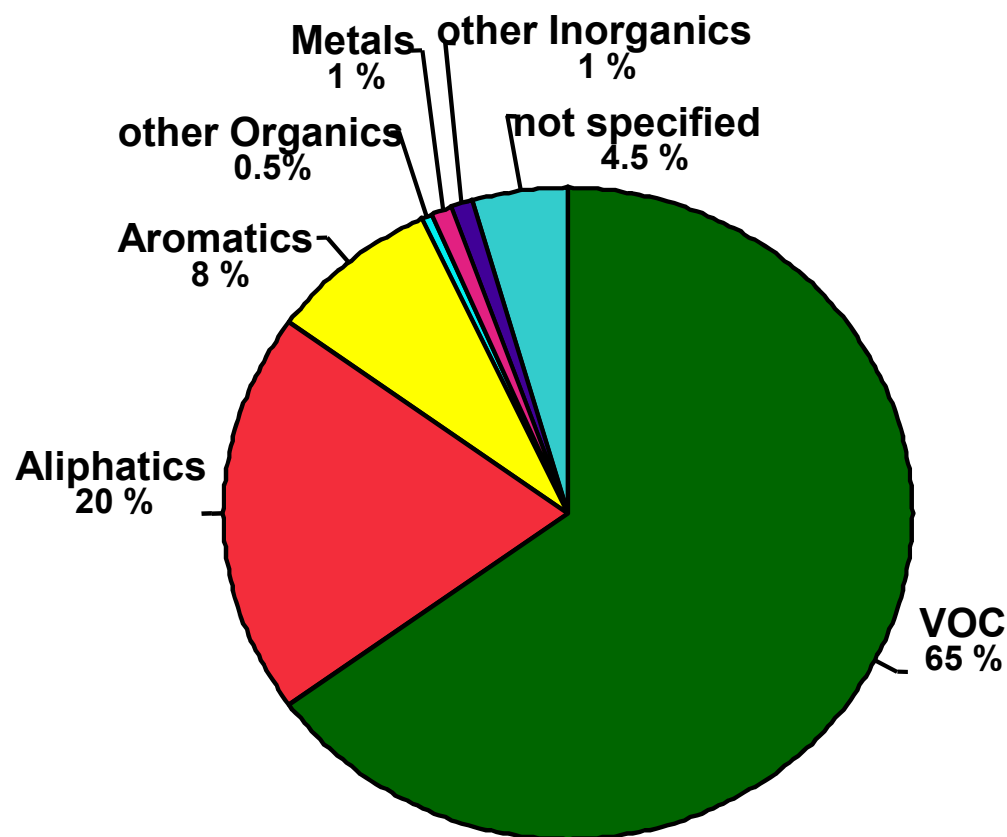


Stofftransportprozesse

Irina Engelhardt

Problems



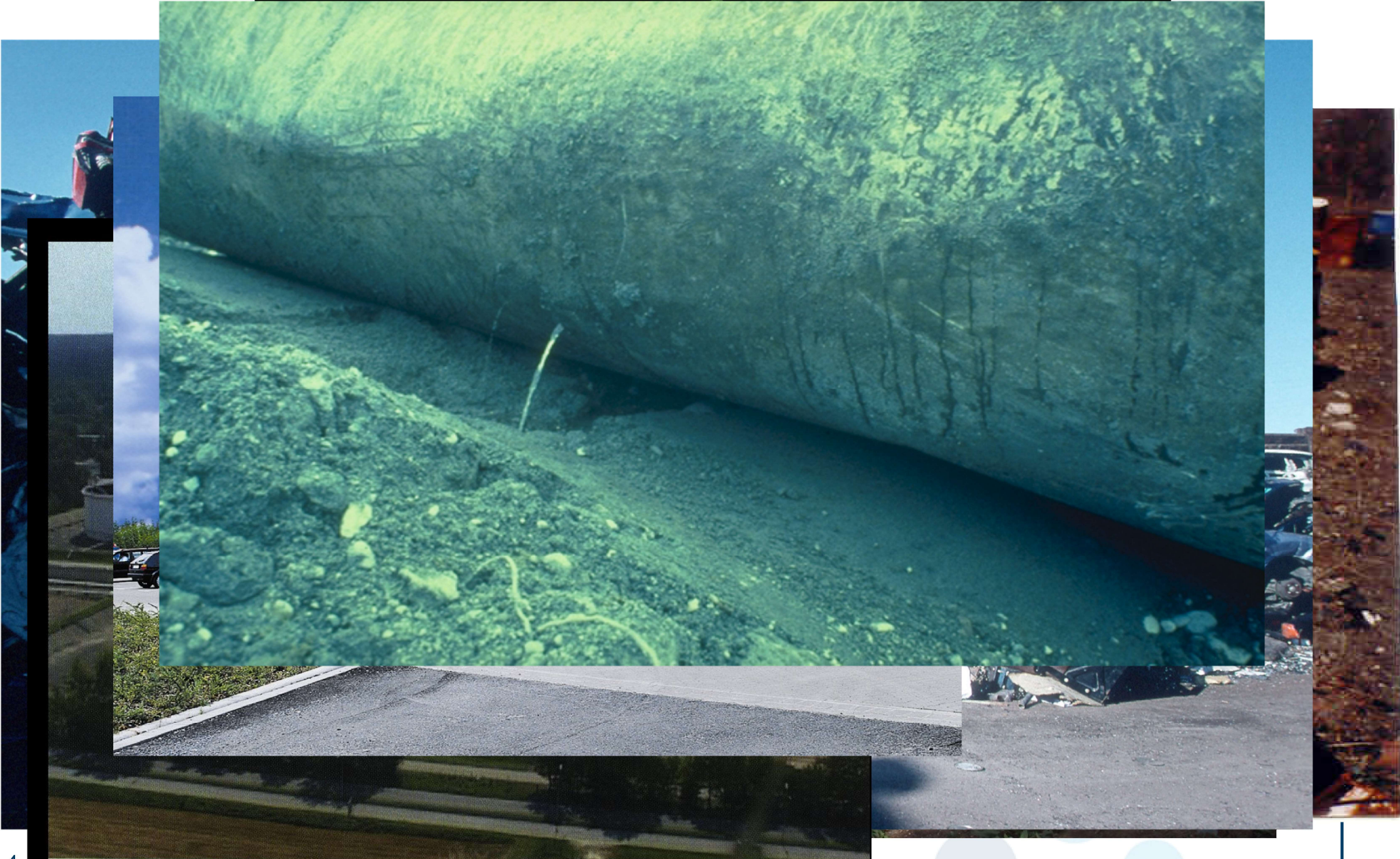
Statistics from 1.900 Reported Cases of Groundwater Pollution in the State of Baden-Württemberg (Landesanstalt für Umweltschutz, Baden Württemberg, 1996)

- VOC - e.g. from dry cleaners
- Aliphatic compounds (e.g. gasoline, methane, propane) - e.g. from petrol stations
- Aromatic compounds (e.g. PAH, BTEX) - e.g. gaswork sites, paint
- Metals (e.g. Cr) - e.g. steel industries, textiles manufactures

In the State of Hessa, Germany:

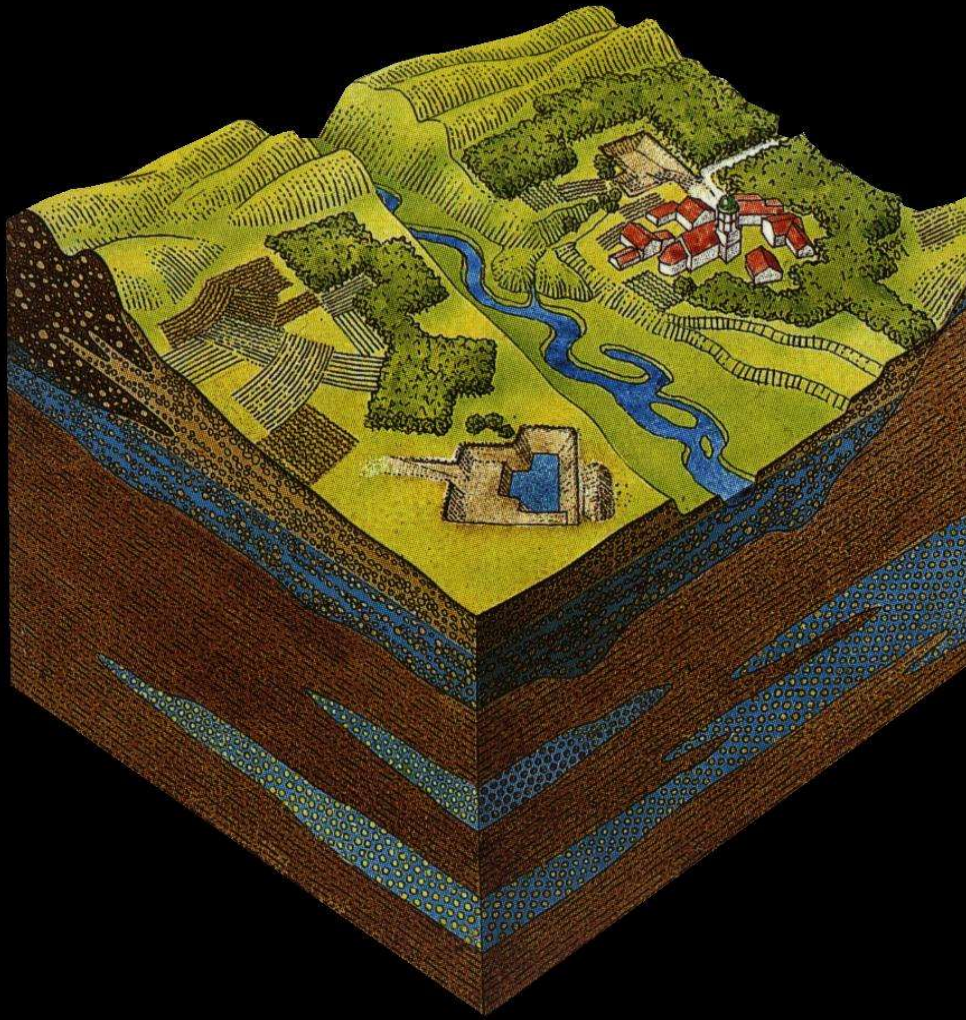
- 6800 contaminated sites
- 100.000 suspected sites (until 2003)
- overall remediation costs since 1990 approx. 500 Mio. Euro

Schadstoffquellen

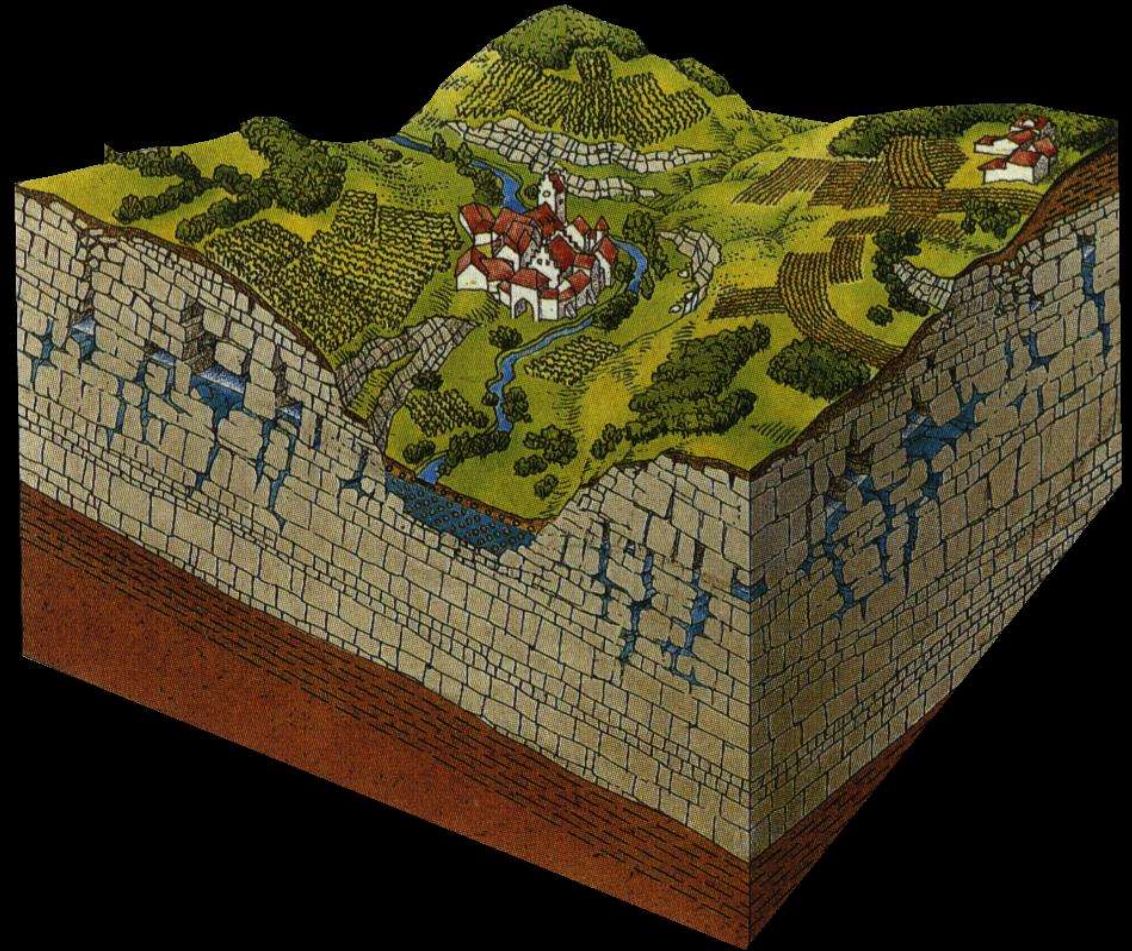


Hydrogeologische Situationen

Porengrundwasserleiter
z.B. Saaletal, Leinetal, Rheintal



Karstgrundwasserleiter
Schwäbische Alb, Harz



Einfluss der Dichte auf Schadstofftransport

,LNAPL‘

Light **n**on **a**queous **p**hase **l**iquid

“schwimmen” auf dem Grundwasserspiegel

,DNAPL‘

Dense **n**on **a**queous **p**hase **l**iquid

Bilden Lachen auf der Sohle des Grundwasserleiters

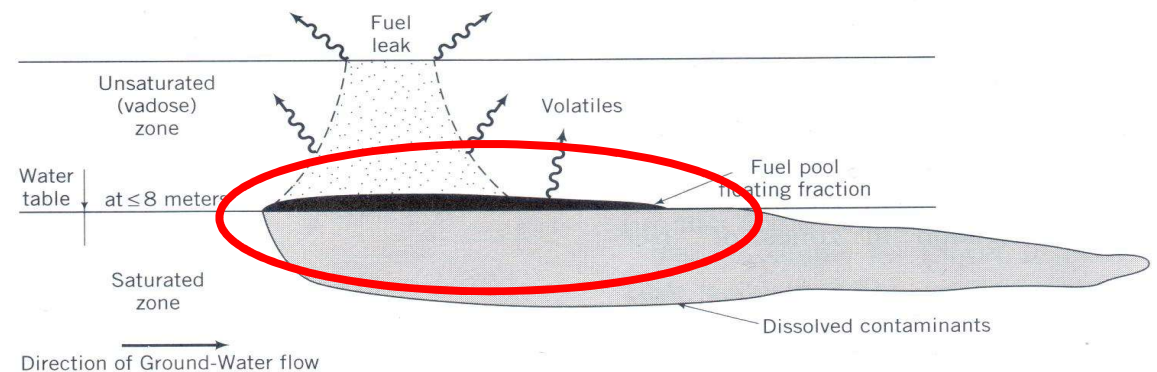


Figure 19.17 LNAPL dissolves into flowing ground water to form a contaminant plume (from Walther and others, 1986). Reprinted by permission of Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water—Prevention, Detection, and Restoration. Copyright © 1986. All rights reserved.

