

Ausbreitungs- und Transportvorgänge in Strömungen  
II  
Stoff- und Wärmetransport in natürlichen  
Hydrosystemen

Wolfgang Nowak and Maarten Felix  
Universität Stuttgart · Institut für Wasserbau  
Pfaffenwaldring 61 · 70569 Stuttgart

Basierend auf der Vorlesung von Olaf A. Cirpka  
Aus dem Englischen übersetzt von David Bendel

3. Mai 2010

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundlagen für Bilanzgleichungen</b>	<b>8</b>
1.1	Zustandsgrößen . . . . .	8
1.1.1	Extensive und intensive Zustandsgrößen . . . . .	8
1.1.2	Bilanzgleichungen . . . . .	9
1.1.3	Zustandsgleichungen . . . . .	9
1.2	Klassifizierung von Wasserinhaltsstoffen . . . . .	10
1.2.1	Physikalische Zustandsform . . . . .	10
1.2.2	Anlagerungs- und Abbauverhalten . . . . .	10
1.2.3	Strömungsrelevante Stoffeigenschaften . . . . .	10
1.3	Massenflüsse . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Bilanzieren in völlig vermischten System</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Diffusion</b>	<b>17</b>
3.1	Herleitung aus der kinetischen Gastheorie . . . . .	17
3.2	Diffusion in porösen Medien . . . . .	19
3.3	Thermodynamische Konsequenzen . . . . .	20
3.4	Analytische Lösungen für diffusiven Transport . . . . .	21
3.4.1	Diffusiver Transport für Punktquellen im Unendlichen Gebiet . . .	21
3.4.2	Andere Fälle . . . . .	23
3.5	Dimensionslose Zahlen und charakteristische Zeitskalen . . . . .	24
3.5.1	Dimensionslose Zahlen . . . . .	24
3.5.2	Charakteristische Zeitskalen bei der Diffusion . . . . .	24
3.5.3	Dimensionalität eines Problems . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Advektion</b>	<b>26</b>
4.1	Advektion vs. Diffusion . . . . .	26
4.2	Advektion/Diffusion: Peclet-Zahl . . . . .	27
4.3	Analytische Lösungsmethoden für advektiven Transport . . . . .	28
4.3.1	Charakteristikenmethode . . . . .	28
4.3.2	Fließzeiten-Analyse . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Advektions-Diffusionsgleichung</b>	<b>36</b>
5.1	Herleitung der Advektions-Diffusionsgleichung . . . . .	36
5.1.1	Tiefengemittelter 2D Transport in gespannten Grundwasserleitern .	40
5.1.2	Eindimensionaler Transport in einem Fluss . . . . .	41
5.2	Analytische Lösungen für advektiv-diffusiven Transport . . . . .	42
5.2.1	Advektiv-diffusiver Transport für eine Punktquelle 1D . . . . .	42

5.2.2	Advektiv-dispersiver Transport für eine verteilte Quelle 1D . . . . .	44
5.2.3	Eindimensionaler Transport im halbbunendlichen Gebiet . . . . .	49
5.3	Analytische Lösungen im mehrdimensionalen Raum . . . . .	51
5.3.1	Advektiv-diffusiver Transport in Parallelströmungen . . . . .	51
5.3.2	Vereinfachte Lösung für dauerhafte Einleitungen . . . . .	53
5.3.3	Berücksichtigung von Rändern . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Dispersion</b>	<b>58</b>
6.1	Gemittelte Konzentrationen und Geschwindigkeiten . . . . .	59
6.2	Taylor-Aris Dispersion . . . . .	61
6.2.1	Dispersion zwischen parallelen Platten . . . . .	61
6.2.2	Dispersion in Röhren/kapillaren Strömungen . . . . .	64
6.2.3	Dispersion in geschichteten Grundwasserleitern . . . . .	65
6.3	Dispersion in porösen und geklüfteten Medien . . . . .	65
6.3.1	Variabilität auf verschiedenen Skalen . . . . .	65
6.3.2	Hydrodynamische Dispersion (Darcy Skala) . . . . .	67
6.3.3	Makrodispersion (Regionalskala) . . . . .	68
6.4	Turbulente Diffusion . . . . .	71
6.5	Irreversibilität von Dispersion . . . . .	73
6.6	Alternative Parametrisierung von Dispersion . . . . .	74
6.7	Dimensionslose Zahlen: Peclet-Zahl (die Zweite) . . . . .	76
6.8	Analytische Lösungen für advektiv-dispersiven Transport . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Räumliche Momente</b>	<b>78</b>
7.1	Räumliche Momente 1D (Unidirektionale Strömung) . . . . .	78
7.1.1	Nulltes Moment . . . . .	79
7.1.2	Erstes Moment . . . . .	80
7.1.3	Zweites Moment . . . . .	80
7.1.4	Physikalische Signifikanz räumlicher Momente . . . . .	81
7.2	Räumliche Momente 3D . . . . .	82
<b>8</b>	<b>Quell-/Senkterme 1: Stoffumwandlung</b>	<b>83</b>
8.1	Gleichgewichtsbetrachtungen . . . . .	84
8.2	Kinetik irreversibler Reaktionen . . . . .	85
8.3	Kinetik reversibler Reaktionen . . . . .	88
8.4	Wann Kinetiken zu berücksichtigen sind . . . . .	90
8.5	Räumliche Momente, die Zweite: Einfluss von Abbau . . . . .	91
8.6	Analytische Lösungen für Transport mit Abbau . . . . .	91
8.6.1	Advektiver Transport reaktiver Systeme im lokalen Gleichgewicht . . . . .	92
8.6.2	Advektiv-dispersiver Transport für eine Punktquelle . . . . .	94
8.6.3	Advektiv-dispersiver Transport für verteilte Quellen . . . . .	94
8.6.4	Eindimensionaler Transport im halbbunendlichen Gebiet . . . . .	96
<b>9</b>	<b>Quell-/Senkterme 2: Partitionierung</b>	<b>100</b>
9.1	Mehrphasensysteme im Gleichgewicht . . . . .	100
9.1.1	Verteilung zwischen Flüssig- und Gasphase . . . . .	100
9.1.2	Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten . . . . .	103
9.2	Sorption . . . . .	104
9.2.1	Lineare Verteilung zwischen Wasser und einer Feststoffphase . . . . .	104

9.2.2	Nichtlineare Sorption . . . . .	104
9.2.3	Konkurrierende Sorption . . . . .	107
9.3	Berücksichtigung einer sorbierenden Phase . . . . .	110
9.3.1	Annahme des lokalen Sorptionsgleichgewichts . . . . .	111
9.4	Analytische Lösungen für Transport mit Sorption . . . . .	113
9.4.1	Charakteristikenmethode für Sorption . . . . .	113
9.4.2	Analytische Lösungen für die ADG mit linearer Sorption . . . . .	117
9.5	Kinetik . . . . .	118
9.5.1	Kinetischer Stoffübergang . . . . .	118
9.5.2	Kinetische Sorption . . . . .	121
9.6	Dimensionslose Zahlen: Sherwood-Zahl . . . . .	122
<b>10</b>	<b>Externe Kräfte: Ein Beispiel</b>	<b>125</b>
10.1	Massenflüsse aufgrund externer Kräfte . . . . .	125
<b>11</b>	<b>Wärme</b>	<b>127</b>
11.1	Zustandsgleichungen . . . . .	127
11.2	Transport fühlbarer Wärme . . . . .	128
11.3	Wärmeaustausch: Quell-/Senkterme . . . . .	129
11.3.1	Austausch fühlbarer Wärme zwischen Seen und der Atmosphäre . . .	129
11.3.2	Latenter Wärmetransport durch Kondensation und Evaporation . .	130
11.3.3	Wärmetransport durch Strahlung . . . . .	131
11.4	Wärmebilanz eines Sees . . . . .	132
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>134</b>
12.1	Wirkung der verschiedenen Prozesse . . . . .	134
12.2	Wie gehe ich bei einem Transportproblem vor . . . . .	135
12.2.1	Schritt 1: Das Problem beschreiben . . . . .	135
12.2.2	Schritt 2: Aufstellen der bestimmenden Gleichungen . . . . .	136
12.2.3	Schritt 3: Vereinfachen . . . . .	136
12.2.4	Schritt 4: Rand- und Anfangsbedingungen . . . . .	136
12.2.5	Schritt 5: Abschätzen der Lösungsform . . . . .	137
12.2.6	Schritt 6: Das Problem lösen . . . . .	137
12.2.7	Schritt 7: Ergibt die Lösung Sinn? . . . . .	137

# Einleitung

## Motivation

In vielen umwelttechnischen Anwendungen spielt die Qualität von Wasser und anderen Fluiden eine zentrale Rolle. Die Qualität von Wasser hängt von gelösten, suspendierten und emulgierten Substanzen ab. Wenn Wasser fließt, z.B. in Flüssen oder im Grundwasser, werden diese Substanzen mit dem Wasser verfrachtet. Außerdem können sie dabei chemisch, physikalisch und biologisch interagieren. Dies geschieht untereinander, mit der Atmosphäre oder mit anderen Phasen. Andere Phasen können dabei die feste Phase im Untergrund oder im Flussbett sein. Die Gasphase kann durch Luftblasen in Flüssen, Seen oder im Grundwasser vertreten sein. Zwischen diesen Phasen können auch Austauschprozesse stattfinden.

Um die Wasserqualität vorhersagen zu können, müssen Transportvorgänge sowie physikalische, chemische und biologische Prozesse verstanden werden. Darauf basierend müssen mathematische Formulierungen und spezifische Lösungsansätze für die resultierenden Gleichungen zur Verfügung stehen. Diese Vorlesung soll Ihnen das Verständnis für die verschiedenen Vorgänge und die nötigen mathematischen Formulierungen zum Simulieren und Vorhersagen der Wasserqualität beibringen. Dabei werden analytische Lösungen zu einigen vereinfachten Situationen gegeben.

Typische Felder in denen der Transport von gelösten, suspendierten oder emulgierten Stoffen relevant sind, wären:

- Sedimenttransport (suspendiert) und Sedimentation in Flüssen und Seen,
- Transport von Giftstoffen und Nährstoffen (gelöst) im Grundwasser, Flüssen, Seen und in der Atmosphäre,
- Wärmetransport in Flüssen und Seen.

Beispiele typischer Problemstellungen sind:

- Im Grundwasser:
  - Austreten von Chemikalien (z.B. aus Behältern, Fässern oder bei Abfüllstationen) in chemischen Fabriken, Gaswerken, Trockenreinigungen, usw.,
  - Versickerung von Deponieabwässern durch Deponieabdichtungen,
  - Abwasser aus Abraumhalden,
  - Undichtigkeiten von unterirdischen Tanks (bei Tankstellen oder Öltanks in Wohngebieten),
  - Überdüngung auf landwirtschaftlichen Flächen,

- Unfälle mit Gefahrstofftransporten,
- Atomare Endlagerstätten,
- Streusalz,
- Für Flüsse und Seen:
  - (illegale, überhöhte) Einleitung von Abwässern (von Kleingewerben oder chemischen Fabriken),
  - (illegale, überhöhte) Einleitung von heißem Wasser (bei Kraftwerken),
  - Unfälle von Lastwagen oder Schiffen beim Transport wassergefährdender Stoffe,
  - (illegale) Verklappung von Chemikalien (z.B. Dünnsäure) aus Schiffen,
  - Verfügbarkeit von Nährstoffen und Sauerstoff für Fische und Mikroben,
  - Zu hohes Nährstoffangebot durch landwirtschaftliche Düngung,
  - Streusalz,
  - Sedimentation in Stauseen mit Verringerung der Kapazität,
- In der Atmosphäre:
  - Emissionen durch Kamine,
  - Abgase aus landwirtschaftlichen Großbetrieben (Schweine, Hühner,...),
  - Unfälle in Chemiefabriken,
  - Interkontinentaler Transport aus Nachbarländern.

Für alle hier genannten Beispiele müssen das Potential und die Konsequenzen von Verunreinigungen und Schadensfällen für Trinkwasser und für die Biosphäre vorhergesagt werden können. Des weiteren müssen im Zweifelsfall Sanierungsmaßnahmen ausgelegt und durchgeführt werden.

## Ingenieurwissenschaftliche Vorgehensweise

Die Lösung typischer ingenieurwissenschaftlicher Probleme kann üblicherweise in die folgenden Schritte unterteilt werden:

1. Verständnis der Aufgabe. Hier benötigen Sie sowohl ihre ingenieurwissenschaftliche Grundausbildung als auch einen gesunden Menschenverstand für die Kommunikation mit potentiellen Kunden.
2. Identifikation des Systems, welches es zu charakterisieren, auszulegen oder vorherzusagen gilt. Insbesondere müssen die Systemgrenzen festgelegt werden, um Energie-, Impuls- und Massenflüsse bilanzieren zu können.
3. Konzeptualisierung des Systems. Dies ist der zentrale Schritt, in dem das natürliche oder technische System in eine konzeptuelle Modellvorstellung übertragen wird. Dieses konzeptuelle Modell erlaubt Ihnen, die Aufgabe in einem ingenieurwissenschaftlichem und mathematischem Rahmen zu lösen. Das Konzept sollte so genau wie nötig und so einfach wie möglich sein. Insbesondere sollte geklärt werden:

- Welches sind die notwendigen Zustandsvariablen des Systems,
- Die Anzahl der räumlichen Dimensionen,
- Ist das System in einem stationären oder instationären Zustand,
- Welche Bilanzen (Energie, Impuls, Masse) können aufgestellt werden,
- Welche Parameter sind notwendig, um die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Systems zu beschreiben,
- Welche externen Kräfte oder andere Anregungen (einschließlich Anfangs- und Randbedingungen) wirken auf das System,
- Welche Prozesse (physikalisch, chemisch, biologisch) müssen berücksichtigt werden.

Diese Vorlesung wird unter anderem das notwendige Verständnis der für die Wasserqualität in natürlichen Systemen verantwortlichen Prozesse, vermitteln.

4. Formulierung eines mathematischen Gleichungssystems basierend auf dem Modellkonzept. Typischerweise wird jede Bilanz und jeder Prozess im System seine ureigenen Gleichungen und Zusatzterme beitragen. Das Zusammenstellen der Gleichungen kann man sich als baukastenartiges Stecksystem von Gleichungen und Termen vorstellen. Diese Vorlesung umfasst hierfür die folgenden mathematischen Formulierungen:
  - Massen- und Energiebilanzen
  - Transportprozesse
  - Chemische Reaktionen und biologischer Abbau gelöster Substanzen
  - Sorption gelöster Stoffe
  - Massenübergänge zwischen Phasen (zwischen wässriger, fester und gasförmiger Phase).
5. Lösung oder Umformung der Gleichungen. Hierfür benötigen Sie vor allem eine grundlegende mathematische Ausbildung. Für bestimmte vereinfachte Fälle wird diese Vorlesung analytische Lösungen zur Verfügung stellen.
6. Einsetzen der Zahlen im Taschenrechner oder, falls nötig, Lösung der Gleichungen am Rechner (z.B. mit Tabellenkalkulationsprogrammen oder mit Hilfe numerischer Programme).
7. Erhalt und Verständnis der Lösung. Hier benötigen Sie wiederum ihre ingenieurwissenschaftliche Grundausbildung und einen gesunden Verstand für die Kommunikation mit potentiellen Kunden. Sie sollten außerdem die Lösung ausreichend tiefgreifend verstanden haben, um sich ihrer Relevanz bewusst zu sein, um ihre Stimmigkeit zu prüfen, oder um für zukünftige Aufgabenstellungen dazulernen zu können.

Wie in vielen anderen Gebieten ist die gesamte Kette nicht stärker als ihr schwächstes Glied. Die Qualitäten eines Ingenieurs sind daher auf den geringsten Kenntnisstand, in jedem der oben genannten Schritte, begrenzt. Diese Vorlesung konzentriert sich auf die Schritte 3 und 4 und auf Teile von Schritt 5. In den begleitenden Übungen werden ebenfalls die Schritte 1, 2, 6 und 7 trainiert.

# Kapitel 1

## Grundlagen für Bilanzgleichungen

Der **Massen-**, **Volumen-** und **Impulserhalt** eines Fluides stellt die Grundlage für die Strömungsgleichungen in Rohren und anderen technischen Systemen, Oberflächengewässern, im Grundwasser und in der Atmosphäre dar. Gegenstand der Veranstaltung *Ausbreitungs- und Transportvorgänge in Strömungen II* ist der Transport gelöster Stoffe und der Wärme in Hydrosystemen. Grundlage hierzu ist die Massenerhaltung gelöster Stoffe und die Bilanzierung der Wärme. Die Strömung wird als bekannt vorausgesetzt.

### 1.1 Zustandsgrößen

#### 1.1.1 Extensive und intensive Zustandsgrößen

Alle Teilgebiete der Kontinuumsmechanik beruhen auf der **Erhaltung extensiver Zustandsgrößen**. Extensive Größen eines Körpers verdoppeln sich, wenn wir die Masse verdoppeln. Typische Bilanzierungsgrößen in der Strömungsmechanik sind:

- die Masse und das Volumen eines Fluidpaketes,
- der Impuls eines Fluidpaketes,
- die Masse einer Einzelkomponente des Fluides (z.B. eines gelösten Stoffes),
- die Wärme des Fluids.

Extensive Zustandsvariablen werden selten direkt gemessen. Stattdessen werden *intensive Zustandsgrößen* erfasst. Diese verändern sich nicht, wenn wir die Masse des Körpers verändern. Die intensiven Zustandsgrößen in der vorliegenden Lehrveranstaltung sind die **Konzentration eines gelösten Stoffes** und die **Temperatur**.

**Beispiel.** Wenn wir einen Eimer mit 5  $\ell$  Leitungswasser füllen, das 5  $mg/\ell$  Chlorid enthält, und fügen weitere 5  $\ell$  Leitungswasser mit der gleichen Konzentration hinzu, so bleibt die Chloridkonzentration konstant. Die Masse des gelösten Chlorids steigt jedoch von 25  $mg$  auf 50  $mg$ . Die Chloridkonzentration ist eine intensive Größe und die Masse des gelösten Chlorids eine extensive.



### 1.1.2 Bilanzgleichungen

Bilanzgleichungen für Systeme beziehen sich also am besten immer auf extensive Zustandsgrößen:

- Massenbilanzen
- Energiebilanzen
- Impulsbilanzen...

Meistens, so wird sich herausstellen, sind viele mathematische Formulierungen geschickter, wenn sie bezüglich intensiver Zustandsvariablen aufgestellt werden. Um die Bilanzgleichungen und mathematische Formulierungen der Prozesse zusammenfügen zu können, verwenden wir Zustandsgleichungen.

### 1.1.3 Zustandsgleichungen

*Zustandsgleichungen* definieren die Zusammenhänge zwischen intensiven und extensiven Zustandsgrößen:

- Wärmeenergie und Temperatur
- Konzentration und Masse
- Dichte und Masse...

Unter konstanten Bedingungen sind viele Zustandsfunktionen linear (Masse entspricht Konzentration mal Volumen; Wärme ist Temperatur mal Dichte mal Volumen mal Wärmekapazität). Insofern erscheint die Unterscheidung zwischen extensiven und intensiven Größen zunächst als Haarspalterei. Es ist jedoch wichtig festzuhalten, dass wir ausschließlich extensive Größen bilanzieren können. Wenn sich die Zustandsfunktion verändert, ändert sich die intensive Größe, obwohl die extensive Größe konstant bleibt. Beispiele hierfür sind:

1. Ein Ballon wird mit einem Helium/Luft-Gemisch befüllt. Wenn wir den Ballon steigen lassen, ändert sich die Masse des Sauerstoffs im Ballon nicht, die Konzentration nimmt jedoch ab, weil sich der Ballon aufgrund des abnehmenden Drucks ausdehnt.
2. Mit einer Sonde messen wir die Aktivität eines gelösten Stoffes, z.B. Chlorid. Das Verhältnis von Aktivität zu Konzentration wird als Aktivitätskoeffizient bezeichnet und hängt von der Ionenstärke, d.h. von den Konzentrationen aller gelösten Stoffe, ab. Wenn wir in ein Becherglas, das eine Chloridlösung enthält, einen Esslöffel eines Sulfatsalzes zugeben, ändert sich nicht die Chloridmasse im Becherglas wohl aber die Chloridaktivität.

Es ist also sicherer, Erhaltungsgleichungen auf der Grundlage extensiver Größen zu formulieren. Nichtsdestotrotz werden die meisten Gleichungen in die messbaren intensiven Größen überführt. Bei der Verwendung der sich hieraus ergebenden Transportgleichungen, ist es wichtig, sich über die Annahmen bezüglich der Zustandsfunktionen im Klaren zu sein. So ist eine konzentrationsbezogene Transportgleichung, die für ein inkompressibles Fluid formuliert wurde, nicht auf ein kompressibles Fluid anwendbar.

## 1.2 Klassifizierung von Wasserinhaltsstoffen

### 1.2.1 Physikalische Zustandsform

Wasserinhaltsstoffe können in unterschiedlichen physikalischen Zustandsformen auftreten.

**Gelöste Stoffe** sind vollständig in Wasser (oder anderen molekularen, ionischen oder kolloidalen Lösungsmitteln) gelöst und weisen keine Relativbewegung mehr zum Wasser auf (nur unter ganz speziellen Bedingungen). Gelöste Stoffe können, müssen aber nicht, die Eigenschaften des Wassers verändern (siehe weiter unten).

**Suspendierte Stoffe** sind ungelöste Stoffe und werden im Vergleich zu gelösten Stoffen durch die Schwerkraft vertikal verfrachtet. Die Stärke der relativen Vertikalbewegung hängt von dem Durchmesser, der Dichte und der Form der Partikel ab.

**Emulgierte Stoffe** weisen Eigenschaften auf, die eine Vermischung und Lösung im Wasser nicht zulassen. Thermodynamisch instabile Emulsionen zerfallen in ihre Einzelphasen. Der Transport dieser Stoffe ist als Mehrphasenströmung zu beschreiben. Thermodynamisch stabile Emulsionen verhalten sich wie eine eigenständige (pseudo-)Phase mit spezifischen Strömungseigenschaften.

### 1.2.2 Anlagerungs- und Abbauverhalten

Auch bezüglich ihres Umweltverhaltens kann man die Wasserinhaltsstoffe in verschiedene Gruppen einteilen:

**Konservative Substanzen** werden nicht chemisch oder biologisch umgewandelt. Daher bleibt ihre Masse konstant. Jedoch kann es zu Massenaustausch zwischen verschiedenen Phasen kommen. Dazu gehört der Übergang von der Wasserphase zur Gasphase (Evaporation und Kondensation), zwischen der Wasserphase und einer anderen Fluidphase (Lösung) und zwischen der Wasserphase und einer Feststoffphase (Adsorption und Desorption, Auflösung und Ablagerung)

**Perseverante Substanzen** sind konservative Substanzen die, anders als oben gennante, keinem Massenaustausch zwischen verschiedenen Phasen unterliegen. Sie sind an die Wasserphase gebunden. Typische Vertreter sind Chlorid und Bromid.

**Persistente Substanzen** sind ebenfalls konservative Substanzen die, anders als perseverante Substanzen, bestrebt sind an Oberflächen (von Schwebstoffen, Bodenmaterial und Biomasse) zu adsorbieren. Im Grundwasser bewegen sie sich langsamer als perseverante Stoffe, weil sie durch die **Sorption** zurückgehalten werden.

**Abbaubare Substanzen** werden durch chemische oder biologische Prozesse umgewandelt.

**Leichtflüchtige Substanzen** neigen dazu, in die Gasphase überzutreten.

### 1.2.3 Strömungsrelevante Stoffeigenschaften

Aus hydromechanischer Sicht lassen sich Wasserinhaltsstoffe in ihrer Wirkung auf Fluideigenschaften unterscheiden:

**Hydrodynamisch neutrale, mischbare Stoffe** (Tracer) verändern die Fluideigenschaften nicht. Dazu gehören

- alle gelösten oder suspendierten Wasserinhaltsstoffe bei sehr geringen Konzentrationen,
- Stoffe bei beliebigen Konzentrationen, die keine merkliche Änderung der Dichte oder der Zähigkeit des Wassers verursachen. Die mathematische Beschreibung des Transports von Tracern ist erheblich einfacher als für andere Stoffgruppen.

**Hydrodynamisch aktive Stoffe** sind alle diejenigen Wasserinhaltsstoffe, die eine Dichte- oder Zähigkeitsänderung (allgemein: Fließeigenschaften) des Wassers bewirken und dadurch das Strömungsfeld beeinflussen. Beispiele hierfür sind hohe Feststoff- oder Salzkonzentrationen, aber auch Temperaturunterschiede können Fluideigenschaften verändern. Die Wirkung aktive Wasserinhaltsstoffe kann drastische Abweichungen von der unbeeinflussten Strömung und damit vom Tracertransport verursachen. Eine mathematische Beschreibung und Simulation dieser Erscheinung ist nur mit großem Aufwand möglich.

**Nicht mischbare Stoffe** weisen in aller Regel gegenüber Wasser sowohl eine unterschiedliche Dichte  $\rho$  als auch eine unterschiedliche Zähigkeit  $\mu$  auf. Darüberhinaus treten Grenzflächenphänomene zwischen den Phasen auf, welche die Strömung aller beteiligten Fluide beeinflussen.

### 1.3 Massenflüsse

Mathematisch werden Transportprozesse als die Änderung der Zustandsgrößen in einem Kontrollvolumen beschrieben. Dies setzt die Kenntnis aller internen Quellen und Senken sowie des Austausches über die Ränder des Bilanzvolumens voraus (siehe Abb. 1.1). Wir unterscheiden zwischen dem (Gesamt-)Strom einer extensiven Größe und dem/der zugehörigen Fluss(dichte). Der Strom beschreibt die Menge der extensiven Größe, die pro Zeiteinheit über die gesamte Austauschfläche übertragen wird; der Fluss ist der Strom pro Flächeneinheit.

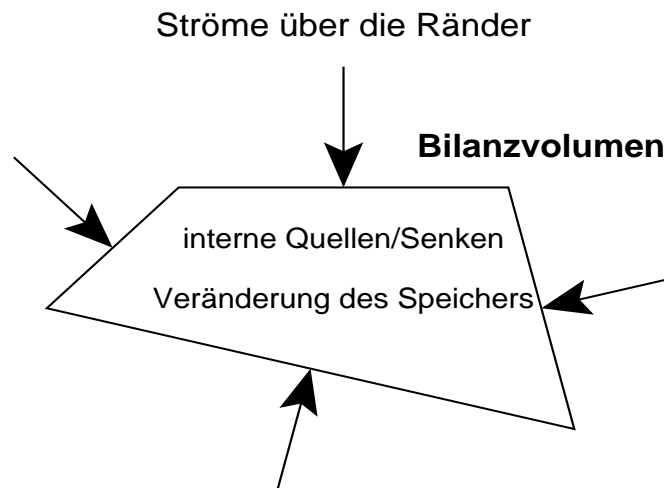
Für den Massenaustausch sind folgende Ströme und Flüsse relevant:

$\dot{m}$	<b>Gesamtmassenstrom</b>	Masse pro Zeit durch Querschnitt $[\text{MT}^{-1}]$
$\mathbf{J}$	<b>Massenflussdichte</b>	Massenstrom pro Querschnitt $[\text{MT}^{-1}\text{L}^{-2}]$
$\dot{V} = Q$	<b>Volumenstrom</b> (Durchfluss)	Volumen pro Zeit durch Querschnitt $[\text{L}^3\text{T}^{-1}]$
$\mathbf{q}$	<b>spezifischer Durchfluss</b> (Geschwindigkeit)	Durchfluss pro Querschnitteinheit $[\text{LT}^{-1}]$

Die Flüsse sind Vektoren, die senkrecht zur betrachteten Austauschfläche stehen. Es gelten folgende Beziehungen zwischen Gesamtströmen und Flussdichten:

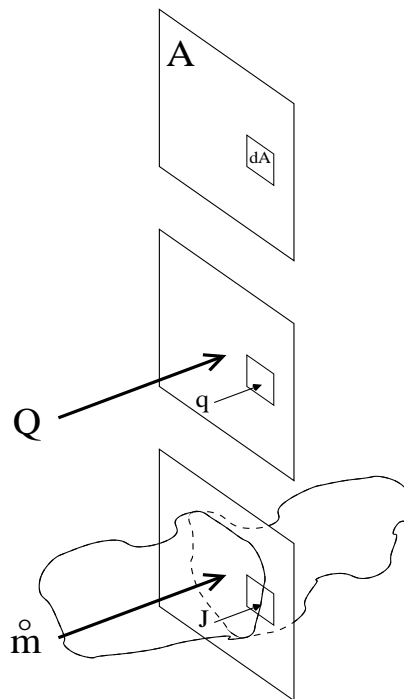
$$\mathbf{J} = \frac{d\dot{m}}{dA} \mathbf{n} \quad \dot{m} = \int_A \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (1.1)$$

$$\mathbf{q} = \frac{dQ}{dA} \mathbf{n} \quad Q = \int_A \mathbf{n} \cdot \mathbf{q}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (1.2)$$



**Abbildung 1.1:** Bilanzbetrachtung für ein zweidimensionales Kontrollvolumen.

wobei  $\mathbf{n}$  der Normalenvektor zur Oberfläche ist. Abb. 1.2 veranschaulicht den Unterschied zwischen Gesamtmassenstrom und Massenflussdichte.



**Abbildung 1.2:** Unterscheidung zwischen Gesamtmassenstrom  $\dot{m}$  und Massenflussdichte  $J$ .

## Kapitel 2

# Bilanzgleichung gelöster Stoffe in völlig durchmischten Systemen

Der einfachste Weg, um das Schicksal einer transportierten Substanz zu beschreiben, ist in einem völlig durchmischten System. Die Konzentration in einem solchen System wird als gleichmäßig verteilt angenommen, da alle zufließenden Substanzen sofort und vollständig über das komplette Volumen verteilt werden. Typische durchmischte Systeme in der Praxis sind solche, die eine aktive Mischung wie Rührkesseln oder Wirbelschichtreaktoren vorweisen können. Manchmal werden Seen zur Vereinfachung als vollständig durchmischte Systeme angenommen, aber diese Annahme der vollständigen Durchmischtheit, sollte man dabei immer im Kopf behalten.

In diesem Kapitel dient ein See als Beispiel für ein durchmischtes System (siehe Abb. 2.1). Wir treffen die Annahme, dass eine konservative Substanz nur durch **Advektion** (Transport mit der Wasserströmung) in und aus dem See transportiert wird. Der Zufluss zum See sei  $Q_{in}$  [ $L^3T^{-1}$ ] und der Abfluss  $Q_{out}$  [ $L^3T^{-1}$ ]. Auf die Wasserbilanz haben ferner die Niederschlagsrate  $N$  [ $LT^{-1}$ ] und die Evapotranspirationsrate  $ET$  [ $LT^{-1}$ ] Einfluss:

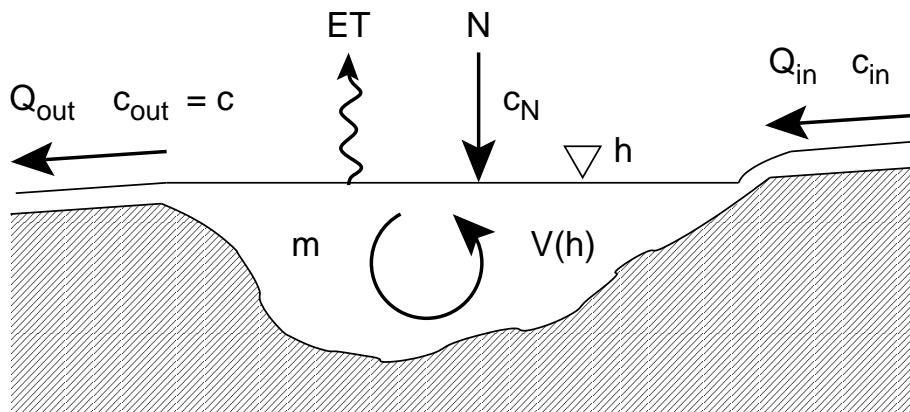


Abbildung 2.1: Volumenbilanz und Massenbilanz eines gelösten Stoffs in einem See.

$$\frac{\partial V}{\partial t} = Q_{in} - Q_{out} + N \cdot A(h) - ET \cdot A(h), \quad (2.1)$$

wobei  $A(h)$  [ $L^2$ ] die Oberfläche des Sees beim Wasserstand  $h$  [ $L$ ] ist. Aus der Kettenregel

der Differentiation folgt:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial t} = A(h) \frac{\partial h}{\partial t}, \quad (2.2)$$

und damit die Wassertiefe

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{A(h)} + N - ET. \quad (2.3)$$

Die Konzentration der konservativen Substanz im Zufluss beträgt  $c_{in}$ , diejenige im Niederschlag  $c_N$ , während die Konzentration im Abfluss derjenigen im See entspricht. Dies folgt aus der Annahme, dass der See vollständig durchmischt ist. Mit der Evapotranspiration wird der gelöste Stoff nicht **ausgetragen**. Dies ergibt für die Masse  $m$  des gelösten Stoffes im See:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = c_{in} \cdot Q_{in} - c \cdot Q_{out} + c_N \cdot N \cdot A + 0 \cdot ET \cdot A. \quad (2.4)$$

Zur Errechnung der Konzentrationsveränderung im See wenden wir die Multiplikationsregel der Differentiation an:

$$m = cV, \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = c \frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (2.6)$$

Unter Verwendung der Volumenbilanz, Gl. (2.1), erhalten wir nunmehr folgende allgemeine Differenzialgleichung für die Konzentration des gelösten Stoffs im See:

$$c \cdot (Q_{in} - Q_{out} + N \cdot A - ET \cdot A) + V \frac{\partial c}{\partial t} = c_{in} \cdot Q_{in} - c \cdot Q_{out} + c_N \cdot N \cdot A, \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{V} (Q_{in} \cdot (c_{in} - c) + N \cdot A \cdot (c_N - c) + ET \cdot A \cdot c). \quad (2.8)$$

Gl. (2.8) verdeutlicht, dass sich die Konzentration im See verändert, wenn sich die Konzentrationen im Zufluss oder im Niederschlag von der im See unterscheidet. Ferner nimmt durch die Verdunstung die Konzentration im See zu, da der gelöste Stoff zurück bleibt. Gl. (2.8) ist eine einfache, inhomogene Differenzialgleichung erster Ordnung. Für den Fall, dass die Koeffizienten **zeitlich konstant sind**, lässt sich Gl. (2.8) wie folgt integrieren:

- Allgemeine Lösung der DGL:

$$\begin{aligned} \text{DGL: } & \frac{dc}{dt} = a + bc, \\ \text{Anfangsbedingung (AB): } & c(t=0) = c_0, \\ \text{Trennung der Variablen: } & \frac{dc}{a+bc} = dt, \\ \text{Integration: } & \ln(a+bc) = bt + C, \\ \text{Entlogarithmieren: } & a+bc = \exp(C) \exp(bt), \\ \text{Auflösen nach } c: & c = \frac{\exp(C)}{b} \exp(bt) - \frac{a}{b}, \\ \text{Einarbeiten der AB } & c = \left(c_0 + \frac{a}{b}\right) \exp(bt) - \frac{a}{b}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

- mit den Koeffizienten:

$$a = \frac{Q_{in} \cdot c_{in} + N \cdot A \cdot c_N}{V}, \quad b = -\frac{Q_{in} + A \cdot (N - ET)}{V}, \quad (2.10)$$

- ergibt die Gleichung:

$$c = \left( c_0 - \frac{Q_{in} \cdot c_{in} + N \cdot A \cdot c_N}{Q_{in} + A \cdot (N - ET)} \right) \exp \left( - \frac{Q_{in} + A \cdot (N - ET)}{V} \cdot t \right) + \frac{Q_{in} \cdot c_{in} + N \cdot A \cdot c_N}{Q_{in} + A \cdot (N - ET)}. \quad (2.11)$$

Der Faktor im Exponenten

$$(Q_{in} + A \cdot (N - ET)) / V = \dot{m}_{out} / m = Q_{out} / V = \lambda = 1 / t_{res}, \quad (2.12)$$

ist ein Abbaukoeffizient der identisch mit eins durch die mittlere Verweilzeit  $t_{res}$  im See ist. Der Bruch

$$(Q_{in} \cdot c_{in} + N \cdot A \cdot c_N) / (Q_{in} + A \cdot (N - ET)) = \dot{m}_{in} / Q_{out} = c_{eq}, \quad (2.13)$$

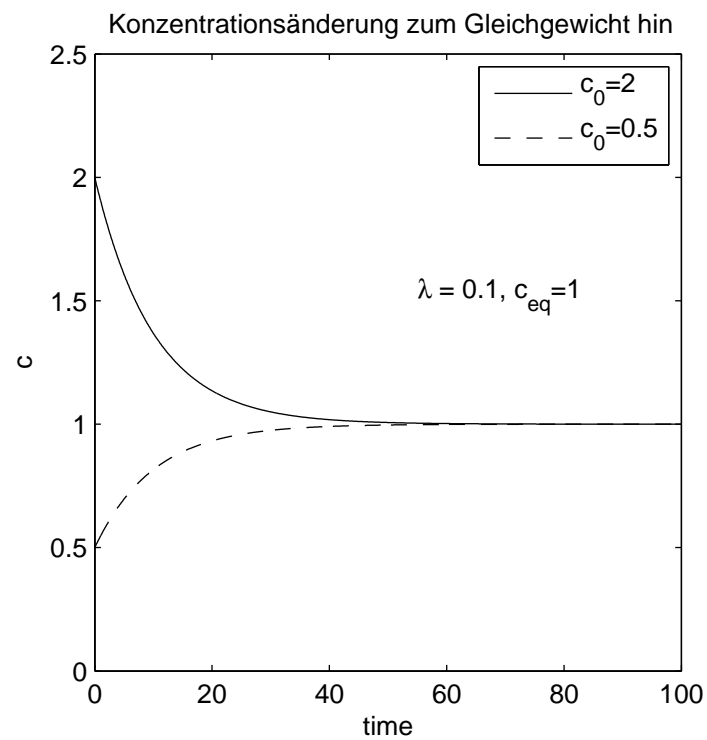
ist die Gleichgewichtskonzentration bei den vorgegebenen **Volumenströmen** und **Zuflusskonzentrationen**. Gl. (2.11) weist die typische exponentielle Anpassung an den Gleichgewichtszustand auf, die bei durchmischten Systemen nach einer Auslenkung auftreten. Somit kann man generalisieren und vereinfacht schreiben:

$$c = (c_0 - c_{eq}) \exp(-\lambda t) + c_{eq}. \quad (2.14)$$

Diese Gleichung wird in Abb. 2.2 für eine höhere und eine niedrigere Konzentration als für den Gleichgewichtszustand gezeigt.

