke (Abb. 12) liegt zwischen 1,0 und 2,0 kPa. Es ist instruktiv, aus der experimentellen Kornverteilungslinie (Abb. 13) die zu erwartenden Kapillardrücke abzuschätzen. Da die Kornzahldichte-Verteilung ein Maximum bei einem mittleren Korndurchmesser von 0,3 mm aufweist, liegen die minimalen Porenkanaldurchmesser für lockere bzw. dichte Packung (gestrichelte Kurven Abb. 13) zwischen 0,05 und 1,2 mm und damit die Kapillardrücke zwischen 1,7 und 4,1 kPa (Benetzungswinkel $\approx 45^\circ$). Der Kapillardruck wurde nach dem Laplaceschen Gesetz berechnet:

$$(15) p_c = \frac{4\sigma \cdot \cos\delta}{d_{k,min}}$$

mit:

σ = Grenzflächenspannung Wasser-Luft (= 72 mN/m),

$d_{k,min}$ = minimaler Porenkanaldurchmesser,

δ = Kontaktwinkel.

Da das Ein-Kugel-Modell die realen Packungsverhältnisse nur sehr idealisiert abbildet, wurde mit Hilfe eines heterodispersiven Modells (10 Korngrößenklassen) die Wahrscheinlichkeitsverteilung der minimalen Porendurchmesser nach PENCENKIN (siehe BUSCH et al. 1993) berechnet. Die dargestellte Kurve zeigt, dass mit einer Wahrscheinlichkeit nahe 1 die Porenkanaldurchmesser im Sediment kleiner 0,06 mm sind, d. h. Kapillardrücke größer 3,4 kPa auftreten müssen. Wir glauben, dass die kleinen experimentellen Kapillardrücke auf eine Korngerüstordnung (Erweiterung der gasdurchströmten Kapillaren) zurückzuführen sind.

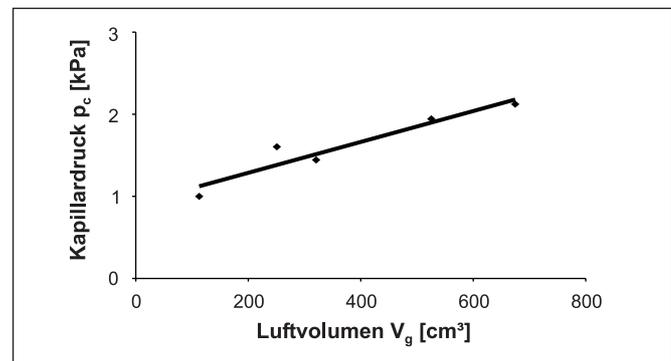


Abb. 12: Abhängigkeit des Kapillardruckes p_c vom Luftvolumen V_g

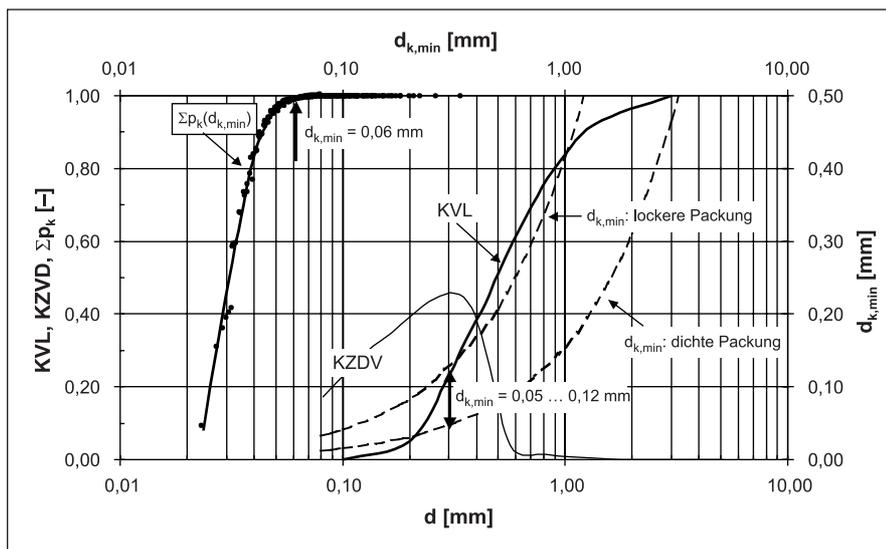


Abb. 13: Kornverteilung (KV: experimentell = schwarze Kreise; gemittelt = dicke Linie), Kornzahldichte-Verteilung (KZDV = dünne Linie) und die Verteilung Σp_k der relativen Minima der Porenkanaldurchmesser $d_{k,min}$ nach PENCENKIN. Die gestrichelten Kurven entsprechen den $d_{k,min}(d)$ im Ein-Kugel-Modell für lockere und dichte Packung (rechte Ordinate)

Schlussfolgerung

Das variable-volume-Modell wurde anhand von Säulenexperimenten zur Lösungskinetik von residualen Gasphasen (reiner Sauerstoff) validiert. Die Ergebnisse führen zu folgendem physikalischen Bild des Lösungsprozesses: in der Anfangsphase kommen Gasphase und Wasserphase schnell ins Gleichgewicht (schnelle Kinetik, konvektiv-kontrollierter Massentransfer) danach zeigt die Elutionskurve ein ausgeprägtes Tailing, welches wie folgt erklärt wird: Aus der anfangs vorhandenen homogenen Bläschenverteilung wird durch kleine Unregelmäßigkeiten im homogenen Strömungsfeld zunehmend eine in Lage und Größe heterogen(er)e Bläschenverteilung, d. h. Bahnen mit höherer Geschwindigkeit lösen Gasblasen schneller und erhöhen damit die hydraulische Durchlässigkeit des Fließpfades. Damit wird der konvektive Massentransfer mit der Zeit abnehmen und der diffusiv-limitierte Massentransfer bestimmend. Dieses Bild bedarf einer weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchung unter Berücksichtigung der Porenverteilung, welche zu einem multi-rate-Modell führt (Log-Normal-Verteilung), wie es derzeit intensiv in der Literatur diskutiert wird. Welchen Einfluss die Porenverteilung, das heterogene Geschwindigkeitsprofil und die Auslösung und Wiedervereinigung von kleinen Gasbläschen auf den Lösungsprozess haben, kann nur mit hochauflösenden Visualisierungsexperimenten entschieden werden.