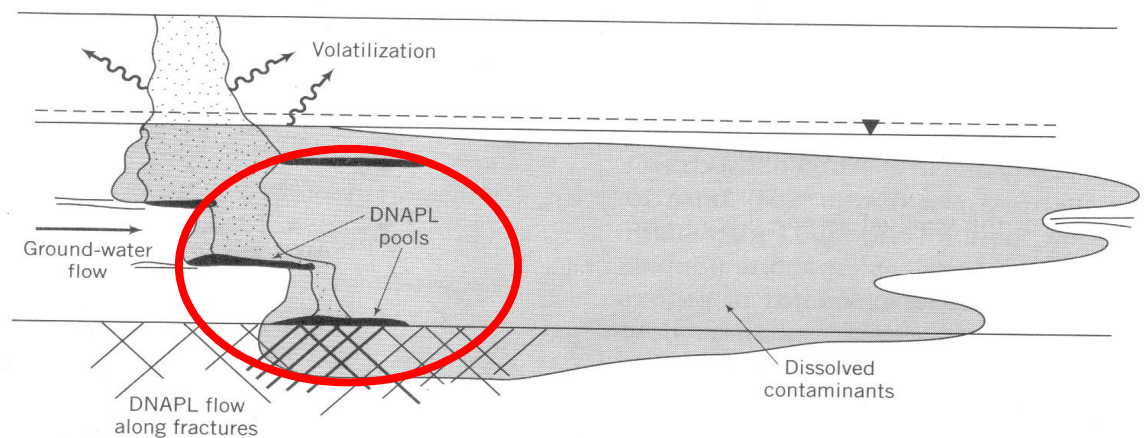
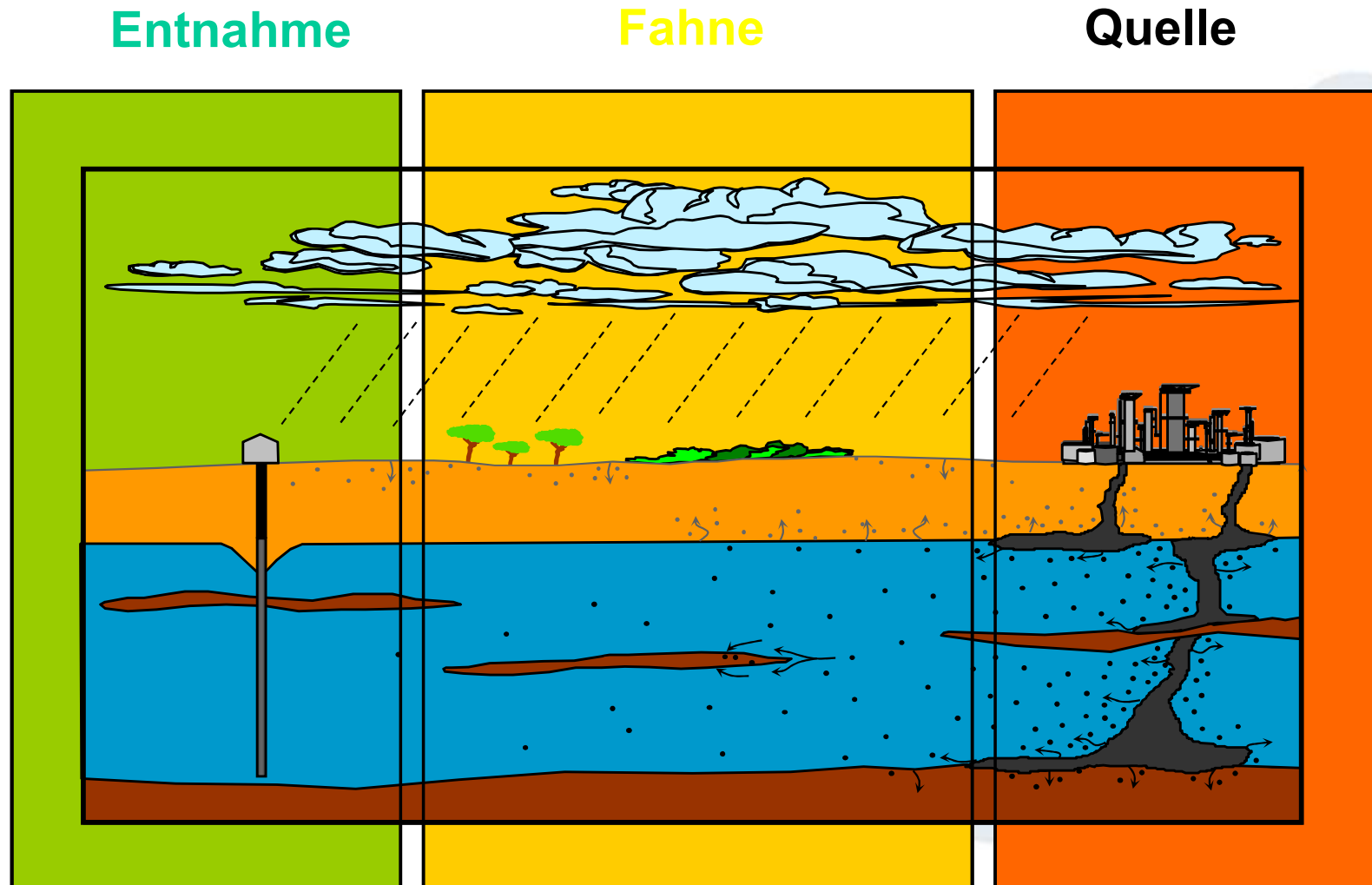


Figure 19.18 DNAPL dissolves into flowing ground water from residually saturated free product and pools to form a contaminant plume.

Sanierungstechniken - Allgemeines

Gut geplante und durchgeführte Erkundungsmaßnahmen sind Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Sanierung.

Frage: Entfernung der Quelle oder Bekämpfung der Fahnenausbreitung?



Stoffeigenschaften

Hydrodynamisch neutrale, mischbare Stoffe:

- keine merklichen Veränderung der Fluideigenschaften (Dichte und der Zähigkeit)
- Grundwasserströmung bleibt unbeeinflusst.
- Transport wie Wasser

Hydrodynamisch aktive Stoffen

- Veränderung der Fluideigenschaften (z.B. Dichte)
- Beeinflussung der Grundwasserströmung führen kann.

Nicht mischbare Stoffe

- nicht oder schlecht wasserlöslich
- Verdrängungsströmung (Zwei- bzw. Mehrphasenströmung).

Perseverante Stoffe

- keine chemischen Reaktionen
- typische Vertreter: Chloride, Bor, Tritium und Ligninsulfonsäure.

Persistente Stoffe

- keine chemischen Reaktionen
- Anlagerung an Korngerüst

Abbaubare Stoffe:

- Umwandlung durch chemische Reaktionen oder biologische Prozesse



Begriffe

- Konservative Stoffe (inerte Stoffe, nicht-reaktive Stoffe) sind im Sicker- oder Grundwasser gelöste Stoffe, die während des Transports keinen physikalischen, chemischen oder biologischen Veränderungen unterliegen.
- Unter dem Begriff „konservativer Stofftransport“ werden dementsprechend alle Ausbreitungsprozesse zusammengefasst, die keine physikalischen, chemischen oder biologischen Veränderungen der gelösten Stoffe hervorrufen.
- Dazu gehören Advektion (Konvektion), mechanische Dispersion und Porendiffusion.
- Reaktive Stoffe unterliegen hingegen physikalischen, chemischen oder biologischen Veränderungen.
- Zu den entsprechenden reaktiven Stofftransportprozessen gehören Sorption / Desorption, mikrobieller Abbau, radioaktiver Zerfall, geochemische Reaktionen.

Transportprozesse

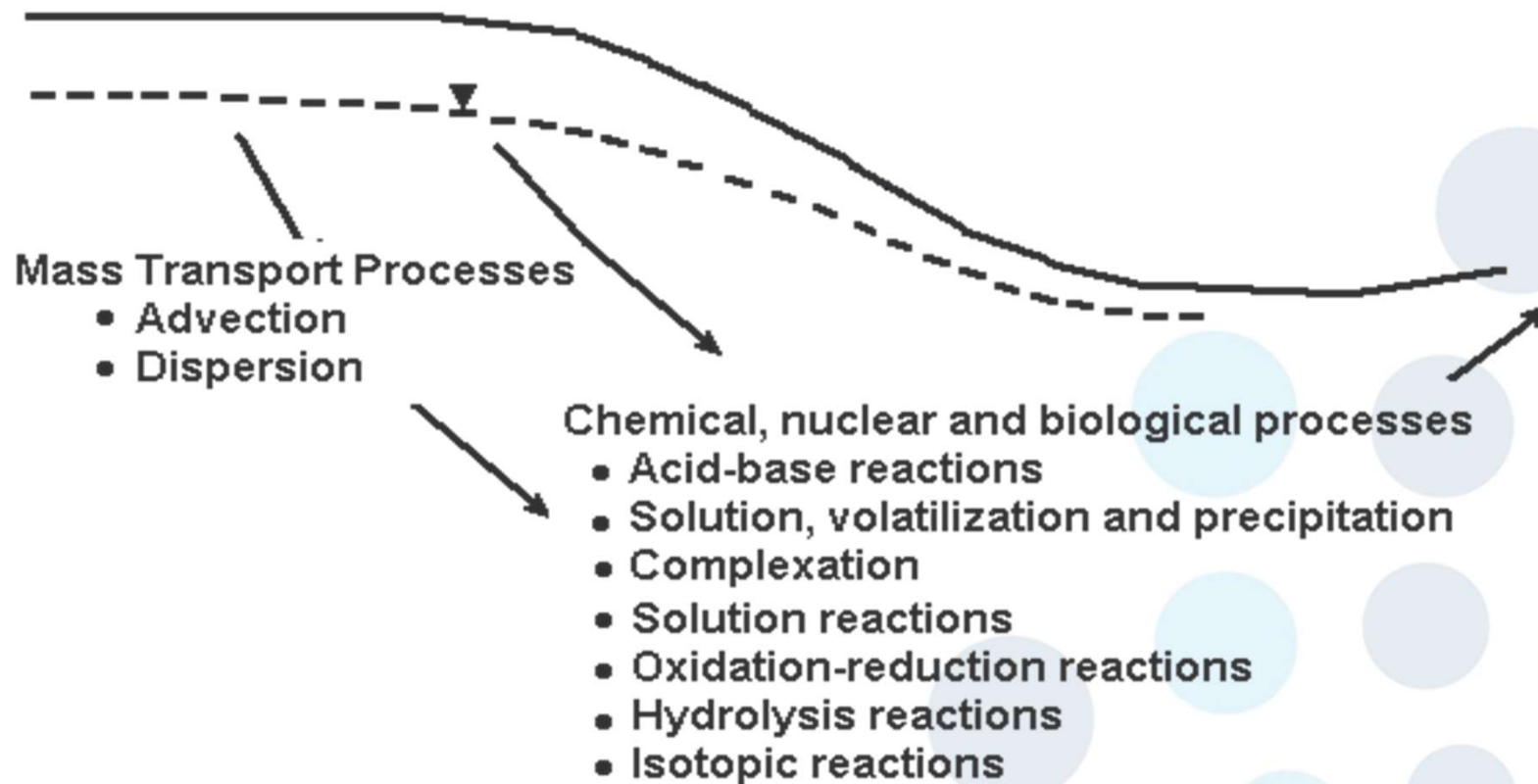
Advektion: Transport mit mittlerer Strömungsgeschwindigkeit (Abstandsgeschwindigkeit)

Dispersion: molekulare Diffusion, korngerüstbedingte Dispersion, Macrodispersion

Sorption: Adsorptions- und Desorptionsprozesse am Korngerüst

Abbau: biologische und chemische Prozesse

Mass Transport Processes



After Domenico & Schwartz 1998

Advektion

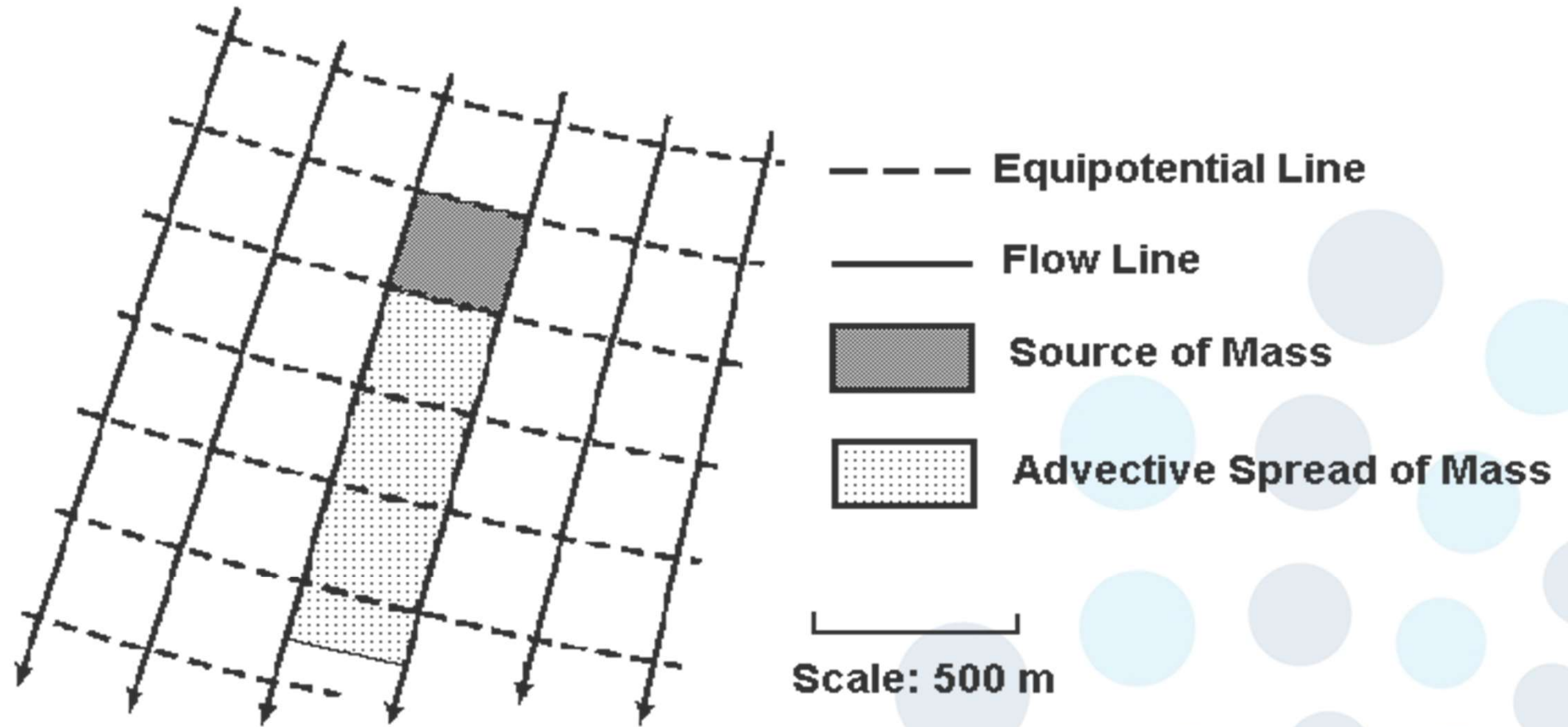
Unter **Advektion** versteht man den Stofftransport durch den Grundwasserstrom, in dem der Stoff transportiert wird.

Die Richtung und Rate des Transports sind identisch mit der Grundwasserströmung.

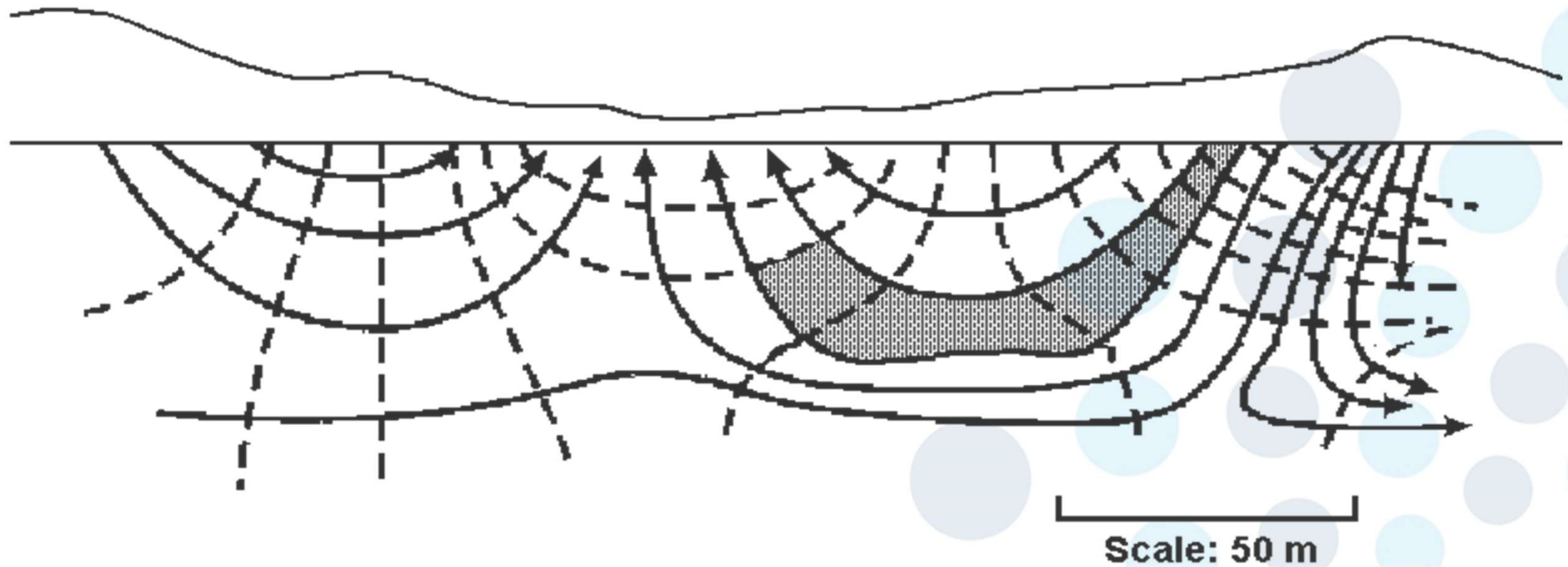


Was ist die dominante Größe, die den advektiven Transport bestimmt?

Reine Advektion



Advektion in einer Stromröhre



Lineare Abstandsgeschwindigkeit

Darcy Gesetz:

$$v_a = v / n_e = - (K / n_e) \cdot dh/dx$$

wobei

n_e = effektive (oder hydraulisch wirksame) Porosität

v_a = Abstandsgeschwindigkeit oder advective Geschwindigkeit

v = Darcy-Geschwindigkeit

Mass flux

The term mass flux describes the quantity of mass being carried by groundwater flow. For groundwater systems where advection is the main transport mechanism, the **advective mass flux** is:

$$J_{adv} = n \times v \times C$$

J_{adv} = mass flux [$ML^{-2}T^{-1}$] or [moles $L^{-2}T^{-1}$] n = porosity [-] v = velocity [LT^{-1}]

C = concentration [ML^{-3}] or [moles L^{-3}]

Advective mass flux is defined as mass transport through a unit area per unit time.