In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass  $Q_{out}$ , in der Gleichung mit der mittleren Verweilzeit, sich auf alle Flüsse bezieht, die den See mit der Konzentration  $c$  verlassen. Eine mittlere hydraulische Verweilzeit (die des Wassers) mit einer ähnlichen Definition würde sich auf alle abfließenden Wasserflüsse beziehen, unabhängig von ihrer Konzentration an gelösten Substanzen, welche in unserem Fall sowohl  $Q_{out}$  als auch  $ET \cdot A$  umfasst:

$$1/t_{res,hydr} = (Q_{out} + ET \cdot A) / V. \quad (2.15)$$



**Abbildung 2.2:** Änderung der Konzentration zum Gleichgewicht hin für einen gut durchmischten See, wie in Gleichung (2.14) beschrieben.



# Kapitel 3

## Diffusion

Ein bestimmter Transportvorgang findet immer statt: **molekulare Diffusion**. Der Prozess der Diffusion ist eine Eigenschaft des Fluids und der gelösten Substanz und findet immer statt, egal ob sich das Fluid bewegt oder nicht.

Diffusion ist ein Massentransport der durch (zufällige) Brown'sche Molekularbewegung von gelösten Teilchen in Fluiden (siehe unten) hervorgerufen wird. Die Massenflussdichte ist proportional zum Konzentrationsgradienten. Der Massenfluss erfolgt von Bereichen hoher zu solchen kleiner Konzentration. Er wird durch das **1. Fick'sche Gesetz** beschrieben:

$$\mathbf{J}_d = -D\nabla c, \quad (3.1)$$

wobei  $D_m$  [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ] der molekulare Diffusionskoeffizient ist. Wir betrachten normalerweise binäre Diffusionskoeffizienten, bei denen eine sehr kleine Konzentration eines gelösten Stoffes A in einem Fluid, das im Wesentlichen aus Stoff B (z.B. Wasser) besteht, betrachtet wird.  $D_m$  ist eine molekulare Eigenschaft, die von der Art des gelösten Stoffes, dem Fluid, sowie der Temperatur, dem Druck und der Dichte abhängt. Typische Werte für  $D_m$  liegen für kleine Moleküle und Ionen in Wasser in der Größenordnung  $\approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  und in Luft  $\approx 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Wenn nur Diffusion stattfindet (und keine anderen Transportprozesse, Quellen und Senken, etc. vorhanden sind), dann ist die zeitliche Änderung der Konzentration einzig und allein durch die Divergenz des diffusiven Massenflusses gegeben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (D_m \nabla c) = 0. \quad (3.2)$$

Eine formale Herleitung hiervon wird in Kapitel 5 besprochen. Diese Gleichung ist formal gesehen identisch mit der Grundwasserströmungsgleichung.

### 3.1 Herleitung aus der kinetischen Gastheorie

Die kinetische Gastheorie betrachtet perfekte Gase, die aus kleinen Teilchen mit Masse  $m$  bestehen, welche nur mittels elastischer Stöße miteinander in Wechselwirkung treten. Die freie Wegstrecke  $\lambda$  zwischen zwei Zusammenstößen ist sehr viel größer als der Durchmesser der Teilchen  $d$ . Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Teilchengeschwindigkeit  $v_x$  in  $x$ -Richtung folgt der Maxwell-Boltzmann-Verteilung (Atkins [1997], Gl. 26.1-8):

$$p(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right), \quad (3.3)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  und der absoluten Temperatur  $T$ . Für die beiden anderen Geschwindigkeitskomponenten ergibt sich die gleiche Verteilung. Die mittlere absolute Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v}_p$  kann durch Integration von Gl. (3.3) errechnet werden (Atkins [1997], Gl. 26.1-10):

$$\bar{v}_p = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (3.4)$$

Die freie Wegstrecke  $\lambda$  errechnet sich aus (Atkins [1997], Gl. 26.2-6):

$$\lambda = \frac{kT}{p\pi d^2\sqrt{2}}. \quad (3.5)$$

Wir betrachten jetzt eine Querschnittsfläche senkrecht zur  $x$ -Richtung an der Stelle  $x = 0$ . Die Anzahl der Teilchen je Flächeneinheit wird mit  $\mathcal{N}$  [ $\text{L}^{-3}$ ] bezeichnet. In einer groben Vereinfachung gehen wir davon aus, dass alle Teilchen, welche die Querschnittsfläche von links nach rechts passieren, genau eine freie Wegstrecke seit ihrem letzten Stoß zurückgelegt haben. Daraus ergibt sich:

$$J_{L \rightarrow R} \propto m\bar{v}_p \mathcal{N}(-\lambda), \quad (3.6)$$

wobei das Symbol  $\propto$  Proportionalität darstellt. Aus Gl. (3.6) erkennen wir, dass die Teilchendichte an der Stelle  $x = -\lambda$  ausschlaggebend für den Teilchenfluss von links nach rechts an der Stelle  $x = 0$  ist. Analog gilt für den Teilchenfluss von rechts nach links:

$$J_{R \rightarrow L} \propto -m\bar{v}_p \mathcal{N}(\lambda), \quad (3.7)$$

wobei das negative Vorzeichen die Richtung angibt. Die Gesamtmassenflussdichte ist nun:

$$J_x(0) = J_{L \rightarrow R} + J_{R \rightarrow L} \propto m\bar{v}_p (\mathcal{N}(-\lambda) - \mathcal{N}(\lambda)) = -2m\bar{v}_p \lambda \left. \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (3.8)$$

wobei die Differenz  $\mathcal{N}(\lambda) - \mathcal{N}(-\lambda)$  durch  $2\lambda \left. \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial x} \right|_{x=0}$  approximiert wurde. Eine genauere Analyse ergibt:

$$J_x = -\frac{3}{16} \lambda m \bar{v}_p \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial x} = -\underbrace{\frac{3}{16} \lambda \bar{v}_p}_{=D} \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (3.9)$$

Das heißt, die Massenflussdichte ist tatsächlich proportional zum Konzentrationsgradienten. In Gasen erhöht sich der Diffusionskoeffizient mit steigender Temperatur, weil die mittlere Geschwindigkeit größer ist. Mit steigendem Druck und größerem Teilchendurchmesser nimmt der Diffusionskoeffizient hingegen ab.

Im Prinzip lassen sich Flüssigkeiten nicht mit der kinetischen Gastheorie beschreiben. Qualitativ ergeben sich jedoch ähnliche Zusammenhänge:

- Die Brown'sche Molekularbewegung ist eine zufällige Bewegung von Wasserteilchen und von gelösten Ionen und Molekülen ohne einen besonderen räumlichen Richtungssinn.
- Im Mittel bewegen sich genauso viele Teilchen von rechts nach links wie von links nach rechts.

- Nehmen wir an, dass die Konzentration einer gelösten Substanz auf der linken Seite größer als auf der rechten Seite ist. In diesem Fall ist der Anteil der gelösten Substanzpartikel zu den Wasserpartikeln in ihrer Anzahl größer bei den Teilchen die nach Rechts wandern als bei denen die nach Links wandern. Dies führt unterm Strich zu einem Massenfluss der gelösten Substanz proportional aber entgegengesetzt gerichtet zum Konzentrationsgradient.

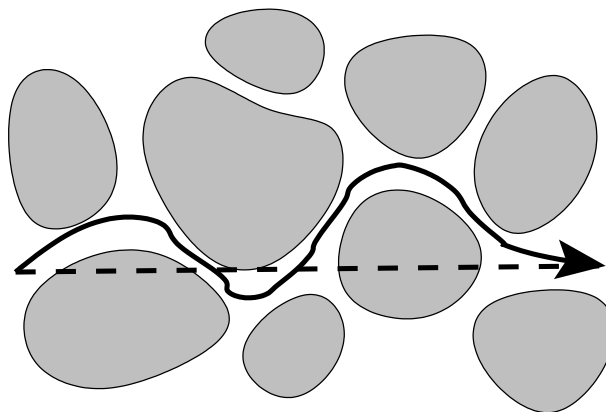
### 3.2 Diffusion in porösen Medien

In porösen Medien ist der molekulare Diffusionskoeffizient kleiner als in einem freien Fluid, da die Bahnlinien der diffundierenden Teilchen verwunden und deshalb länger sind. Der Konzentrationsgradient in Gl. (3.1) ist der Konzentrationsunterschied entlang des Diffusionsweges. Die makroskopische Betrachtung (Kontinuums-Modell) poröser Medien vernachlässigt die Geometrie der einzelnen Poren, d.h. auf der makroskopischen Skala ist der Diffusionsweg eine gerade Linie zwischen zwei Punkten. Abb. 3.1 veranschaulicht, dass der tatsächliche Weg um die Körner herumführt und deshalb länger ist. Das Verhältnis zwischen tatsächlicher Weglänge und Abstand wird als *Tortuosität*  $\tau$  [-] bezeichnet. Hieraus ergibt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_e$ :

$$D_e = \frac{D}{\tau}. \quad (3.10)$$

Die Diffkoeff. durch poröses Medium

Die Tortuosität  $\tau$  ist eine Materialeigenschaft des porösen Mediums. Sie ist nur über



**Abbildung 3.1:** Tatsächliche Bahnlinie (durchgezogener Pfeil) und Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt in einem porösen Medium.

die Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Auch kann der Wert von  $\tau$  von der räumlichen Ausrichtung abhängen. Eine gute Näherung unter gesättigte Verhältnisse ist gegeben durch:

$$n_e = \frac{V_f}{V_{ges}} \quad \begin{array}{l} \text{zum Durchfluss verfügbar} \\ \text{Gesamtvolumen} \end{array} \quad \tau \approx \frac{1}{n_e}, \quad (3.11)$$

wobei  $n_e$  die effektive Porosität ist. In der ungesättigten Zone ist  $\tau$  sehr viel größer, weil der direkte Weg nicht nur von den Körnern sondern auch von Luft blockiert wird.

Wenn man die Gesamtquerschnittsfläche eines porösen Mediums als Referenz nimmt, muss man berücksichtigen, dass der Diffusionsfluss lediglich im Wassergefüllten Teil des

Porenraums stattfindet und nicht in den **Körnern**. Entsprechend muss die diffusive Massenflussdichte (Massenfluss pro Zeiteinheit und Gesamtquerschnittsfläche) mit der Porosität multipliziert werden:

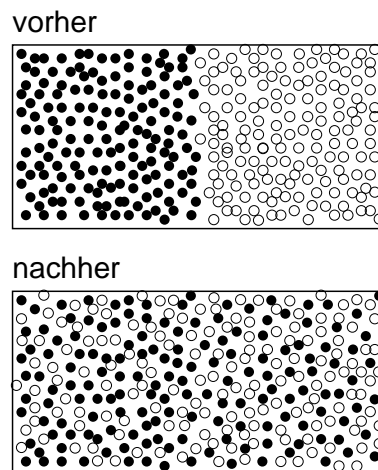
$$\mathbf{J}_d = -n_e \mathbf{D} \nabla c = -n_e^2 D_m \nabla c, \quad (3.12)$$

wobei  $\mathbf{D}$  der effektive Diffusionstensor ist. Da molekulare Diffusion unabhängig von der räumlichen Richtung ist, ist die Diffusion in freien Lösungen **isotrop**. Auf Grund der Isotropie sind alle nicht-diagonalen Einträge von  $\mathbf{D}$  null und die diagonalen Elemente  $D_{xx}$ ,  $D_{yy}$  und  $D_{zz}$  sind durch das ein-dimensionale (skalare)  $D_e$  gegeben. Deshalb kann der Tensor durch den skalaren Koeffizienten für skalare Diffusion ersetzt werden. Dies funktioniert nicht für Diffusion in porösen Medien mit anisotropen Porenraum. Wenn die Anisotropie entlang der Hauptkoordinatenachsen ausgerichtet ist, bleibt die diagonale Struktur des Tensors erhalten. Für gedrehte Anisotropie erhalten wir nicht-diagonale Einträge. In jedem Fall ist per Definition der Tensor symmetrisch und positiv-definit.

isotrop: in jede Richtung gleich

### 3.3 Thermodynamische Konsequenzen

Abb. 3.2 veranschaulicht die Wirkung der Diffusion am Beispiel markierter Partikel. Im Ausgangszustand halten sich alle schwarzen Teilchen in der linken und alle weißen in der rechten Hälfte einer Box auf. Nachdem Diffusion gewirkt hat, ist die Konzentration beider Teilchen gleichverteilt. Das heißt, die Dichte der Teilchen ist in der gesamten Box gleichförmig. Der Ausgangszustand weist einen höheren Ordnungsgrad als der Endzustand auf. Das bedeutet, durch die Diffusion nimmt die Entropie des Systems zu. Mit erhöhter Entropie ist ein niedrigeres chemisches Potenzial verbunden. Die Abnahme des chemischen Potenzials kann als treibende thermodynamische Kraft für Diffusion aufgefasst werden.



**Abbildung 3.2:** Entropiezunahme infolge der Diffusion.

Diffusion ist somit ein irreversibler Prozess, der nur unter Aufwendung externer Energie rückgängig gemacht werden kann (z.B. Destillation oder Umkehrosmose). Als Beispiel betrachten wir die Lösung eines Tropfens Alkohol in Wasser. Nach einer ausreichend langen Zeit ist die Alkoholkonzentration im Wasserkörper einheitlich, weil Diffusion alle Konzentrationsunterschiede abbaut. Um den Alkohol wieder vom Wasser zu trennen, muss man eine sehr energieaufwendige Destillation betreiben (die im Falle von Ethanol/Wasser nicht einmal eine vollständige Trennung bewirkt).

## 3.4 Analytische Lösungen für diffusiven Transport

In diesem Abschnitt werden einige analytische Lösungen für Diffusion beschrieben. Es handelt sich dabei um spezielle Fälle der gegebenen Lösungen für die Advektion-Diffusionsgleichung (Kapitel 5). Dort werden weitere Lösungen gegeben, welche auch zu reinen Diffusionsproblemen vereinfacht werden können. Die Lösungen in diesem Abschnitt sollen, wegen des Diffusionsanteiles im Transportprozess, ein Gefühl für die Form der Lösung vermitteln.

Viele der hier gegebenen analytischen Lösungen sind identisch mit den entsprechenden Lösungen für advektiven-diffusiven Transport mit der Einschränkung das keine Advektion vorhanden ist.

### 3.4.1 Diffusiver Transport für Punktquellen im Unendlichen Gebiet

#### Eindimensionale Gebiete

Wir besprechen jetzt die Lösung für eine eindimensionale Diffusionsgleichung mit gleichförmigen (räumlichen) und konstanten (zeitlichen) Koeffizienten für eine punktförmige, instantane (unverzögerte, pulsartige, einmalige) Einleitung in einen unendlichen Raum. Die Differentialgleichung, Anfangs- und Randbedingungen für diesen Fall sind

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= 0, \\ \text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x) &= \frac{m}{A_e} \delta(x), \\ \text{Randbedingung} \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} c(t, x) &= 0, \end{aligned} \quad (3.13)$$

wobei  $m$  die injizierte Masse des Gelöststoffes,  $A_e$  der Querschnitt des eindimensionalen Raumes, und  $\delta(x)$  die Dirac-Delta-Funktion ist, die einen Puls mit unendlich kleiner Breite und einem Integral von eins hat. Die geschlossene Lösung ist eine räumliche Gaussfunktion mit dem Mittelwert  $x = 0$  und der Varianz  $2Dt$ :

$$c(x, t) = \frac{m}{A_e} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3.14)$$

Abb. 3.3 zeigt das Konzentrationsprofil für verschiedene Zeiten. Das Konzentrationsmaximum ist

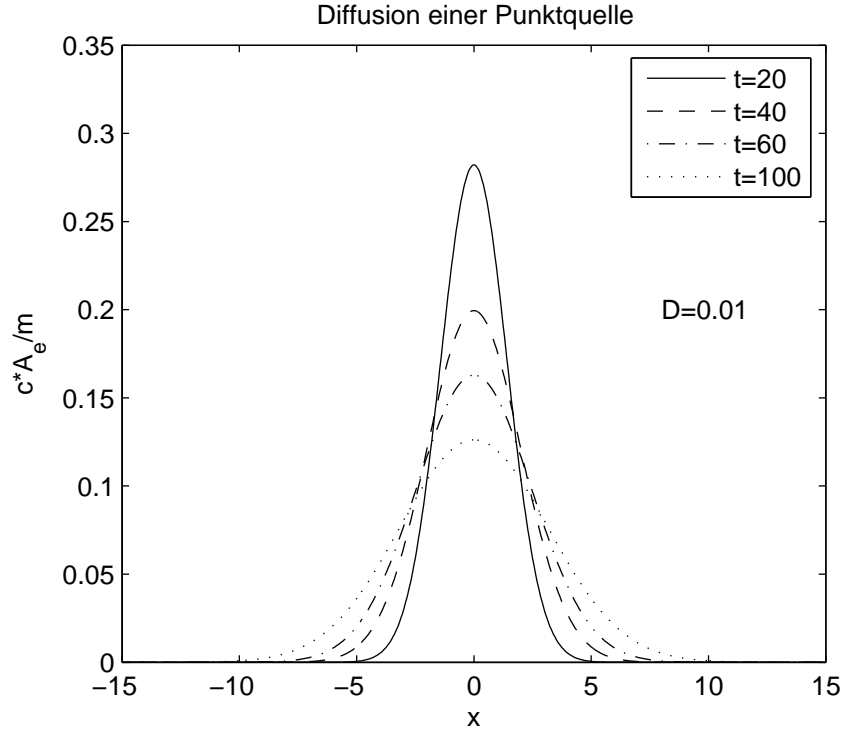
$$c_{\max}(t) = \frac{m}{A_e \sqrt{4\pi Dt}}, \quad (3.15)$$

d.h., es nimmt wegen der Diffusion mit der Zeit ab, wie in Abbildung 3.3 zu sehen. Die Abnahme der Spitzenkonzentration nennt man Verdünnung. Die Gesamtmasse, d.h., die Fläche unter der Kurve, bleibt über die Zeit konstant, da die Anfangsmasse erhalten bleibt.

#### Mehrdimensionale Gebiete

Für mehrere Dimensionen wird die Diffusionsgleichung zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla c) = 0. \quad (3.16)$$



**Abbildung 3.3:** Konzentrationsprofil für eine punktförmige Einleitung in einen eindimensionalen Diffusionsraum (Gl. 3.14). Es wird die Lösung für fünf verschiedene Zeiten gezeigt.

Für die selben Anfangs- und Randbedingungen wie für den 1D Fall lautet die Lösung

$$c(\mathbf{x}, t) = \frac{m}{(4\pi t)^{d/2} \sqrt{\det(\mathbf{D})}} \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^T \mathbf{D}^{-1} \mathbf{x}}{4t}\right), \quad (3.17)$$

wobei  $d$  die Dimensionalität des Problems darstellt. Für einen 3D Raum erhält man

$$c(x, y, z, t) = \frac{m}{(4\pi t)^{3/2} \sqrt{D_{xx} D_{yy} D_{zz}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{xx}t} - \frac{y^2}{4D_{yy}t} - \frac{z^2}{4D_{zz}t}\right), \quad (3.18)$$

und für den zweidimensionalen Raum

$$c(x, y, t) = \frac{m}{\Delta z \cdot 4\pi t \sqrt{D_{xx} D_{yy}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{xx}t} - \frac{y^2}{4D_{yy}t}\right). \quad (3.19)$$

Die Division durch  $\Delta z$  deutet an, dass dies die Lösung pro Längeneinheit in  $z$ -Richtung ist. Diese Lösung ist eigentlich eine dreidimensionale Lösung für eine Linienquelle, somit ist die Lösung gleichförmig mit der  $z$ -Richtung. Die Lösung für das 3D Problem entspricht einer Punktquelle während die 1D Lösung einer Flächenquelle entspricht.

### Isotrope Medien und sphärische Koordinaten

Für isotrope Medien, im Hinblick auf die Diffusion, kann man  $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$  setzen. Dann wird die oben genannte Gleichung vereinfacht und ein sphärisches Koordinatensystem (wo

der Radius  $r$  der Abstand zum Injektionspunkt ist) kann benutzt werden, so dass alle Terme innerhalb des Exponenten, die  $x^2$ ,  $y^2$  or  $z^2$  beinhalten, zusammengefasst werden können zu einem einzelnen Term mit  $r^2$ , z.B.:

$$c(x, y, z, t) = \frac{m}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (3.20)$$

### 3.4.2 Andere Fälle

#### Punktquelle mit konstanter Konzentration im eindimensionalen Raum

Für den Fall von Diffusion im eindimensionalen Raum, mit gleichförmigen und konstanten Koeffizienten und einer Punktquelle mit konstanter Konzentration, sind die Anfangs- und Randbedingungen:

$$\begin{aligned} \text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x=0) &= c_0 \\ c(t_0, x \neq 0) &= 0 \\ \text{Randbedingung} \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} c(t, x) &= 0, \end{aligned} \quad (3.21)$$

wobei  $c_0$  die beschriebene konstante Konzentration ist. Die geschlossene Lösung ist die komplementäre Fehlerfunktion, die mit der kumulativen Verteilungsfunktion einer Gaussverteilung verwandt ist.

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4Dt}}\right). \quad (3.22)$$

In diesem Fall ist die maximale Konzentration der konstante Wert von  $c_0$ . Die Gesamtmasse nimmt jedoch mit der Zeit zu, da jede Verdünnung, die an der Quelle auftreten könnte, sofort durch die Bedingung der konstanten Konzentration ausgeglichen wird.

Im mehrdimensionalen Fall ist die Lösung nicht so einfach und wird hier deshalb nicht besprochen.

#### Punktförmige kontinuierliche Einleitung

Da die Diffusionsgleichung formal gesehen identisch mit der Grundwasserströmungsgleichung ist, mit der Speicherkoeffizient  $S$  ersetzt durch eins und  $K$  ersetzt durch  $D$ , sind die Lösungen für diesen Fall identisch mit denen der Grundwasserabsenkung bei Brunnen in einem unendlichen, isotropen und gespannten Grundwasserleiter mit konstantem  $K$  und  $S$  für feste Pumpraten und ohne Grundwasserneubildung. Diese Gleichungen wurden in EFM1/ATS1 besprochen.

#### Berücksichtigung von Rändern und mehrfachen / vergrößerten Quellen

Wie in EFM1/ATS1 für die Grundwasserströmungsgleichung erklärt, können Lösungen für den unendlichen Raum so modifiziert werden, dass sie im endlichen Raum gültig sind, indem man gespiegelte Quellen einführt. Diese können wiederum so modifiziert werden, dass mehrfache und ausgedehnte Quellen durch Superpositionierung berücksichtigt werden. Wegen der formalen Äquivalenz der Diffusionsgleichung und der Grundwasserströmungsgleichung können die selben Techniken angewendet werden.

## 3.5 Dimensionslose Zahlen und charakteristische Zeitskalen

### 3.5.1 Dimensionslose Zahlen

In vielen Ingenieursfachgebieten helfen dimensionslose Zahlen bei der Entscheidung, welche Prozesse im betrachteten System von Bedeutung sind. Dimensionslose Zahlen sind Verhältnisse der treibenden Kräfte oder Verhältnisse charakteristische Zeitskalen.

Wenn, z.B., die treibende Kraft eines gegebenen Prozesses sehr viel kleiner als die treibende Kraft eines zweiten Prozesses ist, dann ist es wahrscheinlich, dass der erste Prozess vernachlässigt werden kann. Das selbe gilt für Zeitskalen: wenn die Zeitskala des ersten Prozesses sehr viel kleiner ist als die des zweiten, ist es wahrscheinlich, dass das zeitliche Verhalten des ersten Prozesses nicht berücksichtigt werden muss. Wenn, z.B., der erste Prozess eine chemische Reaktion ist, kann es vernünftig sein anzunehmen, dass die Reaktion zu jeder Zeit beendet ist, sich statt dessen im Gleichgewicht befindet, und so die Kinetik der Reaktion nicht in den Hauptgleichungen betrachtet werden muss.

### 3.5.2 Charakteristische Zeitskalen bei der Diffusion

Ohne Wissen über die tatsächliche Konzentrationsverteilung kann der Gradient als treibende Kraft für Diffusion nicht verwendet werden, um die Größe des Diffusionsflusses abzuschätzen. Demnach kann der Diffusionsfluss nicht als Kriterium zur Bestimmung der Relevanz des Prozesses verwendet werden.

Die charakteristische Zeitskala der Diffusion  $t_D$  gibt Informationen darüber, auf welcher Zeitskala Diffusion als relevanter Prozess über eine gegebene Länge  $L$  stattfindet:

$$t_D = \frac{L^2}{D}. \quad (3.23)$$

Die so berechnete Zeit gibt eine Größenordnung für die Zeit an, auf welcher der Prozess stattfindet. Für die Diffusion gibt es keine exakte Zeit zu der die ersten Effekte der Diffusion nach der Länge  $L$  erkannt werden können. Wenn die relevante Zeitskala für das System und das zu untersuchende Problem sehr viel größer als  $t_D$  ist, dann ist Diffusion so viel schneller, dass vollständige Vermischung aufgrund von Diffusion angenommen werden kann. Wenn die zu untersuchende Zeitskala aber viel kleiner ist als die Zeitskala der Diffusion, dann kann man Diffusion komplett vernachlässigen, bzw. die Länge  $L$  ist für das Problem nicht erheblich.

### 3.5.3 Dimensionalität eines Problems

Im Allgemeinen ist Diffusion ein dreidimensionales Problem. Jedoch findet Diffusion nur in die Richtungen mit einem Gradienten statt. Es gibt verschiedenen Faktoren die es erlauben, die Anzahl der Dimensionen zu verkleinern, z.B.:

- Die Quelle ist keine Punkt- sondern eine Linien- oder Flächenquelle. Wenn die Quelle den gesamten Raum in eine oder zwei Dimensionen abdeckt, dann ist es wahrscheinlich, dass es entlang dieser Richtungen keinen Gradienten gibt.
- Der Raum ist auf eine oder zwei Dimensionen beschränkt (unter der Annahme, dass er unendlich oder sehr viel länger in die verbleibende Dimension reicht). Es kann



dann angenommen werden, dass Diffusion alle Konzentrationsgradienten entlang der beschränkten Dimensionen sehr viel schneller als entlang der (quasi) unbeschränkten Dimensionen abbaut.

Diffusion: Wasser fließt in Poren  
Advektion: Transport von Stoffen

## Kapitel 4

# Advektion

Wenn sich ein Fluid bewegt, so werden die darin enthaltenen Stoffe mitbewegt. Dieser Transportmechanismus wird **Advektion oder Konvektion** genannt. Die advective Massendicht,  $\mathbf{J}_a$  ergibt sich aus:

$$\mathbf{J}_a = \mathbf{q}c, \quad (4.1)$$

wobei  $\mathbf{q}$  [ $\text{LT}^{-1}$ ] der spezifische Durchfluss (Durchfluss pro Querschnittseinheit) und  $c$  [ $\text{ML}^{-3}$ ] die volumetrische Konzentration sind. In porösen Medien wird  $\mathbf{q}$  auch als **Darcy-Geschwindigkeit** oder **Filtergeschwindigkeit**  $v_f$  bezeichnet. In Rohren, Flüssen, Seen, dem Ozean und der Atmosphäre ist  $\mathbf{q}$  die lokale Geschwindigkeit des Fluids.

Wie in Kapitel 3 erwähnt, findet Diffusion immer statt. Es gibt aber Fälle, wo Diffusion nicht so wichtig wie **Advektion ist und deshalb vernachlässigt werden kann** (siehe unten). Die Transportgleichung vereinfacht sich beträchtlich, wenn wir die diffusiven Massenflüsse vernachlässigen. Für den Fall ohne **reaktive Quellen/Senken** und **ohne laterale Zuflüsse** und in einem nicht-divergenten (quellenfreien und inkompressiblen) Strömungsfeld, erhalten wir (siehe Kapitel 5 für eine formale Herleitung):

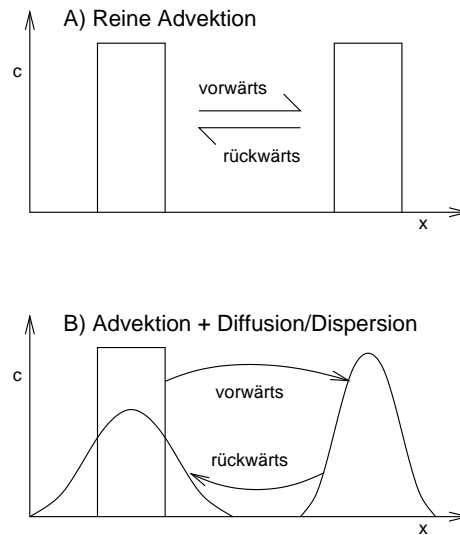
$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c = 0. \quad n_e \approx 1 \text{ gesamt mit Wasser gefüllt} \quad (4.2)$$
$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \nabla c$$

Gl. (4.2) ist die Advektionsgleichung mit  $v$  als effektiver Geschwindigkeit oder Abstandsgeschwindigkeit. Im Fall der Grundwasserströmung gilt  $\mathbf{v} = \mathbf{q}/n_e$ . Gl. (4.2) ist eine lineare **hyperbolische partielle Differenzialgleichung erster Ordnung**. D.h., es treten lediglich die partiellen Ableitungen der Unbekannten (hier der Konzentration  $c$ ) in linearer Kombination auf.

### 4.1 Advektion vs. Diffusion

Im Gegensatz zur Diffusion ist die Advektion ein **reversibler Prozess**. Durch das bloße Verschieben einer Stoffwolke verändert sich ihr Ordnungszustand nicht. Die Entropie ändert sich nicht. In der Realität ist dies nicht möglich, da wir nicht einfach die **Diffusion** "ausschalten" können.

Abb. 4.1 veranschaulicht die Reversibilität des advectiven Transports im Vergleich zur Irreversibilität des advektiv-diffusiven. Eine scharf abgegrenzte Stoffwolke wird durch Advektion lediglich verschoben (obere Hälfte in Abb. 4.1). Theoretisch könnte die Ausgangsverteilung wiederhergestellt werden, indem die Strömung umgekehrt wird. Die Diffusion dagegen führt zu einer räumlichen Expansion der Konzentrationsverteilung (untere Hälfte



**Abbildung 4.1:** Verdeutlichung der Reversibilität des advektiven Transports und der Irreversibilität des advektiv-diffusiven Transports.

in Abb. 4.1). Wenn man die Strömung umkehrt, kehrt zwar der Schwerpunkt der Stoffwolke an seinen Ausgangspunkt zurück, aber die Verschmierung nimmt beim Rücktransport weiter zu. End- und Ausgangszustand unterscheiden sich maßgeblich.

## 4.2 Wann betrachten wir Advektion und wann Diffusion: die Peclet-Zahl *Auf welchen Zeitskala findet A/D statt?*

Um über die Wichtigkeit von Advektion und Diffusion zu entscheiden, kann die **Peclet-Zahl  $Pe$**  verwendet werden. Die Zahl ist definiert als das Verhältnis der **charakteristischen Zeitskala von Diffusion** zu der von Advektion. Die charakteristische Zeit  $t_a$  der Advektion kann mit der Wegstrecke  $L_a$  und der Geschwindigkeit  $v$  definiert werden:

$$t_a = \frac{L_a}{v}, \quad (4.3)$$

wobei  $v$  die Geschwindigkeitskomponente von  $\mathbf{v}$  in die betrachtete Richtung ist. Die charakteristische Zeit  $t_d$  für die Diffusion ergibt sich aus dem Diffusionskoeffizienten und einer Diffusionslänge:

$$t_d = \frac{L_d^2}{D}. \quad (4.4)$$

Das Verhältnis dieser zwei Zahlen ergibt die Peclet-Zahl:

$$Pe = \frac{t_d}{t_a} = \frac{vL_d^2}{DL_a}. \quad (4.5)$$

Wenn die Peclet-Zahl groß ist, dann ist die Zeitskala für Diffusion größer als die von Advektion und das Problem wird von der Advektion dominiert. Wenn das der Fall ist, kann Diffusion vernachlässigt werden und das Problem kann als Advektionsproblem behandelt werden. Analytische Lösungen für diesen Fall sind weiter unten beschrieben.

Das Gegenteil ist der Fall wenn die Peclet-Zahl klein ist. In diesem Fall braucht die Diffusion weniger Zeit als die Advektion und das Problem ist diffusionsdominiert. Deshalb kann für kleine Peclet-Zahlen Advektion vernachlässigt und die Situation wie in Kapitel 3 beschrieben werden.