Zukünftige Arbeiten zur Lösungskinetik müssen sich auf die Erweiterung von Säulenexperimenten und die Theorie für typische Mischgasphasen, wie sie beim bio-sparging zu erwarten sind, konzentrieren.

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-Modells belegt, dass infolge der Gasinjektion, selbst bei kleinen Gasvolumenströmen, lokale Umlagerungen im Kornbestand stattfinden müssen, infolgedessen sich relativ stabile, weite Kapillaren formen. Die abgeleitete Hypothese muss durch 2D-Visualisierungs-Experimente überprüft werden.

Danksagung

Für die Bereitstellung des mathematischen Algorithmus zur Berechnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der minimalen Porenkanaldurchmesser sind wir dem GFI Dresden und insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Lutz Weber zu Dank verpflichtet. Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Rahmen des SA-FIRA-Projektes (Teilprojekt C1.1; Förderkennzeichen: 02WT9947/8) durchgeführt. Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch das BMBF und dem Projektträger Wassertechnologie und Entsorgung.

Literatur

BAKKER, L.M., TONNAER, H., MICHELBERGER, H.S., PIJLS, C.G., FILIPPONI, P. (2000): Full scale operation of aerobic biobarriers.- In: Proc. CONSOIL-Conference, Leipzig, Sept. 2000: 932-938.
 BOUDREAU, B.P. (1997): Diagenetic models and their implementation.- 414 S., 75 Abb., 19 Tab.; Berlin.
 BROOKS, M.C., WISE, W.R., 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: MATTHES, G. (Hrsg): Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 3, 3., neubearbeitete Auflage: 27-32.
 BUTLER, B.J., SCHIRMER, M., BARKER, J.F. (2000): The fate of MTBE in the Borden aquifer.- EPA/API MTBE Biodegradation Workshop, Cincinnati, OH, 3.2.2000.
 CIRPKA, O.A., KITANIDIS, P.K. (2001): Transport of volatile compounds in porous media in the presence of a trapped gas phase.- J. 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.
 CRC (1998): Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition, ed. D.R. Lide, New York.
 DONALDSON, J.H., ISTOK, J.D., HUMPHREY, M.D., O'REILLY, K.T., HAWELKA, C.A., MOHR, D.H. (1997): Development and testing of a kinetic model for oxygen transport in porous media in the presence of trapped gas.- Ground Water 35: 270-279.

- FALTA, R.W. (2000): Numerical modeling of kinetic interphase mass transfer during air sparging using a dual-media approach.- *Wat. Resour. Res.* **36** (12): 3391–3400.
- 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. (2001): Kinetic interphase mass transfer with saturation-dependent rate constant: Process Modeling of an Oxygen Bubble Wall.- submitted to *Water Resour. Res.*
- GEISTLINGER, H., LAZIK, D., KRAUSS, G., BECKMANN, A. (2001a): Experimental and theoretical investigations of oxygen phase transfer.- *Proc. Internat. Conference GQ 2001, Sheffield, June 2001, IAHS – RedBook Series No. 275, im Druck.*
- GEISTLINGER, H., LAZIK, D., EISERMANN, D., WEISS, H. (2001b): Process modelling of oxygen supply for aerobic biodegradation in the presence of an oxygen bubble wall.- *Proc. Internat. Conference GQ 2001, Sheffield, June 2001, IAHS – Red Book Series No. 275, im Druck.*
- JOHNSON, P.C., DAS, A., 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.
- LAZIK, D., BECKMANN, A., EISERMANN, D., GEISTLINGER, H., KRAUSS, G. (2001): Direkte Sauerstoffinjektion in natürliche Aquiferausschnitte und poröse Medien.- *UFZ-Forschungsbericht.*
- LUCKNER, L. (2001): Wirkung von Gasen auf den reaktiven Stofftransport im Mehrphasensystem Untergrund.- *Grundwasser* **6** (4): 155–162.
- LUCKNER, L., WEBER, L., GIESE, R. (2001): Untersuchung des vertikalen und horizontalen Gastransport im Grundwasserleiter im Bench-Scale.- *UFZ-Report 08/99, April 2001.*
- MACKAY, D.M., WILSON, R.D., NAAS, C., WOOD, I., SCOW, K., SMITH, A., GANDHI, D., HRISTOVA, K., WATANABE, B., EINARSON, M. (2001): In situ treatment of MTBE-contaminated groundwater at two sites in California.- *Proc. Internat. Conference GQ 2001, Sheffield, June 2001.*
- 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.
- TEUTSCH, G., GRATWOHL, P., SCHIEDEK, T. (1997): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser.- *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle 12, Zentraler Fachdienst Wasser-Boden-Abfall bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: 51 S., 4 Abb., 4 Tab.*
- WAN, J.M., VEERAPANENI, S., GADELLE, F., TOKUNAGA, T.K. (2001): Generation of stable microbubbles and their transport through porous media.- *Wat. Resour. Res.* **37** (5): 1173–1182.