Diffusion

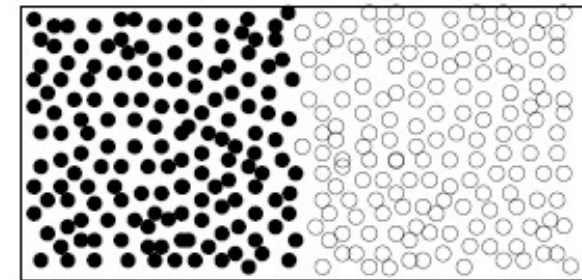
Diffusion entsteht durch die **Wärmebewegung (kinetische Wärmeenergie) von Teilchen in Flüssigkeiten**. Die Diffusion beschleunigt sich bei Erhöhung der Temperatur.

Die Folge ist ein Vermischungsprozess und Ausgleich von Konzentrationsgradienten.

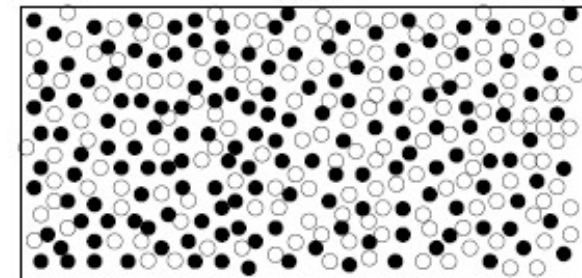
Diffusion ist auch dann aktiv, wenn kein hydraulischer Gradient den Massentransport antreibt.

Im Grundwasser ist Diffusion ein sehr langsamer Prozess.

initial state



end state



Was ist die physikalische Ursache der Diffusion?

"Molecular diffusion is mixing caused by random molecular motions due to the thermal kinetic energy of the solute."

Diffusion

For mass, there is a similar law than Darcy's equation that describes the chemical mass flux as proportional to the gradient concentration.

Fick's first law

$$J_{dif} = -D_m \frac{dC}{dx}$$

Fick's second law

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x}$$

J_{dif} = mass flux [$ML^{-2}T^{-1}$] or [moles $L^{-2}T^{-1}$] D_m = molecular diffusion coefficient [L^2T^{-1}]

dC/dx = concentration gradient along the x-direction [$ML^{-3}L^{-1}$]

For systems where the concentration are **changing with time:**

Fick's second law is valid

Molecular diffusion in porous media

Diffusion coefficients in porous media are smaller than in pure liquids because *collision with the solids of the medium* and *longer transport pathways* hinders the diffusion process.

1. Ficks' Law

$$J_{dif} = -n \times \tau \times D_m \frac{dC}{dx}$$

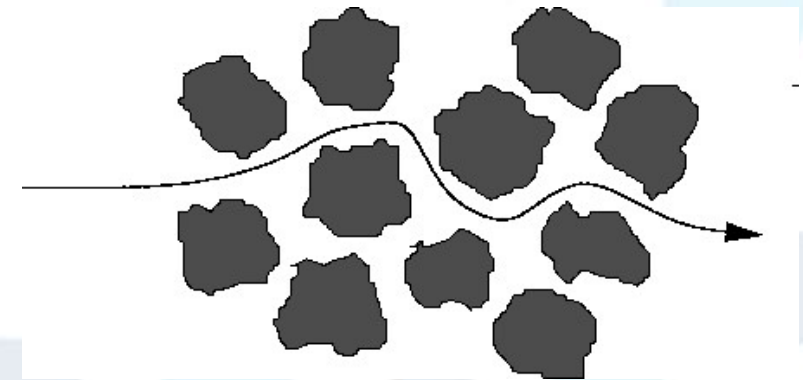
τ = tortuosity of the medium
(property of pathways being tortuous)

for example $\tau = n^{1/3}$ (empirical equation)

in literature various definitions for diffusion are applied:

$$D' = n \times \tau \times D_m = n \times D^*$$

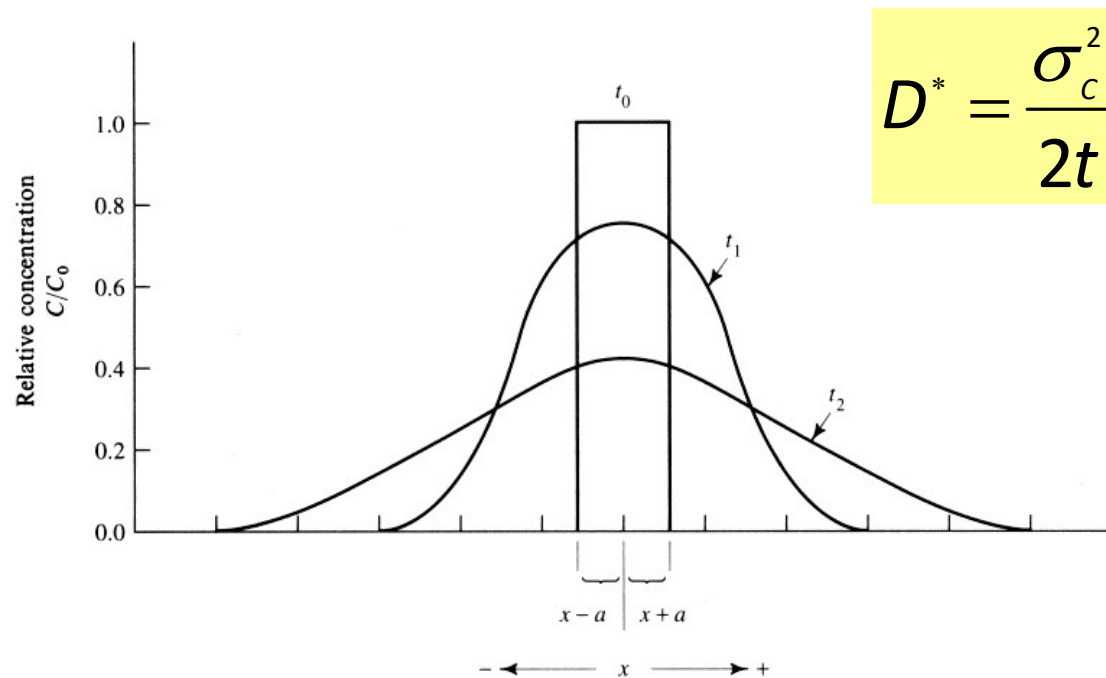
D' = effective diffusion coefficient, D^* = bulk diffusion coefficient



(Modified from Schwartz and Zhang 2008)

Diffusion

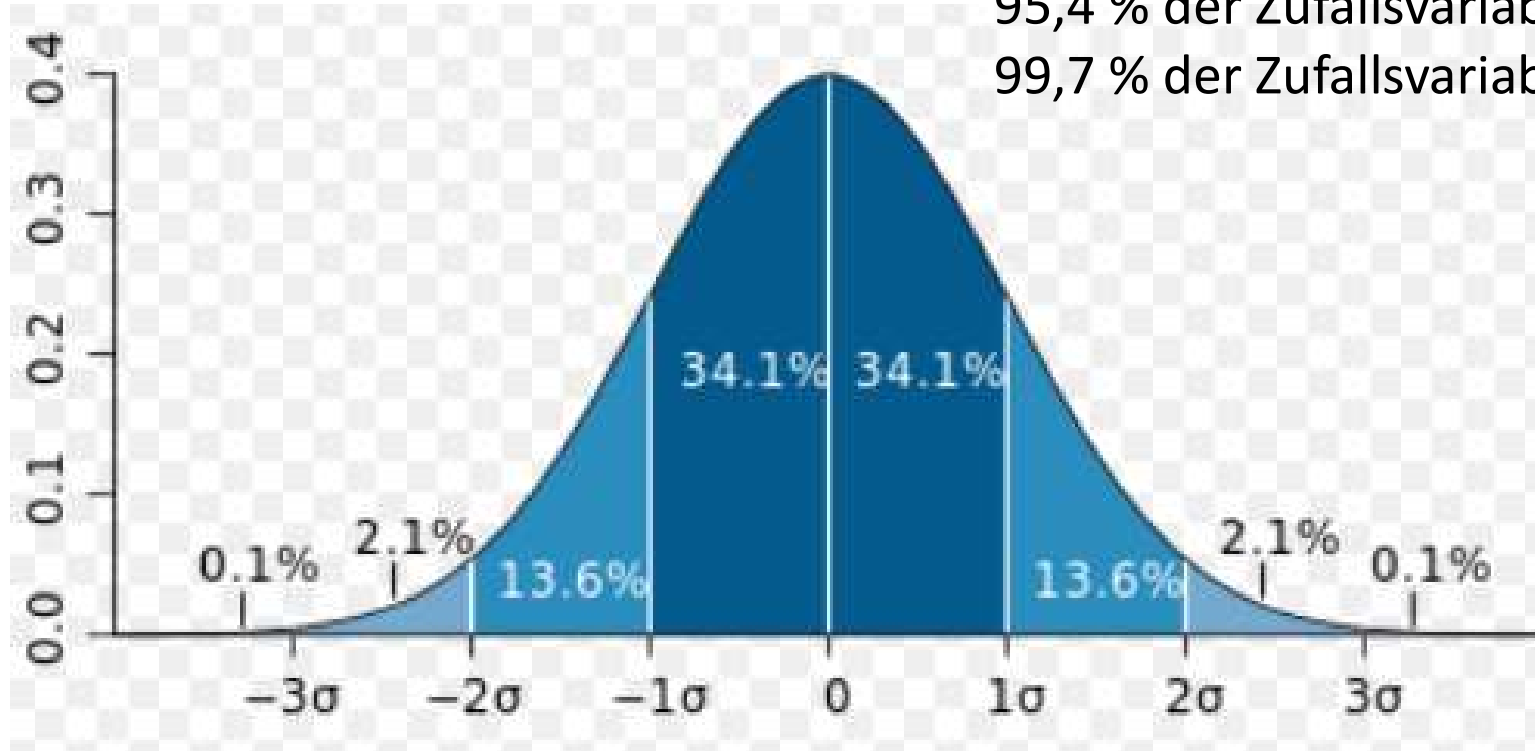
Diffusion causes a solute to spread away from the place where it is injected into an aquifer, even in the absence of groundwater flow.



A slug of solute is injected into an aquifer at time t_0 with a resulting initial concentration C_0 . The solute concentration follows a normal distribution and can be described by the statistical properties.

Gauß-Kurve

68,3 % der Zufallsvariablen im Intervall $x \pm \sigma$
95,4 % der Zufallsvariablen im Intervall $x \pm 2\sigma$
99,7 % der Zufallsvariablen im Intervall $x \pm 3\sigma$

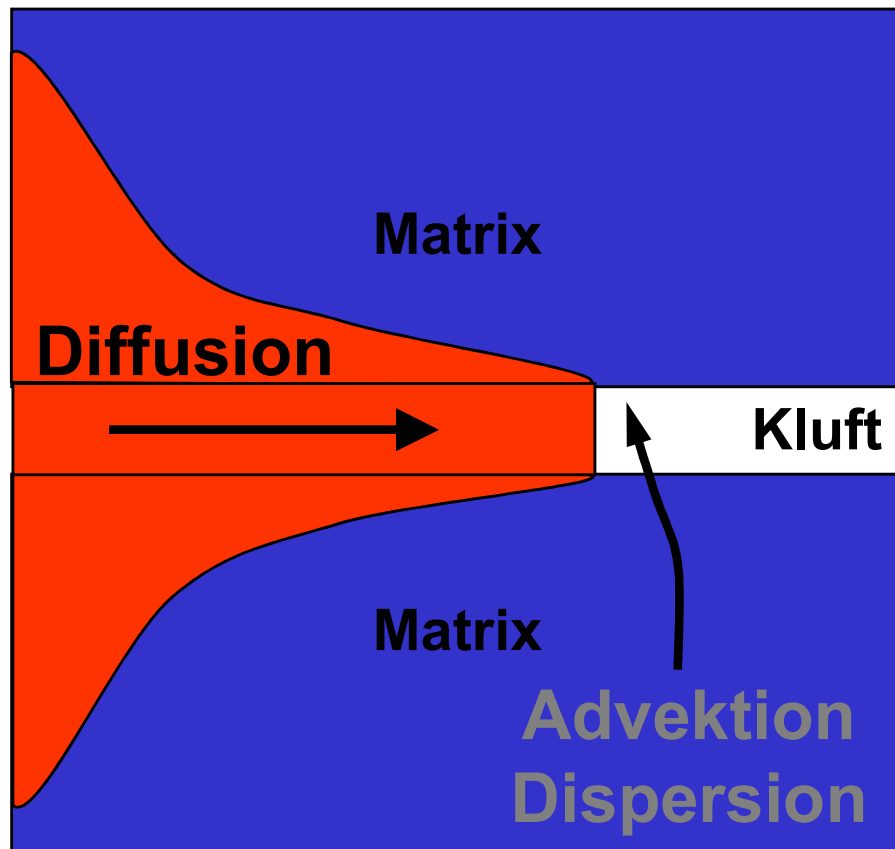


Varianz: quadratische Abweichung der Zufallsvariablen von ihrem Erwartungswert vereinfacht:

$\sigma_c^2 = \text{Varianz der Zufallsvariablen } x$

$\sigma = \sqrt{\text{var}(x)}$ = Standardabweichung und ein Maß für die Streuung einer Zufallsvariablen

Geklüftete Medien



Annahmen:

- Advektion und Dispersion sind nur im Kluftnetz aktiv.
- Diffusion aus der Kluft in die Matrix ist möglich.

Vermischungsprozesse in Klüften

- Mechanische Vermischung innerhalb der Kluft durch Geschwindigkeitsvariationen an rauen Kluftflächen.
- Vermischung an Kluftschnittstellen.
- Geschwindigkeitsvariationen auf Grund unterschiedlicher Geometrie verschiedener Kluftscharen.
- Diffusion zwischen Kluft und Matrix kann von Bedeutung sein, wenn Konzentrationsgradienten Kluft-Matrix hoch sind.

Dispersion

Unter **Dispersion** versteht man den Prozess der mechanischen Vermischung der in porösen Medien als Folge der unterschiedlichen relativen Bewegung des Fluids durch die Poren beobachtet wird.

Hydrodynamische Dispersion beinhaltet sowohl Diffusion als auch Dispersion.



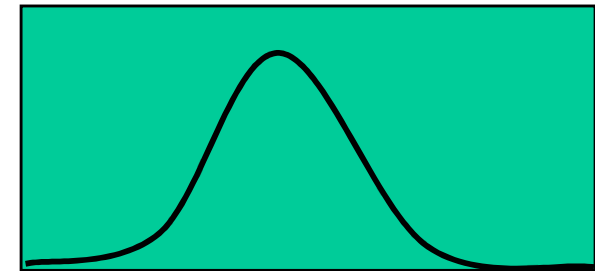
Was ist die Ursache für die unterschiedliche Bewegung des Fluids in den Poren eines Grundwasserleiters?

Dispersionskonzepte

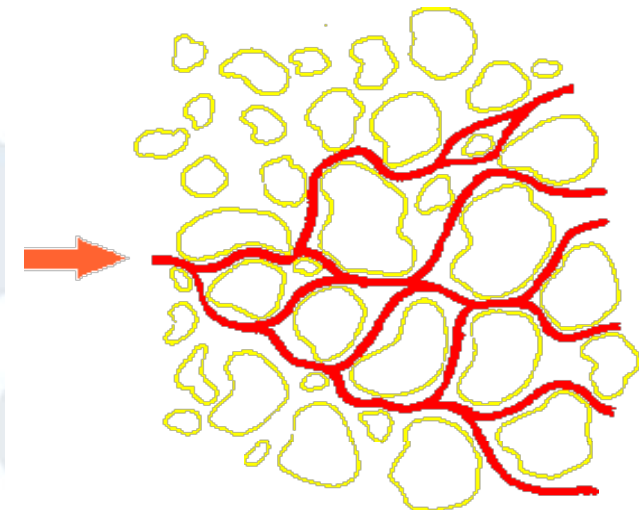
Mechanische Dispersion transportiert Masse im porösen Medium auf zwei Arten:

- Geschwindigkeitsunterschiede innerhalb der Poren im Mikromaßstab.
- Unterschiede in der Pfadlänge wegen der Tortuosität des Porennetzwerks.