Die benutzten Längenskalen in den oberen Ausdrücken müssen nicht unbedingt gleich sein. Für longitudinale Diffusion (entlang der Fließrichtung) sind die Längenskalen der zwei Prozesse identisch. In diesem Fall nimmt  $Pe$  mit der Wegstrecke zu, weil die charakteristische Zeit der Advektion proportional zur zu überbrückenden Entfernung und die der Diffusion dagegen proportional zur Entfernung im Quadrat ist. Das bedeutet, dass die relative Bedeutung der longitudinalen Diffusion kontinuierlich ab nimmt.  $Pe$  immer größer

## 4.3 Analytische Lösungsmethoden für advektiven Transport

### 4.3.1 Charakteristikenmethode

Die Advektionsgleichung (4.2) kann durch verwenden des totalen Differentials vereinfacht werden:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial c}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial c}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla c \cdot \mathbf{v}, \quad (4.6)$$

wobei  $d/dt$  die zeitliche Ableitung für einen Beobachter ist, der sich durch das System mit der Geschwindigkeit  $d\mathbf{x}/dt$  hindurch bewegt. Der Vergleich mit Gl. (4.2) ergibt:

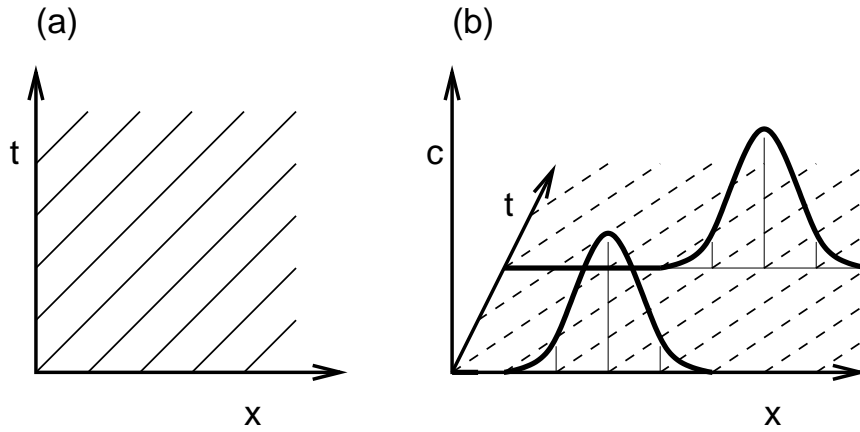
$$\frac{dc}{dt} = 0 \text{ entlang } \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{v}. \quad (4.7)$$

Das heißt, die Konzentration verändert sich im Fall des advektiven Transports eines idealen Tracers nicht, wenn man sich mit der effektiven Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  durch das Gebiet bewegt. Hierbei darf  $\mathbf{v}$  sich entlang der Bahnlinie verändern. Gl. (4.7) entspricht der Lagrange'schen Betrachtungsweise des Transports, bei der sich der Betrachter mit den gelösten Partikeln mitbewegt. Da wir keine anderen Prozesse als Advektion berücksichtigt haben, leuchtet es ein, dass sich die Konzentration entlang der Charakteristiken  $d\mathbf{x}/dt = \mathbf{v}$  nicht verändert.

Abb. 4.2 veranschaulicht das Prinzip. Abb. 4.2a zeigt die Charakteristiken, die sich aus der Integration über die Zeit von  $d\mathbf{x}/dt = \mathbf{v}$  ergeben. Die Linien zeigen, wie weit die Information von einem Ausgangspunkt  $\mathbf{x}(t_0)$  zu einer Ausgangszeit  $t_0$  innerhalb einer bestimmten Zeit  $\Delta t$  verschoben wird. Abb. 4.2b zeigt die Anwendung auf eine Konzentrationsverteilung. Wenn wir wissen wollen, welche Konzentration an einem bestimmten Raumpunkt zu einer bestimmten Zeit vorliegt, müssen wir die Charakteristik zurückverfolgen, bis wir entweder den Anfangszeitpunkt (zu dem eine Anfangskonzentration im Gesamtgebiet definiert werden muss) oder den Gebietsrand (an dem wir zu allen Zeiten eine Randbedingung vorgeben müssen) erreicht haben. Wir können auch umgekehrt von den Anfangs- und Randbedingungen ausgehen und die Konzentrationsverteilung zu späteren Zeitpunkten durch Vorwärtsverfolgung entlang der Charakteristiken ermitteln.

Die Lösung ist gegeben durch

$$c(\mathbf{x}, t) = c(\mathbf{x} - \mathbf{v}t, 0). \quad (4.8)$$



**Abbildung 4.2:** Charakteristiken für den advektiven Transport. (a) Charakteristiken; (b) Ermittlung der Konzentration.

Die Berechnung der Charakteristiken ist im Fall des eindimensionalen Transports eines idealen Tracers bei konstanter Geschwindigkeit extrem einfach. Im verallgemeinerten Fall müssen wir folgende Integration, gegebenenfalls mit numerischen Methoden, durchführen:

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 + \int_{t_0}^t \mathbf{v}(\mathbf{x}(\tau)) d\tau. \quad (4.9)$$

Die Methode der Charakteristiken wird ebenfalls für advektiven Transport mit Sorption wieder verwendet (Kapitel 9.4.1). Das Hinzufügen von **Sorption** führt jedoch zu einem recht komplexen Verhalten.

### 4.3.2 Fließzeiten-Analyse

Die mehrdimensionale Transportgleichung ist im Vergleich zur eindimensionalen im Allgemeinen sehr viel aufwändiger zu lösen, weil die **Abstandsgeschwindigkeit  $\mathbf{v}$**  räumlich variiert und mehrere Raumkomponenten der Flüsse zu beachten sind. Für den diffusionslosen Grenzfall lässt sich die Transportgleichung jedoch entscheidend vereinfachen. Wir beginnen mit der Advektionsgleichung für ein quellenfreies Strömungsfeld:

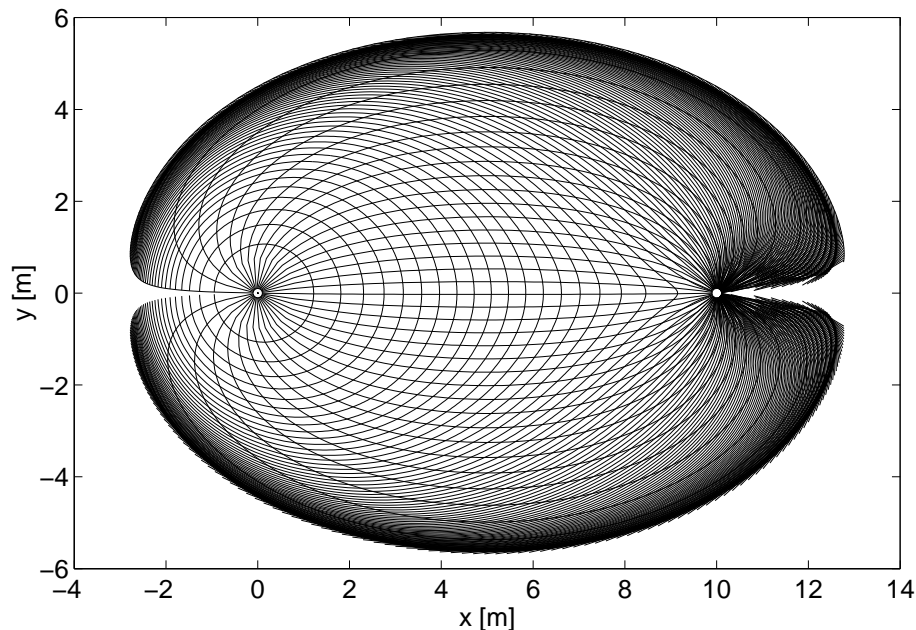
$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c = r. \quad (4.10)$$

Diese Gleichung kann durch hinzufügen von Quellen und Senken erweitert werden, die das reine advektive Verhalten nicht verändern. Beispiele eines solchen Prozesses sind Zerfall (auch: Abbau) (siehe Kapitel 8) und lineare Sorption (siehe Kapitel 9). Wir führen jetzt die advektive Fließzeit  $\tau$  ein:

$$\tau(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} \frac{d\xi}{\|\mathbf{v}(\xi)\|}, \quad (4.11)$$

hierbei ist  $\mathbf{x}_0$  der Startpunkt der Bahnlinie, die zum Betrachtungspunkt  $\mathbf{x}$  führt. Die Integration wird entlang der gekrümmten Bahnlinie oder Trajektorie durchgeführt, mit den Raumkoordinaten entlang der Bahnlinie  $\xi$ . Die Fließzeit  $\tau(\mathbf{x})$  beschreibt, wie lange ein Teilchen, das lediglich der Advektion unterliegt, unterwegs ist, um Punkt  $\mathbf{x}$  zu erreichen.

**Beispiel.** Abb. 4.3 zeigt Stromlinien und Isochronen (Linien gleicher Fließzeit) für ein Brunnenpaar in einer gleichförmigen Grundströmung. Bei pulsartiger Zugabe in den Zugabebrunnen würde die Konzentrationsverteilung unter Vernachlässigung von Diffusion linienhaft sein, und zwar genau entsprechend der Isochrone der betrachteten Fließzeit.



**Abbildung 4.3:** Numerisch ermittelte Stromlinien und Isochronen (Linien gleicher Fließzeit) für die Stoffeinleitung in einen Brunnen bei Entnahme in einem unterstromigen Brunnen.

### Bestimmung von Fließzeiten in stationären Strömungen

Es gibt verschiedene Ansätze das Integral in Gl. (4.11) zu lösen:

a.) Auswertung eines Strömungsnetzes (veraltet)

1. Bestimmung der Stromlinien aus der gegebenen Verteilung der Standrohrspiegelhöhen.
2. Aufteilung der Stromlinien in einzelne Weginkremente  $\Delta\xi_i$ .
3. Ermittlung der repräsentativen Abstandsgeschwindigkeit für jedes Weginkrement  $\Delta\xi_i$ .
4. Bildung der mittleren Verweilzeiten  $\Delta\tau_i$  für die einzelnen Weginkremente  $\Delta\xi_i$ .
5. Addition aller Fließzeiten  $\Delta\tau_i$ .

b.) Direkte Integration von Gl. (4.11)

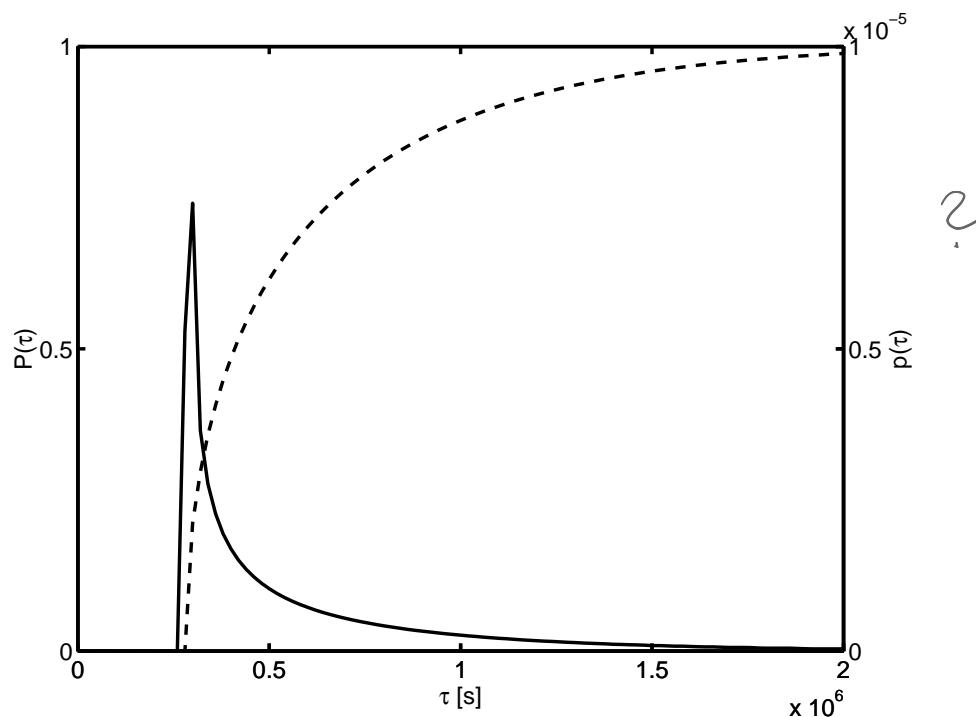
1. Beschreibung der Strömung durch eine analytische Funktion.
2. Analytische Lösung des Integrals bei bekanntem Stromlinienverlauf und bekanntem Geschwindigkeitsfeld.

c.) Numerische Integration von Gl. (4.11)

1. Einsetzen einzelner Tracerteilchen in das bekannte analytisch oder numerisch berechnete Strömungsfeld.
2. Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeit der Teilchen.
3. Berechnung der Trajektorie des Teilchens für einen vorgegebenen Zeitschritt  $\Delta t$  und Versetzen der Teilchen an ihre neue Position.
4. Erneute Berechnung von Punkt 2. und 3. und Addition der Zeitschritte. Für die Berechnung der Fließzeiten zu einem Entnahmepunkt hin, z.B. zu einen Brunnen, kann man das Teilchen an den Rand des Entnahmepunktes setzen, das Strömungsfeld umkehren und zurück verfolgen wo es her kommt (*rückwärtiges Verfolgen, backward tracking*).

### Konstruieren der Durchbruchkurve aus Fließzeiten

Aus der Fließzeit kann die **advektive Durchbruchkurve** konstruiert werden. Für einen Entnahmepunkt wie der Entnahmebrunnen in Abb. 4.3 tragen verschiedenen Stromlinien für die Durchbruchkurve des Tracers zu ihren jeweiligen Ankunftszeiten bei, was zu einer ganz bestimmten Form der Durchbruchkurve führt. Aus dem Prozentsatz der beteiligten Stromlinien pro Zeit kann man eine normalisierte Durchbruchkurve an der Mantelfläche des Brunnenrandes berechnen. Für weitere Einzelheiten verweisen wir auf Literatur. Die resultierende normalisierte Durchbruchkurve für Abb. 4.3 wird in Abb. 4.4 gezeigt.



**Abbildung 4.4:** Durchbruchkurve (durchgezogen) und kumulative Durchbruchkurve (gestrichelt) im Entnahmebrunnen bei pulsartiger Zugabe in den Zugabebrunnen.

### Fließzeitenkoordinaten

Die räumliche Ableitung  $\partial\tau/\partial x_\ell$  der Fließzeit  $\tau(\mathbf{x})$  in Längsrichtung der Strömung beträgt:

$$\frac{\partial\tau}{\partial x_\ell} = \frac{1}{\|\mathbf{v}\|}. \quad (4.12)$$

Damit kann das Skalarprodukt des Konzentrationsgradientens mit der Abstandsgeschwindigkeit wie folgt ausgedrückt werden:

$$\nabla c \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial c}{\partial x_\ell} \|\mathbf{v}\| = \frac{\partial c}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial x_\ell} \|\mathbf{v}\| = \frac{\partial c}{\partial \tau}, \quad (4.13)$$

womit sich die Advektions-Reaktionsgleichung, Gl. (4.10), drastisch vereinfacht [Simmons et al. 1995, Yabusaki et al. 1998, Crane & Blunt 1999, Cirpka & Kitanidis 2001b]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial \tau} = r. \quad (4.14)$$

Das bedeutet, beim Wechsel von räumlichen Koordinaten  $\mathbf{x}$  zur **Fließzeitkoordinate  $\tau$**  wird aus der mehrdimensionalen Advektions-Reaktionsgleichung mit variabler Geschwindigkeit eine eindimensionale Transportgleichung mit konstanten Einheitskoeffizienten. Die Anwendung auf reaktiven Transport setzt voraus, dass der Reaktionsterm  $r$  als Funktion der Fließzeit  $\tau$  ausgedrückt werden darf. Dies ist bei räumlich konstanten Koeffizienten der Fall, aber auch bei Systemen, in denen Reaktionsraten im Wesentlichen vom Transport selbst bestimmt werden. Bei Anwendung auf reaktiven Transport ist die Fließzeitenformulierung besonders vorteilhaft, weil der Rechenaufwand bei mehrdimensionalen reaktiven Transportberechnungen extrem hoch ist, und das Wechseln zu einem eindimensionalen Bezugssystem das Leistungsvermögen der numerischen Lösungsmethode ausschlaggebend bestimmt. In solchen Anwendungen müssen wir aber immernoch die Fließzeitenverteilung mehrdimensional ermitteln.

### Beispiele für analytische Lösungen der Fließzeitenanalyse

**Brunnenströmung** In einem **unendlichen, homogenen, isotropen** und gespannten Grundwasserleiter, mit einem voll verfilterten Brunnen und ohne Grundströmung ist die Strömung radialsymmetrisch. Die Beschreibung und Integration ist am einfachsten in zylindrischen Koordinaten. Die radiale Abstandsgeschwindigkeit beträgt:

$$v(r) = \frac{Q_w}{2n_e\pi r m}, \quad (4.15)$$

mit der Pumprate des Brunnens  $Q_w$ ,  $m$  ist die gleichförmige Mächtigkeit des Grundwasserleiters. Die tangentielle und vertikale Komponente der Geschwindigkeit sind null. Damit ergibt sich für die Fließzeit  $\tau$ :

$$\tau(r) = \int_0^r \frac{dr^*}{v(r^*)} = \int_0^r \frac{2n_e\pi r^* m}{Q_w} dr^* = \frac{n_e\pi r^2 m}{Q_w}. \quad (4.16)$$



**Einzelbrunnen in Grundströmung** Für den Fall einer Entnahme aus einer regionalen Grundströmung ist das Strömungsfeld abhängig vom spezifischen Durchfluss  $q_0$  der Grundströmung, der Entnahmerate  $Q$  des Brunnens ( $Q_w > 0$ ), der effektiven Porosität  $n_e$  und der Aquifermächtigkeit  $m$ . Das Strömungsfeld wird durch folgende Beziehungen beschrieben [Bear & Jacobs 1965]:

$$\text{Stromfunktion} \quad \psi = \frac{Q_w}{2\pi m} \beta + yq_0, \quad (4.17)$$

$$\text{spezifischer Durchfluss} \quad q_x = q_0 + \frac{Q_w}{2\pi m \sqrt{x^2 + y^2}} \cos \beta, \quad (4.18)$$

$$q_y = \frac{Q_w}{2\pi m \sqrt{x^2 + y^2}} \sin \beta, \quad (4.19)$$

mit

$$\beta = \arctan\left(\frac{y}{x}\right), \quad (4.20)$$

(in Bogenmaß). Der Koordinatenursprung ist im Brunnen mit der Grundwasserströmung in Richtung der positiven  $x$ -Richtung, d.h., die Region Oberstrom des Brunnens hat negative  $x$  Werte. Die Fließzeit kann durch Integration der inversen Geschwindigkeit entlang der Stromlinie  $\psi = \text{konst}$  berechnet werden

$$v(x, y) = \frac{1}{n_e} \sqrt{q_x^2 + q_y^2}. \quad (4.21)$$

Entlang der  $x$ -Achse ist es relativ einfach, da die  $x$ -Achse eine Stromlinie und der Integrationsweg eine gerade Linie mit  $y = 0$  ist. Mit den dimensionslosen Koordinaten und Fließzeiten, gegeben durch:

$$\begin{aligned} x^* &= x \frac{2\pi m q_0}{Q_w}, \\ y^* &= y \frac{2\pi m q_0}{Q_w}, \\ \tau^* &= \tau \frac{2\pi m q_0^2}{Q_w n_e}, \end{aligned} \quad (4.22)$$

ergibt sich für die Fließzeit entlang der  $x$ -Achse:

$$\begin{aligned} \tau(x_0, 0) &= n_e \int_0^{x_0} \frac{dx}{q(x, y=0)}, \\ \tau^* &= -x^* + \ln\left(\frac{1}{x^* - 1}\right). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Für Punkte, die nicht auf der  $x$ -Achse liegen, liefert die Integration für  $\tau^*$ :

$$\tau^* = -x^* + \ln\left[\frac{\sin \beta}{\sin(\beta - y^*)}\right], \quad y^* \neq 0. \quad (4.24)$$

Die Rücktransformation in dimensionsbehaftete Fließzeiten ist gegeben durch:

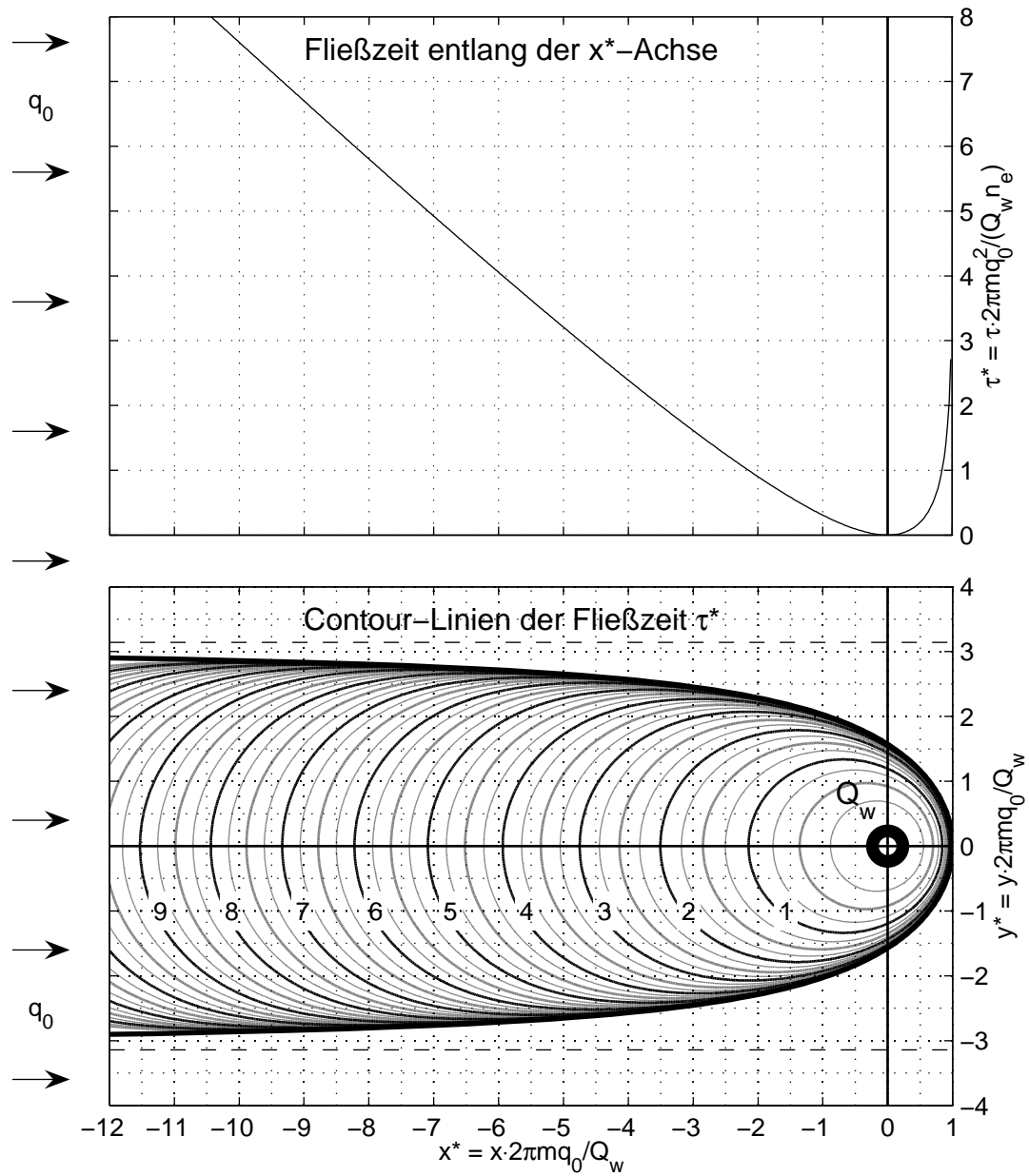
$$\tau = \tau^* \frac{Q_w n_e}{2\pi m q_0^2}, \quad (4.25)$$

Die Randstromlinie des Einzugsgebietes des Brunnes ist gegeben durch

$$x^* = \frac{y^*}{\tan(y^*)}, \quad (4.26)$$

wobei die Lösung nur für  $-\pi \leq y^* \leq +\pi$  gültig ist und  $y^* = 0$  den Ort des Staupunktes angibt. Das Einsetzen von Werten außerhalb des Einzugsgebietes in die Gleichung führt zu bedeutungslosen Werten. In Fällen wo es fraglich ist, ob der gegebene Startpunkt innerhalb des Einzugsgebietes liegt, muss die Gleichung für die begrenzende Stromlinie benutzt werden, um sicher zu sein.

Die resultierende Verteilung der Fließzeiten wird in Abb. 4.5 gezeigt. Eine ähnliche Lösung für den Fall einer Einleitung in eine regionale Grundwasserströmung wird in [Bear & Jacobs 1965] gegeben.



**Abbildung 4.5:** Dimensionslose Fließzeit für einen Entnahmebrunnen in einer regionalen Grundwasserströmung. Oben: Querschnitt entlang der  $x$ -Achse. Unten: dimensionslose Isochronen in der dimensionslosen  $x^*/y^*$  Ebene.

# Kapitel 5

## Advektions-Diffusionsgleichung

Bis jetzt haben wir Advektion und Diffusion separat beschrieben. Diese Beschreibung gilt für **sehr kleine** und **sehr große Peclet-Zahlen**. Meistens muss jedoch Advektion und Diffusion zusammen betrachtet werden, was wir in diesem Kapitel tun werden.

Dieses Kapitel fängt mit der Herleitung der Advektions-Diffusionsgleichung an. Diese Ableitung nutzt ein Kontrollvolumen, welches gegen null geht. In anderen Fällen oder in völlig durchmischten Systemen können solche Volumen Teilgebiete oder ganze Systeme sein.

### 5.1 Herleitung der Advektions-Diffusionsgleichung

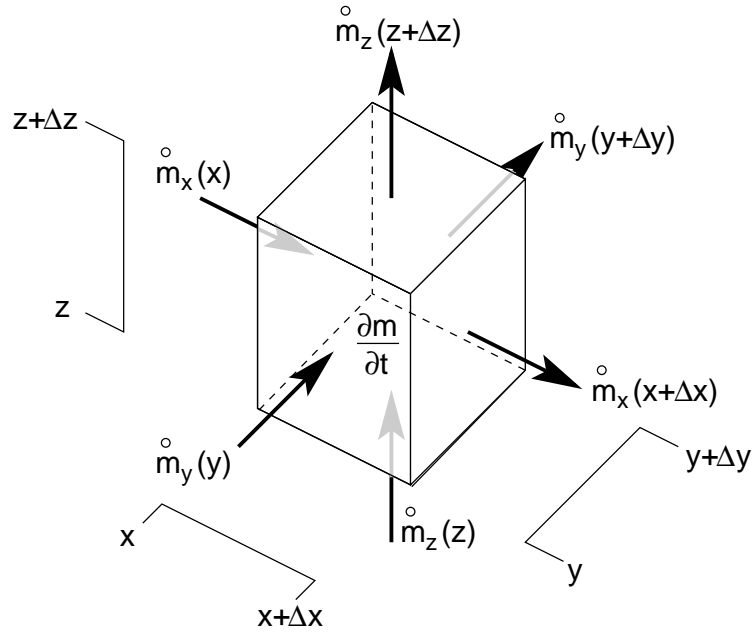
#### Der allgemeine $n$ -dimensionale Fall

##### Massenerhalt des Gelöststoffes

Zuerst wird eine Massenbilanz für ein kleines dreidimensionales Volumen  $V$  der Größe  $\Delta x \times \Delta y \times \Delta z$  (siehe Abb. 5.1) hergeleitet. Dann betrachten wir den Grenzfall für ein unendlich kleines Kontrollvolumen.

Die Gesamtmasse im Volumen wird mit  $m$  bezeichnet, während die Massenflüsse über den Rand (rein und raus aus dem Volumen) mit  $\dot{m}_x$ ,  $\dot{m}_y$ , und  $\dot{m}_z$  in die jeweiligen  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Richtungen bezeichnet werden. Die Herleitung der Massenbilanz kann durch Betrachten der Änderung der gespeicherten Masse in zwei aufeinander folgenden Zeitschritten hergeleitet werden. Die Gesamtmasse zur Zeit  $t + \Delta t$  ist gegeben durch

- was im Volumen zur Zeit  $t$  war,
- plus was über die Systemgrenzen ins Volumen gelangt ist,
- minus was über die Systemgrenzen aus dem Volumen verschwunden ist,
- plus/minus die Masse, die durch chemische / physikalische / biologische Umwandlung entstanden oder zerstört wurden ist,
- plus/minus jeder Gewinn/Verlust aufgrund interner Quellen/Senken von Fluiden mit eingehenden/ausgehenden Konzentrationen (z.B. ein Brunnen)



**Abbildung 5.1:** Komponenten der Massenbilanz für ein dreidimensionales Kontrollvolumen.

nach dem Zeitintervall  $\Delta t$ :

$$\begin{aligned}
 m(t + \Delta t) &= m(t) \\
 &+ \Delta t [\dot{m}_x(x) - \dot{m}_x(x + \Delta x) + \dot{m}_y(y) - \dot{m}_y(y + \Delta y) + \dot{m}_z(z) - \dot{m}_z(z + \Delta z)] \\
 &+ \Delta t [V_e r + Q_{in} c_{in} - Q_{out} c], \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

wobei  $r$  die Bildung (z.B. durch eine chemische Reaktion) oder Zerstörung (z.B. durch Abbau) von Masse ist, in dem effektiven Volumen  $V_e = n_e V$ .  $Q_{in}$  und  $Q_{out}$  sind zusätzliche Zu- und Abflussterme (z.B. Brunnen) mit den zugehörigen Konzentrationen  $c_{in}$  und  $c_{out} = c$ . Hierbei wurde völlige Durchmischung im Kontrollvolumen angenommen. Durch teilen dieser Gleichung mit  $\Delta t$  und Betrachten des Grenzfalles  $\Delta t \rightarrow 0$  erhalten wir (wegen der Definition der Ableitung)

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \dot{m}_x(x + \Delta x) - \dot{m}_x(x) + \dot{m}_y(y + \Delta y) - \dot{m}_y(y) + \dot{m}_z(z + \Delta z) - \dot{m}_z(z) = V_e r + Q_{in} c_{in} - Q_{out} c. \quad (5.2)$$

Die räumlichen Differenzen können in ähnlicher Form in räumliche Ableitung umgewandelt werden, indem man den Massenfluss  $\dot{m}$  als Massenflussdichte  $J$  ausdrückt:

$$\dot{m}_x = \Delta y \Delta z J_x, \quad (5.3)$$

$$\dot{m}_y = \Delta z \Delta x J_y, \quad (5.4)$$

$$\dot{m}_z = \Delta x \Delta y J_z. \quad (5.5)$$

Teilen der Gl. (5.2) durch  $V = \Delta x \times \Delta y \times \Delta z$  und betrachten des Grenzfalles  $\Delta x \rightarrow 0$ ,  $\Delta y \rightarrow 0$ ,  $\Delta z \rightarrow 0$ , führt zu einer Differentialgleichung. Jedoch ist die Gleichung noch für die extensive Größe Masse geschrieben, die für  $V \rightarrow 0$  verschwindet. Deshalb muss die Gleichung auf Basis der intensiven Variable Konzentration ausgedrückt werden

$$c = \frac{m}{n_e V}, \quad (5.6)$$

und ebenso für die Quell/Senk Terme

$$q_{in/out} = \frac{Q_{in/out}}{n_e V}, \quad (5.7)$$

wobei die effektive Porösität  $n_e$  zu eins wird, wenn wir kein poröses Medium betrachten. Nach dieser Substitution, mit dem Grenzfall  $V \rightarrow 0$ , wird die Gleichung zu

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e c) + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = n_e r + q_{in} c_{in} - q_{out} c. \quad (5.8)$$

Die Ableitung der Massenflusskomponenten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = \text{div}(\mathbf{J}) = \nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (5.9)$$

wobei  $\text{div}(\mathbf{J})$  die Divergenz des Massenflussdichtevektors  $\mathbf{J}$  und  $\nabla$  der Nabla Operator ist:

$$\nabla = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{bmatrix}. \quad (5.10)$$

Der Punkt hinter dem Nabla-Operator verdeutlicht, dass das Skalarprodukt mit dem Operator gebildet wird. Ohne Punkt ergibt sich der Gradient, z.B.:

$$\nabla c = \text{grad}(c) = \begin{bmatrix} \frac{\partial c}{\partial x} \\ \frac{\partial c}{\partial y} \\ \frac{\partial c}{\partial z} \end{bmatrix}. \quad (5.11)$$

Die Massenbilanzgleichung, Gl. (5.8), kann dann so ausgedrückt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e c) + \nabla \cdot \mathbf{J} = n_e r + q_{in} c_{in} - q_{out} c. \quad (5.12)$$

$\uparrow$   
Konservation von was in was?

### Advektiv-diffusive Flüsse

Jetzt verwenden wir die Definition der **advektiven-diffusiven Massenflussdichte**, welche die Kombination des advektiven Flusses und des diffusiven Flusses ist:

$$\mathbf{J} = \mathbf{q}c - n_e \mathbf{D} \nabla c, \quad (5.13)$$

was hierzu führt:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e c) + \nabla \cdot (\mathbf{q}c - n_e \mathbf{D} \nabla c) = n_e r + q_{in} c_{in} - q_{out} c. \quad (5.14)$$

Hier ist  $\mathbf{D}$  der Diffusionstensor, der für den jeweiligen Fall gültig ist, z.B., der effektive Diffusionstensor (korrigiert um die Tortuosität) in porösen Medien und der molekulare Diffusionstensor für freie Lösungen.

Zum Schluss wenden wir noch die Produktregel der Differentiation an:

$$c \frac{\partial n_e}{\partial t} + c \nabla \cdot \mathbf{q} + n_e \frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{q} \cdot \nabla c - \nabla \cdot (n_e \mathbf{D} \nabla c) = n_e r + q_{in} c_{in} - q_{out} c, \quad (5.15)$$

und erkennen, dass die Divergenz des Strömungsfeldes explizit in dem Term  $\nabla \cdot \mathbf{q}$  auftaucht, was erfordert, dass die Massenbilanz des Fluids im nächsten Schritt berücksichtigt wird.

### Benutzen der allgemeinen Massenerhaltung des Fluides

Die allgemeine Massenbilanz eines kompressiblen Fluides mit Quellen und Senken ist:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e \rho_w) + \nabla \cdot (\mathbf{q} \rho_w) = q_{in} \rho_w - q_{out} \rho_w. \quad (5.16)$$

Nach anwenden der Produktregel der Differentiation, vernachlässigen des räumlichen Gradienten  $\nabla \rho_w$  der Fluidichte, und teilen durch  $\rho_w$  ergibt sich:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{n_e}{\rho_w} \frac{\partial \rho_w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = q_{in} - q_{out}. \quad (5.17)$$

Das Multiplizieren von Gl. (5.17) mit  $c$  und abziehen von Gl. (5.15) führt zu der allgemeinen Form der multi-dimensionalen Advektions-Diffusionsgleichung:

$$n_e \frac{\partial c}{\partial t} - \left( \frac{n_e}{\rho_w} \frac{\partial \rho_w}{\partial t} \right) c + \mathbf{q} \cdot \nabla c - \nabla \cdot (n_e \mathbf{D} \nabla c) = n_e r + q_{in} (c_{in} - c). \quad (5.18)$$

In Gl. (5.18), erkennen wir zwei Speicherterme für die Masse des gelösten Stofes: Die zeitliche Änderung der Konzentration  $\partial c / \partial t$  für eine konstante Fluidichte  $\rho_w$  und die Änderungsrate der Fluidichte  $\partial \rho_w / \partial t$  für eine volumetrisch konstante Konzentration.

Gln. (5.14 & 5.18) gelten für alle möglichen Strömungen die in diesen Kursunterlagen besprochen wurden. Im Fall einer Grundwasserströmung ist  $n_e$  die effektive Porösität, im Fall einer Strömung in der ungesättigten Zone ist es der volumetrische Wasseranteil. Wenn es keine Feststoffphase gibt, wie es im Fall von Flüssen, Seen, Ozeanen, etc. vorkommen kann, wird  $n_e$  über das gesamte Gebiet zu eins.

Häufige Annahmen sind:

- Inkompressibilität des Fluides. Die zeitliche Ableitung der Dichte wird zu null.
- Gleichförmige Porösität (für poröse Medien; in freien Lösungen ist  $n_e = 1$ , also bereits gleichförmig). Dies ermöglicht, durch  $n_e$  zu teilen.

Daraus folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c - \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla c) = r + \frac{q_{in}}{n_e} (c_{in} - c), \quad (5.19)$$

mit  $\mathbf{v} = \mathbf{q} / n_e$ , was der Vektor der Abstandsgeschwindigkeit in porösen Medien ist. Weitere Annahmen könnten sein:

- gleichförmiger und isotroper Diffusionstensor. Das erlaubt,  $\mathbf{D}$  durch  $D_e$  zu ersetzen und es vor den Divergenz Operator zu ziehen.
- Keine volumetrischen Quellen/Senken. Das macht  $q_{in}$  zu null.

Daraus folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c - D_e \nabla^2 c = r. \quad (5.20)$$

### 5.1.1 Tiefengemittelter 2D Transport in gespannten Grundwasserleitern

Wir betrachten jetzt einen gespannten Grundwasserleiter mit konstanter Mächtigkeit  $m$ . In diesem Fall wird Gl. (5.15) auf ein 2D Problem reduziert, sieht aber, formal gesehen, noch gleich aus. Im Gegensatz zum oben besprochenen allgemeinen Fall betrachten wir nun auch die tiefengemittelte Grundwasserströmungsgleichung für einen gespannten Grundwasserleiter:

$$S_0 \frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \mathbf{q} = q_{in} - q_{out}, \quad (5.21)$$

mit der Druckhöhe  $h$  und dem spezifischen Speicherkoeffizienten  $S_0$ :

$$S_0 = \left( \frac{\partial n_e}{\partial h} + \frac{n_e}{\rho_w} \frac{\partial \rho_w}{\partial h} \right). \quad (5.22)$$

Der Term  $c \nabla \cdot \mathbf{q}$  in der Transportgleichung, Gl. (5.15), kann jetzt mit Hilfe der Produktregel differenziert und mit Gl. (5.21) umgeformt, werden:

$$c \nabla \cdot \mathbf{q} = \left( q_{in} - q_{out} - S_0 \frac{\partial h}{\partial t} \right) c. \quad (5.23)$$

Einsetzen der Gl. (5.23) in Gl. (5.15) ergibt [Kinzelbach 1992]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (n_e c) + \left( q_{in} - q_{out} - S_0 \frac{\partial h}{\partial t} \right) c + \mathbf{q} \nabla c - \nabla \cdot (n_e \mathbf{D} \nabla c) &= n_e r + q_{in} c_{in} - q_{out} c \\ \frac{\partial}{\partial t} (n_e c) - S_0 \frac{\partial h}{\partial t} c + \mathbf{q} \nabla c - \nabla \cdot (n_e \mathbf{D} \nabla c) &= n_e r + q_{in} (c_{in} - c). \end{aligned} \quad (5.24)$$

Im Vergleich zur Ausgangsgleichung, Gl. (5.15), sind in der Transportgleichung nach Gl. (5.24) die lateralen Wasserverluste  $q_{out}$  nicht mehr explizit zu berücksichtigen. Bezüglich der Wasserzuströme  $q_{in}$  ist die Differenz zwischen der Zuflusskonzentration  $c_{in}$  und der lokalen Konzentration  $c$  entscheidend. Gl. (5.24) beinhaltet immernoch einen kombinierten Speicherterm  $\partial(n_e c)/\partial t$ , der ausdifferenziert werden kann. Außerdem können wir noch Gebrauch von der Definition des Speicherkoeffizienten  $S_0$  in Gl. (5.22) machen:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_e c) = n_e \frac{\partial c}{\partial t} + c \frac{\partial n_e}{\partial t} \quad (5.25)$$

$$S_0 \frac{\partial h}{\partial t} c = \left( \frac{\partial n_e}{\partial h} + \frac{n_e}{\rho_w} \frac{\partial \rho_w}{\partial h} \right) \frac{\partial h}{\partial t} c = \left( \frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{n_e}{\rho_w} \frac{\partial \rho_w}{\partial t} \right) c. \quad (5.26)$$

Damit kann die Transportgleichung wie folgt ausgedrückt werden:

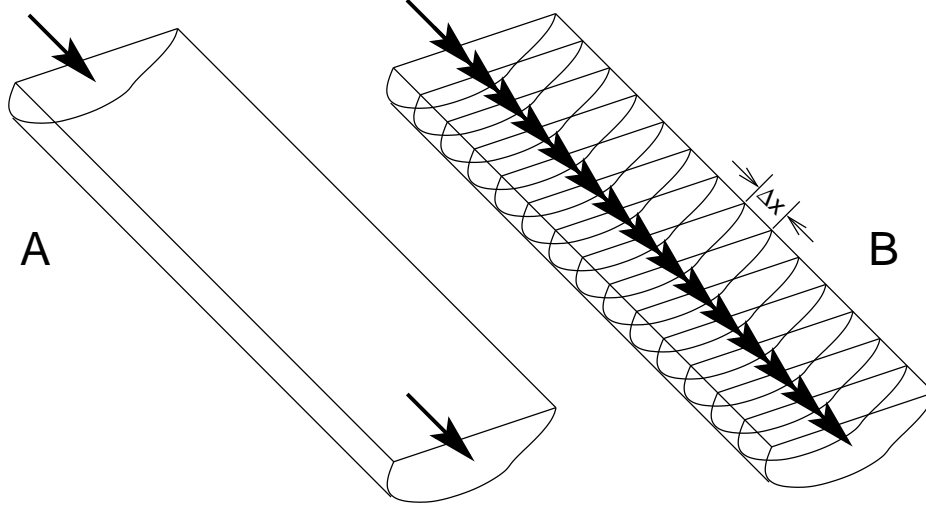
$$n_e \frac{\partial c}{\partial t} - \left( \frac{n_e}{\rho_w} \frac{\partial \rho_w}{\partial t} \right) c + \mathbf{q} \nabla c - \nabla \cdot (n_e \mathbf{D} \nabla c) = n_e r + q_{in} (c_{in} - c). \quad (5.27)$$

Der in dem Speicherkoeffizienten  $S_0$  enthaltene Term, der die Veränderung der Porosität mit Veränderung der Piezometerhöhe beschreibt, gleicht den Term  $c \partial n_e / \partial t$  genau aus. Offensichtlich ist die resultierende Form der Transportgleichung identisch mit der des allgemeinen Falles. Im nächsten hier besprochenen Fall werden wir erkennen, dass dies nicht immer der Fall ist, z.B., wenn die Mächtigkeit  $m$  nicht konstant ist. Die selbe Liste der möglichen Vereinfachungen wie auch für den allgemeinen Fall kann hier verwendet werden.



### 5.1.2 Eindimensionaler Transport in einem Fluss

In diesem Abschnitt betrachten wir einen Fall, in dem das System nicht nur über die Tiefe, sondern über die gesamte Querschnittsfläche  $A$  integriert wird. Wenn  $A$  gleichförmig ist, würden wir wieder die gleiche Form der Transportgleichung erhalten. Hier betrachten wir als Beispiel einen Fluss, bei dem die Querschnittsfläche  $A$  sich über die Länge ändert.



**Abbildung 5.2:** Bilanzbetrachtung an einem Flussegment. A) Hydrologische Betrachtung: Flussegment als durchmisches System. B) Hydromechanische Betrachtung: Unterteilung des Segments in Untersegmente der Länge  $\Delta x$  und Betrachtung des Grenzfalles  $\Delta x \rightarrow 0$ .

Abb. 5.2 veranschaulicht die unterschiedlichen Betrachtungsweisen am Beispiel eines Flussegmentes. In der Hydrologie wird ein Flussabschnitt als durchmisches System betrachtet. Für dieses werden Volumen-, Massen- und Wärmebilanzen erstellt. In der Hydromechanik unterteilen wir den Abschnitt in Unterabschnitte.

Für Grundwasserleiter müssen wir die effektive Querschnittsfläche  $A_e = A \cdot n_e$  benutzen. Wenn keine Feststoffphase im betrachteten Gebiet vorhanden ist, wie in unserem Fluss, müssen wir nicht zwischen der effektiven Querschnittsfläche  $A_e$  und der totalen  $A$  unterscheiden, da die gesamte Querschnittsfläche von Wasser ausgefüllt ist. Desweiteren gilt der molekulare Diffusionskoeffizient (ohne Korrekturen für die Tortuosität oder Querschnittsfläche), so dass  $D_e = D$  ist. Analog gilt  $v = q$ .

Für den 1D Fall, integriert über die Querschnittsfläche  $A$ , vereinfacht sich Gl. (5.15) zu:

$$\frac{\partial}{\partial t}(Ac) + \frac{\partial}{\partial x} \left( Qc - AD \frac{\partial c}{\partial x} \right) = Ar + Aq_{in}c_{in} - Aq_{out}c. \quad (5.28)$$

Die eindimensionale Kontinuitätsgleichung für einen Fluss ist:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = A(q_{in} - q_{out}). \quad (5.29)$$

Anwenden der Produktregel der Differentiation für  $\partial(Ac)/\partial t$  in Gl. (5.28) und einsetzen von Gl. (5.29) ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial t}(Ac) = A \frac{\partial c}{\partial t} + c \frac{\partial A}{\partial t} = A \frac{\partial c}{\partial t} + c \left( A(q_{in} - q_{out}) - \frac{\partial Q}{\partial x} \right). \quad (5.30)$$

Anwenden der Produktregel der Differentiation für  $\partial(Qc)/\partial x$  in Gl. (5.28) führt zu:

$$\frac{\partial}{\partial x}(Qc) = Q \frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial Q}{\partial x}. \quad (5.31)$$

Anwenden der Produktregel der Differentiation für  $\partial(AD\partial c/\partial x)/\partial x$  in Gl. (5.28) ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( AD \frac{\partial c}{\partial x} \right) = A \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial A}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (5.32)$$

Einsetzen der Gln. (5.30 - 5.32) in Gl. (5.28) und das Teilen durch die Querschnittsfläche  $A$ , führt zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + q \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{D}{A} \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} = r + q_{in}(c_{in} - c). \quad (5.33)$$

Die Transportgleichung für einen Fluss, Gl. (5.33), ist sehr ähnlich zur Transportgleichung im gespannten Grundwasserleiter, Gl. (5.27). Der wesentliche Unterschied besteht in der Berücksichtigung der Porosität im Fall der grundwasserbezogenen Transportgleichung. Hätten wir die Kompressibilität des Wassers bei der Herleitung für den Fluss berücksichtigt, erhielten wir ebenfalls einen Kompressibilitätsterm wie in Gl. (5.27). Analog wurde eine Änderung der Querschnittsfläche bei der Ableitung der grundwasserbezogenen Transportgleichung vernachlässigt. Berücksichtigen eines solchen Termes hätte zu einem Diffusionsterm, ähnlich wie der in Gl. (5.32), geführt.

Die meisten geschlossenen Lösungen basieren auf einer vereinfachten Form der Transportgleichung so wie in Gl. (5.20) angegeben. Für einen Fluss werden die räumliche Veränderlichkeit der Querschnittsfläche und des Diffusionskoeffizienten sowie die laterale Wasserzunahme vernachlässigt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = r. \quad (5.20)$$

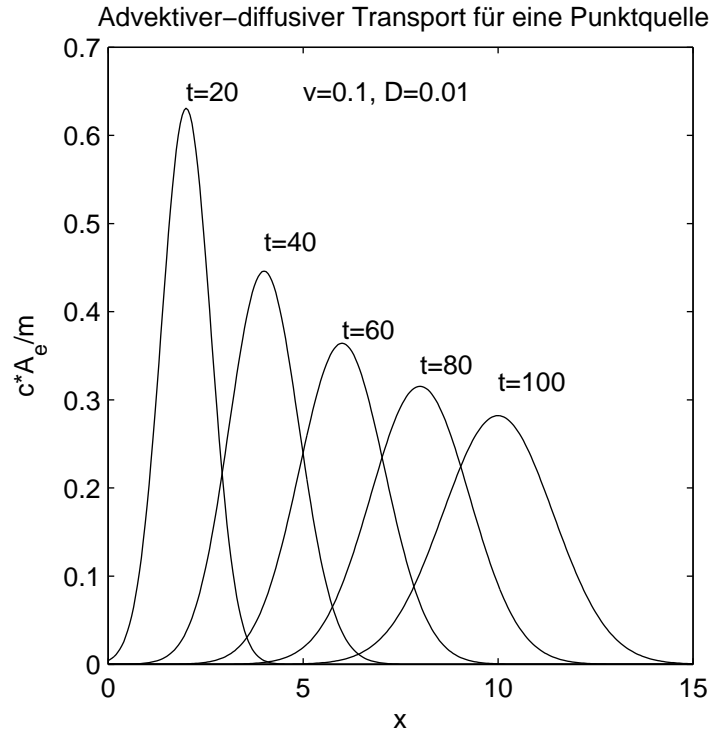
## 5.2 Analytische Lösungen für advektiv-diffusiven Transport

In diesem Abschnitt werden Lösungen für advektiv-diffusiven Transport gegeben. Aufgrund der Art und Weise wie die Lösungen hergeleitet werden, können sie auch für den rein diffusive Transport benutzt werden, indem  $v$  zu null gesetzt wird. Man beachte, dass dies nicht für den rein advektiven Transport funktioniert! Für den rein advektiven Transport kann die Methode der Charakteristiken der Fließzeitenanalyse verwendet werden.

### 5.2.1 Advektiv-diffusiver Transport für eine Punktquelle 1D

Wir besprechen jetzt die Lösung für die eindimensionale Advektions-Diffusionsgleichung mit einem gleichförmigen und konstanten Koeffizienten für eine punktförmige Einleitung. Diese Lösung bildet eine Basislösung, von der aus wir die Lösungen für verteilte Anfangs- und Randbedingungen herleiten können. Für diesen Fall lautet die DGL

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= 0, \\ \text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x) &= \frac{m}{A_e} \delta(x), \\ \text{Randbedingung} \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} c(t, x) &= 0, \end{aligned} \quad (5.34)$$



**Abbildung 5.3:** Konzentrationsprofile nach Gl. (5.35) für eine punktförmige Einleitung in ein eindimensionales Gebiet. Die Lösung wird für fünf verschiedene Zeiten gezeigt.

wobei  $m$  die Masse des gelösten Stoffes und  $A$  die Querschnittsfläche des eindimensionalen Gebietes ist.  $\delta(x)$  ist die Dirac-Delta-Funktion, die einen Puls mit unendlich kleiner Breite und einem Integral von eins beschreibt. Die geschlossene Lösung ist eine räumliche Gaussverteilung mit dem Mittelwert  $x = vt$  und der Varianz  $2Dt$ :

$$c(x, t) = \frac{m}{A_e} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - vt)^2}{4Dt}\right). \quad (5.35)$$

Abb. 5.3 zeigt das Konzentrationsprofil für verschiedene Zeitpunkte. Die Maximale Konzentration ist

$$c_{\max}(t) = \frac{m}{A_e \sqrt{4\pi Dt}}, \quad (5.36)$$

das bedeutet, sie nimmt durch Diffusion mit der Zeit ab, wie auch in der Abbildung zu sehen ist.

### 5.2.2 Advektiv-dispersiver Transport für eine verteilte Quelle 1D

Wie bereits angedeutet, kann aus der Grundlösung für die punkthafte Zugabe die Lösung für beliebige Anfangsverteilungen ermittelt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= 0, \\ \text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x) &= c_{ini}(x), \\ \text{Randbedingung} \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} c(t, x) &= 0. \end{aligned} \tag{5.37}$$

Die Lösung erfolgt durch Faltung. Voraussetzung für die Zulässigkeit der Faltung ist die Linearität des Systems. Das heißt:

- Wenn die Anfangskonzentration mit einem konstanten Faktor multipliziert wird, verändert sich die Konzentration zu jedem beliebigen späteren Zeitpunkt um denselben Faktor.
- Eine Verschiebung der Anfangsverteilung führt zur gleichen Verschiebung der späteren Konzentrationsverteilung.
- Die Reaktion des Systems auf eine Zugabe an Punkt  $x_1$  wird nicht durch eine zusätzliche Zugabe an Punkt  $x_2$  beeinflusst.

Unter diesen Bedingungen gilt das Prinzip der linearen Superposition. Wir können, wie in Abb. 5.4 dargestellt, die Anfangsverteilung in beliebig kleine Abschnitte unterteilen. Wenn wir die Konzentrationsverteilung infolge eines einzelnen Pulses mit Einheitsmasse kennen, können wir für jeden Puls die Systemantwort ermitteln und anschließend die Antworten für alle Pulse addieren:

$$c(x, t) = \sum_i h_{\Delta}(x - \xi_i, t) c_{ini}(\xi_i), \tag{5.38}$$

hierbei ist  $h_{\Delta}(x, t)$  die Konzentrationsverteilung, die sich aus einer Anfangskonzentration in Form eines Rechteckpulses der Breite  $\Delta x$  mit der Konzentration eins ergibt.  $\xi_i$  beschreibt die räumliche Mittelpunktlage für den Puls  $i$  der diskretisierten Anfangsverteilung. Beim Übergang auf eine infinitesimal kleine Diskretisierung wird die Summe durch ein Integral ersetzt:

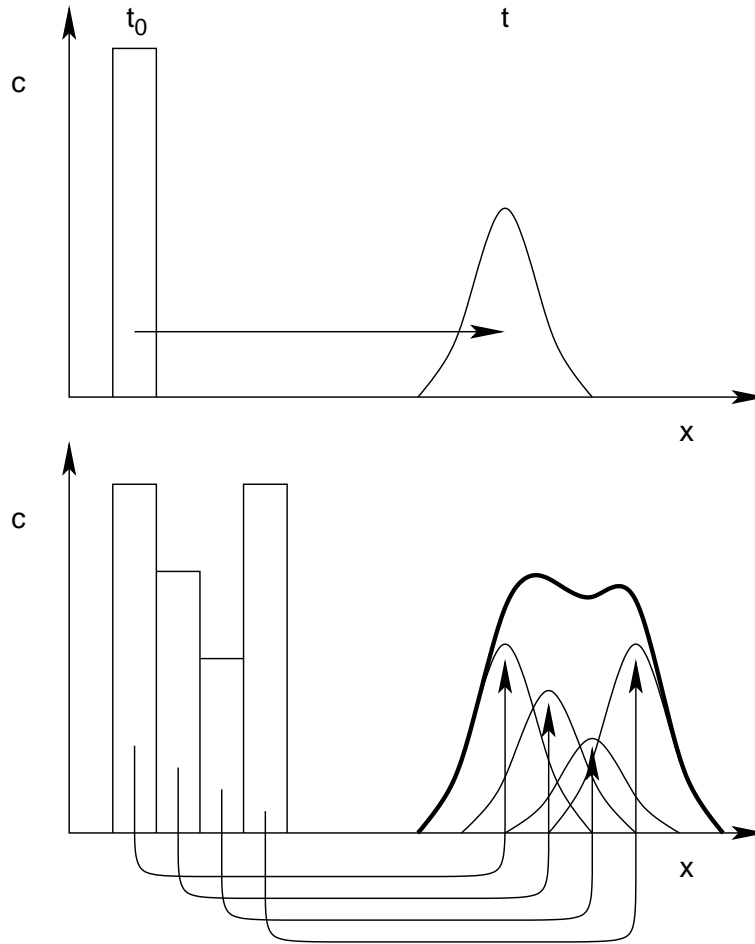
$$c(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h_{\delta}(x - \xi, t) c_{ini}(\xi) d\xi, \tag{5.39}$$

$$h_{\delta}(x', t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x' - vt)^2}{4Dt}\right), \tag{5.40}$$

wobei  $h_{\delta}(x, t)$  die Systemantwort auf einen Dirac-Puls ist, der sich im Anfangszustand am Ursprung  $x = 0$  befindet.

#### Das Riemann Problem

Als Beispiel können wir die Lösung des sogenannten *Riemann-Problems* errechnen. Für alle  $x$ -Werte kleiner null ist die Anfangskonzentration  $c_{ini}$  einheitlich, und für alle  $x$ -Werte



**Abbildung 5.4:** Prinzip der Konzentrationsermittlung durch Faltung. Oben: Systemantwort auf einen Einheitspuls. Unten: Die Ausgangsverteilung wird (unendlich fein) diskretisiert und für jeden Puls die Systemantwort ermittelt. Die Gesamtantwort ergibt sich durch Summation über alle Pulse.

größer null beträgt sie null:

$$\text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x) = c_{ini} H(-x) \equiv \begin{cases} c_{ini} & \text{für } x < 0, \\ \frac{c_{ini}}{2} & \text{für } x = 0, \\ 0 & \text{für } x > 0. \end{cases} \quad (5.41)$$

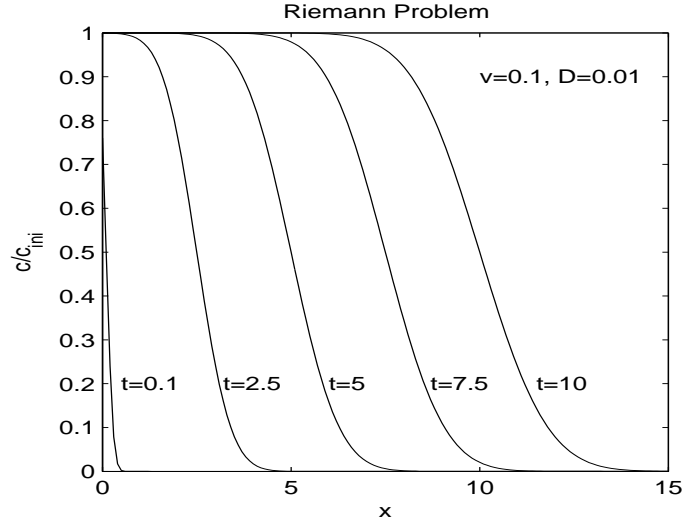
Damit ergibt sich die Konzentrationsverteilung zum Zeitpunkt  $t$ :

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} c_{ini} H(-\xi) \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - \xi - vt)^2}{4Dt}\right) d\xi, \\ &= c_{ini} \int_{-\infty}^0 \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - \xi - vt)^2}{4Dt}\right) d\xi, \\ &= \frac{c_{ini}}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}}\right), \end{aligned} \quad (5.42)$$

worin die komplementäre Fehlerfunktion  $\operatorname{erfc}(x)$  definiert ist als:

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x) \equiv 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi. \quad (5.43)$$

Werte der Fehlerfunktion  $\operatorname{erfc}(x)$  sind in mathematischen Tabellenwerken aufgelistet [Abramowitz & Stegun 1974] und in den meisten Tabellenkalkulationsprogrammen implementiert (siehe auch Tabelle 5.1). Die Konzentrationsverteilung nach Gl. (5.42) ist in Abb. 5.5 und 5.6 aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Konzentrationsfront durch Advektion fortschreitet und dabei durch Diffusion gespreizt wird.



**Abbildung 5.5:** Konzentrationsverteilung für advektiv-dispersiven 1D Transport bei einer stufenartigen Anfangsverteilung (Riemann-Problem).

### Puls

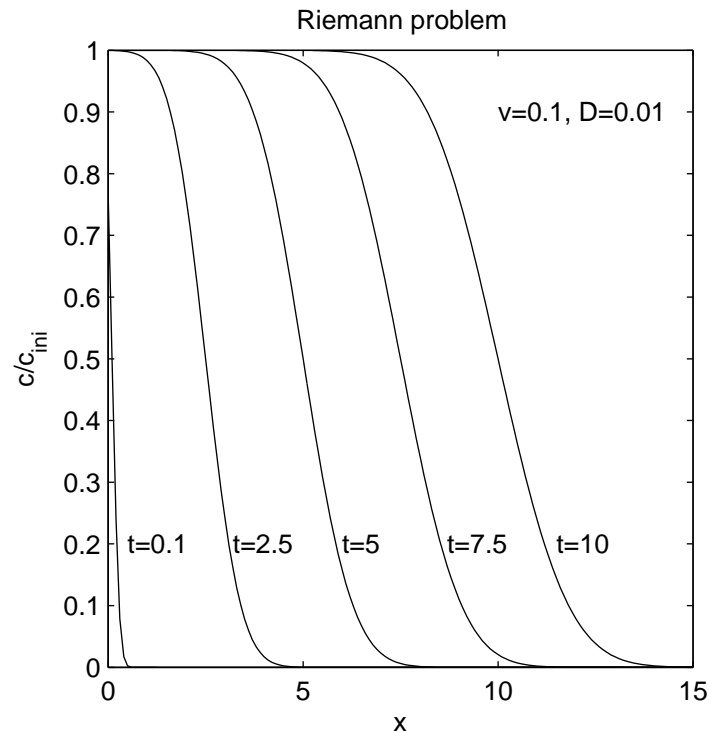
Als zweites Beispiel sei eine Rechteck-Verteilung mit der Anfangsbreite  $w$  gegeben:

$$\text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < -\frac{w}{2}, \\ c_{ini} & \text{für } -\frac{w}{2} \leq x \leq \frac{w}{2}, \\ 0 & \text{für } x > \frac{w}{2}. \end{cases} \quad (5.44)$$

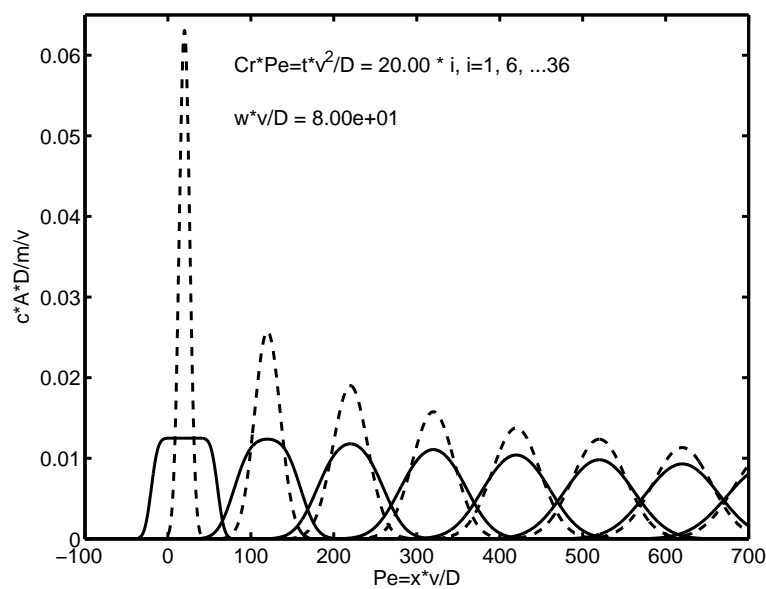
Die Faltung ergibt:

$$c(x, t) = c_{ini} \int_{-\frac{w}{2}}^{\frac{w}{2}} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - \xi - vt)^2}{4Dt}\right) d\xi, \quad (5.45)$$

$$= \frac{c_{ini}}{2} \left( \operatorname{erf}\left(\frac{x + \frac{w}{2} - vt}{\sqrt{4Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x - \frac{w}{2} - vt}{\sqrt{4Dt}}\right) \right). \quad (5.46)$$



**Abbildung 5.6:** Konzentrationsverteilung für den advektiv-dispersiven 1D Transport bei einer stufenartigen Anfangsverteilung (Riemann-Problem).



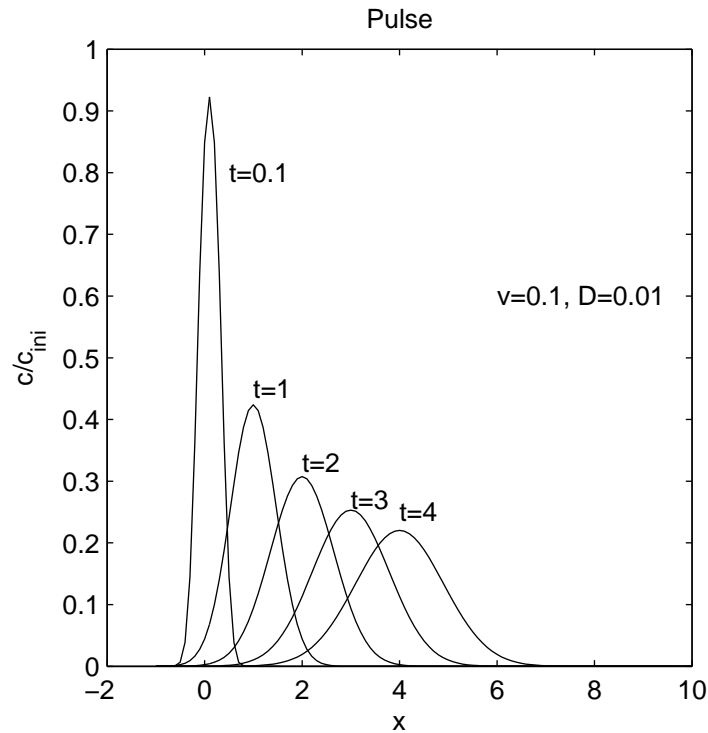
$Pe$  groß: Dominiert Ad.  
 $Pe$  klein: Dominiert Diff.

**Abbildung 5.7:** Konzentrationsverteilung im konservativen 1D Transport. Durchgezogene Linie: Anfangsverteilung eines rechteckigen Pulses; gestrichelte Linie: Anfangsverteilung eines Dirac-Pulses.

Tabelle 5.1: Werte der komplementären Fehlerfunktion.

Argument	Value	Argument	Value	Argument	Value	Argument	Value
$-\infty$	2.00	-0.4769	1.50	0.0000	1.00	0.4769	0.50
-1.8214	1.99	-0.4659	1.49	0.0089	0.99	0.4881	0.49
-1.6450	1.98	-0.4549	1.48	0.0177	0.98	0.4994	0.48
-1.5345	1.97	-0.4441	1.47	0.0266	0.97	0.5109	0.47
-1.4522	1.96	-0.4333	1.46	0.0355	0.96	0.5224	0.46
-1.3859	1.95	-0.4227	1.45	0.0443	0.95	0.5342	0.45
-1.3299	1.94	-0.4121	1.44	0.0532	0.94	0.5460	0.44
-1.2812	1.93	-0.4017	1.43	0.0621	0.93	0.5580	0.43
-1.2379	1.92	-0.3913	1.42	0.0710	0.92	0.5702	0.42
-1.1988	1.91	-0.3810	1.41	0.0799	0.91	0.5826	0.41
-1.1631	1.90	-0.3708	1.40	0.0889	0.90	0.5951	0.40
-1.1301	1.89	-0.3607	1.39	0.0978	0.89	0.6078	0.39
-1.0994	1.88	-0.3506	1.38	0.1068	0.88	0.6208	0.38
-1.0706	1.87	-0.3406	1.37	0.1157	0.87	0.6339	0.37
-1.0435	1.86	-0.3307	1.36	0.1247	0.86	0.6473	0.36
-1.0179	1.85	-0.3209	1.35	0.1337	0.85	0.6609	0.35
-0.9935	1.84	-0.3111	1.34	0.1428	0.84	0.6747	0.34
-0.9703	1.83	-0.3013	1.33	0.1518	0.83	0.6888	0.33
-0.9481	1.82	-0.2917	1.32	0.1609	0.82	0.7032	0.32
-0.9267	1.81	-0.2820	1.31	0.1700	0.81	0.7179	0.31
-0.9062	1.80	-0.2725	1.30	0.1791	0.80	0.7329	0.30
-0.8864	1.79	-0.2629	1.29	0.1883	0.79	0.7482	0.29
-0.8673	1.78	-0.2535	1.28	0.1975	0.78	0.7639	0.28
-0.8488	1.77	-0.2440	1.27	0.2067	0.77	0.7800	0.27
-0.8308	1.76	-0.2347	1.26	0.2160	0.76	0.7965	0.26
-0.8134	1.75	-0.2253	1.25	0.2253	0.75	0.8134	0.25
-0.7965	1.74	-0.2160	1.24	0.2347	0.74	0.8308	0.24
-0.7800	1.73	-0.2067	1.23	0.2440	0.73	0.8488	0.23
-0.7639	1.72	-0.1975	1.22	0.2535	0.72	0.8673	0.22
-0.7482	1.71	-0.1883	1.21	0.2629	0.71	0.8864	0.21
-0.7329	1.70	-0.1791	1.20	0.2725	0.70	0.9062	0.20
-0.7179	1.69	-0.1700	1.19	0.2820	0.69	0.9267	0.19
-0.7032	1.68	-0.1609	1.18	0.2917	0.68	0.9481	0.18
-0.6888	1.67	-0.1518	1.17	0.3013	0.67	0.9703	0.17
-0.6747	1.66	-0.1428	1.16	0.3111	0.66	0.9935	0.16
-0.6609	1.65	-0.1337	1.15	0.3209	0.65	1.0179	0.15
-0.6473	1.64	-0.1247	1.14	0.3307	0.64	1.0435	0.14
-0.6339	1.63	-0.1157	1.13	0.3406	0.63	1.0706	0.13
-0.6208	1.62	-0.1068	1.12	0.3506	0.62	1.0994	0.12
-0.6078	1.61	-0.0978	1.11	0.3607	0.61	1.1301	0.11
-0.5951	1.60	-0.0889	1.10	0.3708	0.60	1.1631	0.10
-0.5826	1.59	-0.0799	1.09	0.3810	0.59	1.1988	0.09
-0.5702	1.58	-0.0710	1.08	0.3913	0.58	1.2379	0.08
-0.5580	1.57	-0.0621	1.07	0.4017	0.57	1.2812	0.07
-0.5460	1.56	-0.0532	1.06	0.4121	0.56	1.3299	0.06
-0.5342	1.55	-0.0443	1.05	0.4227	0.55	1.3859	0.05
-0.5224	1.54	-0.0355	1.04	0.4333	0.54	1.4522	0.04
-0.5109	1.53	-0.0266	1.03	0.4441	0.53	1.5345	0.03
-0.4994	1.52	-0.0177	1.02	0.4549	0.52	1.6450	0.02
-0.4881	1.51	-0.0089	1.01	0.4659	0.51	1.8214	0.01
						$+\infty$	0.00





**Abbildung 5.8:** Konzentrationsverteilung für den konservativen 1D Transport. Anfangsverteilung eines Dirac-Pulses.

Abb. 5.7 zeigt die Konzentrationsverteilung. Abb. 5.7 und 5.8 zeigen zum Vergleich die Konzentrationsverteilung bei pulsartiger Anfangsverteilung. Die Diffusion verschmiert die Konzentrationsverteilung, so dass die Anfangsverteilung nach einer ausreichend langen Zeit unbedeutend wird.

### 5.2.3 Eindimensionaler Transport im halbunendlichen Gebiet

Wir gehen jetzt vom unendlichen Gebiet auf ein halbunendliches über. Das Gebiet beginnt bei  $x = 0$  und erstreckt sich bis  $x \rightarrow \infty$ . Lösungen dieser Problemklasse sind wichtig für die Einleitungen in Flüssen, Grundwasserleitern oder Bodensäulen. Wir unterscheiden zwischen zwei verschiedenen Randbedingungen bei  $x = 0$ .

#### Flussrandbedingung

Zuerst nehmen wir einen konstanten Massenfluss  $J$  am Einlass an:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= 0, \\ \text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x) &= 0, \\ \text{Randbedingung} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c(t, x) &= 0, \\ J(x_0, t) &= n_e \left( cv - D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = J_{in}(t). \end{aligned} \tag{5.47}$$

Meistens wird der Massenfluss  $J_{in}$  durch eine Einleitkonzentration  $c_{in}$  mal dem spezifischen Durchfluss  $q$  angegeben [Kreft & Zuber 1978]. Die Konzentration im Gebiet kann wiederum durch Faltung ermittelt werden, dieses Mal durch zeitliche Faltung:

$$c(x, t) = \int_0^t h_\delta(x, t - \tau) \frac{J_{in}(\tau)}{n_e} d\tau. \quad (5.48)$$

Wir betrachten die dauerhafte Zugabe ab  $t = 0$  (*Heaviside-Problem*):

$$J_{in}(t) = c_{in} q H(t), \quad (5.49)$$

was zu folgender Lösung des Faltungsintegrals führt [Kinzelbach 1992]:

$$c(x, t) = \frac{c_{in}}{2} \exp\left(\frac{xv}{2D}\right) \left( \exp\left(-\frac{xv}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}}\right) - \exp\left(\frac{xv}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + vt}{\sqrt{4Dt}}\right) \right). \quad (5.50)$$

Diese Funktion ist in Abb. 5.9 als durchgezogene Linie aufgetragen.