Geschwindigkeit



Position in der Pore

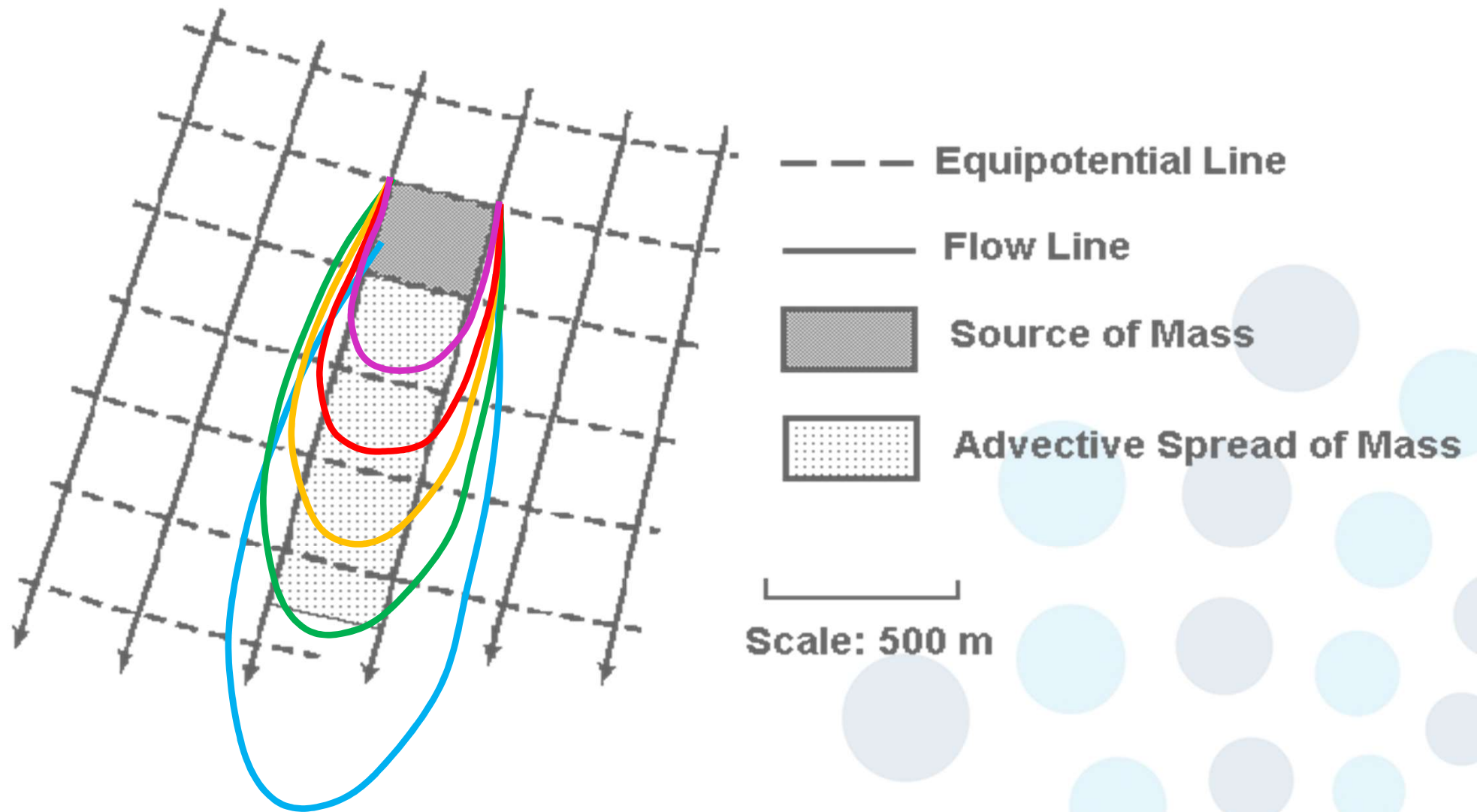


Mechanische Dispersion

Mechanische Dispersion wird verursacht durch **Variabilität im Geschwindigkeitsfeld** und ist maßstabsabhängig (mikroskopisch, makroskopisch).

Die **Variabilität in der hydraulischen Leitfähigkeit** ist ein dominanter Faktor für **Variationen im Geschwindigkeitsfeld**.

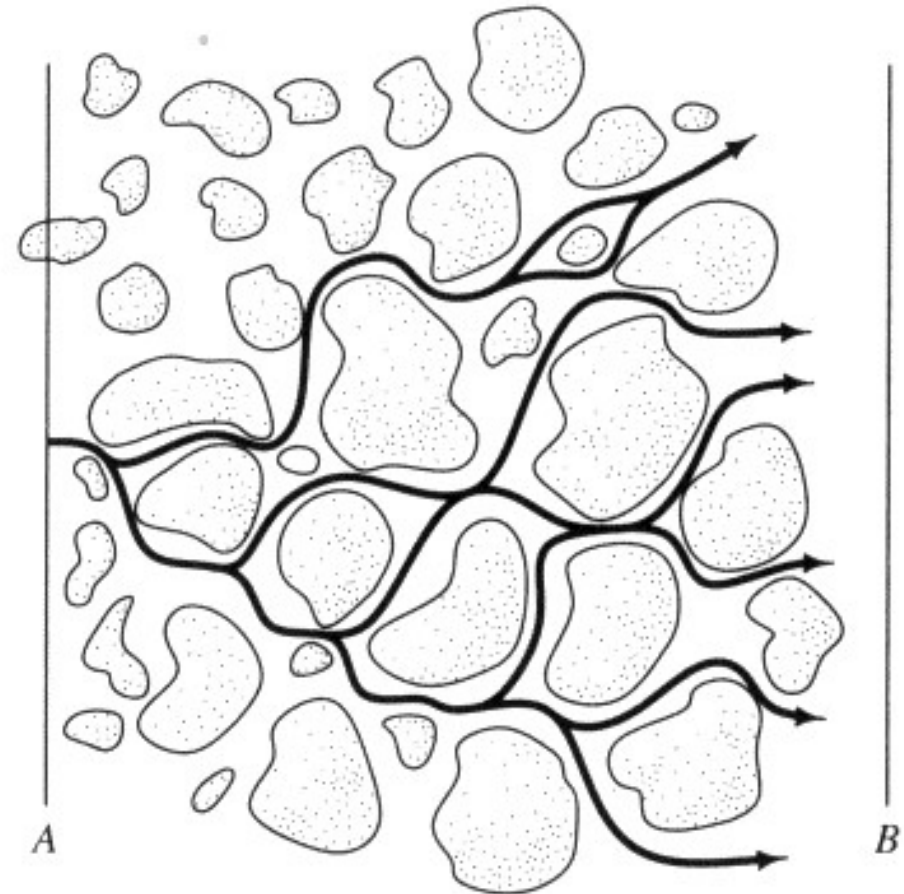
Transversale und Longitudinale Dispersion



Dispersion **spreads mass beyond the region** it would occupy due to **advection** alone.

Longitudinal and transversal dispersion

- mixing along the direction of the flowpath is called **longitudinal dispersion D_L** .
- an advancing solute front tends to spread in a direction normal to the direction of flow. Mixing in direction normal to the flow path is called **transverse dispersion D_T** .
- Dispersion results in **a dilution of the solute** at the advancing edge of flow.



Dispersionskoeffizient

Der **hydrodynamische Dispersionskoeffizient** (D) kombiniert die **mechanische Dispersion** (D') und den **effektiven Diffusionskoeffizienten** (D'_d):

$$D = D' + D'_d \quad [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$$

Die advektive Geschwindigkeit (v) und der mittlere Korndurchmesser (d_m) sind die Hauptgrößen, die die Dispersion (D) bestimmen

Mechanical dispersion

Assuming that mechanical dispersion can be **described by Fick's Law** which displays that

- i) the mass transport proportional to the concentration gradient,
- ii) the direction follows the concentration gradient and
- iii) the amount of mechanical dispersion is a **function of the average linear velocity v [L/T]**

and the **dynamic dispersivity α [L]**.

Dynamic dispersivity

Dispersion coefficients and dynamic dispersivities have to be specified in longitudinal and transversal direction:

*Coefficient of longitudinal mechanical dispersion $D_L = \alpha_x * v_x$*

*Coefficient of transversal mechanical dispersion $D_T = \alpha_y * v_x$*

Hydrodynamic dispersion and mass flux

The processes molecular diffusion and mechanical dispersion can not be separated from each other. Therefore, both processes are combined within the hydrodynamic dispersion coefficients D_L and D_T .

$$D_L = \alpha_L \times v_x + D_m$$

$$D_T = \alpha_T \times v_x + D_m$$

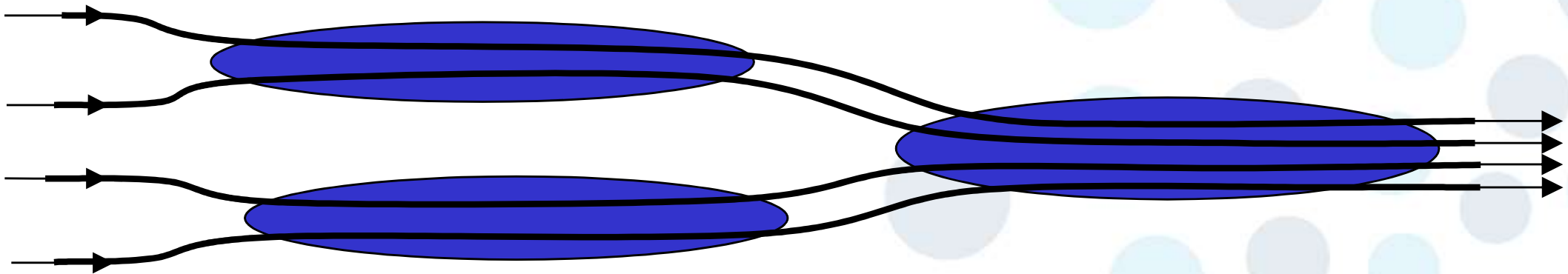
The mechanical dispersive and diffusive mass flux can be combined as a total dispersive flux

$$J_{dis} = J_{mdis} + J_{dif} = -n(D_{disp} + \tau D_m) \nabla C = -nD \nabla C$$

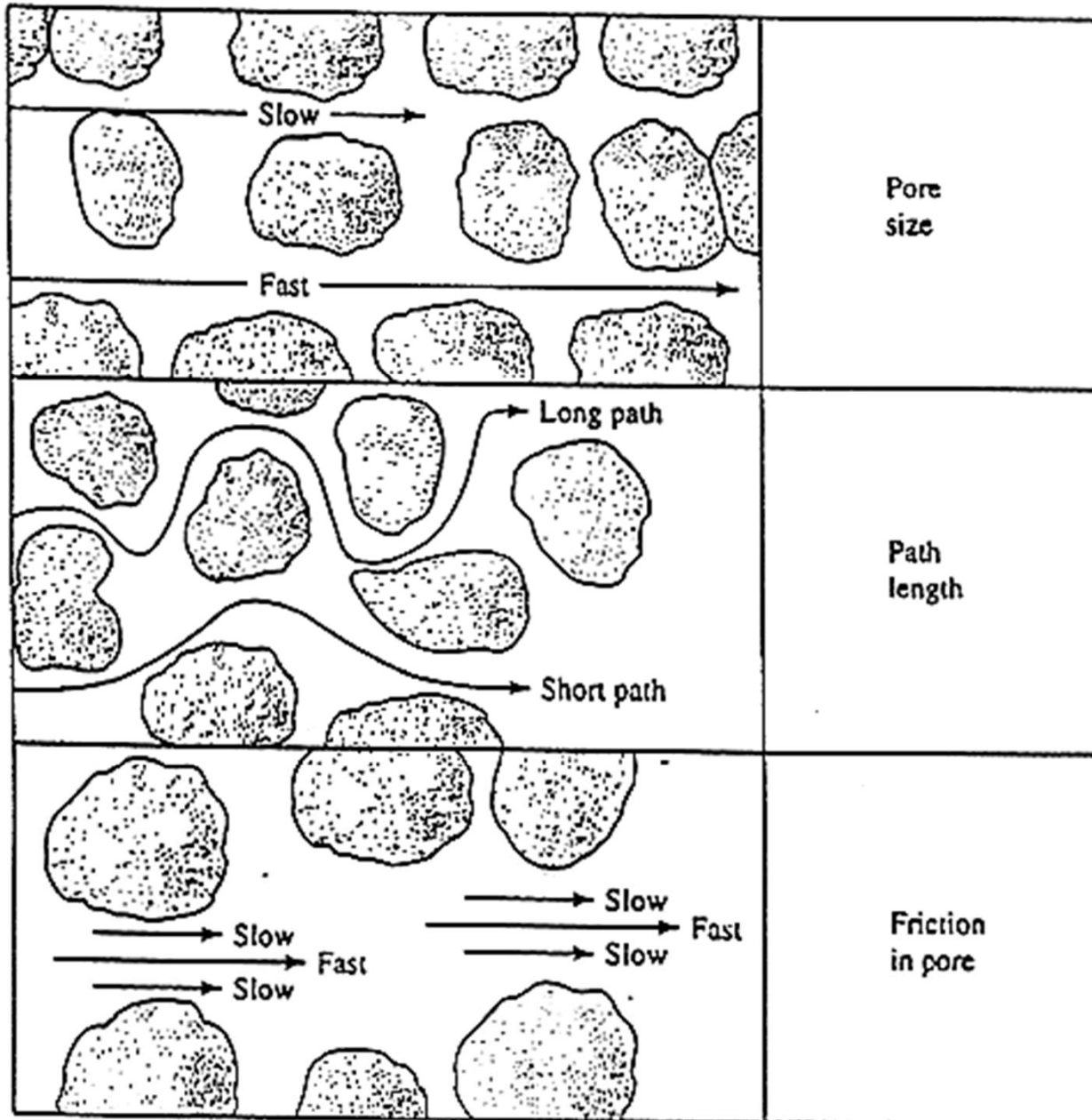
Makroskopische Dispersion

Variationen in der Fließgeschwindigkeit und der Tortuosität im Fließsystem entstehen durch Heterogenität im lithologischen Aufbau.

Heterogenität ist verantwortlich für die **makroskopische Dispersion** in Fließsystemen (differentielle Advektion)



Microscopic dispersion at pore scale

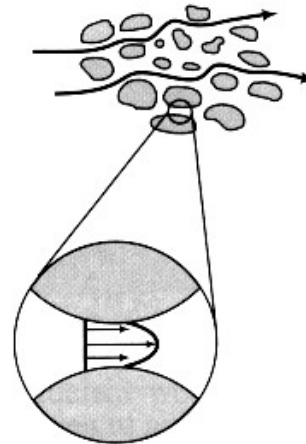


- Different size of pores
- Fluid travel on flow paths with different lengths
- Fluids move faster in the center of the pores than along the edges

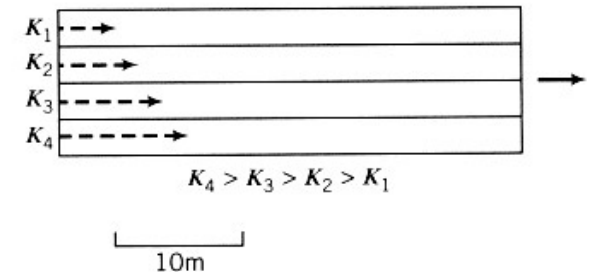
Elements controlling mechanical dispersion

Microscopic heterogeneity:

- Pore size distribution
- Pore geometry
- Dead-end pore space



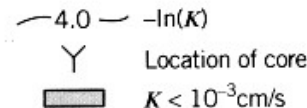
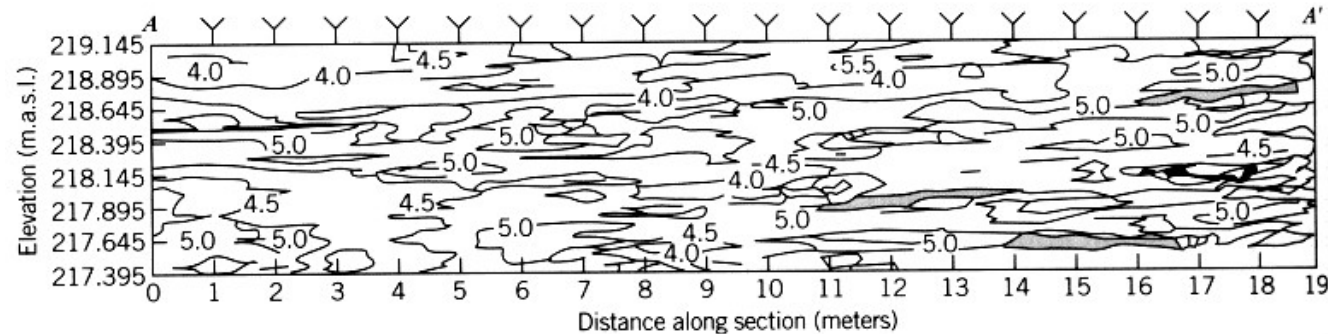
(a) Microscale Nonidealities



(b) Macroscale Heterogeneity-Simple Layering

Macroscopic heterogeneity:

- Stratification
- Permeability characteristics



(c) Macroscale Heterogeneity-Complex Spatial Structure (from Sudicky, 1986)

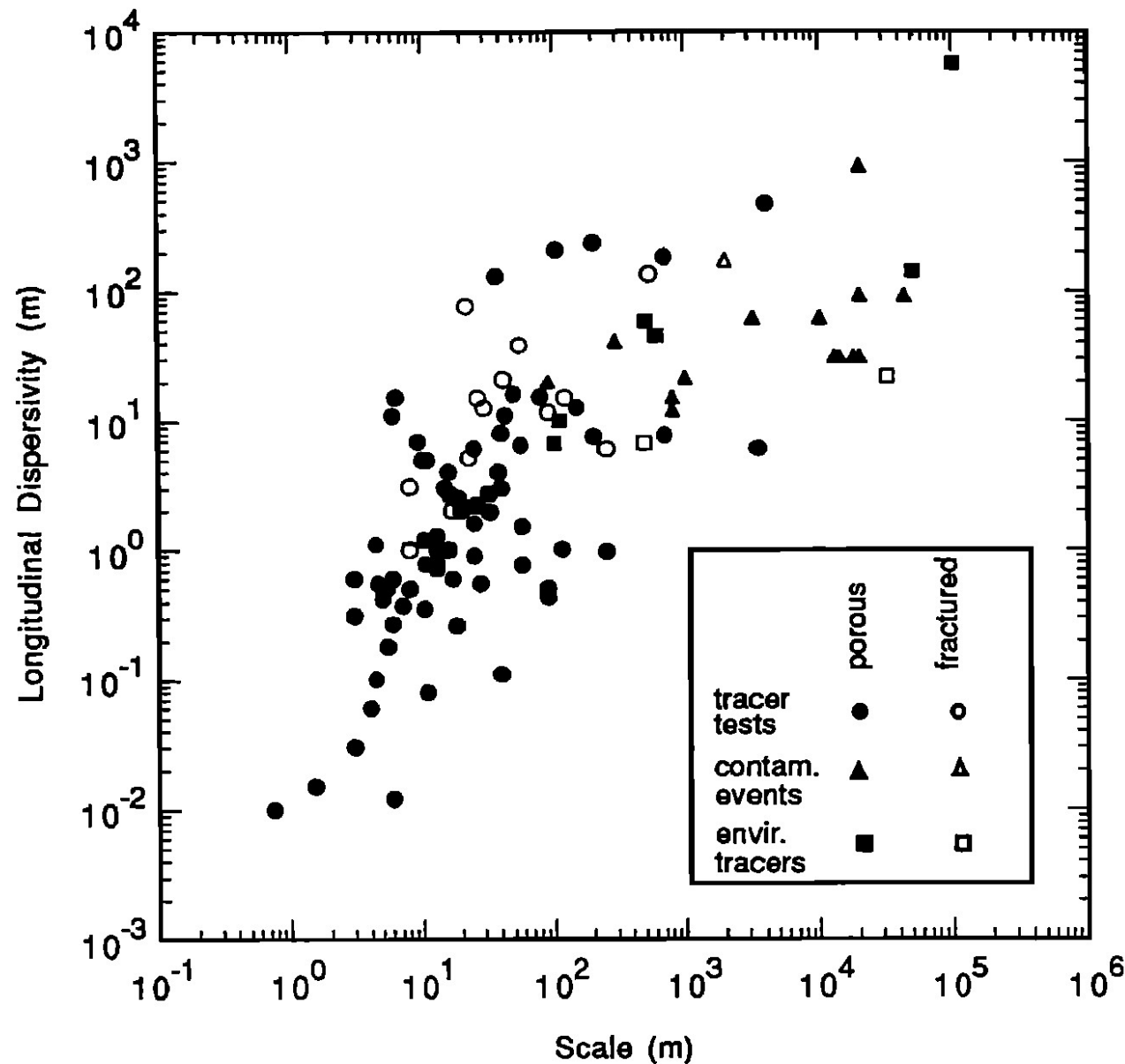
Megascale heterogeneity:

- Reservoir geometry
- Hyperpermeability-oriented natural systems

Dispersion und Maßstabsabhängigkeit

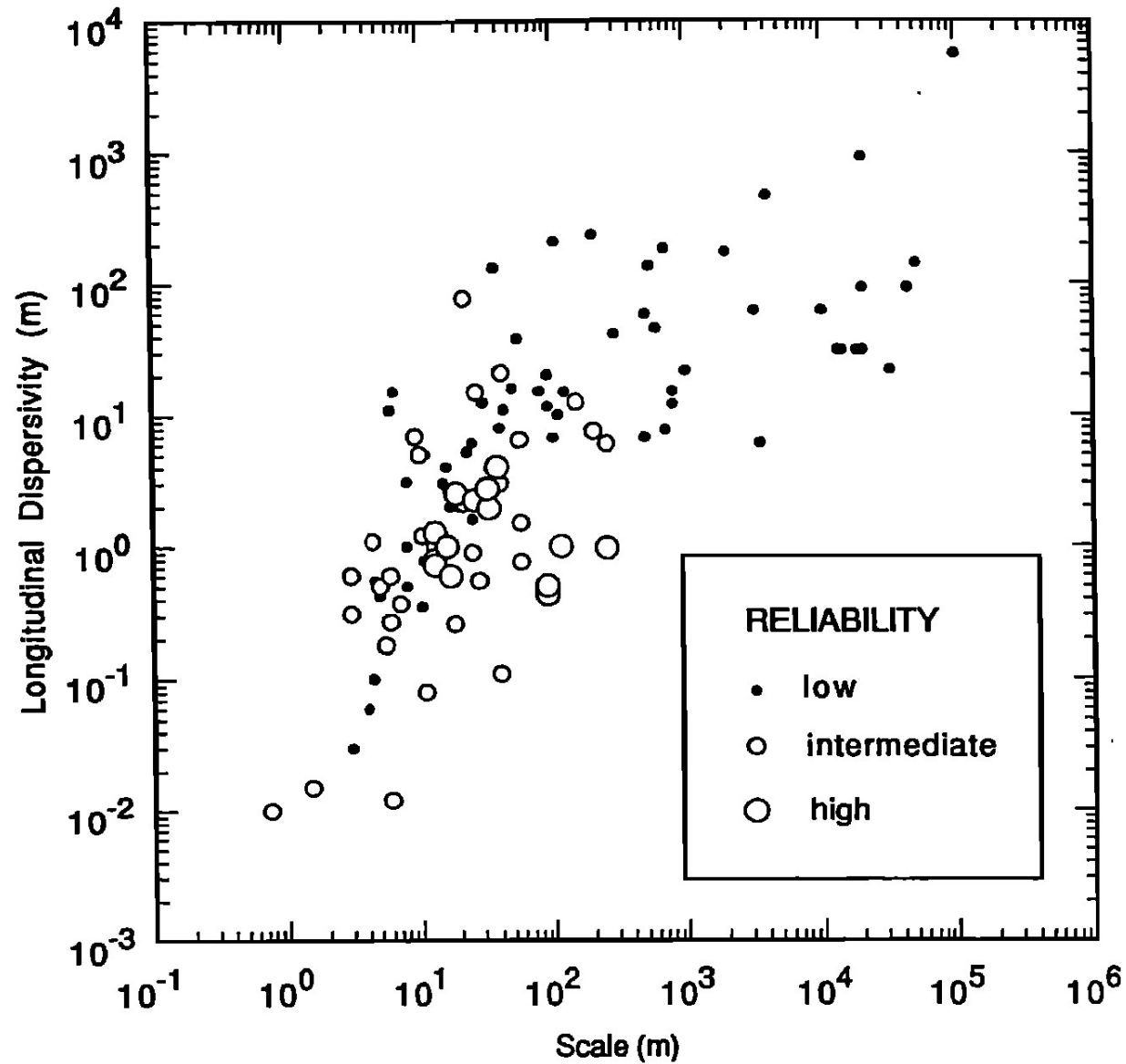
- Der Großteil der Erkenntnisse über Dispersionsprozesse stammt aus **kleinskaligen Experimenten** (mikro-Maßstab).
- α_L kann sich über **6 Größenordnungen** erstrecken.
- Dispersivitäten im mikro-Maßstab (Variabilität im Porenmaßstab, Labor-Säulenversuche) sind ca. zwei Größenordnungen kleiner als die im makro-Maßstab (Variabilität in der hyd. Leitfähigkeit, Geländeversuche).

Scale-dependency of longitudinal dispersion



(from Gelhar et al. 1992, WRR, Schwartz and Zhang 2008)

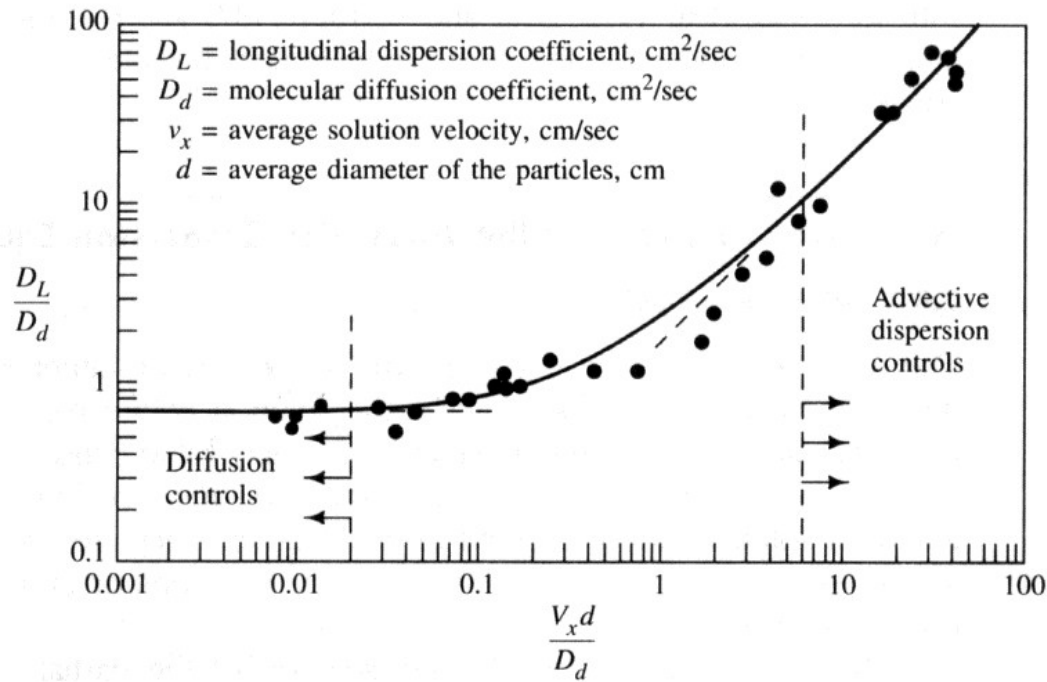
Scale-dependency of longitudinal dispersion



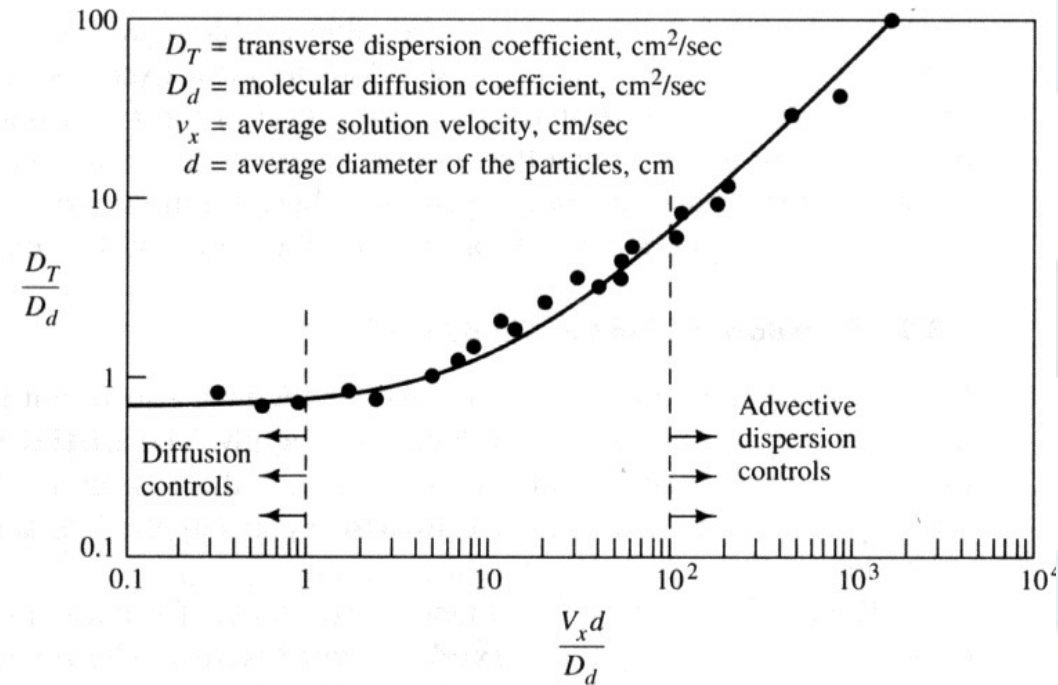
(from Gelhar et al. 1992, WRR)

Diffusion versus mechanical dispersion

Longitudinal dispersion



Transverse dispersion



Peclet Zahl (mikroskopische Betrachtung)

Der Quotient D_L/D_d normalisiert den Dispersionskoeffizienten mit dem Diffusionskoeffizienten.

Peclet Zahl (N_{PE}) eine dimensionslose Zahl, das Verhältnis zwischen advektivem und diffusivem Transport.

$$N_{PE} = \frac{v \alpha_L}{D_D}$$

Peclet Number

The Peclet number relates the relative contribution of hydrodynamic dispersion to solute transport.

The Peclet number is a dimensionless number which has the general form:

$$P_e = \frac{v_x \times L}{D_L} = \frac{L}{\alpha_L}$$

or

$$P_e = \frac{v_x \times L}{D_d}$$

with

D_L = longitudinal hydrodynamic dispersion coefficient

α_L = longitudinal dispersion length

L = characteristic flow length

v_x = average flow velocity.

D_d = diffusion coefficient

Identification of the Transport Regime

$Pe < 0.02$

Diffusionsdominiert

$0.02 > Pe < 8$

Diffusion und mechanische Dispersion +/- gleichwertig

$Pe > 8$

mechanische Dispersion dominiert

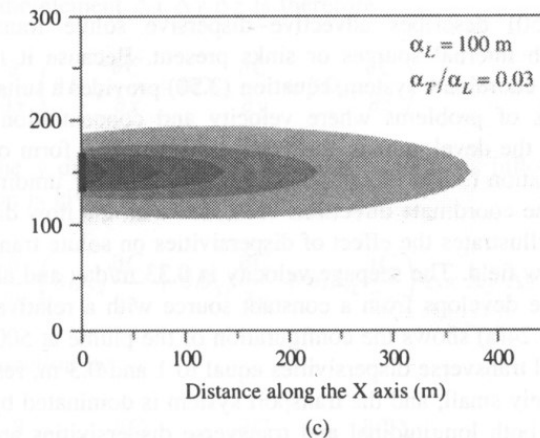
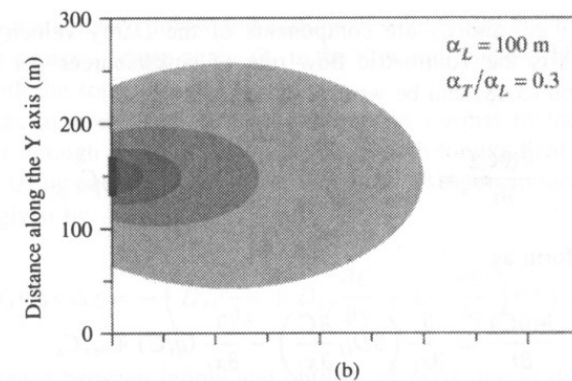
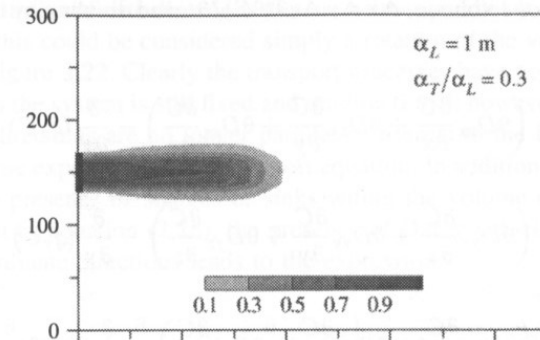
Transversale und longitudinale Dispersion

☞ $\alpha_L \gg \alpha_T$

☞ Lab Scale: $\alpha_L/\alpha_T \sim 0.1$

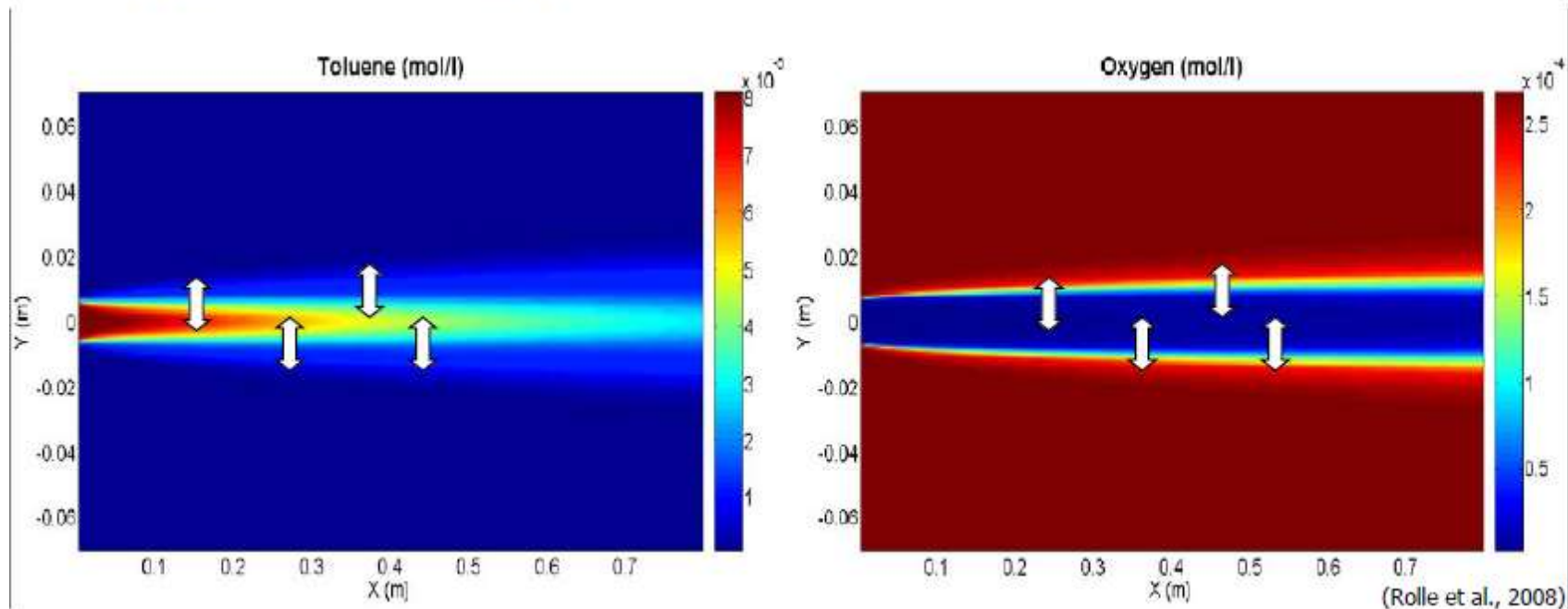
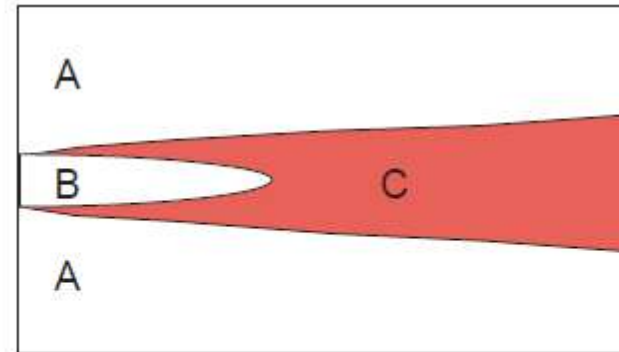
☞ Field Scale: $\alpha_L/\alpha_T \sim 0.001$ to 0.3