### Konzentrationsrandbedingung

Anstelle der Flussrandbedingung können wir auch die Konzentration am Zulauftrand festsetzen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= 0, \\ \text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x) &= 0, \\ \text{Randbedingung} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c(t, x) &= 0, \\ c(t, x_0) &= c_0, \end{aligned} \quad (5.51)$$

was eine modifizierte Lösung, die sich von Gl. (5.50) im Vorzeichen des letzten Terms unterscheidet, ergibt [Ogata & Banks 1962]:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \exp\left(\frac{xv}{2D}\right) \left( \exp\left(-\frac{xv}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}}\right) + \exp\left(\frac{xv}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + vt}{\sqrt{4Dt}}\right) \right). \quad (5.52)$$

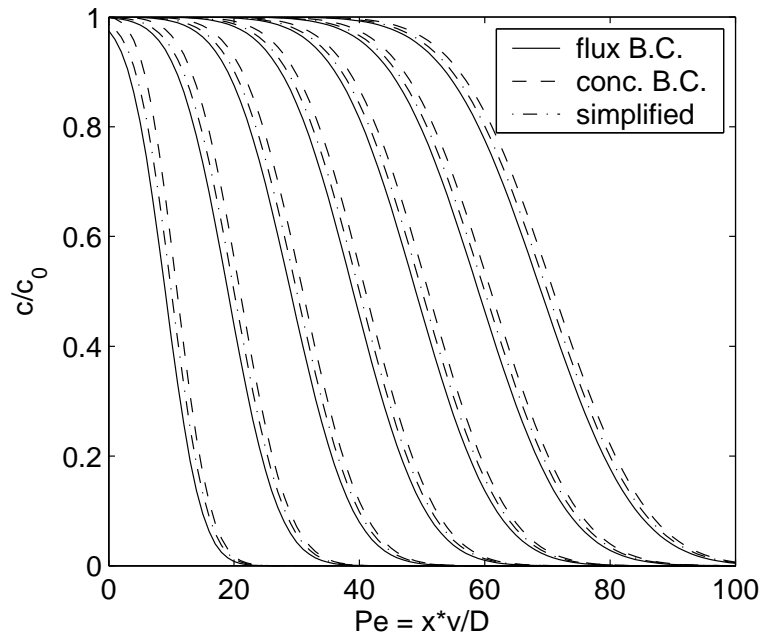
Abb. 5.9 zeigt einen Vergleich zwischen den Lösungen für die beiden Randbedingungen. Wenn ein Massenfluss vorgegeben wird, stellt sich zu Beginn eine niedrigere Konzentration ein als bei vorgegebener Konzentration. Dies liegt am diffusiven Fluss, der zu Beginn wegen des starken Gradientens sehr groß ist. In den meisten praktischen Anwendungen kann der Unterschied vernachlässigt werden, weil die Peclet-Zahl ohnehin sehr groß ist.

### Vereinfachte Lösung

Für den Fall einer hohen Peclet-Zahl werden die Lösungen für Gln. (5.50 & 5.52) sehr ähnlich. In diesem Fall können wir das Heaviside-Problem wie ein Riemann-Problem betrachten:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}}\right), \quad (5.53)$$

$c_0$  muss im Fall einer Flussrandbedingung durch  $c_{in}$  ersetzt werden. Abb. 5.9 beinhaltet den Graphen von Gl. (5.53) als Strichpunktlinie. Die vereinfachte Lösung liegt zwischen den korrekten Lösungen für Fluss- und die Konzentrationsrandbedingung, Gln. (5.50 & 5.52).



**Abbildung 5.9:** Konzentrationsprofile im halbbunendlichen Gebiet bei permanenter Einleitung. Zeitschritte:  $t * v^2 / D = 10 * i$  mit  $i = 1, 2, \dots, 7$ .

## 5.3 Analytische Lösungen im mehrdimensionalen Raum

### 5.3.1 Advektiv-diffusiver Transport in Parallelströmungen

Wir betrachten jetzt die Advektions-Diffusionsgleichung, Gl.(5.19), für eine Parallelströmung mit gleichförmigem Diffusionstensor  $\mathbf{D}$  und gleichförmiger Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c - \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla c) = 0. \quad (5.54)$$

#### Punktquellen und ausgedehnte Quellen im unendlichen Gebiet

Wir betrachten jetzt eine punkttartige Anfangsbedingung, bei der die Masse  $m$  sich zur Anfangszeit im Ursprung befindet

$$\text{Anfangsbedingungen} \quad c(t_0, \mathbf{x}) = m \delta(\mathbf{x}), \quad (5.55)$$

$$\text{Randbedingungen} \quad \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \pm\infty} c(t, \mathbf{x}) = 0. \quad (5.56)$$

Die Lösung von Gl. (5.54) für die punkttartige Anfangsbedingung ist eine mehrdimensionale Gauss-Funktion, die vollständig durch die Masse  $m$ , den Vektor des Mittelwertes  $\mathbf{v}t$  und der Kovarianzmatrix  $2\mathbf{D}t$ ) beschrieben ist:

$$c(\mathbf{x}, t) = \frac{m}{(4\pi t)^{d/2} \sqrt{\det(\mathbf{D})}} \exp \left( -\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{v}t)^T \mathbf{D}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{v}t)}{4t} \right), \quad (5.57)$$

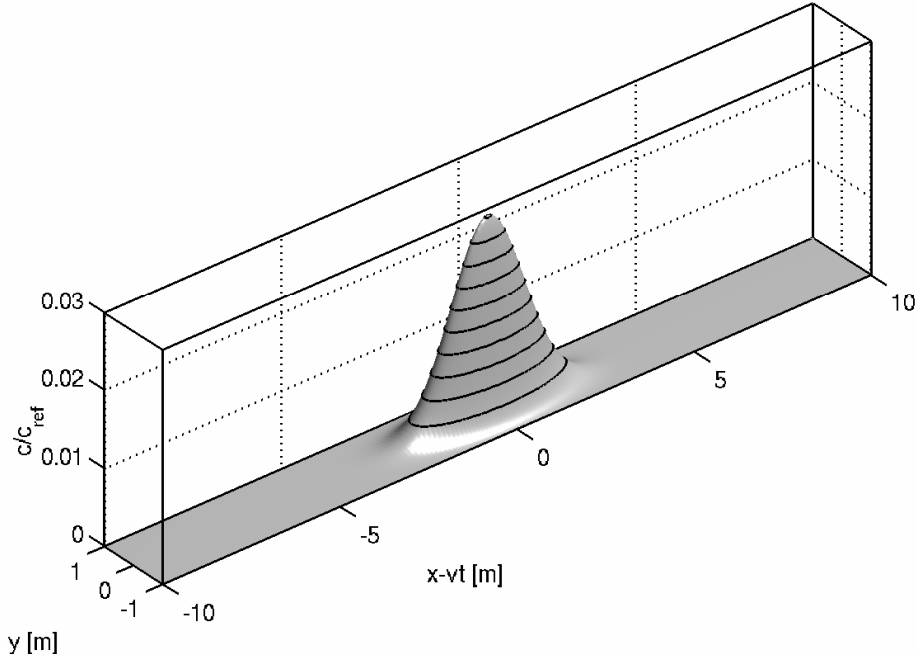
wobei  $d$  die Dimensionalität des Problems ist. Für Strömung in  $x$ -Richtung ergibt sich in einem dreidimensionalen Gebiet:

$$c(x, y, z, t) = \frac{m}{(4\pi t)^{3/2} \sqrt{D_{xx} D_{yy} D_{zz}}} \exp \left( -\frac{(x - vt)^2}{4D_{xx}t} - \frac{y^2}{4D_{yy}t} - \frac{z^2}{4D_{zz}t} \right), \quad (5.58)$$

und in einem zweidimensionalen Gebiet (siehe Abb. 5.10):

$$c(x, y, t) = \frac{m}{\Delta z 4\pi t \sqrt{D_{xx} D_{yy}}} \exp \left( -\frac{(x - vt)^2}{4D_{xx}t} - \frac{y^2}{4D_{yy}t} \right). \quad (5.59)$$

Diese Lösung ist, streng genommen, nur für eine Linienquelle in einem dreidimensionalen Gebiet korrekt. Um sie auf ein zweidimensionales Gebiet anwenden zu können, muss die rechte Seite durch die Einheitslänge  $\Delta z$  geteilt werden.



**Abbildung 5.10:** Zweidimensionale Konzentrationsverteilung in homogener Parallelströmung.

Durch Gl. (5.57) können wir aus willkürlichen Anfangsbedingungen  $c_0(\mathbf{x})$  Lösungen durch Faltung ermitteln:

$$c(t_0, \mathbf{x}) = c_0(\mathbf{x}), \quad (5.60)$$

$$c(\mathbf{x}, t) = \int_{V_\infty} c_0(\xi) c_\delta(\mathbf{x} - \xi, t) d\xi, \quad (5.61)$$

mit

$$c_\delta(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(4\pi t)^{d/2} \sqrt{\det(\mathbf{D})}} \exp \left( -\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{vt})^T \mathbf{D}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{vt})}{4t} \right). \quad (5.62)$$

### 5.3.2 Vereinfachte Lösung für dauerhafte Einleitungen

Wir betrachten die stationäre Konzentrationsverteilung, die sich in einem dreidimensionalen Gebiet bei dauerhafter punktartiger Einleitung ausbildet. Unter Vernachlässigung der Längsdiffusion erhalten wir:

$$v \frac{\partial c}{\partial x} - D_{yy} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - D_{zz} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0, \quad (5.63)$$

$$\text{Randbedingung} \quad \lim_{x,y,z \rightarrow \pm\infty} c(t, x, y, z) = 0, \quad (5.64)$$

$$J_{in}(x_0, y, z) = \dot{m}_{in} \delta(y) \delta(z). \quad (5.65)$$

Wir können nun eine Koordinatentransformation vornehmen, indem wir die Längskoordinate  $x$  durch die Fließzeit  $\tau$  ersetzen:

$$x = v\tau, \quad (5.66)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} - D_{yy} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - D_{zz} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0, \quad (5.67)$$

$$\text{Randbedingung} \quad \lim_{y,z \rightarrow \infty} c(\tau, y, z) = 0, \quad (5.68)$$

$$\text{Anfangsbedingung} \quad c(\tau = 0, y, z) = \frac{\dot{m}_{in}}{v} \delta(y) \delta(z). \quad (5.69)$$

Dieses Problem haben wir bereits als instationäres Transportproblem gelöst, siehe Gl. (5.59). Bei Rücktransformation von  $\tau$  zu  $x$  ergibt sich:

$$c(x, y, z) = \frac{\dot{m}_{in}}{4\pi x \sqrt{D_{yy} D_{zz}}} \exp\left(-\frac{y^2 v}{4D_{yy} x} - \frac{z^2 v}{4D_{zz} x}\right), \quad (5.70)$$

was als Gauss-Fahnen-Modell bekannt ist. Analog dazu erhalten wir, bei Vernachlässigung der Längsdiffusion, die stationäre Lösung einer dauerhaften Einleitung in einem zweidimensionalen Gebiet:

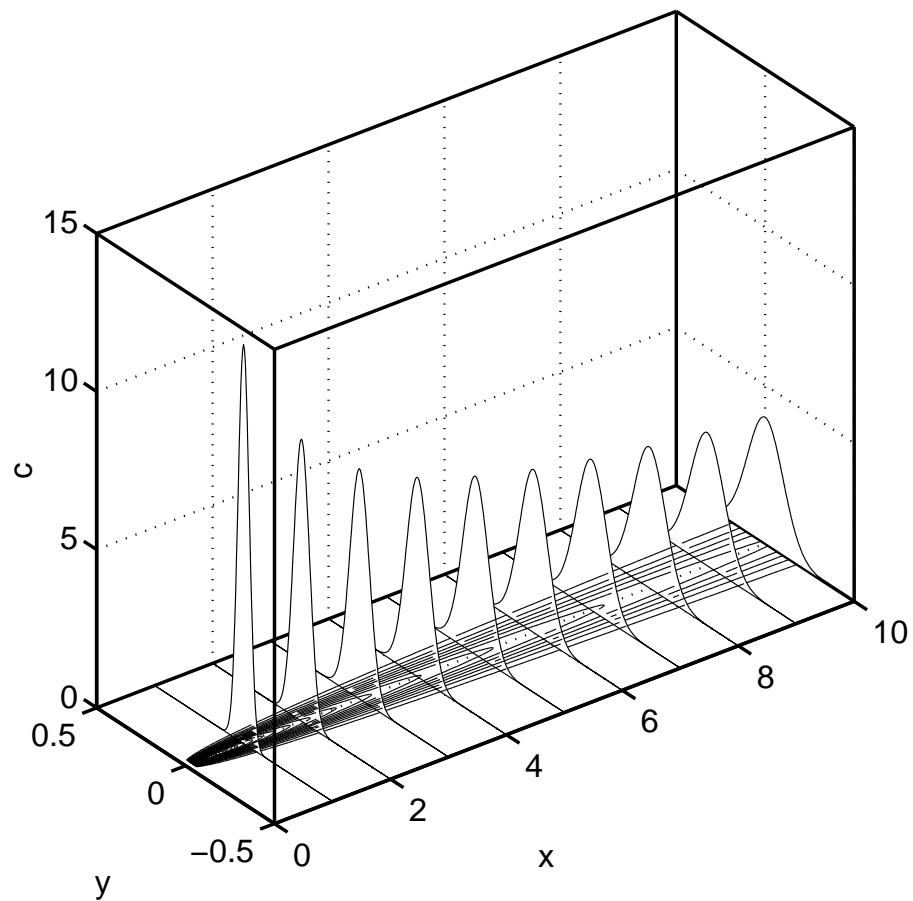
$$c(x, y) = \frac{\dot{m}_{in}}{\Delta z} \frac{1}{\sqrt{4\pi v x D_{yy}}} \exp\left(-\frac{y^2 v}{4D_{yy} x}\right). \quad (5.71)$$

In Wirklichkeit ist dies wieder eine Lösung für eine Linienquelle in einem dreidimensionalen Gebiet, daher auch die Division durch  $\Delta z$ , um klar zu zeigen, dass es sich um die Lösung pro Längeneinheit handelt.

Das Gauss-Fahnen-Modell stellte von 1986 bis einschließlich 2001 die Grundlage für die Immissionsberechnung nach TA Luft (VDI-Richtlinie 3782 Blatt 1, dar. Hierbei werden die Querdiffusionskoeffizienten aus der mittleren Windgeschwindigkeit und der Stabilität der Schichtung abgeschätzt. Der Ansatz kann selbstverständlich auch für punktartige Einleitungen in Fließgewässer verwendet werden. Wie jedoch im Folgenden dargestellt wird, muss noch der Einfluss der Bodenoberfläche berücksichtigt werden.

### 5.3.3 Berücksichtigung von Rändern

Die analytischen Lösungen in Gln. (5.70 & 5.71) gehen von einem unendlichen Gebiet aus. Das heißt, die Stofffahne kann sich in Querrichtung unbegrenzt ausdehnen. Bei der Betrachtung von Stoffeinleitungen in reale Systeme (bodennahe Atmosphäre, Fluss etc.)



**Abbildung 5.11:** Zweidimensionale Konzentrationsverteilung bei dauerhafter Einleitung unter Vernachlässigung der Längsdiffusion.

müssen wir die Wirkung der Begrenzung durch laterale Ränder berücksichtigen. Im Weiteren betrachten wir ein System, welches durch eine Fläche, hier eine horizontale, begrenzt wird. Dabei unterscheiden wir zwischen:

**No-flow Rand**, über den kein lateraler Fluss stattfindet (weder Advektion noch Diffusion / Dispersion). No-Flow Ränder sind typisch für einen gelösten Stoff, der nicht mit der Sohle eines Gewässers oder der Erdoberfläche reagiert:

$$D_{zz} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z_0} = 0, \quad (5.72)$$

Bei dem *no-flow-Rand* muss der Gesamtmassenstrom erhalten bleiben. Betrachten wir die Gauss fahne nach Gl. (5.70), so besteht ein bestimmter Massenstrom unterhalb der angestrebten Begrenzung. In Analogie zur Brunnenströmung in begrenzten Grundwasserleitern (siehe Vorlesung *Ausbreitungs- und Transportvorgänge in Strömungen I*) definieren wir eine am Rand gespiegelte virtuelle Quelle mit gleicher Stärke und gleichem Vorzeichen wie die Originalquelle:

$$c(x, y, z) = \frac{\dot{m}_{in}}{4\pi x \sqrt{D_{yy} D_{zz}}} \times \left( \exp \left( -\frac{(z - z_s)^2 v}{4D_{zz} x} \right) + \exp \left( -\frac{(z + z_s)^2 v}{4D_{zz} x} \right) \right) \exp \left( -\frac{y^2 v}{4D_{yy} x} \right), \quad (5.73)$$

wobei  $z_s$  die Vertikalkoordinate der Punkteinleitung ist (für die Horizontalkoordinaten wird jeweils null angenommen).

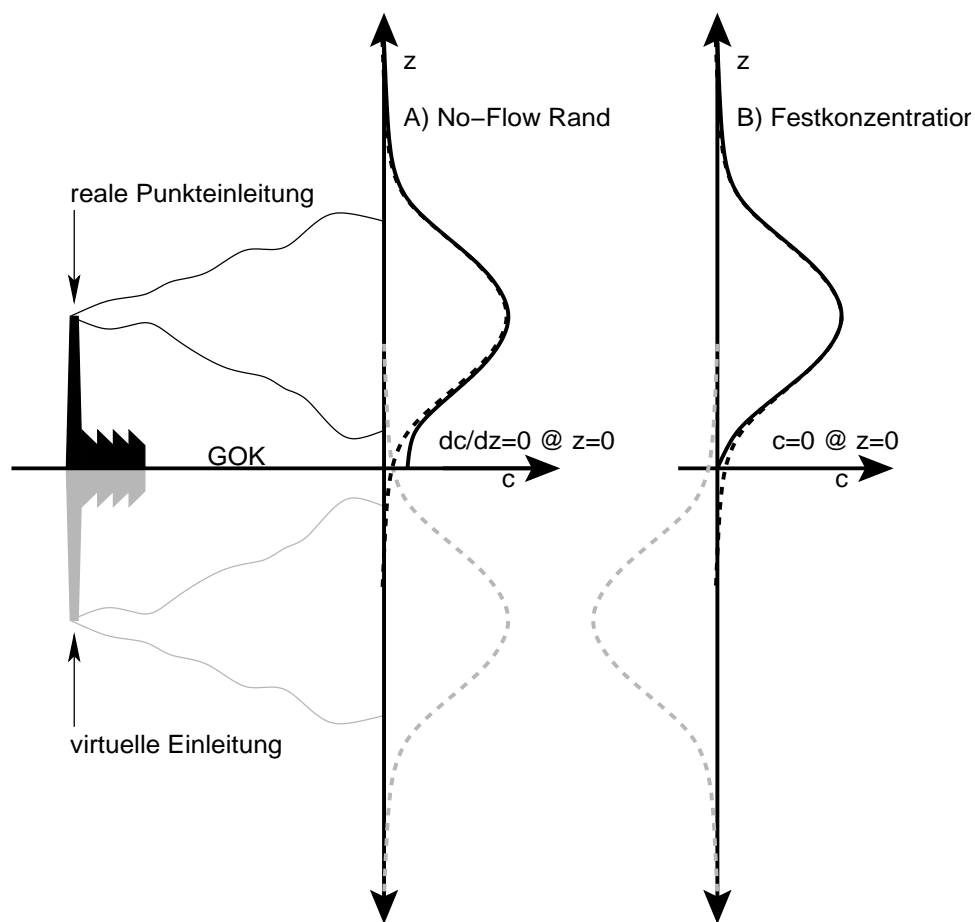
**Fest- oder Nullkonzentrationsrand**, bei dem die Konzentration einen festen Wert annimmt (hier: null). Ein Nullkonzentrationsbedingung kann angenommen werden, wenn der Schadstoff unverzögert, komplett und irreversibel am Boden adsorbiert wird, so das gilt:

$$c(z_0) = c_0. \quad (5.74)$$

Die *Nullkonzentrationsbedingung* kann durch Superposition mit einer gespiegelten virtuellen Senke errechnet werden:

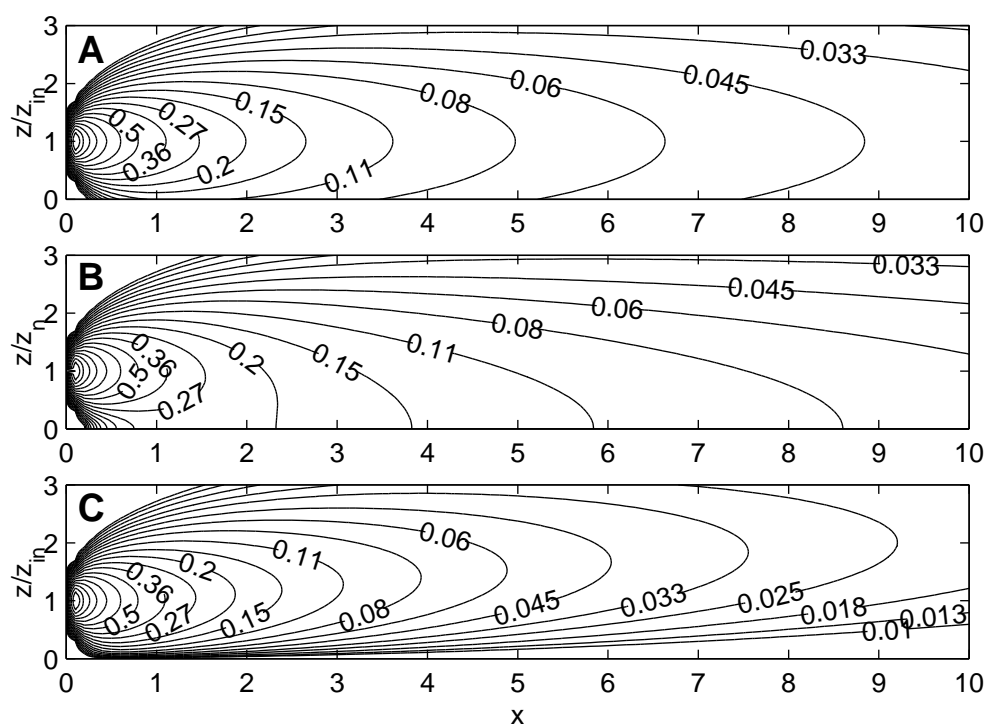
$$c(x, y, z) = \frac{\dot{m}_{in}}{4\pi x \sqrt{D_{yy} D_{zz}}} \times \left( \exp \left( -\frac{(z - z_s)^2 v}{4D_{zz} x} \right) - \exp \left( -\frac{(z + z_s)^2 v}{4D_{zz} x} \right) \right) \exp \left( -\frac{y^2 v}{4D_{yy} x} \right). \quad (5.75)$$

Das Prinzip wird in Abb. 5.12 verdeutlicht. Abb. 5.13 zeigt ein ausgewähltes Beispiel für die beiden verschiedenen Arten der Randbedingungen.



**Abbildung 5.12:** Spiegelungsprinzip für die Berücksichtigung von Randbedingungen. A) Durch eine virtuelle Einleitung (positiver Eintrag) wird der Gradient  $\partial c / \partial z|_{z=0}$  zu null. B) Durch eine virtuelle Einleitung (negativer Eintrag) wird der Wert  $c|_{z=0}$  zu null.





**Abbildung 5.13:** Konzentrationsverteilung infolge einer Punkteinleitung in ein dreidimensionales Gebiet. Schnitt durch die Hauptachse. A) Ohne Berücksichtigung von Rändern; B) kein Fluss über die untere Begrenzung; C) Konzentration an unterer Begrenzung null.

# Kapitel 6

## Dispersion

In natürlichen Strömungen kann das Advektionsfeld sehr komplex sein und Bewegungen auf vielen verschiedenen Skalen aufweisen. Das führt zu sehr schwer lösbaren Problemen. Es stehen jedoch mehrere Vereinfachungsansätze zur Verfügung, um solche Probleme zu bewältigen.

Die meisten basieren auf der Annahme, dass es sich um kleinskalige Störungen in einem ansonsten parallelen Strömungsfeld handelt. Diese kleinskaligen Störungen finden auf Skalen statt, die zu klein sind, um sie explizit darzustellen oder sonstwie daran interessiert zu sein. Daher wird eine **stochastische Mittelung über die mutmaßlich zufälligen subskaligen Störungen** durchgeführt, ähnlich wie es für turbulente Probleme der Fall ist.

### Ein Kommentar zu Variabilität, Skalen und Auflösung

**Porenskala.** Betrachtet auf der kleinsten Skala sind viele Grundwasserleiter poröse Medien. Wenn jemand versuchen würde, den Strömungsprozess durch ein poröses Medium zu modellieren, bis hin zur kleinsten Skala, müsste die Geometrie jeder einzelnen Pore bekannt sein. Die Leistung eines Computers für die numerische Simulation müsste gewaltig sein.

**Kontinuumsskala oder Darcyskala.** Statt dessen wendet man lieber das Darcy Gesetz an, welches das poröse Medium durch **ein äquivalentes homogenes Kontinuum** ersetzt. Für die Betrachtung einer Strömung benutzt man den spezifischen Fluss anstelle der realen räumlichen Geschwindigkeitsverteilung. In den meisten Ingenieursanwendungen ist die kleinskalige Verteilung der Geschwindigkeit irrelevant.

**Meso- und Makroskala.** Für größere Skalen findet dies auch Anwendung: in vielen natürlichen und technischen Systemen sind die Systemeigenschaften heterogen, d.h., sie variieren im Raum. Grundwasserleiter, zum Beispiel, sind heterogen weil sie üblicherweise Linsen verschiedenen Materials mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung haben. Sie können verdichtet oder von anderen, räumlich verschiedenen, geologischen Prozessen beeinflusst sein. Desweiteren können sie Spalten in willkürlicher räumlicher Verteilung und Ausrichtung vorweisen. Diese Heterogenitäten können auf allen Skalen auftreten, womit gemeint ist, dass die Struktur der Heterogenität sowohl kleinskalige wie auch mittel- und großskalige Eigenschaften aufweisen kann.

**Makroskopischer Ansatz** Möchte man einen regionalen Grundwasserleiter modellieren, muss ebenfalls eine immense Menge an teuren Daten vorliegen, um das System ausreichend zu charakterisieren, und wiederum müssten unermessliche Rechenkapazitäten zur Verfügung stehen. Wie bereits erwähnt sind in vielen Ingenieursanwendungen kleinskalige Schwankungen der Geschwindigkeit unerheblich. Stattdessen wird der regional heterogene Grundwasserleiter durch ein makroskopisch äquivalentes homogenes Kontinuum, mit einer makroskopisch äquivalenten Geschwindigkeiten, ersetzt.

Ähnliches gilt auch für Flüsse: in vielen Fällen ist das reale 3D Geschwindigkeitsfeld in einem Fluss für Fragen des großskaligen gelöstoff Transportes nicht relevant und 3D Daten des Flussbettes sind selten vorhanden. Stattdessen ist es effektiver, den Fluss als 1D System zu betrachten und einen über den Querschnitt gemittelten Geschwindigkeitswert zu benutzen.

**Dispersion.** In all diesen Fällen ist das Geschwindigkeitsfeld in der Natur sehr komplex. In unseren Modellen verwenden wir jedoch großskalig gemittelte Geschwindigkeitsfelder und betrachten das natürliche System nur mit einer finiten Auflösung und auf einer bestimmten Skala. In der Natur führt die Heterogenität des Geschwindigkeitsfeldes zu Streuung, Verdünnung und Vermischung von gelösten Stoffen, die mit der Strömung transportiert werden. Dieses Phänomen nennt sich Dispersion von Gelöststoffwolken. In unseren Modellen können die vereinfachten Geschwindigkeitsfelder **diese Dispersion nicht widerspiegeln**. Um die Dispersion von Gelöststoffwolken jedoch trotzdem in Modellen zu berücksichtigen, wird Dispersion als ein **eigenständiger Prozess simuliert**.

**Upscaling and Skalenabhängigkeit.** Der Übergang von einer kleineren Skala zu einer größeren wird als Upscaling bezeichnet. Alle Upscaling-Prozeduren basieren auf der einen oder anderen Art von Mittelung über zufällig verteilte (oder deterministisch bekannte) Geschwindigkeitsfelder, unter Verwendung bestimmter Annahmen über die räumliche Verteilung der Geschwindigkeitsfluktuationen. Das Resultat von Upscaling ist ein Dispersionskoeffizient. Je mehr räumliche Variabilität in der Natur vorliegt und im Modell nicht berücksichtigt wird, weil das Modell nur bis auf eine bestimmte Skala hin auflöst, desto größer muss der Dispersionskoeffizient sein. Daher nennt man Parameter wie Dispersionskoeffizienten auch skalenabhängige Parameter.

## 6.1 Gemittelte Konzentrationen und Geschwindigkeiten

Ein Ansatz zur Vereinfachung komplexer Strömungsmuster ist, nur die volumengemittelten Parameter für Konzentration und Geschwindigkeit zu betrachten.

**Zur Definition unterschiedlicher Konzentrationen.**

Für den Fall, dass die Konzentration über die Querschnittsfläche nicht variiert, ergibt Integration von Gl. (4.1) über die Querschnittsfläche:

$$\dot{m}_a = Qc. \quad \frac{\text{kg}}{\text{s}} = \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (6.1)$$

Für den Fall räumlich variabler Konzentrationen ergibt sich hieraus eine Mittelungsvorschrift. Die abflussgewichtete Konzentration  $\bar{c}_f$  (*flux concentration*) ist der Quotient aus

Gesamtmassenfluss und Durchfluss:

$$\bar{c}_f = \frac{\dot{m}_a}{Q} = \frac{\int_A \mathbf{n} \cdot \mathbf{q}(\mathbf{x}) c(\mathbf{x}) d\mathbf{x}}{\int_A \mathbf{n} \cdot \mathbf{q}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}}, \quad (6.2)$$

↑  
Volumenstrom pro Fläche

wobei  $\bar{c}_f$  ein (mit dem lokalen Wert des spezifischen Durchflusses) gewichteter Mittelwert ist. Das heißt, Konzentrationen an Stellen mit höherem spezifischen Durchfluss tragen stärker bei als solche mit niedrigerem  $\mathbf{q}$ . Im Gegensatz hierzu ist die volumengemittelte Konzentration  $\bar{c}_r$  (*residence concentration*) ungewichtet:

$$\bar{c}_r = \frac{\int_A c(\mathbf{x}) d\mathbf{x}}{A}. \quad (6.3)$$

Die residence concentration ist der gemittelte Konzentrationswert, welcher für die Berechnung der Gesamtmasse des gelösten Stoffes in einem gegebenen Volumen geeignet ist:

$$\bar{m}_{tot} = \bar{c}_r \cdot V_{tot}. \quad (6.4)$$

Die flux concentration ist der gemittelte Konzentrationswert, welcher für die Berechnung des Gesamtmassenflusses eines gelösten Stoffes durch einen gegebenen Querschnitt mit gegebenem Gesamtfluss geeignet ist:

$$\dot{m}_{tot} = \bar{c}_f \cdot Q_{tot}. \quad (6.5)$$

### Zur Definition unterschiedlicher Geschwindigkeiten

Wie auch für die Konzentration sind verschiedene gemittelte Geschwindigkeiten definiert:

1. Der *spezifische Durchfluss*  $\mathbf{q}$  eines bestimmten Fluides. Dies ist der Durchfluss des Fluides pro gesamter Querschnittsfläche (blockierte Anteile des Querschnittes werden nicht gesondert betrachtet, im Gegensatz zur effektiven Querschnittsfläche):

$$\mathbf{q} = \mathbf{Q}/A. \quad (6.6)$$

In der Grundwasserströmung redet man auch von der Filtergeschwindigkeit oder Darcy Geschwindigkeit. Wenn das gesamte Kontrollvolumen (in Abwesenheit einer Feststoffphase) durch ein Fluid ausgefüllt ist, ist der spezifische Durchfluss identisch mit der *Geschwindigkeit des Fluides*. Dies ist nicht der Fall, wenn neben dem Fluid eine andere Phase vorhanden ist (z.B. die Porenmatrix, Bodenwasser und Bodenluft in der ungesättigten Zone oder Grundwasser und Erdöl in Ölereservoirs). Bei mehreren Fluiden hat jedes Fluid seinen eigenen spezifischen Durchfluss. Das Verhältnis zwischen dem spezifischen Durchfluss eines einzelnen Fluids zur Summe der spezifischen Durchflüsse aller Fluide wird als *fraktioneller Fluss* bezeichnet.

2. Die *Abstandsgeschwindigkeit*  $\mathbf{v}$  beschreibt den Durchfluss des Fluides pro Querschnittsflächeneinheit, die vom Fluid eingenommen wird:

$$\mathbf{v} = \mathbf{q}/n_e. \quad (6.7)$$

Sie wird auch als *effektive Geschwindigkeit* bezeichnet. Im Grundwasser wird das Volumen (und damit auch die Querschnittsfläche) überwiegend von den Körnern eingenommen. Die Abstandsgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Quotienten von

Filtergeschwindigkeit  $\mathbf{q}$  zur effektiven Porosität  $n_e$  und ist damit größer als die Filtergeschwindigkeit. Die Abstandsgeschwindigkeit beschreibt die advective Ausbreitung einer Gelöststoffwolke im Grundwasser. Für den Fall das mehrere Fluide vorliegen, errechnet sich die Abstandsgeschwindigkeit aus dem Verhältnis zwischen Filtergeschwindigkeit und Volumenanteil des Fluids.

3. Die *Bahnliniengeschwindigkeit* ist die tatsächliche Geschwindigkeit eines Teilchens entlang seiner Trajektorie. Da die Bahnlinien im Allgemeinen krummlinig sind, ist die Bahnliniengeschwindigkeit nochmals größer als die Abstandsgeschwindigkeit. Das Verhältnis zwischen tatsächlicher Länge der Bahnlinie und dem geraden Weg wird als Tortuosität  $\tau$  bezeichnet und oft mit Hilfe der effektiven Porosität angenähert:

$$\tau = \frac{\text{wirklicheWegstrecke}}{\text{geradlielinigeDistanz}} \approx \frac{1}{n_e}, \quad (6.8)$$

$$v_{path} = v \cdot \tau \approx q/n_e^2. \quad (6.9)$$

Tortuosität wurde in einer ähnlichen Art und Weise in der Definition für verschiedene Arten der Diffusion (Kapitel 3) verwendet.

## 6.2 Taylor-Aris Dispersion in Strömungen zwischen Platten, in Rohren und geschichteten Grundwasserleitern

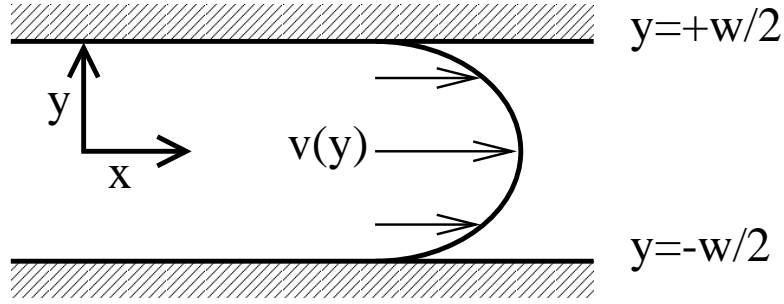
In vielen Hydrosystemen können wir eine Geschwindigkeitsverteilung feststellen, die sich quer zur Strömungsrichtung verändert. Das heißt,  $\mathbf{v}$  weist in Richtung  $x$  und ändert sich mit der Raumkoordinate  $y$ . Beispiele hierfür sind:

- die Strömung zwischen parallelen Platten, bei der die Haftbedingung eine Geschwindigkeit mit Betrag null an den Wänden erfordert (siehe Abb. 6.1),
- die Strömung in Rohren,
- die Strömung in Flüssen,
- die Luftströmung in der bodennahen Grenzschicht,
- die horizontale Grundwasserströmung in geschichteten Grundwasserleitern.