Effect of longitudinal and transversal dispersivities on a plume configuration

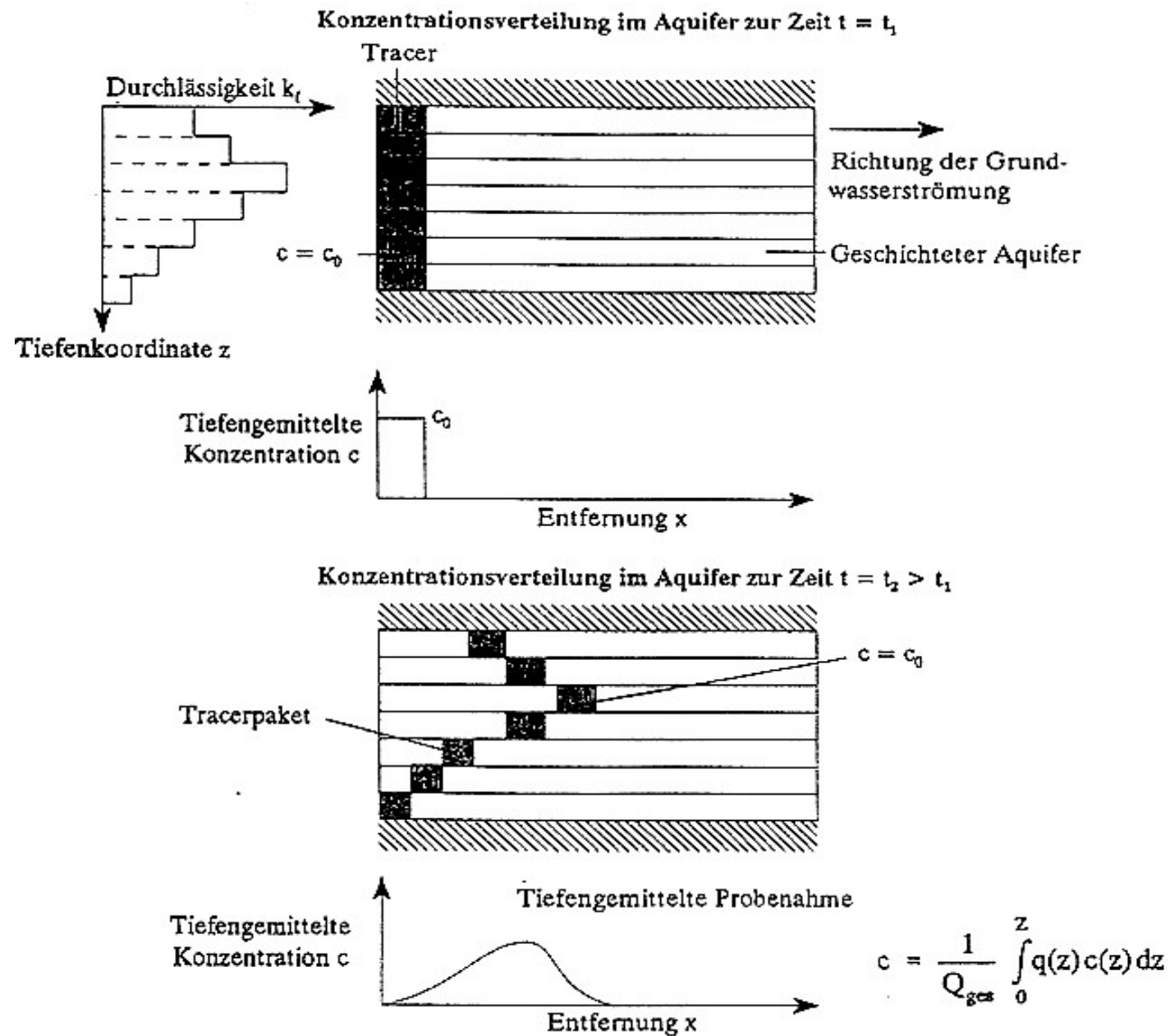


Transversale Dispersion

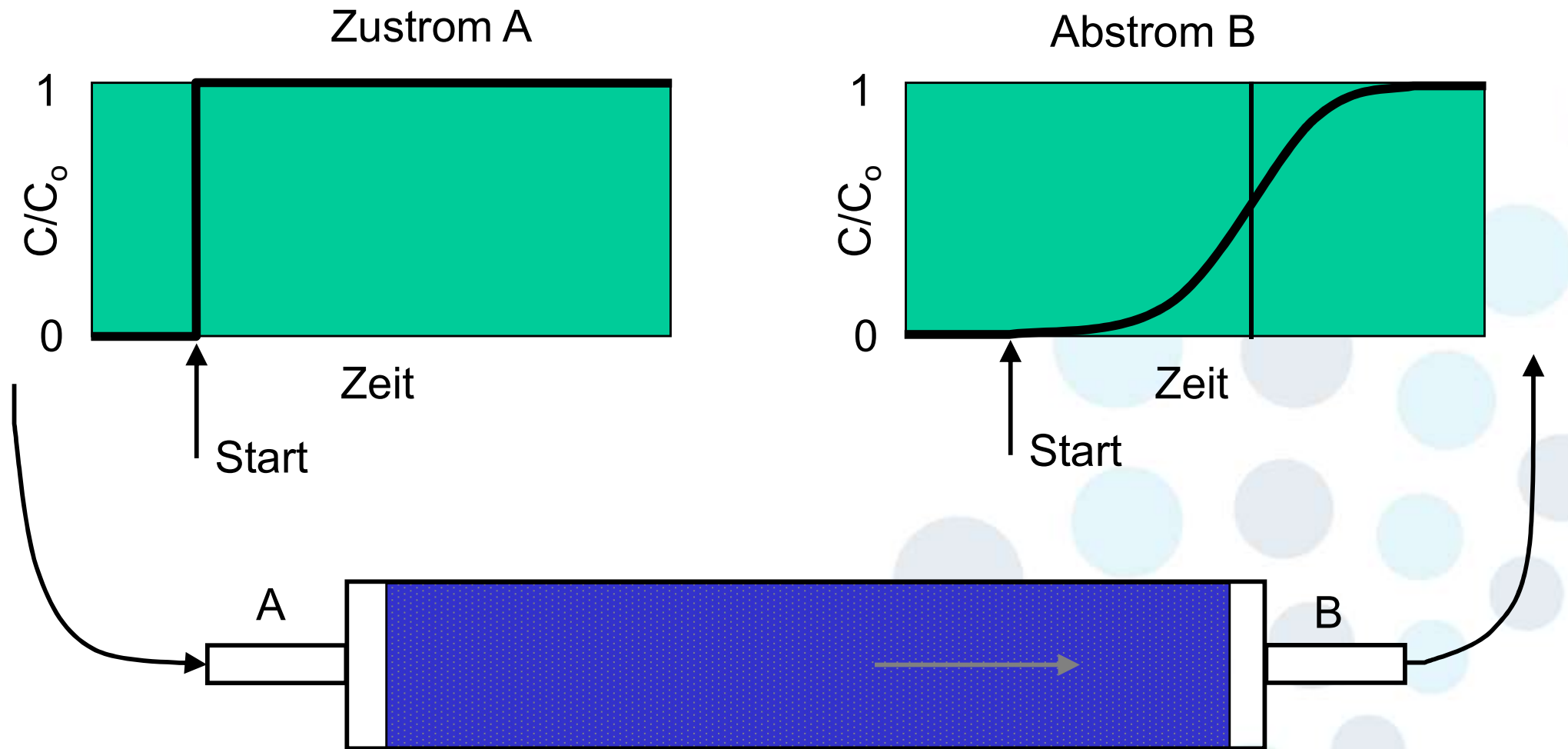
Transversale Dispersion ist einer der wesentlichen kontrollierenden Prozesse für den Mischungslimitierten Abbau von Schadstoffen im Grundwasser und bestimmt so die effektiven Reaktionsraten und Fahnenlängen.



Tracerexperiment



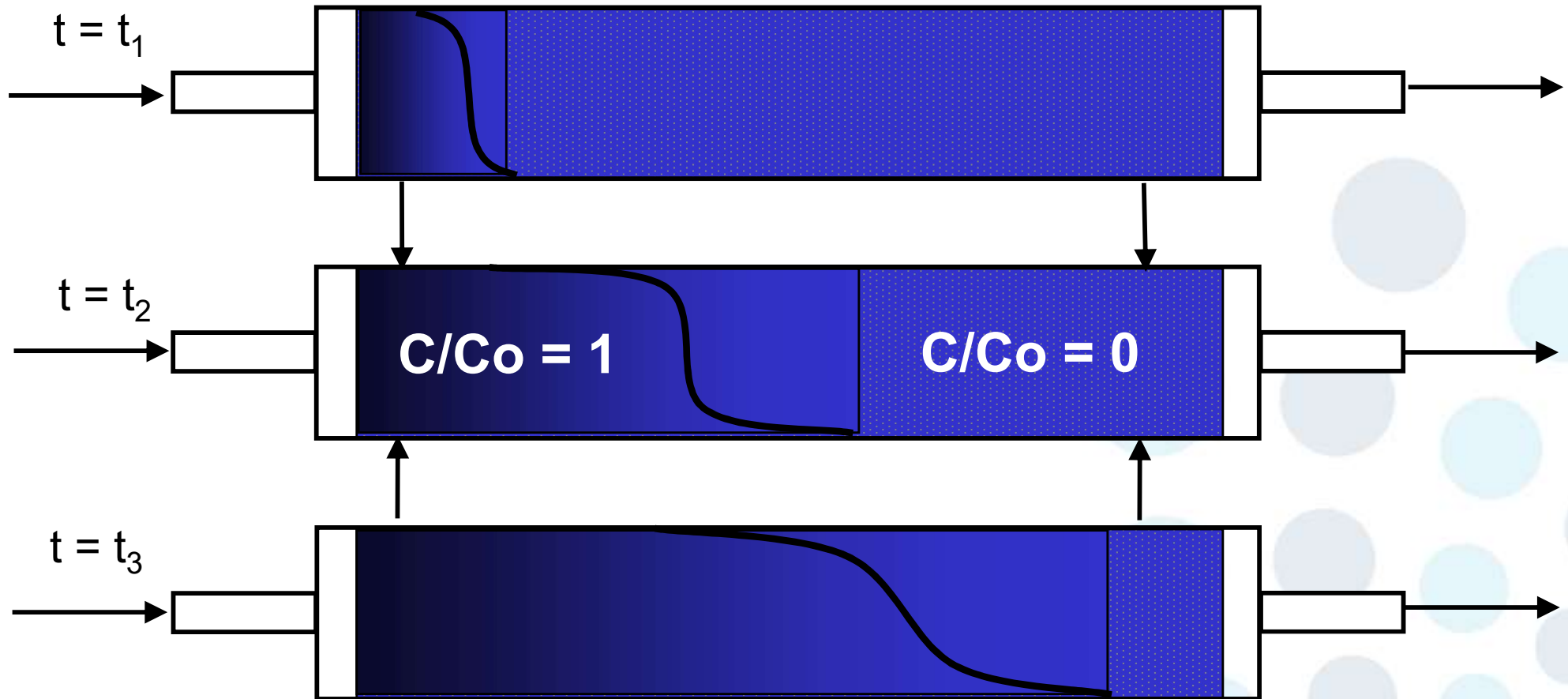
Experiment: Kontinuierliche Tracereinspeisung



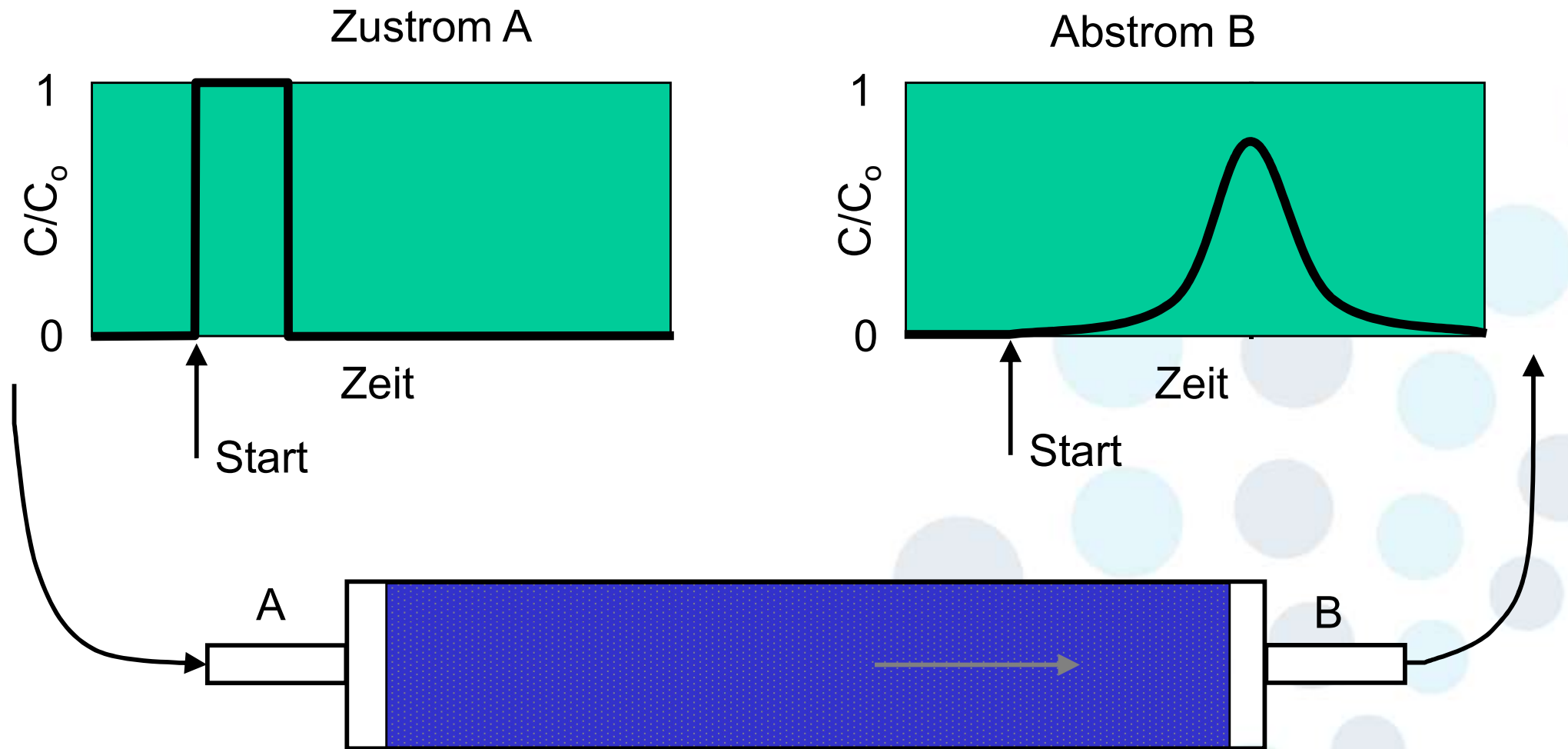
Kontinuierliche Tracereinspeisung

- Erstankunft $C/C_0 > 0.0$ und < 0.5 ist schneller als die advective Geschwindigkeit.
- Mittlere Transportzeit $C/C_0 = 0.5$ entspricht der Abstandsgeschwindigkeit (advective Geschwindigkeit).
- Die langsamsten Tracermoleküle $C/C_0 = 1.0$ wandern langsamer als mit der advektiven Geschwindigkeit.

Kontinuierliche Tracereinspeisung



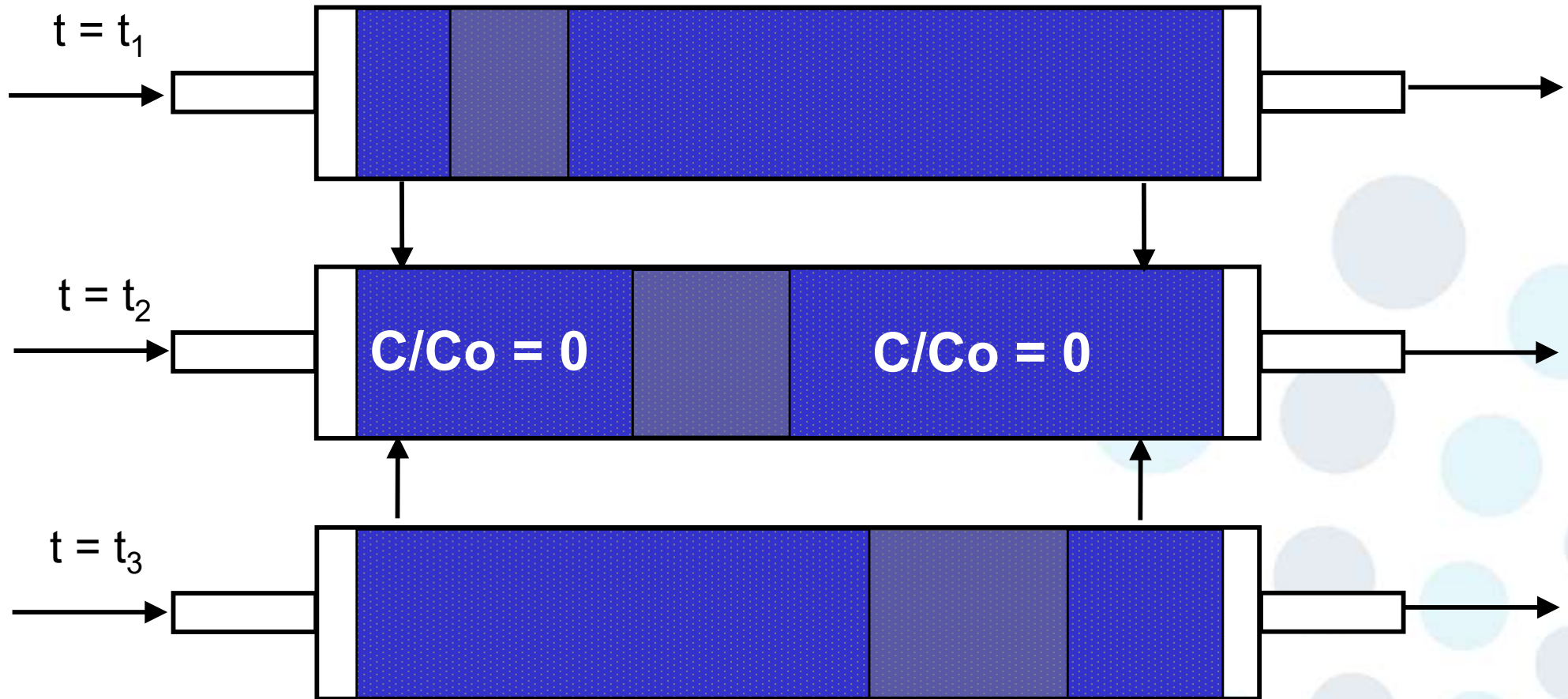
Experiment: Tracer Puls



Puls Tracerversuch

- Die “Rechteckfunktion” der Quelle wird “verschmiert” durch Dispersion.
- Die Peakzeit des Pulses entspricht der advektiven Geschwindigkeit.
- Die Peak-Konzentration C/C_0 ist kleiner als 1.0.
- Die Breite und Höhe des Peaks sind durch die Dispersivität des porösen Mediums bestimmt.

Transport eines Tracerpulses

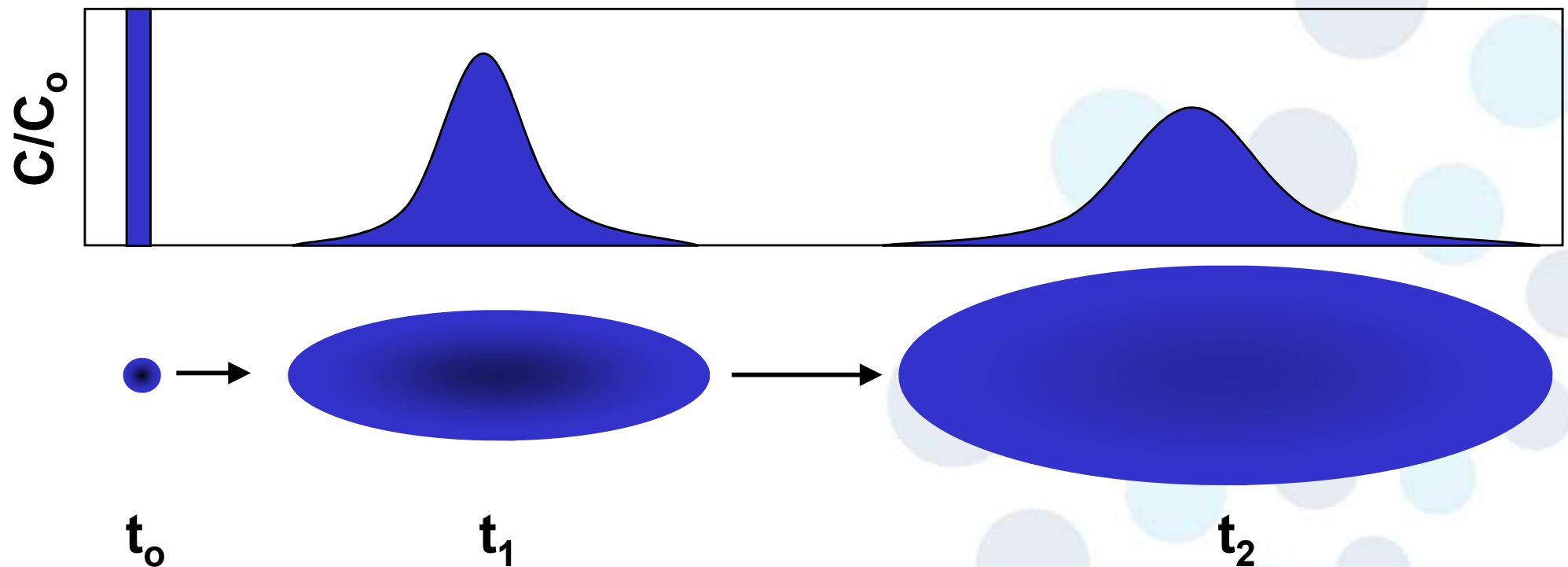


Dispersion bei Tracerpuls

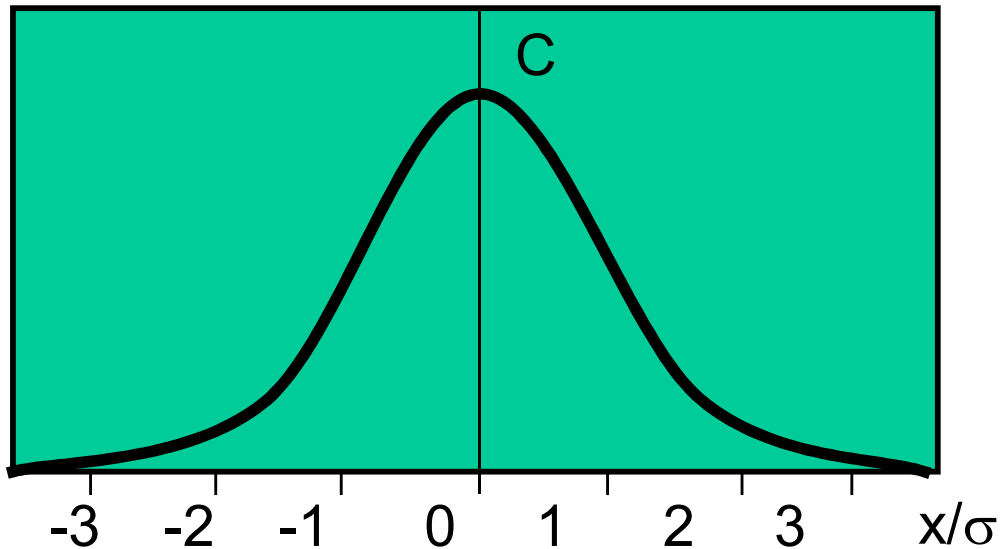
- Die Zone der Dispersion verbreitert sich.
- Die Peak-Konzentration C/C_0 nimmt während des Transports durch das poröse Medium ab.
- vor der Zone $C/C_0 = 0$ und hinter der Zone $C/C_0 = 0$.

Zweidimensionaler Puls

Zweidimensionale Ausbreitung eines Tracerpulses in einem gerichteten Strömungsfeld bewirkt eine elliptische Konzentrationsfahne mit einer Massenverteilung, die der Gauss'schen Verteilung folgt.



Quantifizierung der Dispersion



Es gilt daher:

$$\sigma_L = (2D_L t)^{1/2}$$

$$\sigma_L^2 = 2D_L t = \text{Varianz (C)}$$

Für einen Tracerplus ist die räumliche Variabilität der Konzentrationsverteilung (C) für eine bestimmte Zeit (t) einer Gaussverteilung ähnlich.

Eindimensionaler Tracerpuls

Das Konzentrationsmaximum für eine **Pulsquelle** wandert mit der **advекtiven Geschwindigkeit** $v = x / t$.

Es ergibt sich für den Dispersionskoeffizienten:

$$D_L = \sigma_L^2 / 2t = \sigma_L^2 \cdot v / 2x$$

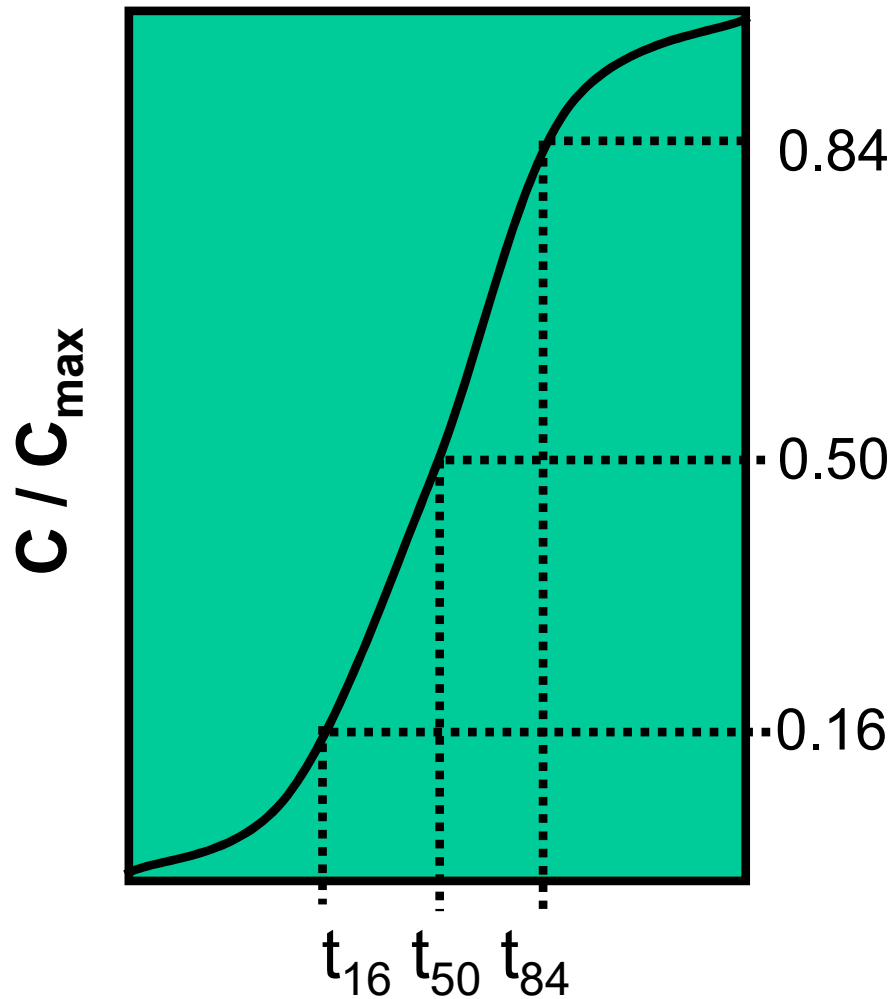
v = advektive Grundwasserfließgeschwindigkeit

x = Transportdistanz des **Konzentrationsmaximums** zur Zeit t .

σ^2 = räumliche Varianz der Zufallsvariablen C

Auf diese Art kann man D_L aus Feld und Laborexperimenten durch Messung der Konzentration (C) und der Position (x) bestimmen.

Durchbruchskurven



$$\sigma_t = (t_{84} - t_{16}) / 2$$

Der Wert σ_t^2 ist die zeitliche Varianz im **c-t Raum** für eine Durchbruchskurve.

*Merke: zuvor wurde σ_L^2 als die räumliche Varianz im **c-x Raum** definiert.*

Beide Varianzen stehen in Beziehung zueinander über die advective Geschwindigkeit:

$$\sigma_L^2 = v^2 \sigma_t^2$$

$$D_L = \sigma_L^2 / 2t_{50} = v^2 \sigma_t^2 / 2t_{50}$$

Estimation of mass transport parameters with the method of moments

$$M_o = \int_0^{\infty} C(t) \times Q(t) dt$$

Mass recovery

(from EPA 2002)

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t \times C(t) \times Q(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) \times Q(t) dt}$$

Mean transit time

Longitudinal hydrodynamic dispersion

$$D_L = \frac{\sigma_t^2 \times v^3}{2 \times x_s} \quad \text{with} \quad \sigma_t^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - t_m)^2 \times C(t) \times Q(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) \times Q(t) dt} \quad \text{and} \quad v = x_s \times t_m$$

Summary – mass transport processes

- Advection:** mass transport due to the flow of water in which the mass is dissolved. The direction and rate of transport coincide with the groundwater flow.
- Molecular diffusion:** process whereby ionic or molecular constituents move under the influence of their kinetic activity energy in direction of their concentration gradient. It is of importance at low flow velocities.
- Mechanical dispersion:** mechanical mixing as a result from differential advection due to heterogeneity in hydraulic parameters. It is the cause of dilution of the solute.
- Hydrodynamic dispersion:** includes mechanical dispersion and molecular diffusion.

Total mass flux

Three solute transport mechanisms exist:

1. Advection advective flux = J_{adv}
2. Mechanical dispersion dispersive flux = J_{mdis}
3. Molecular diffusion diffusive flux = J_{dif}

$$J = J_{adv} + J_{mdis} + J_{dif} = n\nu C - nD\nabla C$$

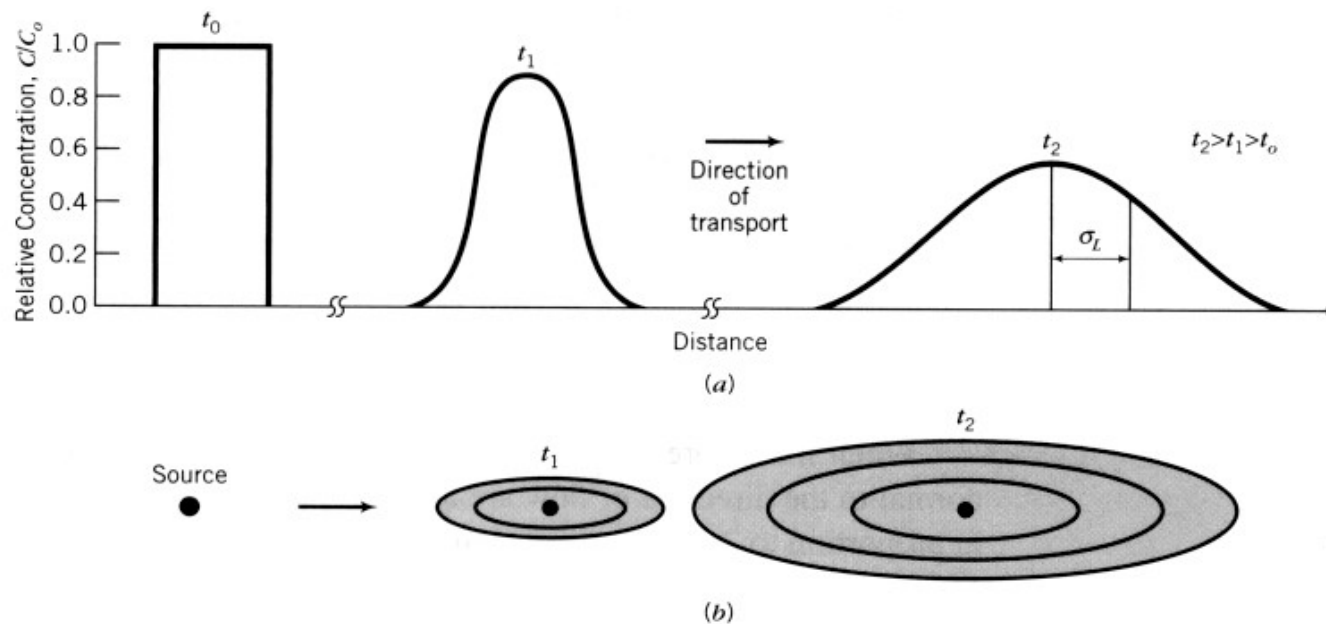
$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right)$$



Which units do you expect for J?

Mass transfer in a homogeneous 2D medium

2-dimensional transport of an instantaneous input pulse in a 1-dimensional constant flow field results according to the Gauss distribution in elliptical concentration distributions, in transversal and longitudinal direction.