### 6.2.1 Dispersion zwischen parallelen Platten

Als einfachstes Beispiel betrachten wir eine laminare Spaltströmung, bei der ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil vorliegt:

$$v(y) = 6\bar{v} \left( \frac{1}{4} - \frac{y^2}{w^2} \right), \quad (6.10)$$

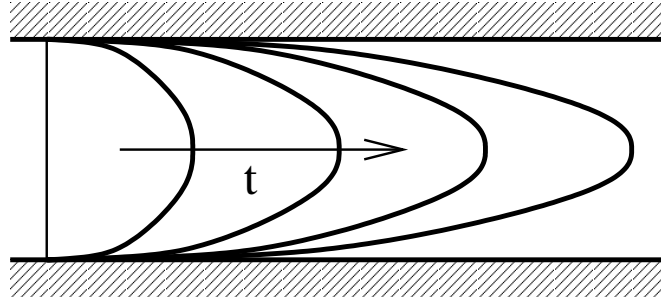


**Abbildung 6.1:** Geschwindigkeitsprofil in laminarer Spaltströmung.

wobei  $\bar{v}$  die mittlere Geschwindigkeit,  $w$  die Breite des Spaltes und  $y$  die Raumkoordinate senkrecht zu den Wänden ist. Wir leiten jetzt zum Zeitpunkt  $t_0$  einen Stoffpuls ein, der sich bei  $x = 0$  homogen über die gesamte Querschnittsfläche verteilt:

$$c(x, y, t_0) = \delta(x)m/A, \quad (6.11)$$

wobei  $\delta(x)$  die Dirac-Delta-Funktion ist, die eine infinitesimal kleine Ausdehnung in  $x$  hat, deren Integral über  $x$  jedoch eins ergibt. Könnten wir die Diffusion ausschalten, würde die Form der Stoffwolke eine Linie bleiben. Diese Linie würde über die Zeit deformiert, weil die Ausbreitungsgeschwindigkeit an den Wänden null ist und in der Mitte  $3/2\bar{v}$ . Dies ist in Abb. 6.2 dargestellt. Mit der Zeit würde die linienhafte Stoffwolke sich immer weiter dehnen.



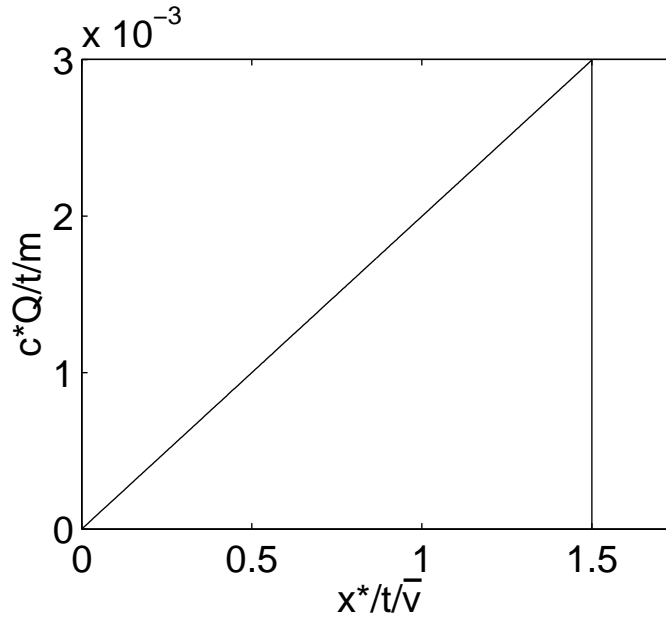
**Abbildung 6.2:** Advektiver Transport einer Linienquelle in laminarer Spaltströmung.

Wir betrachten nunmehr die über die Spaltbreite gemittelte Konzentration (siehe Abb. 6.3). Die resultierende Konzentrationsverteilung entspricht keineswegs der Lösung der Advektions-Dispersionsgleichung in Kapitel 5. Nichtsdestotrotz können wir versuchen, Koeffizienten für den homogenen eindimensionalen Transport an die gegebene mittlere Konzentrationsverteilung anzupassen:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + v^* \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - D^* \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} = 0, \quad (6.12)$$

wobei  $v^*$  als makroskopische Geschwindigkeit und  $D^*$  als Makrodispersionskoeffizient bezeichnet wird. Gl. (6.12) ist unter der Bezeichnung Advektions-Dispersionsgleichung bekannt, wo  $-D^* \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2}$  der dispersive Massenfluss ist:

$$J_D = -D^* \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \equiv -\frac{1}{w} \int_{-w/2}^{w/2} (v(y) - \bar{v}) c(x, y) dy. \quad (6.13)$$



**Abbildung 6.3:** Mittlere Konzentrationsverteilung für den rein advektiven Transport einer Linienquelle in laminarer Spaltströmung.

Man kann die Koeffizienten aus den räumlichen Momenten der gemittelten Konzentration ableiten (siehe Abschnitt 7.1). Für den gegebenen Fall erhalten wir:

$$v^* = \bar{v}, \quad (6.14)$$

$$D^* = \frac{t\bar{v}^2}{5}. \quad (6.15)$$

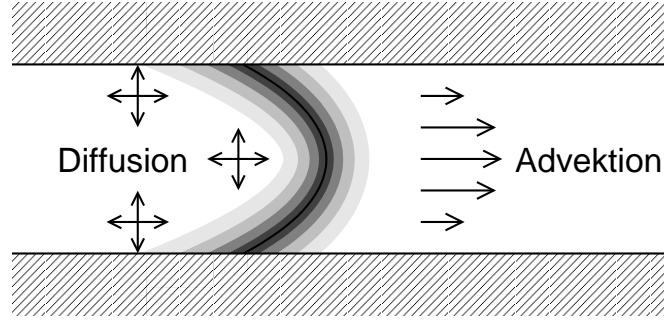
Erwartungsgemäß ist die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  identisch zur makroskopischen Geschwindigkeit  $v^*$ . Der Makrodispersionskoeffizient  $D^*$  nimmt beständig mit der Zeit zu und ist ansonsten proportional zum Quadrat der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}^2$ .

Bislang sind wir davon ausgegangen, dass der Transport im Spalt rein advektiv erfolgt. Für kurze Fließzeiten ist die rein advektive Lösung von Gl. (6.15) gültig, da die Fläche, über die die Querdiffusion wirkt, am Anfang vernachlässigbar ist. In Wirklichkeit kann man jedoch die Diffusion, entlang der Strömung und quer zu ihr, nicht unterbinden (siehe Abb. 6.4). Besonders die Querdiffusion ist sehr wichtig, weil sie einen Austausch zwischen langsamen und schnellen Stromlinien bewirkt.

Selbst wenn die molekulare Diffusion im Vergleich zur Advektion sehr klein ist, hat sie auf lange Zeit einen starken Einfluss auf die Konzentrationsverteilung, weil die Fläche, über die die Querdiffusion wirken kann, durch die Geschwindigkeitsunterschiede fortwährend vergrößert wird. Nach einer genügend langer Zeit bewirkt der Queraustausch eine Stabilisierung des Makrodispersionskoeffizienten. Für den Fall der Spaltströmung beträgt der asymptotische Wert:

$$D_\infty^* = \frac{\bar{v}^2 w^2}{210D} + D. \quad (6.16)$$

Gl. (6.16) beinhaltet zwei Terme. Der zweite Term auf der rechten Seite ist der molekulare Diffusionskoeffizient, der ein Resultat des diffusiven Transportes in Längsrichtung ist. Der erste Term dagegen ist umgekehrt proportional zur molekularen Diffusion und proportional zum Quadrat der mittleren Geschwindigkeit. Er beschreibt ein Gleichgewicht zwischen



**Abbildung 6.4:** Advektiv-diffusiver Transport einer Linienquelle in laminarer Spaltströmung.

der Ausbreitung der Stoffwolke in Längsrichtung durch das Geschwindigkeitsprofil und dem diffusiven Austausch, der aus dem Geschwindigkeitsprofil resultierende Konzentrationsgradienten in Querrichtung abbaut. Im Grenzfall einer sofortigen Quervermischung wäre der advektiv bedingte Anteil der Makrodispersion null, weil von Zeit null an jedes Teilchen immer die mittlere Geschwindigkeit wahrnähme. In fast allen realen Systemen ist der advektiv bedingte Anteil der Makrodispersion jedoch viel größer als der molekulare Diffusionskoeffizient.

Aus einer Dimensionsanalyse können wir die charakteristische Zeit für  $D^*(t)$ , um sich dem asymptotischen Wert  $D_\infty^*$  anzunähern, definieren als:

$$t_{ch} = \frac{w^2}{4D}. \quad (6.17)$$

### 6.2.2 Dispersion in Rohren/kapillaren Strömungen

Das Problem wurde von Taylor [1953] erstmals für die laminare Strömung in einem Rohr mit rundem Querschnitt gelöst. Die Analyse wurde von Aris [1956] unter Entwicklung der Momentenmethode erweitert. Aus diesem Grund wird Dispersion bei Scherströmung als *Taylor-Aris* Dispersion bezeichnet. Der asymptotische Makrodispersionskoeffizient beträgt für die laminare Rohrströmung:

$$D_\infty^* = \frac{\bar{v}^2 R^2}{48D} + D, \quad (6.18)$$

mit dem Rohrradius  $R$ .

Systeme mit *Taylor-Aris* Dispersion weisen folgende Charakteristika auf:

- es liegt im Wesentlichen eine Parallelströmung vor,
- die Geschwindigkeit variiert quer zur Strömungsrichtung,
- der asymptotische Makrodispersionskoeffizient besteht aus dem mittleren Längsdiffusionskoeffizienten und einem advektiv bedingten Anteil, der
  - umgekehrt proportional zum Querdiffusionskoeffizienten,



- proportional zum Quadrat der mittleren Geschwindigkeit und
- proportional zum Quadrat der charakteristischen Länge quer zur Strömungsrichtung ist.

Dieser Ansatz wird manchmal sogar für Fälle benutzt, wo nicht alle Kriterien zutreffen, wie zum Beispiel in Flüssen (siehe Abschnitt 6.4).

### 6.2.3 Dispersion in geschichteten Grundwasserleitern

Ein anderes natürliches Hydrosystem mit Taylor-Aris Dispersion wäre ein geschichteter Grundwasserleiter mit perfekt horizontaler Schichtung (siehe Abb. 6.5). Je nach Dicke der Schichten können die Makrodispersionskoeffizienten sehr groß werden; allerdings kann es auch sehr lange dauern, bis der asymptotische Wert erreicht wird (bei einer typischen Schichtdicke von  $1\text{m}$  beträgt die charakteristische Zeit für die Querdiffusion  $2.5 \cdot 10^8 \text{s} \approx 8\text{a}$ !). Eine Voraussetzung für die Gültigkeit des Taylor-Aris-Konzeptes ist eine stationäre Strömung mit Geschwindigkeitsschwankungen, die nur orthogonal zur Strömungsrichtung auftreten. Selbst eine kleine vertikale Strömungskomponente (oder eine endliche räumliche Ausdehnung einer Schicht), würden zu einem qualitativ anderem Dispersionsverhalten führen.

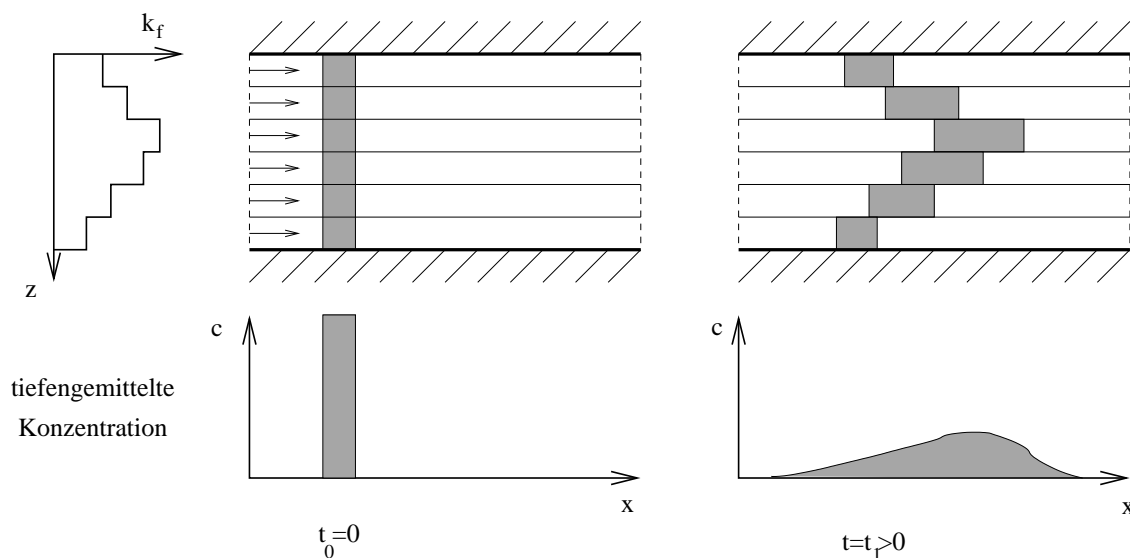


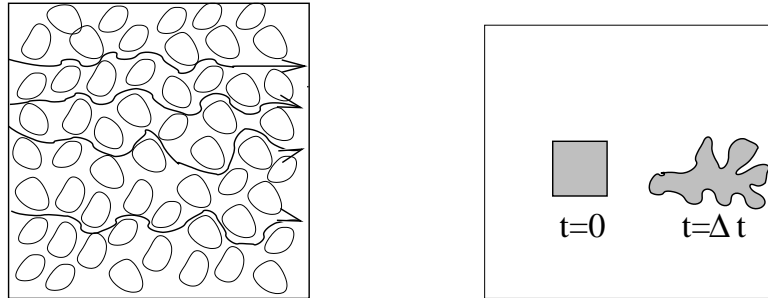
Abbildung 6.5: Makrodispersion in einem geschichteten Grundwasserleiter.

## 6.3 Dispersion in porösen und geklüfteten Medien

### 6.3.1 Variabilität auf verschiedenen Skalen

Die Strömung in einem porösen oder geklüfteten Medium ist bei hoch auflösender Betrachtung sehr variabel, weil die Form der Poren/Klüfte unregelmäßig ist. Wir beschreiben die Strömung in diesen Medien normalerweise auf einer größeren Skala, in dem einzelne Poren nicht mehr betrachtet und die gemittelte Geschwindigkeit mit dem Gesetz von Darcy

beschrieben werden kann. Diese Betrachtungsweise möchten wir für den Transport übernehmen. Dennoch müssen wir die Auswirkungen der nicht aufgelösten Variabilität mit berücksichtigen. Wie in Abb. 6.6 dargestellt ist, bewirkt Variabilität der Strömung im Porenraum eine **Verformung einer advektiv verfrachteten Stoffwolke**. Wenn wir die genaue Veränderung des Strömungsfeldes nicht betrachten, können wir die exakte Form der Stoffwolke nicht beschreiben. Aufgrund der Mittelung erhalten wir einen advektiven Massenfluss basierend auf der mittleren Geschwindigkeit mal der mittleren Konzentration und einen dispersiven Massenfluss, der formal der Diffusion ähnelt.

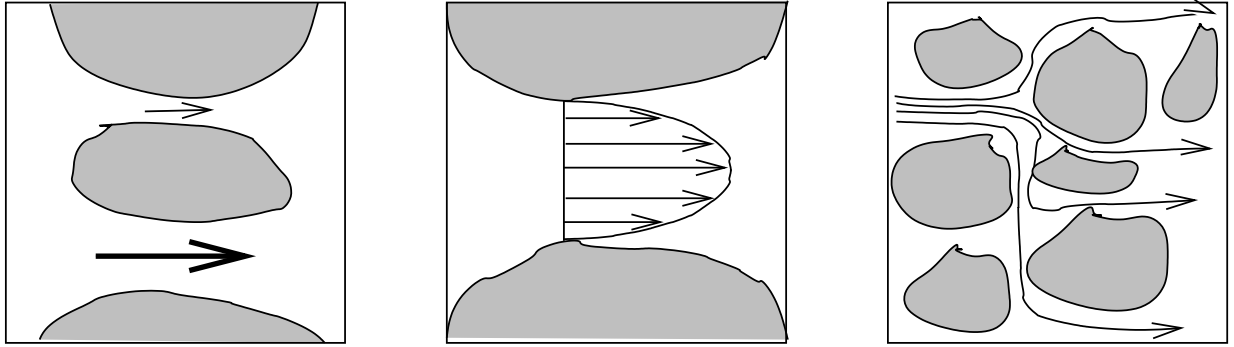


**Abbildung 6.6:** Advektive Verformung einer Stoffwolke in einem porösen Medium.

Die folgenden Mechanismen tragen zur korngerüstbedingten Dispersion bei (siehe Abb. 6.7):

- Die einzelnen Poren weisen ± das parabolische Geschwindigkeitsprofil der laminaren Rohrströmung auf. Dies erzeugt Taylor-Aris Dispersion. Allerdings unterscheidet sich der zugehörige Makrodispersionskoeffizient kaum vom molekularen Diffusionskoeffizient ( $R \approx 10^{-4}m$ ,  $v \approx 10^{-5}m/s$ ,  $D \approx 10^{-9}m^2/s \implies D^* \approx 2 \cdot 10^{-11}m^2/s + D \approx D$ ).
- Es findet ein diffuser Austausch zwischen den durchströmten Poren und Regionen ohne Strömung (wie Zwickeln oder sonstigen Sackgassen) statt, was zu einer weiteren Streuung führt.
- Die Poren weisen unterschiedliche Durchmesser auf, was zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten führt. Ein wesentlicher Unterschied zur Taylor-Aris Dispersion liegt darin, dass sich die Geschwindigkeit entlang bestimmter Stromlinien verändert. Ein Teilchen in einer Region kleiner Geschwindigkeit kann, allein durch Advektion, in ein Gebiet hoher Geschwindigkeiten transportiert werden. Im Allgemeinen ist dies ein zufälliger Prozess, da die exakte Geometrie des Porengerüsts auch zufällig ist. Im Gegensatz dazu ist der einzige Prozess bei Taylor-Aris Dispersion, der Teilchen aus Regionen kleiner Geschwindigkeit in Regionen hoher Geschwindigkeiten versetzt, die Querdiffusion. Eine Konsequenz aus den verschiedenen Mechanismen, wie ungleichförmige Geschwindigkeitsfelder im Transport zur Geltung kommen, ist, dass der Dispersionskoeffizient bei der Taylor-Aris Dispersion proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit ist, aber in ungeordneten porösen Medien nur einfach proportional zur Geschwindigkeit ist [Scheidegger 1961, Koch & Brady 1985].
- Die Körner bewirken ferner, dass die Strömung in Querrichtung abgelenkt wird. Die stochastischen Geschwindigkeitsfluktuationen führen damit auch zu einem transver-

salen dispersiven Massenfluss quer zur mittleren Strömung [Saffman 1959, Saffman 1960, de Josselin de Jong 1958].



**Abbildung 6.7:** Mechanismen, die zur Dispersion in porösen Medien beitragen.

### 6.3.2 Hydrodynamische Dispersion (Darcy Skala)

Wenn wir das Darcy-Gesetz anwenden, mitteln wir über ein representatives Elementarvolumen. Die Auswirkungen der ungelösten Geschwindigkeitsfluktuationen auf der Porenskala können mit folgendem parametrischen Modell für den Dispersionskoeffizienten beschrieben werden [Scheidegger 1961]:

$$D_\ell = \alpha_\ell v + D_e, \quad (6.19)$$

$$D_t = \alpha_t v + D_e, \quad (6.20)$$

wobei  $D_\ell$  der Längs-,  $D_t$  der Querdispersionskoeffizient,  $D_e$  der effektive molekulare Diffusionskoeffizient und  $v$  die Abstandsgeschwindigkeit  $q/n_e$  sind. Die Längsdispersivität (longitudinal)  $\alpha_\ell$  entspricht ungefähr dem mittleren Korndurchmesser, während die Querdispersivität (transversal)  $\alpha_t$  um einen Faktor 5-20 kleiner ist. Wir sprechen bei der geschwindigkeitsproportionalen Dispersion auch von *hydrodynamischer Dispersion*. Der dispersive Massenfluss lässt sich am praktischsten in Matrixschreibweise darstellen:

$$\mathbf{J}_d = -n_e \mathbf{D} \nabla c, \quad (6.21)$$

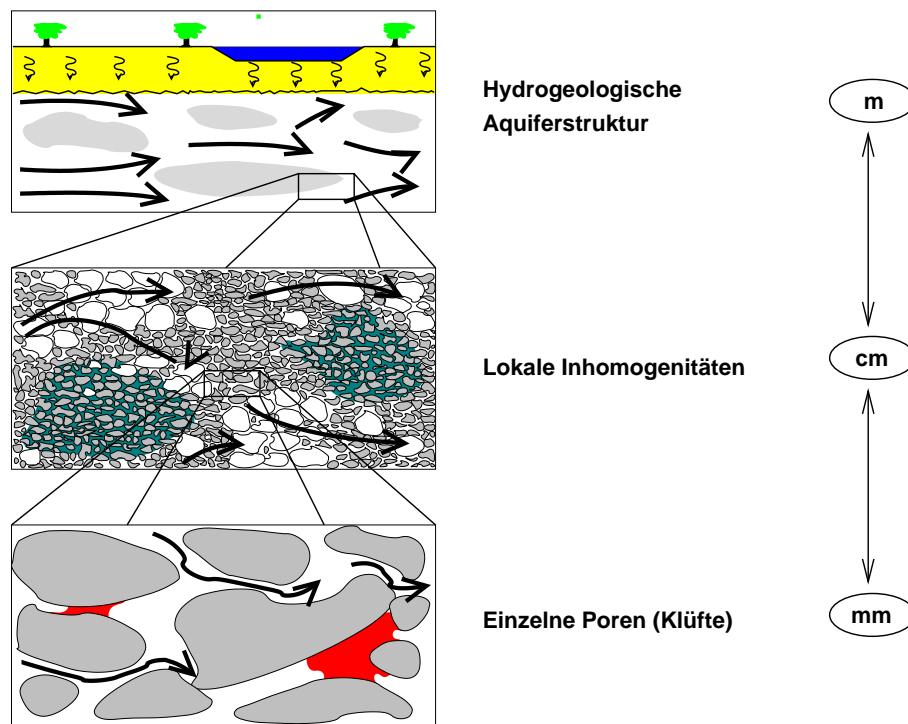
mit dem Dispersionstensor:

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \alpha_\ell v + D_e & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_t v + D_e & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_t v + D_e \end{bmatrix}, \text{ wenn } \mathbf{v} = \begin{bmatrix} v \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (6.22)$$

Bei beliebig orientierter Abstandsgeschwindigkeit ergibt sich für den Dispersionstensor aus der Drehung der Koordinaten:

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{v} \mathbf{v}^T}{\|\mathbf{v}\|} (\alpha_\ell - \alpha_t) + \mathbf{I} (D_e + \alpha_t \|\mathbf{v}\|), \quad (6.23)$$

wobei  $\mathbf{I}$  die Einheitsmatrix ist (alle Einträge auf der Hauptdiagonalen betragen eins, alle anderen null).



**Abbildung 6.8:** Variabilität der Grundwasserströmung auf unterschiedlichen Skalen.

### 6.3.3 Makrodispersion (Regionalskala)

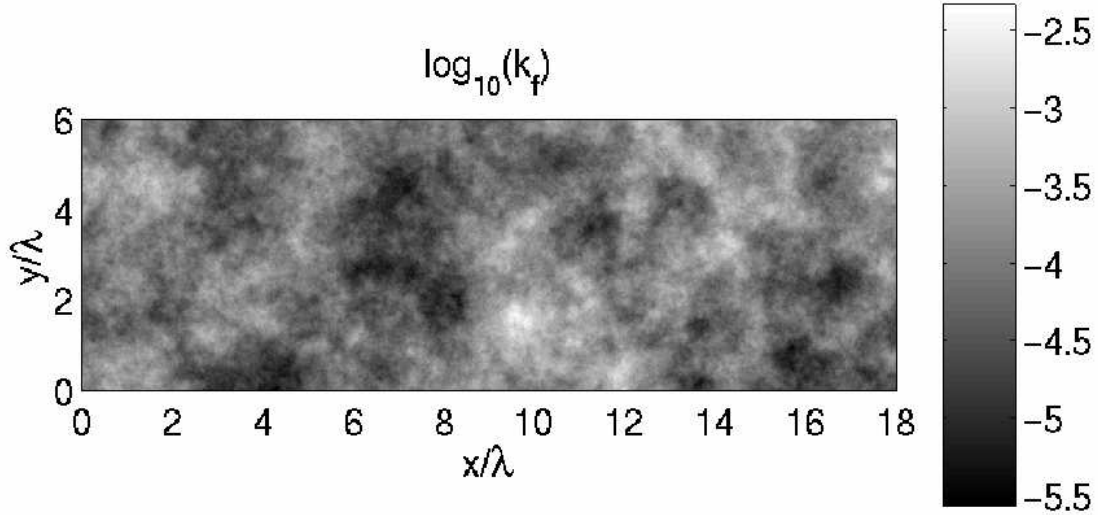
Die Variabilität des Geschwindigkeitsfeldes setzt sich auf größeren Skalen fort. Mikrostrukturen sedimentärer Ablagerungen (gradierte Schichtung, Kreuzablagerungen, Rippel, etc.) führen zur Variabilität der hydraulischen Durchlässigkeit im cm-Maßstab. In der ungesättigten Zone können auf dieser Skala auch Wurzel- und Wurmgänge sowie Bodenaggregate zu Durchlässigkeitsunterschieden führen. Im Bereich von Metern können wir größere sedimentäre Strukturen, wie Linsen von Kies oder Schluff in Sandablagerungen, feststellen. Auf noch größeren Skalen haben wir verschiedene geologische Formationen mit unterschiedlicher hydraulischer Durchlässigkeit. Räumliche Unterschiede in der hydraulischen Durchlässigkeit verursachen räumlich verschiedene Geschwindigkeiten. Abb. 6.8 veranschaulicht die räumliche Variabilität natürlicher Grundwasserleiter.

Wie oben erläutert wurde, ergibt sich die Dispersion aus einem Mittelungsprozess über räumliche Fluktuationen des Geschwindigkeitsfeldes. Wenn es räumliche Variabilität auf allen Skalen gibt, ist die Größe der Dispersionskoeffizienten eine Frage des Mittelungsvolumens. Längsdispersivitäten im Bereich mehrerer Meter sind in regionalen Grundwassermodellen durchaus typisch. Die Querdispersivität nimmt dagegen mit der Größe des Mittelungsvolumens weniger stark zu. Typische Werte liegen um  $1\text{mm}$ .

Wie im Fall der Taylor-Aris Dispersion nimmt die Makrodispersion in heterogenen Grundwasserleitern mit der Fließzeit zu. Analytische Ansätze wurden auf Basis einer geostatistischen Beschreibung des Durchlässigkeitsfeldes entwickelt [Gelhar & Axness 1983, Dagan 1984, Neuman et al. 1987]. Hierbei wird der Logarithmus der hydraulischen Durchlässigkeit als räumlich korrelierte Zufallsgröße betrachtet:

$$Y = \ln K. \quad (6.24)$$

Das Feld der Log-Durchlässigkeit  $Y(\mathbf{x})$  wird in einen Mittelwert  $\bar{Y}$  und räumliche Fluk-



**Abbildung 6.9:** Beispiel einer zweidimensionalen Durchlässigkeitsverteilung, die dem isotropen exponentiellen Modell entspricht ( $K_g = 10^{-4} \text{ m/s}$ ).

tuationen  $Y'(\mathbf{x})$  unterteilt:

$$Y(\mathbf{x}) = \bar{Y} + Y'(\mathbf{x}), \quad (6.25)$$

Aus dieser Aufspaltung ergibt sich

$$K_g = \exp(\bar{Y}), \quad (6.26)$$

wobei  $K_g$  das geometrische Mittel der Durchlässigkeit  $K$  ist. Die Fluktuationen werden mit einem stationären Kovarianzmodell charakterisiert:

$$R_{YY} = \overline{Y'(\mathbf{x})Y'(\mathbf{x}+\mathbf{h})} = \sigma_Y^2 \exp\left(-\frac{\|\mathbf{h}\|}{\lambda}\right), \quad (6.27)$$

wobei  $R_{YY}$  nur vom Abstand zwischen zwei Punkten abhängt und nicht von der genauen Lage. Gl. (6.27) beschreibt das isotrope exponentielle Modell, dass durch die Varianz  $\sigma_Y^2$  der Log-Durchlässigkeit und die Korrelationslänge  $\lambda$  vollständig bestimmt ist. Abb. 6.9 zeigt beispielhaft eine Durchlässigkeitsverteilung, die dem exponentiellen Modell entspricht. Für dieses Modell ist die effektive hydraulische Durchlässigkeit (der homogene Wert der zu dem gleichen spezifischen Abfluss führt, als wäre es ein heterogenes Feld) mit dem geometrischen Mittel  $K_g$  identisch. Dies bedeutet für die mittlere Abstandsgeschwindigkeit  $\bar{\mathbf{v}}$ :

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{K_g \nabla \bar{\phi}}{n_e}, \quad (6.28)$$

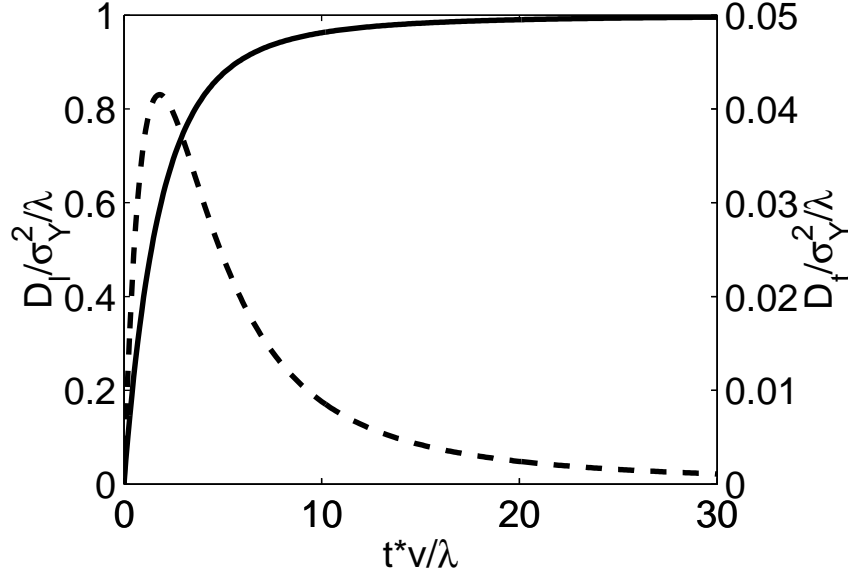
wobei  $\bar{\phi}$  die mittlere hydraulische Druckhöhe ist. Unter Vernachlässigung der kleinskaligen Dispersion wurde für ein dreidimensionales, unendlich ausgedehntes Durchlässigkeitsfeld, das mit dem isotropen exponentiellen Modell beschrieben werden kann, folgende analytische Lösung für die Markodispersivitäten ermittelt [Dagan 1984, Dagan 1988]:

$$\alpha_\ell^* = \sigma_Y^2 \lambda \left( 1 - \left( \frac{4}{t'^2} - \frac{24}{t'^4} + \left( \frac{24}{t'^4} + \frac{24}{t'^3} + \frac{8}{t'^2} \right) \exp(-t') \right) \right), \quad (6.29)$$

$$\alpha_t^* = \sigma_Y^2 \lambda \left( \frac{1}{t'^2} - \frac{12}{t'^4} + \left( \frac{12}{t'^4} + \frac{12}{t'^3} + \frac{5}{t'^2} + \frac{1}{t'} \right) \exp(-t') \right), \quad (6.30)$$

mit der dimensionslosen Zeit  $t'$ :

$$t' = \frac{t \|\bar{\mathbf{v}}\|}{\lambda}. \quad (6.31)$$



**Abbildung 6.10:** Makrodispersionskoeffizienten für einen dreidimensionalen, isotropen, statistisch homogenen Grundwasserleiter mit exponentieller Kovarianz nach Dagan [1988]. Durchgezogene Linie: Längsdispersionskoeffizient; gestrichelte Linie: Querdispersionskoeffizient.

Die entsprechenden Dispersionskoeffizienten sind in Abb. 6.10 aufgetragen. Wie im Fall der Taylor-Aris Dispersion nimmt der Makrodispersionskoeffizient in Längsrichtung mit der Fließzeit zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Stoffwolke immer größere Strukturen des Durchlässigkeitsfeldes wahrnimmt. Nachdem der Schwerpunkt der Stoffwolke um etwa zehn Korrelationslängen verfrachtet wurde, erreicht die Längsdispersivität ihren asymptotischen Wert

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \alpha_\ell^* = \sigma_Y^2 \lambda. \quad (6.32)$$

Im Fall der Taylor-Aris Dispersion konnte ein asymptotischer Wert des Dispersionskoeffizienten nur durch Querdiffusion erreicht werden, wohingegen bei der beschriebenen Makrodispersion in heterogenen Grundwasserleitern die kleinskalige Durchmischung vernachlässigt werden kann. In der Taylor-Aris Dispersion war der asymptotische Dispersionskoeffizient proportional zur Geschwindigkeit im Quadrat und umgekehrt proportional zum Querdiffusionskoeffizienten; hier hingegen ist der asymptotische Dispersionskoeffizient proportional zur Geschwindigkeit, und die kleinskalige Durchmischung spielt (praktisch) keine Rolle.

Die Querdispersivität verhält sich in heterogenen Grundwasserleitern anders als die Längsdispersivität. Sie nimmt zunächst zu und erreicht bei  $t \approx 2\lambda / \|\bar{\mathbf{v}}\|$  ihren Maximalwert

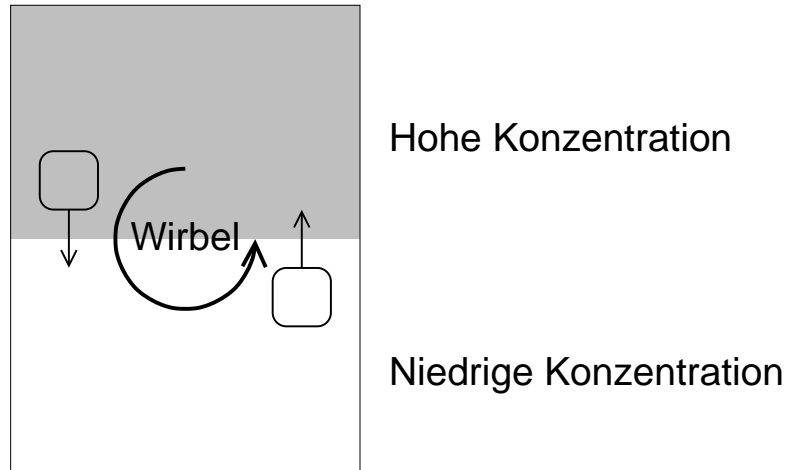
$$\max(\alpha_t^*) \approx 0.041 \sigma_Y^2 \lambda, \quad (6.33)$$

anschließend nimmt sie wieder ab und konvergiert schließlich, nach langer Zeit, gegen null. Die beschriebene Makrodispersion in Querrichtung beschreibt im Wesentlichen das

Mäandern der Stoffwolke. Nach einer gewissen Fließzeit "kennt" die Stoffwolke die Variabilität der Geschwindigkeitsquerkomponente. Da ohne Diffusion oder kleinskalige Dispersion jedoch kein Austausch zwischen Stromlinien erfolgt, besteht dauerhaft keine weitere Ausdehnung der Stoffwolke in Querrichtung. Wenn man die lokale Dispersion in der stochastischen Analyse berücksichtigt, beginnt die Querdispersion beim lokalen Wert, nimmt zu, erreicht ein Maximum, und sinkt auf einen asymptotischen Wert ab, der etwas höher ist als der Ausgangswert [Gelhar & Axness 1983, Dagan 1988].

## 6.4 Turbulente Diffusion

Turbulente Strömungen zeichnen sich durch starke Verwirbelung aus. Die Wirbelbewegung ist  $\pm$  kreisförmig, d.h. die Turbulenz leistet keinen Beitrag zur gemittelten Strömung. Abb. 6.11 veranschaulicht den Stoffaustausch durch Turbulenz. Wir betrachten ein Gebiet mit hohen Konzentrationen im oberen und niedrigen im unteren Bereich. Durch Wirbel werden Fluidpakete zwischen oben und unten ausgetauscht. Dabei enthalten Fluidpakete, die nach unten verfrachtet werden, mehr Masse des gelösten Stoffs als diejenigen, die nach oben verfrachtet werden.



**Abbildung 6.11:** Veranschaulichung der turbulenten Diffusion.

Bei den meisten Strömungsarten lassen sich räumliche Geschwindigkeitsänderungen beobachten. Bei turbulenten Strömungen erfolgen diese Fluktuationen in Raum und Zeit. Das heißt, die Geschwindigkeit an einem Ort ändert sich fortlaufend. Wir können aber auch räumliche Schwankungen der mittleren Geschwindigkeit erkennen. Zum Beispiel ist die Geschwindigkeit an einer Rohrwand null (Haftungsbedingung), wohingegen sie in der Mitte des Rohrs maximal ist. Ähnlich wie bei der Herleitung turbulenter Viskosität, erhalten wir einen zusätzlichen Massenfluss, wenn wir die Geschwindigkeit und Konzentration über den Querschnitt des Rohres mitteln. Der zusätzliche Massenfluss enthält die Beziehung zwischen den Geschwindigkeits- und Konzentrationsfluktuationen.

Bei rein advektiver Betrachtung können wir den mittleren Massenfluss durch zeitliche Mittelung bestimmen:

$$\mathbf{J} = \overline{\mathbf{v}c} = \underbrace{\overline{\mathbf{v}c}}_{\mathbf{J}_a} + \underbrace{\overline{\mathbf{v}'c'}}_{\mathbf{J}_t}, \quad (6.34)$$

wobei überstrichene Größen zeitliche Mittelwerte darstellen und gestrichene Größen Abweichungen davon.  $\mathbf{J}_a$  ist der advective Massenstrom unter Verwendung der mittleren Größen  $\bar{\mathbf{v}}$  und  $\bar{c}$ , während  $\mathbf{J}_t$  der turbulente Massenstrom ist. Mit zeitlich hochauflösender Sonden (z.B. Ultraschallanemometer oder Laserdoppleranemometer für die Geschwindigkeit) können die Fluktuationen direkt gemessen werden. Üblicherweise sind wir jedoch auf Parametrisierungen angewiesen.

Wie Abb. 6.11 verdeutlicht, baut der turbulente Massenstrom Konzentrationsunterschiede ab. Deshalb können wir den mittleren Massenfluss mit Hilfe einer Art von Diffusion parametrisieren:

$$\mathbf{J}_t = -D_t \nabla c, \quad (6.35)$$

wobei der turbulente Diffusionskoeffizient  $D_t$  im Allgemeinen viel größer ist als der molekulare. Während der molekulare Diffusionskoeffizient eine Eigenschaft von Lösungen und Fluiden ist, ist der turbulente Diffusionskoeffizient eine Eigenschaft des turbulenten Strömungsfeldes.

Die Betrachtung von Abb. 6.11 sollte noch ein wenig weitergeführt werden. Würde der Wirbel eine perfekte Kreisbewegung ausführen und bestünden keinerlei andere Transportmechanismen, würden die Fluidpakete permanent "Karussell fahren". Der zeitlich gemittelte Massenfluss wäre null. Reale turbulente Wirbel sind extrem unregelmäßig. Große Wirbel sind mit kleineren verbunden. Die Fluidpakete die von großen Wirbel transportiert werden, werden von kleineren Wirbeln deformiert, bis sie immer ungleichmäßiger in ihrer Form werden. Am Ende wird die Grenzfläche des Wasserpaketes immer größer, so dass die molekulare Diffusion die Möglichkeit hat, den gelösten Stoff sehr intensiv mit der umgebenden Lösung zu vermischen. Das heist, obwohl die molekulare Diffusion sehr viel kleiner als die turbulente Diffusion ist, ist sie dennoch eine bedeutende treibende Kraft für Mischungsprozesse auf einer lokalen Skala.

Mit den Fluidpaketen wird die Masse der darin enthaltenen Stoffe genauso übertragen wie die darin enthaltene Wärme und der Impuls. Das heisst, der turbulente Diffusionskoeffizient  $D_t$  ist identisch zur turbulenten kinematischen Viskosität  $\nu_t$ , die im Script *Ausbreitungs- und Transportvorgänge I* behandelt wurden. Dies ist bei den molekularen Prozessen anders: die molekulare Impulsübertragung erfolgt von Teilchen zu Teilchen, bei der Diffusion hingegen müssen sich die Teilchen selber von einem Ort zum anderen bewegen. Als Konsequenz ist die kinetische Viskosität von Wasser drei Größenordnungen größer als der binäre Diffusionskoeffizient für kleine Moleküle in Wasser.

### Einige einfache Ansätze zur Beschreibung turbulenter Diffusion

Für turbulente Grenzschichten können wir eine Parametrisierung der turbulenten Viskosität vornehmen, um den turbulenten Diffusionskoeffizienten abzuschätzen. In der **atmosphärischen Grenzschicht** gilt:

$$D_t = \nu_t = \kappa z \nu_*, \quad (6.36)$$

mit der von Karman Konstante  $\kappa = 0.4$ , der Höhe über Grund  $z$  und der Schubspannungsgeschwindigkeit  $\nu_* = \sqrt{\tau/\rho}$ , die über die gesamte Grenzschicht als gleich angenommen wird. In einem **Fluss** verwenden wir den folgenden Ansatz:

$$D_t = \nu_t = \kappa z \left(1 - \frac{z}{h}\right) \nu_*, \quad (6.37)$$

$$\nu_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} = \sqrt{I_0 r_{hyd} g}, \quad (6.38)$$



mit der Sohlschubspannung  $\tau_0$ , die hier unter der Annahme des Normalabflusses aus dem Sohlgefälle  $I_0$ , dem hydraulischen Radius  $r_{hyd}$  und der Erdbeschleunigung  $g$  abgeschätzt wurde. Die Wassertiefe sei  $h$ .

### Turbulente Diffusion in einem Fluss

Ein natürliches Hydrosystem, das den oben aufgeführten Bedingungen entspricht, ist ein Fluss. Da Flüsse meist sehr viel breiter als tief sind, erfolgt der Queraustausch in der Breite langsamer als in der Tiefe. Ferner erfolgt die Quermischung eher durch Turbulenzen als durch Diffusion. Der turbulente Diffusionskoeffizient ist in Gl. (6.37) als Funktion der Tiefe angegeben. Wenn man isotrope Turbulenzen annimmt, kann man den mittleren Austauschkoeffizienten für die turbulente Diffusion in der Breite schreiben als:

$$\bar{D}_t = \frac{1}{h} \int_0^h \kappa v_* z \left(1 - \frac{z}{h}\right) dz = \frac{1}{6} \kappa v_* h \approx \frac{1}{15} v_* h, \quad (6.39)$$

wobei  $h$ ,  $\kappa$  und  $v_*$  die Tiefe des Flusses, die von-Karman-Konstante und die Schubspannungsgeschwindigkeit sind.

**Taylor-Aris Dispersion in einem Fluss** Wir nehmen jetzt vereinfachend an, dass sich die Längsdispersion in einem Fluss exakt wie die Längsdispersion bei einer Spaltströmung verhält, was ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil in der Querrichtung und einen konstanten tiefengemittelten turbulente Diffusionskoeffizienten voraussetzt. Dann ergibt Gl. (6.39) eingesetzt in Gl. (6.16):

$$D_\infty^* \approx \frac{\bar{v}^2 w^2}{210 \bar{D}_t} = \frac{\bar{v}^2 w^2}{14 v_* h}, \quad (6.40)$$

wobei  $w$  die Breite des Flusses ist. Tatsächlich muss der Faktor  $1/14$  durch einen empirischen Koeffizienten  $c_f$  ersetzt werden, der die Abweichung von der idealisierten Spaltströmung berücksichtigt. Der empirische Koeffizient  $c_f$  hängt von der genauen Geometrie des Flussquerschnittes ab [Fischer 1967, Fischer et al. 1979]. Wir erhalten damit folgende halb-empirische Gleichung für die asymptotische Längsdispersion eines Flusses bei eindimensionaler Beschreibung des Stofftransports:

$$D_\infty^* = c_f \frac{w^2 \bar{v}^2}{v_* h}, \quad (6.41)$$

$$c_f \approx 0.011. \quad (6.42)$$

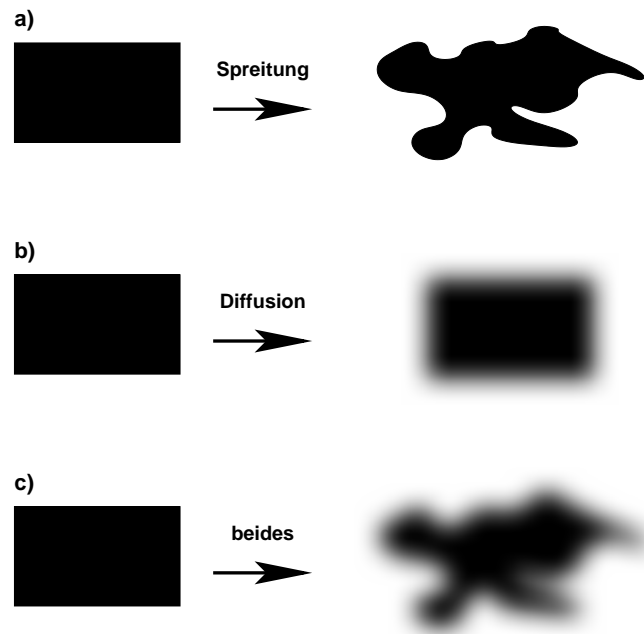
Wie im Fall der laminaren Spaltströmung, muss eine Mindeststrecke zurückgelegt werden, um den asymptotischen Dispersionskoeffizienten zu erhalten. Fischer et al. [1979] geben hierfür folgende Abschätzung an:

$$x > 4 \frac{w \bar{v}^2}{v_* h}. \quad (6.43)$$

## 6.5 Irreversibilität von Dispersion

Bei der Behandlung diffusiver Massenflüsse haben wir festgestellt, dass Diffusion ein irreversibler und Advektion ein reversibler Prozess ist. Sowohl turbulente Diffusion als auch

Dispersion gehen auf Fluktuationen advektiven Transports zurück, werden jedoch mathematisch wie die Diffusion behandelt. Es stellt sich die Frage, ob die Dispersion reversibel oder irreversibel ist.



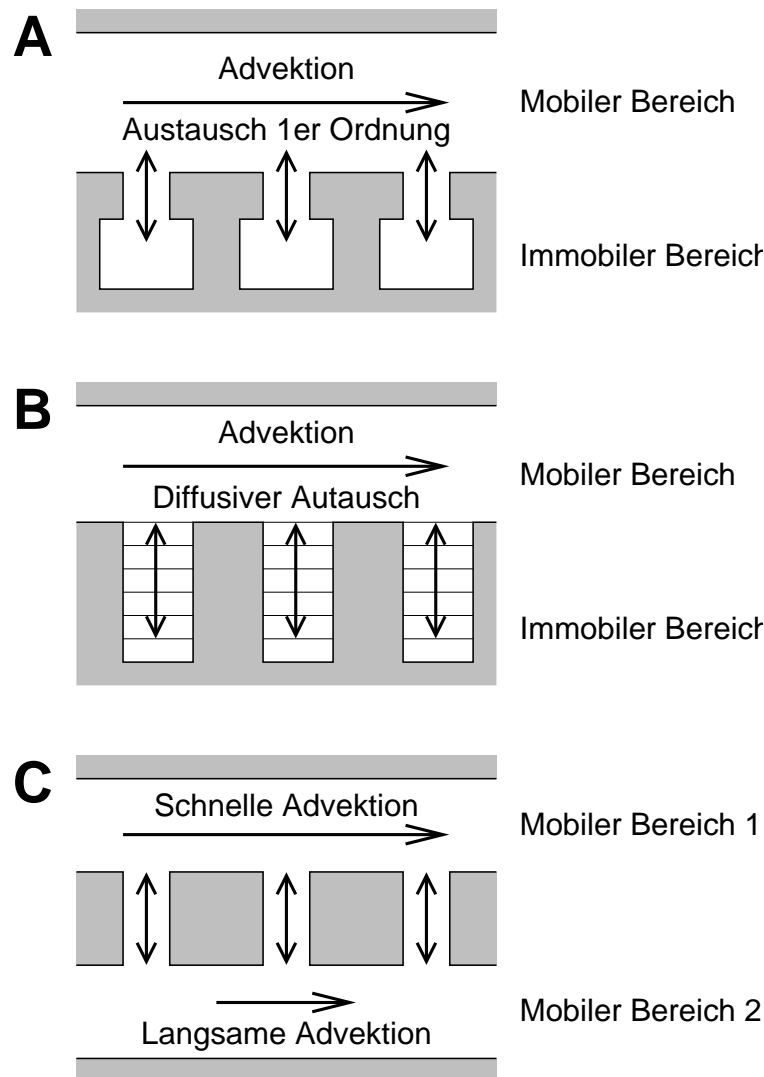
**Abbildung 6.12:** Wirkung von Spreitung und Diffusion auf eine Stoffwolke.

Die stochastische Analyse von Dispersion in heterogenen Grundwasserleitern beruht auf einer rein advektiven Betrachtung. Im Rahmen dieses konzeptionellen Modells würde eine Stoffwolke bei Umkehrung der Strömung wieder ihre Ursprungsform annehmen. In Wirklichkeit ist dies nicht möglich. Auch wenn die lokale Durchmischung für die großskalige Aufspreitung der Stoffwolke vernachlässigbar ist, bewirkt sie eine irreversible Verschmierung der Konzentrationsverteilung. Das räumlich variable Geschwindigkeitsfeld schert die Stoffwolke. Dies wird im Wesentlichen mit den Makrodispersionsansätzen beschrieben. Die Spreitung allein wäre reversibel. Durch die Spreitung nimmt jedoch die Oberfläche der Stoffwolke zu und es kommt zu einer echten, irreversiblen Vermischung (siehe Abb. 6.12). Ohne Spreitung hätte die Diffusion eine kleinere Angriffsfläche. Das heißt, die Vermischung ist in einem heterogenen Gebiet größer als in einem homogenen. Die Vermischung hängt jedoch der Spreitung stets hinterher. Wenn wir uns mit dem Transport von mehreren miteinander reagierenden Stoffen befassen, wie von organischen Verschmutzungen und Sauerstoff, ist das tatsächliche Mischungsverhalten wichtig, um die Reaktionsraten zu bestimmen. [Molz & Widdowson 1988, Kitanidis 1994, Cirpka & Kitanidis 2000].

## 6.6 Alternative Parametrisierung von Dispersion

Oben haben wir Dispersion wie einen Diffusionsprozess parametrisiert. Ein anderes konzeptionelles Modell teilt den Porenraum in mehrere Kontinua mit unterschiedlichen Ge-

schwindigkeiten auf, die Masse durch einen kinetischen Massentransportprozess austauschen. Abb. 6.13 veranschaulicht die folgenden konzeptionellen Modelle:



**Abbildung 6.13:** Mehrkontinua-Ansätze als konzeptionelle Modelle für die Dispersion: A: Totzonenmodell mit Austausch erster Ordnung; B: Diffusion in immobile Bereiche; C: Doppelkontinuumsmodell mit zwei Geschwindigkeiten.

- Das Doppelkontinuumsmodell wurde anfänglich entwickelt, um den Austausch gelöster Stoffe in der ungesättigten Bodenzone zwischen mobilem Wasser (in präferenziellen Fließpfaden) und immobilem Wasser (in Bodenaggregaten) zu beschreiben [Coats & Smith 1964, van Genuchten & Wierenga 1976]. Dieses Konzept wurde dann auch fürs Grundwasser verwendet, wo größere Bereiche schlechter Durchlässigkeit, als unbeweglich angenommen werden können [Brusseau 1994]. In Flüssen wurde das gleiche Modell verwendet, um den Gelöststofftransport zwischen der durchströmten Rinne und den Totwasserzonen am Flussufer oder in Seitenarmen zu beschreiben [Fischer et al. 1979]. Das Modell beschränkt den advektiven Transport auf den mobilen Teil des Flusses (ein bestimmter Teil des Porenraums in porösen Medien oder ein bestimmter Teil des Gewässers in Gerinneströmungen). Der verbleibende Anteil

des fluidgefüllten Raums wird nicht durchströmt. Die genaue Geometrie der mobilen und immobilen Gebiete ist nicht bekannt. Beide Gebiete werden als durchgängig angenommen, so dass wir an jeder Stelle sowohl mobiles als auch immobiles Wasser haben. Der Austausch erfolgt nach einem Gesetz erster Ordnung:

$$n_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \lambda (c_{im} - c_{mob}), \quad (6.44)$$

$$n_{mob} \frac{\partial c_{mob}}{\partial t} = -\lambda (c_{im} - c_{mob}) + \text{Transportterme}, \quad (6.45)$$

wobei die Indizes *im* und *mob* auf den immobilen und mobilen Bereich verweisen,  $n_{im}$  und  $n_{mob}$  [-] die Volumenanteile der immobilen und mobilen Bereiche sind und  $\lambda$  [T<sup>-1</sup>] einen Austauschkoeffizienten erster Ordnung darstellt.

- Das Doppelkontinuumsmodell lässt sich verfeinern, indem man explizite Diffusion in den immobilen Bereich hinein beschreibt. Diese Beschreibung ist recht realistisch für die Penetration von Filmen (z.B. Biofilme) oder die Diffusion in poröse Medien hinein. Im Gegensatz dazu geht das klassische mobil/immobil Modell davon aus, dass innerhalb der immobilen Phase eine gleichförmige Konzentration vorherrscht [Ball & Roberts 1991].
- Insbesondere für die Beschreibung von Karstgrundwasserleitern hat sich ein Modell bewährt, bei dem der immobile Bereich in einen Bereich mit niedrigerer Durchströmungsgeschwindigkeit umgewandelt wurde [Barenblatt et al. 1960]. Das schnelle Kontinuum soll hierbei das Kluftnetzwerk beschreiben und das langsame die poröse Festgesteinsmatrix.

## 6.7 Dimensionslose Zahlen: Peclet-Zahl (die Zweite)

Da Dispersion mathematisch wie ein Diffusionsterm behandelt wird, kann die selbe dimensionslose Zahl, die benutzt wird um zu entscheiden ob ein Problem von Advektion oder Diffusion dominiert wird, verwendet werden (siehe Abschnitt 4.2). Um dies für Dispersion machen zu können, muss die charakteristische Zeit für Diffusion  $t_d$  in der Peclet-Zahl durch die charakteristische Zeitskala für Dispersion ersetzt werden. Diese Dispersionszeitskala ist äquivalent zur Diffusionszeitskala

$$t_d = \frac{L_d^2}{D}, \quad (6.46)$$

wobei  $L_d$  die charakteristische Länge für die Dispersion ist und  $D$  der Dispersionskoeffizient. Die Interpretation der Peclet-Zahl (groß oder klein) ist die Gleiche wie im Fall von Diffusion.

## 6.8 Analytische Lösungen für advektiv-dispersiven Transport

Für den Fall dass Dispersion mathematisch wie Diffusion definiert wird, sind die Lösungen aus Kapitel 5 gültig, wenn der effektive Diffusionsterm  $D_e$  durch den entsprechenden Dispersionsterm ersetzt wird. Da beide Prozesse sich so ähnlich verhalten, erhalten die

Koeffizienten normalerweise das gleiche Symbol. Die Bedeutung von  $D$ , als Dispersions- oder Diffusionskoeffizient, wird normalerweise aus dem Anwendungsfall, mit dem man zu tun hat, klar.

# Kapitel 7

## Räumliche Momente

Viele der analytischen Lösungen für die Advektion-Dispersionsgleichungen aus Kapitel 5 sehen wie eine Gaussverteilung aus. Dieser Verteilung begegnet man oft in der Statistik. In diesem Kapitel wird die Verbindung zur Statistik etwas deutlicher erklärt, indem die Form und Transporteigenschaften der analytischen Lösungen mit Hilfe statistischer Größen, wie Mittelwert und Varianz, beschrieben werden. Die Beschreibung erfolgt mit räumlichen Momenten der Konzentrationsverteilung. Weitere Bedeutungen dieses Ansatzes liegen in theoretischen Untersuchungen der Eigenschaften makroskopischer Transportprozesse und als Schema zur Vereinfachung von konzeptionellen Modellen.

### 7.1 Räumliche Momente 1D (Unidirektionale Strömung)

Die räumlichen Momente ergeben sich aus der räumlichen Integration der Konzentrationsverteilung über den Raum. Das nullte, erste und zweite Moment  $m_0(t)$ ,  $m_x(t)$ ,  $m_{xx}(t)$  sind wie folgt definiert:

$$m_0(t) = \int_{V_\infty} c(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}, \quad (7.1)$$

$$m_x(t) = \int_{V_\infty} xc(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}, \quad (7.2)$$

$$m_{xx}(t) = \int_{V_\infty} x^2 c(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}, \quad (7.3)$$

wobei  $\int_{V_\infty} d\mathbf{x}$  eine Integration von  $-\infty$  bis  $+\infty$  in allen Raumrichtungen bedeutet. Das nullte Moment  $m_0(t)$  entspricht offensichtlich der Gesamtmasse des gelösten Stoffs. Das Verhältnis aus erstem und nulltem Moment  $m_x(t)/m_0(t)$  ist der Schwerpunkt der Stoffwolke  $x_c(t)$ :

$$x_c(t) = \frac{m_x(t)}{m_0(t)}. \quad (7.4)$$

Anstelle des zweiten Momentes ist es sinnvoller das zweite *Zentralmoment*  $m_{xx,c}(t)$  zu verwenden, in deren Berechnung der quadrierte Abstand zum Schwerpunkt verwendet wird:

$$m_{xx,c}(t) = \int_{V_\infty} (x - x_c(t))^2 c(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = m_{xx}(t) - \frac{m_x^2(t)}{m_0(t)}. \quad (7.5)$$

Das Verhältnis aus zweitem Zentralmoment  $m_{xx,c}(t)$  und nulltem Moment  $m_0(t)$  ist ein Maß für die räumliche Spreitung der Stoffwolke. Wenn wir das Konzentrationsprofil als eine statistische räumliche Verteilung betrachten, ist das nullte Moment ein Normierungsfaktor, durch den wir alle höheren Momente dividieren müssen. Das normierte erste Moment ist der Mittelwert der räumlichen Verteilung und das normierte zweite Zentralmoment die Varianz. Entsprechend ergäbe das normierte dritte Zentralmoment die Schiefe und das vierte die Wölbung, und so weiter.

Im Folgenden untersuchen wir, wie sich das nullte bis zweite Moment mit der Zeit verändert. Wir gehen von einem eindimensionalen Transport mit konstantem Koeffizienten aus. Als Randbedingung verlangen wir, dass die Konzentration im Unendlichen mindestens exponentiell abfällt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0, \quad (7.6)$$

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{\partial^k c}{\partial x^k} = 0 \quad \forall k \geq 0. \quad (7.7)$$

### 7.1.1 Nulltes Moment

Ausgangspunkt für alle momentengenerierenden Gleichungen ist Gl. (7.6), die wir räumlich integrieren:

$$\int_{V_\infty} \left( \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) d\mathbf{x} = 0. \quad (7.8)$$

Die Reihenfolge der zeitliche Ableitung und räumlichen Integration kann vertauscht werden (Orthogonalität). Außerdem erzeugt die Integration in den Querrichtungen einen konstanten Faktor, nämlich die Querschnittsfläche  $A$ :

$$\frac{\partial (A \int_{-\infty}^{+\infty} c dx)}{\partial t} + vA \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial c}{\partial x} dx - D_e A \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx = 0. \quad (7.9)$$

Der Term mit der Zeitableitung ist offensichtlich die Zeitableitung des nullten Momentes  $m_0$ :

$$\frac{\partial (A \int_{-\infty}^{+\infty} c dx)}{\partial t} = \frac{\partial m_0}{\partial t}. \quad (7.10)$$

Für die advektiven und den dispersiven Terme wenden wir einschlägige Integralsätze an:

$$D_e A \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx = D_e A \underbrace{\left[ \frac{\partial c}{\partial x} \right]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} = 0, \quad (7.11)$$

$$vA \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial c}{\partial x} dx = vA \underbrace{[c]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} = 0, \quad (7.12)$$

wobei wir die Randbedingung von Gl. (7.7) verwendet haben. Damit wird aus Gl. (7.9):

$$\frac{\partial m_0}{\partial t} = 0. \quad (7.13)$$

Das heißt, das nullte Moment verändert sich nicht, die Masse des konservativen Tracers bleibt erhalten (siehe Abschnitt 8.5 für den Fall, dass sich die Gesamtmasse doch verändert).

### 7.1.2 Erstes Moment

Um eine Gleichung für das erste Moment zu erhalten, multiplizieren wir die Transportgleichung, Gl. (7.6), mit  $x$  und führen die räumliche Integration durch:

$$\int_{V_\infty} x \left( \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) d\mathbf{x} = 0, \quad (7.14)$$

$$\frac{\partial (A \int_{-\infty}^{+\infty} xc dx)}{\partial t} + vA \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial c}{\partial x} dx - D_e A \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx = 0. \quad (7.15)$$

Wie im Fall des nullten Momentes erhalten wir aus der Zeitableitung der Konzentration die Zeitableitung des ersten Momentes:

$$\frac{\partial (A \int_{-\infty}^{+\infty} xc dx)}{\partial t} = \frac{\partial m_x}{\partial t}. \quad (7.16)$$

Auf den advektiven und dispersiven Term wenden wir eine partielle Integration an:

$$vA \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial c}{\partial x} dx = vA \underbrace{[xc]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - vA \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} c dx}_{=m_0} = -vm_0, \quad (7.17)$$

$$D_e A \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx = D_e A \underbrace{\left[ x \frac{\partial c}{\partial x} \right]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - D_e A \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial c}{\partial x} dx = -D_e A \underbrace{[c]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} = 0, \quad (7.18)$$

wobei wir wiederum die Randbedingung von Gl. (7.7) berücksichtigt haben. Damit wird aus Gl. (7.15):

$$\frac{\partial m_x}{\partial t} = vm_0. \quad (7.19)$$

Das heißt das erste Moment nimmt linear mit der Zeit zu. Der Schwerpunkt  $m_x/m_0$  der Stoffwolke bewegt sich genau mit der Geschwindigkeit  $v$ .

### 7.1.3 Zweites Moment

In Analogie zum ersten Moment multiplizieren wir die Transportgleichung, Gl. (7.6), mit  $x^2$  und führen die räumliche Integration durch:

$$\int_{V_\infty} x^2 \left( \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) d\mathbf{x} = 0, \quad (7.20)$$

$$\frac{\partial (A \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 c dx)}{\partial t} + vA \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial c}{\partial x} dx - D_e A \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx = 0. \quad (7.21)$$

Der Zeitableitungsterm ist wiederum:

$$\frac{\partial (A \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 c dx)}{\partial t} = \frac{\partial m_{xx}}{\partial t}. \quad (7.22)$$

Auf den advektiven Term wenden wir eine einfache partielle Integration an:

$$vA \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial c}{\partial x} dx = vA \underbrace{[x^2 c]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - vA \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} 2xc dx}_{2m_x} = -2vm_x. \quad (7.23)$$



Auf den dispersiven Term wenden wir zweimal eine partielle Integration an:

$$D_e A \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx = D_e A \underbrace{\left[ x^2 \frac{\partial c}{\partial x} \right]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - D_e A \int_{-\infty}^{+\infty} 2x \frac{\partial c}{\partial x} dx \quad (7.24)$$

$$= -2D_e A \underbrace{[xc]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} + 2D_e A \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} xc dx}_{=m_0} = 2D_e m_0, \quad (7.25)$$

woraus sich folgende Gleichung für das zweite Moment ergibt:

$$\frac{\partial m_{xx}}{\partial t} = 2vm_x + 2D_e m_0. \quad (7.26)$$

Aus der Identität des zweiten Zentralmomentes, Gl. (7.5), ergibt sich durch Differentiation:

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{xx,c}}{\partial t} &= \frac{\partial \left( m_{xx} - \frac{m_x^2}{m_0} \right)}{\partial t} = \frac{\partial m_{xx}}{\partial t} - 2 \frac{m_x}{m_0} \frac{\partial m_x}{\partial t} \\ &= 2vm_x + 2D_e m_0 - 2 \frac{m_x}{m_0} vm_0 = 2D_e m_0. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Das heißt, das zweite Zentralmoment wächst linear mit der Zeit. Die räumliche Varianz nimmt mit dem doppelten Dispersionskoeffizienten zu.

#### 7.1.4 Physikalische Signifikanz räumlicher Momente

Für den advektiv-dispersiven Transport eines konservativen Tracers mit konstanten Koeffizienten haben wir folgende momentengenerierende Gleichungen durch Multiplikation der Transportgleichung mit  $x^k$  und räumliche Integration erhalten:

$$\frac{\partial m_0}{\partial t} = 0, \quad (7.13)$$

$$\frac{\partial m_x}{\partial t} = vm_0, \quad (7.19)$$

$$\frac{\partial m_{xx,c}}{\partial t} = 2D_e m_0. \quad (7.27)$$

Damit stehen die Veränderungsraten der räumlichen Momente in direktem Zusammenhang mit den Koeffizienten  $v$  und  $D_e$ . In der Herleitung wurde von einer eindimensionalen Strömung und konstanten Koeffizienten ausgegangen. In Systemen, die im kleinräumigen Maßstab räumliche Variabilität aufweisen, können wir jetzt aus den räumlichen Momenten makroskopische Koeffizienten errechnen:

$$v^* = \frac{1}{m_0} \frac{\partial m_x}{\partial t}, \quad (7.28)$$

$$D^* = \frac{1}{2m_0} \frac{\partial m_{xx,c}}{\partial t}, \quad (7.29)$$

wobei  $v^*$  und  $D^*$  die makroskopische Geschwindigkeit und der Makrodispersionskoeffizient sind. Die Verwendung dieser Parameter impliziert, dass wir für die makroskopische

Betrachtung des Transportvorganges, in heterogenen Gebieten, von der Gültigkeit der eindimensionalen Advektion-Dispersionsgleichung ausgehen:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + v^* \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - D^* \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} = 0. \quad (7.30)$$

Hierbei ist  $\bar{c}$  die gemittelte Konzentration. Für die in Abschnitt 6.4 behandelten Dispersionsansätze stellen die räumlichen Momente das Bindeglied zwischen der kleinräumigen Variabilität und dem Dispersionskoeffizient dar.

## 7.2 Räumliche Momente 3D

Wie im eindimensionalen Fall können wir räumliche Momente definieren:

$$m_0(t) = \int_{V_\infty} c(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}, \quad (7.31)$$

$$\mathbf{m}_\mathbf{x}(t) = \int_{V_\infty} \mathbf{x} c(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}, \quad (7.32)$$

$$\mathbf{M}_{\mathbf{xx}^T}(t) = \int_{V_\infty} \mathbf{xx}^T c(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}, \quad (7.33)$$

$$\mathbf{M}_{\mathbf{xx}^T}^c(t) = \mathbf{M}_{\mathbf{xx}^T}(t) - \frac{\mathbf{m}_\mathbf{x}(t) \mathbf{m}_\mathbf{x}^T(t)}{m_0(t)}, \quad (7.34)$$

wobei  $\int_{V_\infty} d\mathbf{x}$  eine räumliche Integration von  $-\infty$  bis  $+\infty$  in allen Raumrichtungen bedeutet. Das nullte Moment  $m_0(t)$  entspricht der Gesamtmasse des gelösten Stoffs im Gebiet; der Vektor der ersten Momente  $\mathbf{m}_\mathbf{x}(t)$  beschreibt die Gesamtmasse mal der Lage des Schwerpunktes; die Matrix der zweiten Zentralmomente  $\mathbf{M}_{\mathbf{xx}^T}^c(t)$  ist die Gesamtmasse mal der räumlichen Kovarianz in allen Raumrichtungen. Aus der Multiplikation der Transportgleichung, Gl. (5.54), mit  $\mathbf{x}^k$  und anschließender Integration über den Raum ergeben sich analog zum eindimensionalen Fall momentengenerierende Gleichungen:

$$\frac{\partial m_0}{\partial t} = 0, \quad (7.35)$$

$$\frac{\partial \mathbf{m}_\mathbf{x}}{\partial t} = \mathbf{v} m_0, \quad (7.36)$$

$$\frac{\partial \mathbf{M}_{\mathbf{xx}^T}^c}{\partial t} = 2\mathbf{D} m_0. \quad (7.37)$$

Damit hängen für gleichförmige Bedingungen die Gesamtmasse, der Geschwindigkeitsvektor  $\mathbf{v}$  und der Dispersionstensor  $\mathbf{D}$  direkt mit dem nullten, ersten und zweiten Zentralmoment zusammen. Wenn die Gesamtmasse sich aufgrund von Quell- und Senktermen ändert (siehe Abschnitt 8.5), hängt für diesen Fall das nullte Moment mit der Abbaukonstanten zusammen.

# Kapitel 8

## Quell-/Senkterme 1: Stoffumwandlung

Bisher wurden nur Transportvorgänge betrachtet, bei denen die Gesamtmasse konstant bleibt. In diesem Kapitel werden wir Prozesse betrachten, bei denen die Gesamtmasse sich verändert. Diese sind in der Transportgleichung in den Quell- und Senktermen enthalten.

Bei der Beschreibung der Quell- und Senkterme in den Erhaltungsgleichungen wird, in diesen Vorlesungsunterlagen zwischen chemischen Stoffumwandlungsprozessen, bei denen eine chemische Komponente in eine andere umgewandelt wird (dieses Kapitel), und den konservativen Massentransportprozessen, bei denen gelöste Stoffe von einer Phase in eine andere transportiert werden (Kapitel 9), unterschieden.

In beiden Fällen nähern sich die Prozesse einem Gleichgewichtszustand zwischen den Phasen und Komponenten nach langer Zeit an. Einige der Prozesse jedoch sind so langsam, dass ein Beschreiben mit Hilfe des Gleichgewichtszustandes allein zu falschen Ergebnissen führen würde. Diese Prozesse erfordern, dass man über die Kinetik, d.h., die Änderungsgeschwindigkeit, Bescheid weiß.

In diesem Kapitel betrachten wir nun chemische Reaktionen, die zu einer stofflichen Umwandlung der beteiligten Substanzen führen. Wir unterscheiden zwischen:

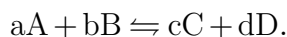
- *Gleichgewichtsreaktionen*, bei denen die Konzentrationen (oder besser: Aktivitäten) der Produkte und Edukte (Ausgangsstoffe) in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Die Gleichgewichtslage lässt sich aus thermodynamischen Zustandsgrößen der beteiligten Stoffe errechnen. Die mathematische Beschreibung der Gleichgewichtsreaktionen erfolgt durch (Systeme von) algebraischen Gleichungen;
- *kinetische Reaktionen*, bei denen der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von den genauen Reaktionsmechanismen ab und wird häufig durch halb-empirische Ansätze approximiert. Mathematisch werden kinetische Reaktionen durch Systeme gewöhnlicher Differenzialgleichungen (DGLs) beschrieben;
- *homogene Reaktionen*, sind Reaktionen zwischen den Komponenten innerhalb der gleichen Phase (z.B. Säure-Base-Reaktionen in wässrigen Lösungen);
- *heterogene Reaktionen*, bei denen Stoffe in unterschiedlichen Phasen beteiligt sind. Alle Fällungs- und Lösungsprozesse sowie (praktisch) alle biotischen Umsetzungen sind heterogene Reaktionen;

- *katalysierte Reaktionen*, bei denen ein Katalysator in einem Zwischenschritt mit den Ausgangsstoffen reagiert, aber nach Abschluss der Gesamtreaktion reaktiviert wird. Der Katalysator wird, obwohl an der Reaktion beteiligt, nicht verbraucht. Katalytische Reaktionen sind sehr wichtig in der Atmosphärenchemie. Grundsätzlich sind auch fast alle biotischen Umsetzungen katalysiert. Die Katalysatoren sind hierbei die Enzyme. Die Umwandlungsraten bei katalysierten Reaktionen ist oft proportional zur Menge des Katalyten. In der Bioverfahrenstechnik wird häufig davon ausgegangen, dass der Anteil der aktiven Enzyme an der Gesamtmasse innerhalb der Biomasse konstant ist. Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich Reaktionsraten, die proportional zur Konzentration der Biomasse sind.