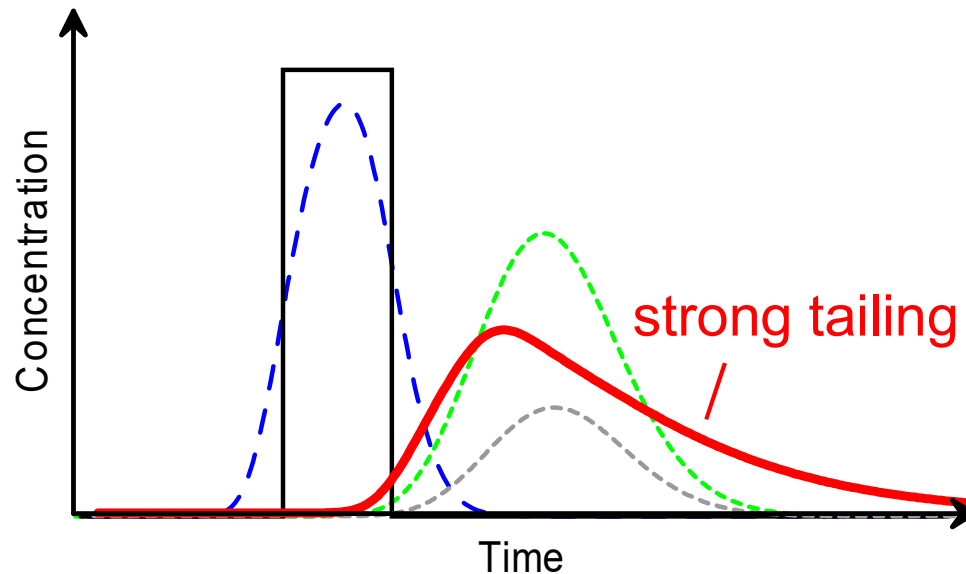


$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

Tailing of breakthrough curves

Processes:

1. Advection
2. Dispersion
3. Retardation
4. Irreversible sorption

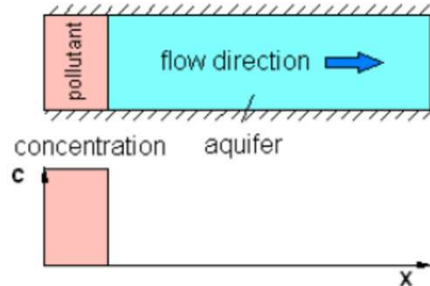


Processes causing a strong tailing:

- (1) Effects of **tracer injection** and the **unsaturated zone**,
- (2) Transport with different flow velocities and dispersion coefficients in **different karst conduits** ("Makrodispersion"),
- (3) **Diffusion** of tracer from karst conduits into the surrounding rock matrix and/or again back (matrix diffusion),
- (4) **Surface roughness** of an individual karst conduit,
- (5) **Reactive transport**: Sorption and desorption.

Transportprozesse und Durchbruchskurven

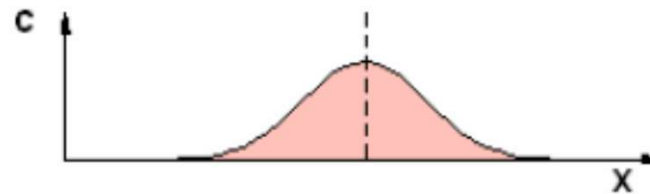
Pollutant distribution at time $t = 0$



Pollutant distribution at time $t = t_1 > 0$



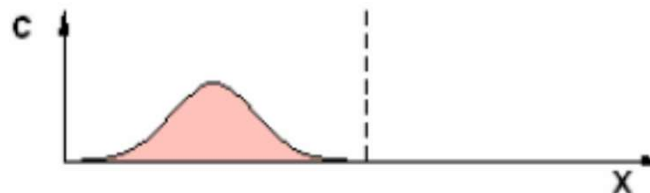
Effect of advection



Effect of advection,
dispersion

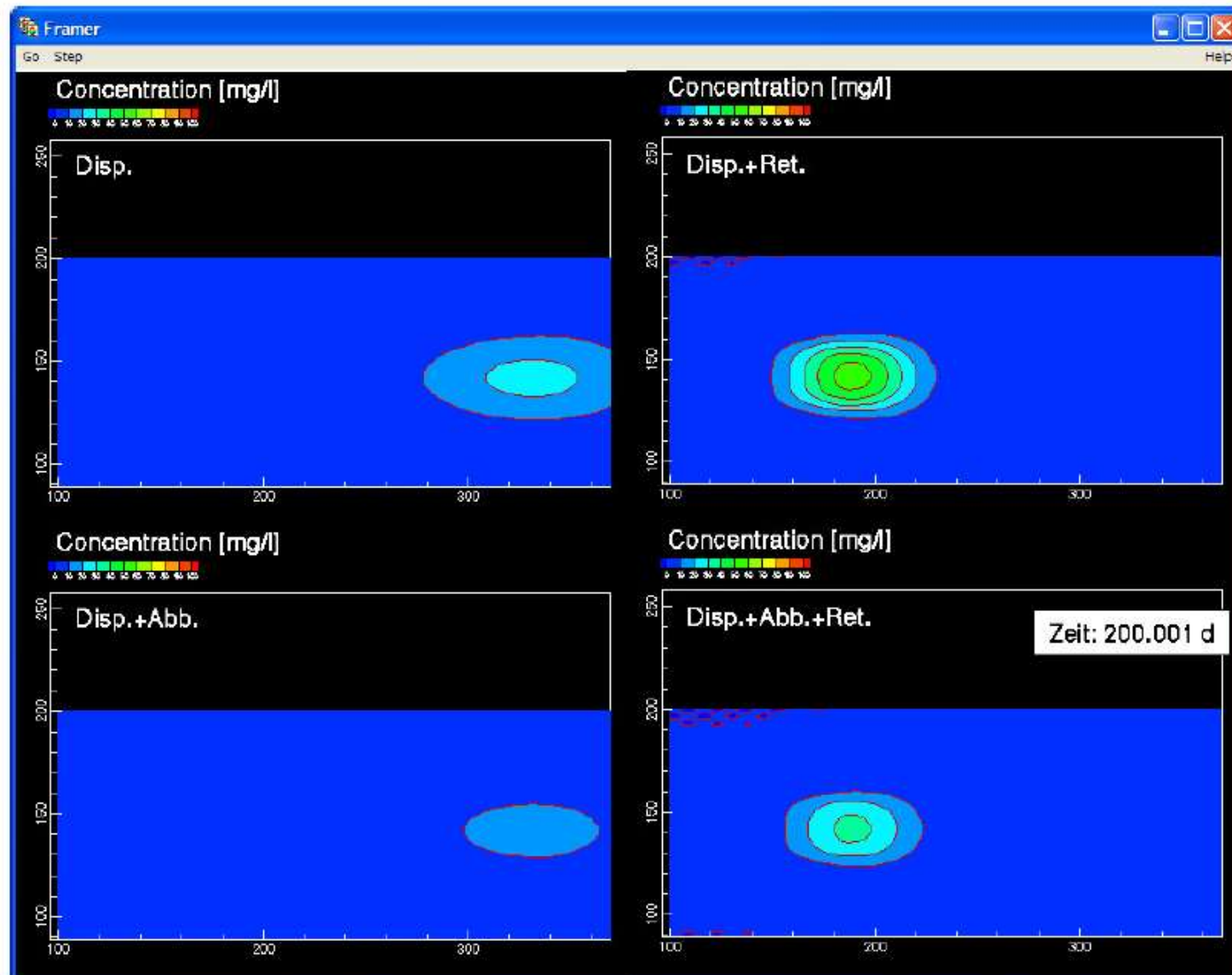


Effect of advection,
dispersion, adsorption

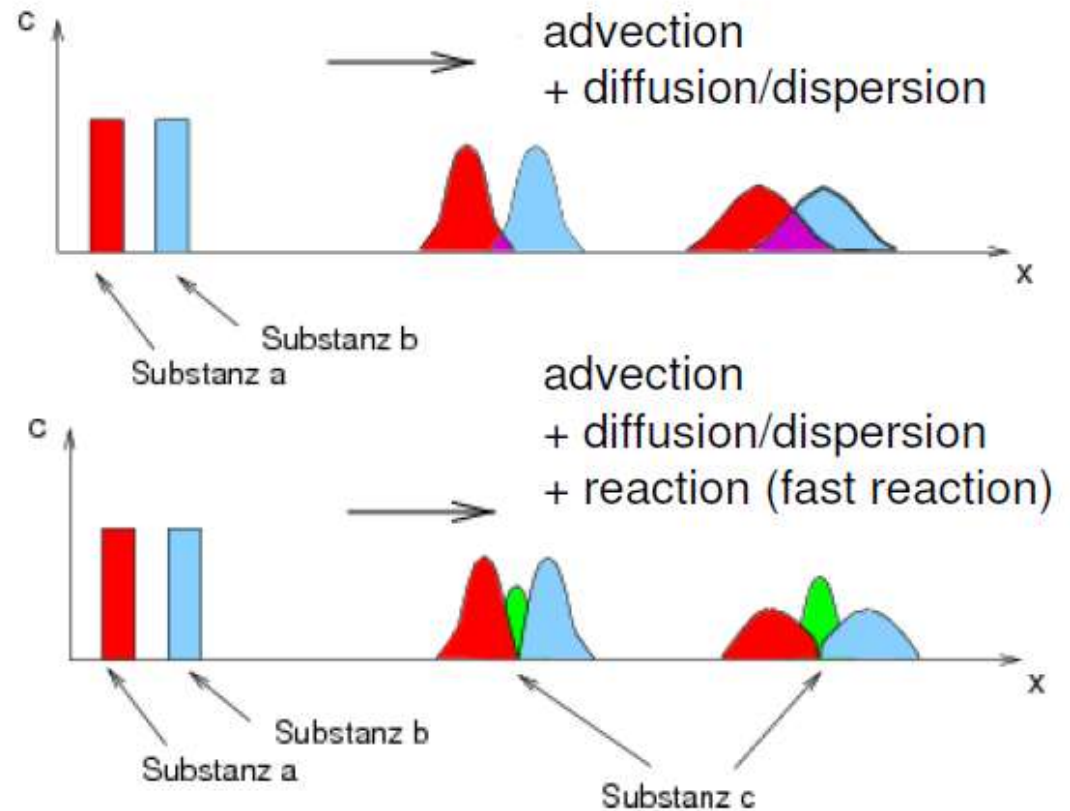
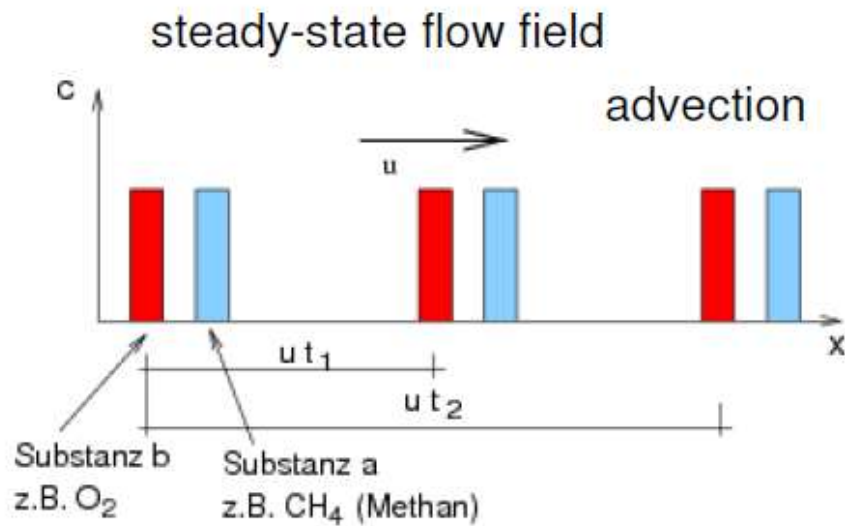


Effect of advection,
dispersion, adsorption,
degradation

Transportprozesse und Schadstofffahnen



Transportprozesse und Multi-Species Systeme



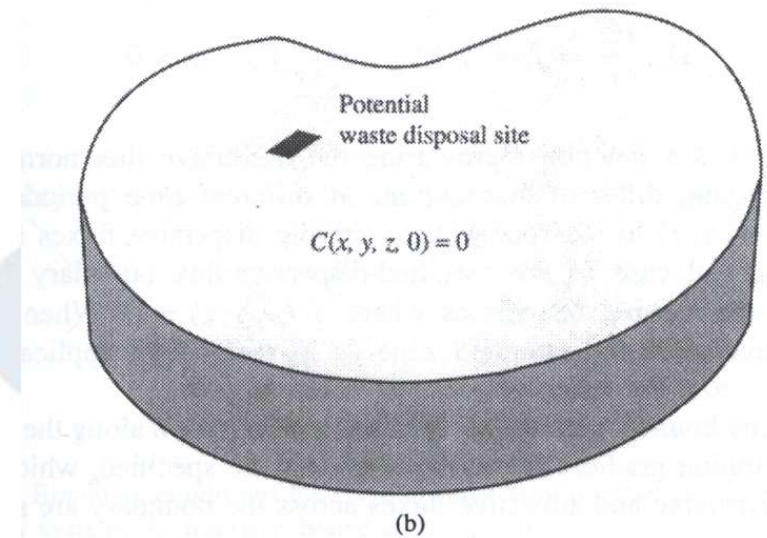
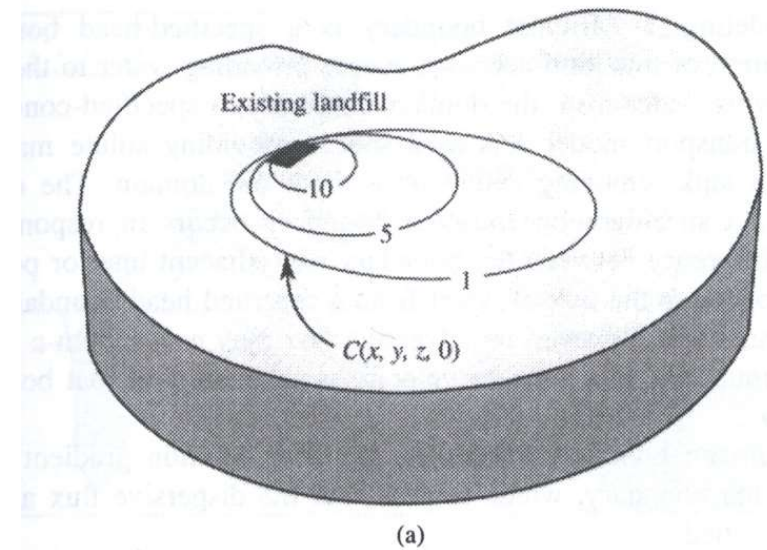
Transportmodellierung

Rand- und Anfangsbedingungen

Initial Conditions

Initial Conditions must be specified for t_0 before simulation starts.

A special case of initial conditions is $C(x, y, z, 0) = 0$



Boundary Conditions

Dirichlet Conditions (1. kind BC):

- Concentration is specified along the boundary for a specified time period.
- A specified-concentration boundary acts as a source/sink providing to or removing solute mass from the model domain.
- Advective flux occurs in response to the concentration gradient.

$$C(x, y, z, t) = c(x, y, z)$$

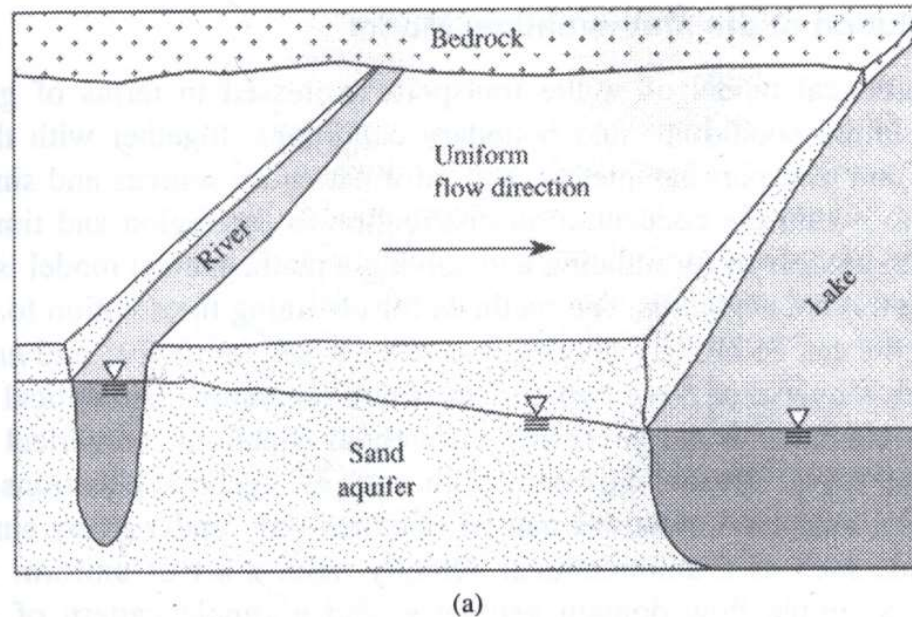
Boundary Conditions

Neumann Conditions (2. kind BC):

- Concentration gradient is specified normal to the boundary, implying a dispersive flux across the boundary.
- Under saturated conditions the dispersive flux across the water table equals zero.
- A special case of a Neumann Condition are no-flow boundaries
- Extraction and Injection wells are also Neumann Conditions

$$-D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} = f_i(x, y, z)$$

Boundary Conditions



Cauchy Conditions (3. kind BC):

- Concentration along and a concentration gradient across the boundary are specified.
- Dispersive and advective flux across the boundary.

$$-D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} + v_i C = g_i(x, y, z)$$

On boundaries where advective flow dominates it can be simplified:

$$v_i C = g_i(x, y, z)$$