In der mathematischen Formulierung des reaktiven Stofftransports erscheinen Reaktionen als Senk- bzw. Quellterme für die Edukte und Produkte.

## 8.1 Gleichgewichtsbetrachtungen

Das chemische Gleichgewicht wird im Rahmen der Grundvorlesungen in der Chemie ausführlich behandelt. Wir gehen von Reaktionen aus, bei denen  $a$  Mol der Substanz A mit  $b$  Mol der Substanz B zu  $c$  Mol der Substanz C und  $d$  Mol der Substanz D reagieren. Hierbei sind  $a, b, c$  und  $d$  die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion. Für die Rückreaktion gilt die gleiche Stöchiometrie:



Nach ausreichend langer Zeit stellt sich das Gleichgewicht ein, wobei die Rate der Rückreaktion identisch mit der der Hinreaktion ist. Unter diesen Voraussetzungen kann das Massenwirkungsgesetz verwendet werden:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K, \quad (8.1)$$

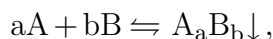
wobei die eckigen Klammern Aktivitäten beschreiben, die in etwa identisch zu den Konzentrationen sind. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  kann aus der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  errechnet werden:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (8.2)$$

mit der idealen Gaskonstanten  $R$  und der absoluten Temperatur  $T$ . Die freie Enthalpie der Reaktion  $\Delta G$  ergibt sich wiederum aus den freien Bildungsenthalpien  $\Delta G_f$  der beteiligten Komponenten:

$$\Delta G = c\Delta G_f^C + d\Delta G_f^D - a\Delta G_f^A - b\Delta G_f^B. \quad (8.3)$$

Für die meisten Stoffe sind die freien Bildungsenthalpien  $\Delta G_f$  unter Standardbedingungen tabelliert. Einflüsse von Temperatur, Druck und Ionenstärke werden in den Vorlesungen der physikalischen Chemie ausführlich behandelt. Ein wichtiger Spezialfall besteht in der Bildung eines Feststoffes  $A_aB_b$ :



wobei der nach unten gerichtete Pfeil die Fällung des Produkts beschreibt. Da die Aktivität eines Feststoffes zu eins gesetzt wird, vereinfacht sich das Massenwirkungsgesetz zu:

$$[A]^a [B]^b = L_{A_aB_b}, \quad (8.4)$$

wobei  $L_{A_a B_b}$  als Löslichkeitsprodukt des Feststoffes  $A_a B_b$  bezeichnet wird.

Grundsätzlich gilt, dass sich die Gleichgewichtskoeffizienten für die meisten Reaktionen gut aus thermodynamischen Größen der beteiligten Stoffe berechnen lassen. Eine Ausnahme hiervon bilden Reaktionen unter der Beteiligung amorpher Feststoffe, für die die Koeffizienten nur ungenau bestimmt werden können. Datenbanken und numerische Programme zur Berechnung komplexer Gleichgewichte sind frei verfügbar. [Parkhurst & Appello 1999]. Diese werden zum Beispiel bei der Simulation von Schadstofffahnen abstromig von Bergbaualllasten eingesetzt [Walter et al. 1994, Bain et al. 2001].

Das chemische Gleichgewicht gibt an, wohin sich das System bei ausreichend langer Zeit entwickelt. Häufig sind die Reaktionen jedoch kinetisch stark gehemmt, zumindest unter den an der Erdoberfläche herrschenden Bedingungen. So dürfte es thermodynamisch betrachtet unter den Bedingungen der Erdatmosphäre keine organischen Kohlenstoffverbindungen geben. Das Gleichgewicht ist weit auf der Seite der anorganischen Kohlenstoffverbindungen (Kohlendioxid und Karbonate). Wenn wir also ein chemisches Gleichgewicht voraussetzen würden, müssten alle organischen Schadstoffe sofort bei Kontakt mit der Luft zu harmlosen Karbonaten zerfallen. Auch Biomasse könnte nicht bestehen. Das heißt, die Existenz jeglichen Lebens (einschließlich des miserablen Daseins des Autors) beruht auf dem Ungleichgewicht des Kohlenstoffs auf der Erdoberfläche.

## 8.2 Kinetik irreversibler Reaktionen

Viele Reaktionen, die Schadstoffe eingehen, haben das Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte. Als Beispiel ist der aerobe Abbau der meisten organischen Substanzen zu nennen: der Zucker Glukose reagiert mit Sauerstoff zu Wasser und Kohlendioxid, wenn wir Glukose verbrennen. Damit die Reaktion beginnt, müssen wir Wärme zuführen (Aktivierungsenergie), aber am Ende produziert diese Reaktion selber Wärme (exotherm) und ist selbsterhaltend (exergon). Die Rückreaktion (Wasser +  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{Glukose}$ ) verbraucht eine enorme Menge an externer Energie (im Fall der Photosynthese in Form von Sonnenstrahlung) und einen komplizierten Katalysator. Wenn das Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte liegt, vernachlässigen wir die Rückreaktion. Solch eine Reaktion wird auch irreversibel genannt. Im Zusammenhang mit dem chemischen Gleichgewicht würden die ursprünglichen Substanzen sofort in die Produkte umgewandelt werden. In der Realität braucht eine solche Reaktion natürlich eine gewisse Zeit. Wenn wir vorhersagen wollen wie schnell eine Reaktion ist, brauchen wir kinetische Ausdrücke.

### Reaktionen nullter Ordnung

Ein einfacher Fall ergibt sich, wenn die Reaktionsrate von der Konzentration unabhängig ist (es sei denn, die Konzentration beträgt null):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \begin{cases} -r_{\max} & \text{wenn } c > 0, \\ 0 & \text{wenn } c = 0, \end{cases} \quad (8.5)$$

wobei  $r_{\max}$  [ $\text{MT}^{-1}$ ] die maximale Reaktionsrate ist. Das beschriebene Reaktionsgesetz nullter Ordnung ist typisch für eine Reaktion, die durch die Verfügbarkeit des Katalysators begrenzt ist. Der Konzentrationsverlauf lässt sich durch Integration von Gl. (8.5) berechnen:

$$c(t) = \max(c_0 - r_{\max}t, 0), \quad (8.6)$$

was eine lineare Funktion bis zur Zeit  $c_0/r_{\max}$  ist, wenn es zu null wird (siehe Abb. 8.1).

### Reaktionen erster Ordnung

Ein anderer einfacher Fall ist ein Abbau erster Ordnung, wie er aus dem radioaktiven Zerfall bekannt ist:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\lambda c, \quad (8.7)$$

wobei  $\lambda$  [T<sup>-1</sup>] eine spezifische Reaktionsrate ist. Wenn der Stoff keinem anderen Prozess unterliegt, lässt sich der Konzentrationsverlauf durch Integration von Gl. (8.7) berechnen:

$$c(t) = c_0 \exp(-\lambda t), \quad (8.8)$$

wobei  $c_0$  die Konzentration zur Zeit null ist. Hieraus lässt sich die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  berechnen, in der die Konzentration von der Ausgangskonzentration um die Hälfte abnimmt:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (8.9)$$

Der Abbau erster Ordnung lässt sich sehr einfach in die Lösung der Transportgleichung integrieren, weil es sich um einen linearen Prozess handelt, der ausschließlich von der Konzentration des einen betrachteten Stoffes abhängt. Die meisten Reaktionen sind streng genommen nicht von erster Ordnung. Zum Beispiel hängt der aerobe mikrobielle Abbau eines Schadstoffs neben der Schadstoffkonzentration auch von der Sauerstoff- und Biomassekonzentration ab. Wenn jedoch immer ausreichend Sauerstoff vorhanden ist und sich die Biomassekonzentration nicht verändert, vereinfachen sich die komplizierteren Gleichungen zum beschriebenen linearen Abbaugesetz. Wir sprechen dann von einem *Abbau pseudo-erster Ordnung*.

### Michaelis-Menten-Kinetik

Wir betrachten nun den wichtigen Fall einer katalysierten Reaktion. Der Stoff A geht zunächst eine Reaktion mit dem Katalysator E ein, anschließend erfolgt die Umsetzung am Katalysator zum Produkt B:



Wir können annehmen, dass der erste Schritt ( $A+E \rightleftharpoons AE$ ) eine Gleichgewichtsreaktion ist, die analog zu einem Langmuir-Isotherme für Sorption beschrieben werden kann. Die Umwandlungsrate am Katalysator ist proportional zur Konzentration des Ausgangsstoffes am Katalysat AE. Wir erhalten damit die *Michaelis-Menten-Kinetik*, die zur Beschreibung enzymatischer Reaktionen verwendet wird:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{r_{\max} c}{c + K}, \quad (8.10)$$

wobei  $K$  als Halbgeschwindigkeitskonzentration oder Michaelis-Menten-Koeffizient bekannt ist. Der Konzentrationsverlauf als Funktion der Zeit lässt sich, wenn alle anderen Einflussgrößen konstant bleiben, durch Integration von Gl. (8.10) berechnen:

$$c(t) = KW \left( \frac{c_0}{K} \exp \left( -\frac{r_{\max} t}{K} + \frac{c_0}{K} \right) \right), \quad (8.11)$$

wobei  $W$  die Lambert'sche  $W$ -Funktion ist, die folgende Gleichung erfüllt:

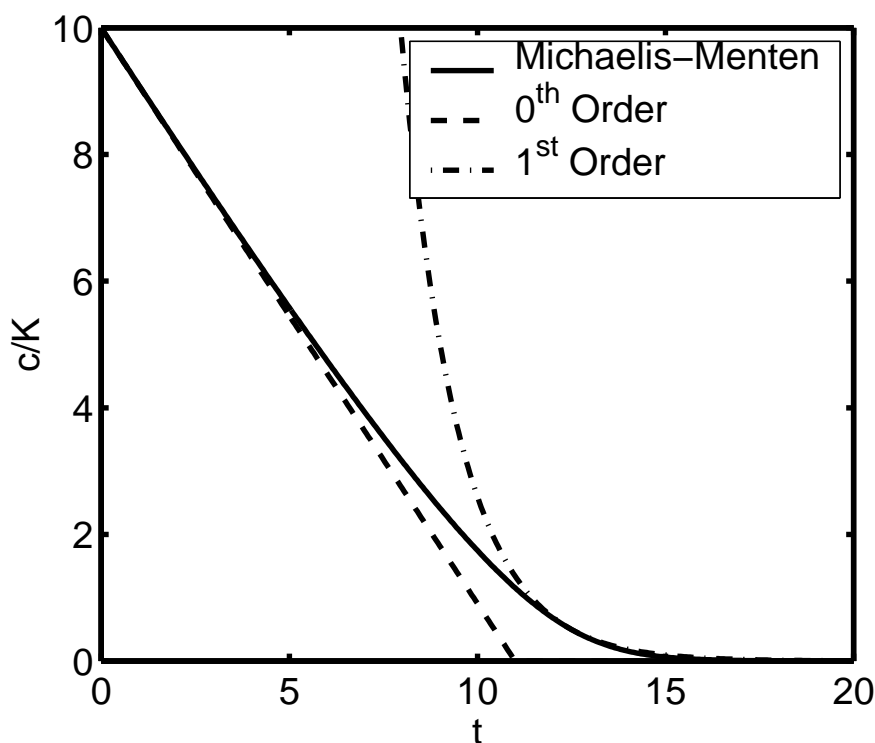
$$W(x) \exp(W(x)) = x. \quad (8.12)$$

Die Michaelis-Menten-Kinetik steht zwischen den Kinetiken nullter und erster Ordnung, die als ihre Grenzfälle auftreten:

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \frac{\partial c}{\partial t} = -r_{\max}, \quad (8.13)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{r_{\max}}{K}c. \quad (8.14)$$

Abb. 8.1 zeigt den Konzentrationsverlauf eines Stoffes als Funktion der Zeit, der mit der Michaelis-Menten-Kinetik, abgebaut wird. Zu Beginn ist die Konzentration sehr viel höher als die Halbggeschwindigkeitskonzentration  $K$ , so dass eine Annäherung durch eine Kinetik nullter Ordnung möglich ist. Wenn die Konzentration geringer wird als  $K$ , geht die Kinetik in einen Abbau erster Ordnung über.



**Abbildung 8.1:** Konzentration als Funktion der Zeit für eine Reaktion mit Michaelis-Menten-Kinetik. Gestichelte und gepunktete Linien: Annäherung an Kinetik nullter und erster Ordnung für die Bereiche  $c \gg K$  bzw.  $c \ll K$ .

Die Gesetze der konkurrierenden Sorption (siehe Abschnitt 9.2.3) lassen sich direkt auf Reaktionen übertragen, bei denen mehrere Substanzen um das reaktive Zentrum eines Enzyms konkurrieren (*kompetitive Inhibition*):

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = -\frac{r_{\max}^a c_a}{c_a + K_a \left(1 + \frac{c_b}{K_b}\right)}, \quad (8.15)$$

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} = -\frac{r_{\max}^b c_b}{c_b + K_b \left(1 + \frac{c_a}{K_a}\right)}. \quad (8.16)$$

## Bimolekulare Reaktionen zweiter Ordnung

Wir betrachten nun eine Reaktion, bei der zwei Stoffe miteinander in freier Lösung reagieren:



Je nach Reaktionsmechanismus ist die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass die Moleküle A und B zusammenstoßen. Die Wahrscheinlichkeit ist proportional zum Produkt der Konzentrationen, was zum Gesetz bimolekulare Reaktionen zweiter Ordnung führt:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = -\gamma c_a c_b, \quad (8.17)$$

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} = -\gamma c_a c_b, \quad (8.18)$$

$$\frac{\partial c_c}{\partial t} = \gamma c_a c_b, \quad (8.19)$$

wobei  $\gamma$  [ $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$ ] ein spezifischer Reaktionskoeffizient für die Reaktion ist.

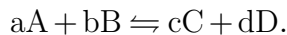
Die Kinetik katalysierter Reaktionen mehrerer Substanzen wird auch mit Produkten von Michaelis-Menten-Termen beschrieben. Für den Fall der 1:1:1-Stöchiometrie ergibt dies:

$$\frac{\partial c_c}{\partial t} = -\frac{\partial c_a}{\partial t} = -\frac{\partial c_b}{\partial t} = r_{\max} \frac{c_a}{(K_a + c_a)} \frac{c_b}{(K_b + c_b)}. \quad (8.20)$$

Mehrfache Michaelis-Menten-Ansätze werden insbesondere bei mikrobiell katalysierten Reaktionen verwendet.

## 8.3 Kinetik reversibler Reaktionen

Wir betrachten nun wieder ein System mit Hin- und Rückreaktion:



Da uns spezifische Informationen über den Reaktionsmechanismus fehlen, verwenden wir den multimolekularen Ansatz für die Reaktionsraten:

$$r_{\text{hin}} = k_1 [A]^a [B]^b, \quad (8.21)$$

$$r_{\text{rück}} = k_2 [C]^c [D]^d, \quad (8.22)$$

wobei  $r_{\text{hin}}$  und  $r_{\text{rück}}$  (in  $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$ ) die Anzahl der Mol (gemäß der Reaktionsstöchiometrie) pro Volumen sind, die pro Zeiteinheit im Hin- bzw. Rückschritt umgesetzt werden. Die Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  sind die Ratenkoeffizienten der beiden Reaktionsschritte. Hin- und Rückreaktionsrate lassen sich zu einer effektiven Reaktionsrate  $r_{\text{eff}}$  zusammenfassen:

$$r_{\text{eff}} = r_{\text{hin}} - r_{\text{rück}} = k_1 [A]^a [B]^b - k_2 [C]^c [D]^d, \quad (8.23)$$

was einen negativen Wert annehmen kann. Damit betragen die reaktionsbezogenen Konzentrationsveränderungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_a}{\partial t} &= -a r_{\text{eff}}, & \frac{\partial c_b}{\partial t} &= -b r_{\text{eff}}, \\ \frac{\partial c_c}{\partial t} &= c r_{\text{eff}}, & \frac{\partial c_d}{\partial t} &= d r_{\text{eff}}. \end{aligned} \quad (8.24)$$



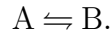
Im Gleichgewichtszustand beträgt die effektive Reaktionsrate null, weil sich die Konzentrationen nicht mehr verändern. Gleichzeitig gilt das Massenwirkungsgesetz, Gl. (8.1):

$$\begin{aligned} r_{eff} &= 0, \\ k_1 [A]^a [B]^b - k_2 [C]^c [D]^d &= 0, \\ \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} &= \frac{k_1}{k_2} = K. \end{aligned} \quad (8.25)$$

Gl. (8.25) gibt dem Gleichgewichtskoeffizienten  $K$  eine neue Bedeutung. Er beschreibt das Verhältnis der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten von Hin- zu Rückschritt. Da der Gleichgewichtskoeffizient unabhängig von der Kinetik aus den thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe abgeleitet werden kann, lässt sich die Reaktionskinetik mit einem einzigen kinetischen Koeffizienten beschreiben:

$$r_{eff} = k_2 \left( K [A]^a [B]^b - [C]^c [D]^d \right). \quad (8.26)$$

Die Konzentration als Funktion der Zeit lässt sich für den einfachen Fall einer 1:1-Reaktion analytisch herleiten:



Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit beträgt nach Gl. (8.26):

$$r_{eff} = \frac{\partial [B]}{\partial t} = -\frac{\partial [A]}{\partial t} = k_2 (K [A] - [B]). \quad (8.27)$$

Außerdem ist die Summe der Konzentrationen  $[A] + [B]$  konstant, so dass gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [A]}{\partial t} &= -k_2 (K [A] - ([A]_0 + [B]_0 - [A])), \\ &= -k_2 ((K + 1) [A] - ([A]_0 + [B]_0)), \end{aligned} \quad (8.28)$$

mit den Anfangskonzentrationen  $[A]_0$  und  $[B]_0$ . Dies ist eine lineare inhomogene Differenzialgleichung erster Ordnung mit der Lösung:

$$[A]_t = \left( [A]_0 - \frac{[A]_0 + [B]_0}{K + 1} \right) \exp(-k_2 (K + 1) t) + \frac{[A]_0 + [B]_0}{K + 1}, \quad (8.29)$$

$$[B]_t = \left( [B]_0 - \frac{K([A]_0 + [B]_0)}{K + 1} \right) \exp(-k_2 (K + 1) t) + \frac{K([A]_0 + [B]_0)}{K + 1}. \quad (8.30)$$

Man kann diese Lösung wie folgt verstehen:

- Der Gleichgewichtszustand des Systems ist:

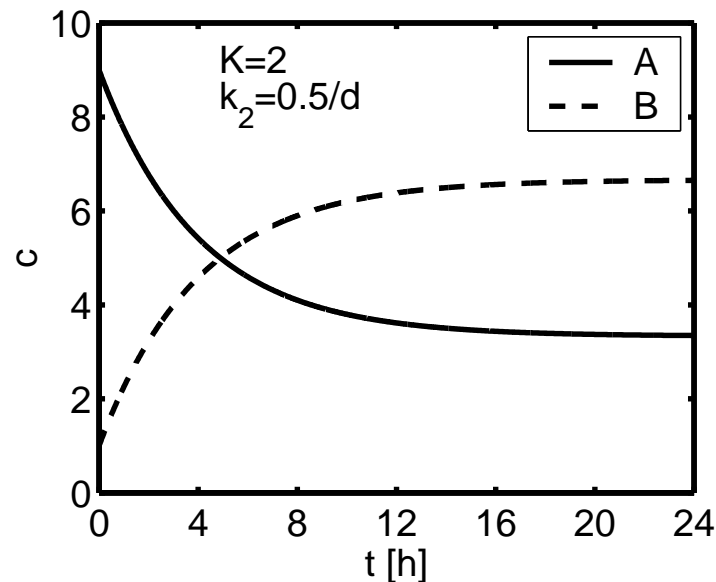
$$[A]_\infty = \frac{[A]_0 + [B]_0}{K + 1}, \quad [B]_\infty = \frac{K([A]_0 + [B]_0)}{K + 1}.$$

- Die treibende Kraft ist die Auslenkung vom Gleichgewicht:

$$\Delta_{[A]}(t) = [A]_t - [A]_\infty, \quad \Delta_{[B]}(t) = [B]_t - [B]_\infty.$$

- Die Auslenkung vom Gleichgewicht unterliegt einem Abbaugesetz erster Ordnung mit der Abbaurrate  $k_2(K+1)$ .
- Hieraus folgt, dass sich das System exponentiell dem Gleichgewichtszustand annähert.

Komplexere Systeme können im Detail von diesem Schema abweichen. Nichtsdestotrotz lohnt es sich, die Auslenkung vom Gleichgewicht zu betrachten und eine Rate erster Ordnung abzuschätzen.



**Abbildung 8.2:** Konzentration als Funktion der Zeit nach Gln. (8.29 & 8.30) für eine reversible Reaktion des Typs  $A \rightleftharpoons B$ .

## 8.4 Dimensionslose Zahlen: Wann Kinetiken zu berücksichtigen sind

In den vorangegangenen drei Abschnitten wurden sowohl Stoffübergangsprozesse als auch chemische Umwandlungsprozesse auf jeweils zwei Weisen beschrieben: anhand der Gleichgewichtslage und mittels einer Kinetik. Unter welchen Bedingungen muss die Kinetik einer Reaktion berücksichtigt werden? Dies hängt im Wesentlichen von den betrachteten Zeitskalen ab: ein schnell ablaufender Prozess darf als im Gleichgewicht befindlich betrachtet werden, ein langsamer jedoch nicht. In diesem Zusammenhang muss die Schnelligkeit im Bezug zu a) anderen Prozessen die im System auftauchen und b) zur Zeitskala gesehen werden. Für eine Stoffumsetzung ergibt sich die charakteristische Reaktionszeit  $t_r$  aus der Reaktionsrate (pseudo)-erster Ordnung  $\lambda_r$ :

$$t_r = \lambda_r^{-1}. \quad (8.31)$$

Jetzt vergleichen wir charakteristische Zeitskalen, um entscheiden zu können, welcher der Prozesse schneller und welche langsamer sind. Tabelle 8.1 listet die resultierenden dimensionslosen Zahlen auf, welche für den Reaktionsteil der Transportgleichung relevant sind.

**Tabelle 8.1:** Dimensionless numbers in reactive transport.

Name	Symbol	Prozess	Definition
Damköhler-I-Zahl	$Da_I$	Reaktion & Diffusion	$Da_I = \frac{t_d}{t_r} = \frac{\lambda_r L_d^2}{D}$
Damköhler-II-Zahl	$Da_{II}$	Reaktion & Advektion	$Da_{II} = \frac{t_a}{t_r} = \frac{\lambda_r L_a}{v}$

Ähnliche Aussagen, wie von der Sherwood-Zahl (siehe Abschnitt 9.6), können aus der Damköhler-II-Zahl in der Analyse von chemischen Umformungsprozessen gewonnen werden,

## 8.5 Räumliche Momente, die Zweite: Einfluss von Abbau

In Kapitel 7 haben wir die räumlichen Momente im Bezug auf Transporteigenschaften eines konservativen Tracer betrachtet. Für einen zerfallenden Stoff sind diese Momente ähnlich, unterscheiden sich aber dadurch, dass die Gesamtmasse des gelösten Stoffes mit der Zeit abnimmt. Deshalb ändert sich auch das nullte Moment  $m_0(t)$ , welches die Gesamtmasse ist. Die räumlichen Momente in 3D sind dann durch folgende momentengenerierenden Gleichungen gegeben:

$$\frac{\partial m_0}{\partial t} = -\lambda m_0, \quad (8.32)$$

$$\frac{\partial \mathbf{m}_x}{\partial t} = \mathbf{v} m_0, \quad (8.33)$$

$$\frac{\partial \mathbf{M}_{xx}^c}{\partial t} = 2\mathbf{D} m_0. \quad (8.34)$$

Somit sind, unter gleichförmigen Bedingungen, die Abbaurate  $\lambda$ , der Geschwindigkeitsvektor  $\mathbf{v}$  und der Dispersionstensor  $\mathbf{D}$  direkt vom nullten, ersten und zweiten zentralen Moment abhängig.

## 8.6 Analytische Lösungen für Transport mit Abbau

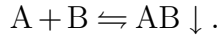
Die in diesem Kapitel vorgestellten Lösungen sind oft generalisierte Versionen der Lösungen aus den Kapiteln über Advektion und Diffusion/Dispersion. Indem man  $\lambda$  zu null setzt, erhält man die Lösungen aus den vorherigen Kapiteln. Man sollte jedoch nicht vergessen, dass das finden anderer Lösungen normalerweise nicht so einfach ist. Das Betrachten oder Nichtbetrachten eines Prozesses bedeutet normalerweise, dass die Lösung für diese bestimmte Situation erneut hergeleitet werden muss.

Die Methode der Fliesszeitenanalyse kann, wie zuvor beschrieben, verwendet werden. Transformationsquell- und -senkterme können auf der rechten Seite der allgemeinen DGL hinzugefügt werden, was aber nichts an der Lösungsmethode ändert.

Die erste Lösung in diesem Abschnitt ist ein neuer Ansatz, der Rest ist äquivalent zu denen aus Kapitel 5, aber zusätzlich mit Abbau.

### 8.6.1 Advektiver Transport reaktiver Systeme im lokalen Gleichgewicht

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir uns mit Stoffen befasst, die sich mit einer Feststoffphase im Gleichgewicht befinden. Obwohl wir die Probleme nicht linear betrachtet haben, sind wir jedoch davon ausgegangen, dass dieses Gleichgewicht nur von der Konzentration des Einzelstoffes abhängt. Diese Betrachtungsweise ist häufig unzureichend. Als ein einfaches Beispiel eines **advektiven Systems** mehrerer Substanzen betrachten wir zwei Stoffe A und B, die mit der Mineralphase AB im Gleichgewicht stehen:



Solange die Mineralphase AB besteht, sind die Konzentrationen von A und B im Wasser,  $c_a$  und  $c_b$ , über das Löslichkeitsprodukt  $L_{AB}$  miteinander gekoppelt, das heißt, sie sind umgekehrt proportional zueinander. Wir erhalten damit gekoppelte Transportgleichungen.

Wir betrachten nun den Fall einer Mineralauflösung von AB. Das Mineral AB ist mit einer volumenbezogenen Konzentration  $c_{AB}$  (Masse des Minerals pro Volumen des Festkörpers) in der Feststoffphase enthalten. Die wässrigen Konzentrationen im Ausgangszustand  $c_a^d$  und  $c_b^d$  erfüllen das Löslichkeitsprodukt. Es wird nun eine Lösung in das System gegeben, die das Löslichkeitsprodukt unterschreitet. Die Konzentrationen sind mit  $c_a''$  und  $c_b''$  bezeichnet. In der Gegenwart des untersättigten Wassers löst sich das Mineral auf. Allerdings schreitet die Auflösungsstelle sehr viel langsamer fort als das Wasser, weil die sich auflösende Mineralphase einen Speicher darstellt. Es bilden sich zwei Konzentrationswellen aus:

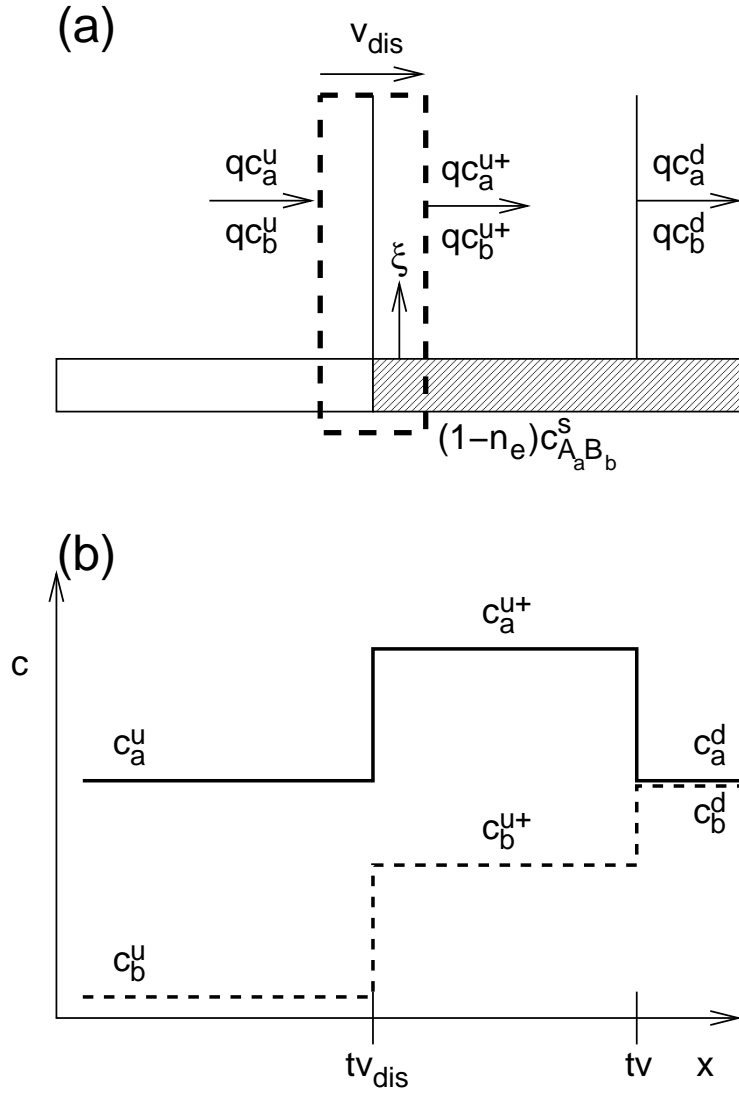
- Eine schnell fortschreitende Welle, die den Wechsel zwischen dem ursprünglichen unterstromigen Wasser (Konzentrationen  $c_a^d$  und  $c_b^d$ ) zu dem Wasser darstellt, dessen Zusammensetzung sich durch Kontakt des oberstromigen Wassers mit der Mineralphase ergibt (Konzentrationen  $c_a^{u+}$  und  $c_b^{u+}$ ). Diese Welle pflanzt sich mit der Abstandsgeschwindigkeit  $q/n_e$  fort.
- Eine langsam fortschreitende Auflösungsstelle, die mit der Auflösung des Minerals AB verbunden ist. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Welle sei mit  $v_{dis}$  bezeichnet.

Abb. 8.3 veranschaulicht die Wellen anhand der Massenbilanzen und der Konzentrationsprofile. Wir bestimmen jetzt die Zwischenkonzentrationen  $c_a^{u+}$  und  $c_b^{u+}$  sowie die Auflösungsgeschwindigkeit  $v_{dis}$ . Dies ist mit Hilfe einer Massenbilanz an der Auflösungsstelle möglich. Die Zwischenkonzentrationen  $c_a^{u+}$  und  $c_b^{u+}$  ergeben sich aus den oberstromigen Konzentrationen  $c_a''$  und  $c_b''$  und einem Beitrag  $\xi$ , der aus der Mineralauflösung stammt. Wegen der 1:1-Zusammensetzung des Minerals, wirkt  $\xi$  auf beide Stoffe gleich:

$$c_a^{u+} = c_a'' + \xi, \quad (8.35)$$

$$c_b^{u+} = c_b'' + \xi. \quad (8.36)$$

Die Zwischenkonzentrationen müssen das Löslichkeitsprodukt erfüllen, weil sie mit der Mineralphase im Gleichgewicht stehen. Hieraus lässt sich der Beitrag  $\xi$  der Mineralauflösung



**Abbildung 8.3:** Advektiver Transport unter Auflösung einer Mineralphase. (a) Massenbilanz; (b) Konzentrationsprofile.

zu den Konzentrationen  $c_a^{u+}$  und  $c_b^{u+}$  berechnen:

$$c_a^{u+} c_b^{u+} = L_{AB}, \quad (8.37)$$

$$(c_a^u + \xi)(c_b^u + \xi) = L_{AB}, \quad (8.38)$$

$$\xi = \frac{\sqrt{(c_b^u + c_a^u)^2 + 4(L_{AB} - c_a^u c_b^u)} - (c_b^u + c_a^u)}{2}. \quad (8.39)$$

Die quadratische Gleichung (8.38), hat eine zweite Lösung mit negativem  $\xi$ , die chemisch-physikalisch unsinnig ist. Wir betrachten nun ein infinitesimal schmales Kontrollvolumen, das die Auflösungsfront beinhaltet. Die Differenz der advektiven Massenflüsse sowohl von A als auch B beträgt:

$$\Delta J_a = \Delta J_b = J_b^{u+} - J_b^u = q(c_b^{u+} - c_b^u) = \xi q. \quad (8.40)$$

Dieser Quellterm ergibt sich aus der Auflösung des Minerals:

$$v_{dis} c_{AB}(1 - n_e) = \xi q. \quad (8.41)$$

Das heißt, die Auflösungsgeschwindigkeit beträgt:

$$v_{dis} = \frac{\xi q}{c_{AB}(1 - n_e)}. \quad (8.42)$$

Das hier beschriebene System ist vergleichsweise einfach. Bei Mehrkomponentensystemen bilden sich so viele Wellen aus, wie es Komponenten gibt. Die Zwischenkonzentrationen können sowohl größer als auch kleiner als die Ausgangs- bzw. Endkonzentrationen sein. So können bei der Auflösung von eingeschlossenen Gasblasen zeitweilig Konzentration der leichtflüchtigeren Substanzen auftreten, die höher als die Anfangs- und als die Endkonzentrationen sind [Cirpka & Kitanidis 2001a]. Dieses unerwartete Verhalten lässt sich nur durch Konkurrenz von verschiedenen flüchtigen Komponenten in einer kleiner werdenden "Gasblase" erklären.

Für zunehmend komplexe Systeme wird die Herleitung geschlossener Lösungen immer schwieriger. In diesen Fällen empfehlen sich numerische Methoden zur Lösung der gekoppelten reaktiven Transportgleichungen. In den meisten Fällen bilden sich Konzentrationswellen aus, die sich mit spezifischen Geschwindigkeiten ausbreiten. So können abstromig von Bergbaualtlastzonen mit unterschiedlichen Redox-Bedingungen, pH Werten, Schwermetallkonzentrationen und Mineralphasen identifiziert werden, die sich retardiert mit der Grundwasserströmung bewegen [Walter et al. 1994]. Im Prinzip wäre es möglich, für jeden Wechsel eine Massenbilanz wie oben geschildert zu erstellen und hieraus, unter Berücksichtigung aller Gleichgewichte, die Konzentrationen und Ausbreitungsgeschwindigkeiten zu errechnen. In der Praxis wenden wir numerische Software zur Simulation von reaktivem Transport an.

### 8.6.2 Advektiv-dispersiver Transport für eine Punktquelle

In Abschnitt 5.2.1 wurde die Advektion-Dispersionsgleichung für eine Punktquelle beschrieben. Unter Berücksichtigung des linearen Abbaus mit der Abbaukonstanten  $\lambda$  erhalten wir die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= -\lambda c, \\ \text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x) &= \frac{m}{A_e} \delta(x), \\ \text{Randbedingung} \quad \lim_{x \rightarrow \pm \infty} c(t, x) &= 0, \end{aligned} \quad (8.43)$$

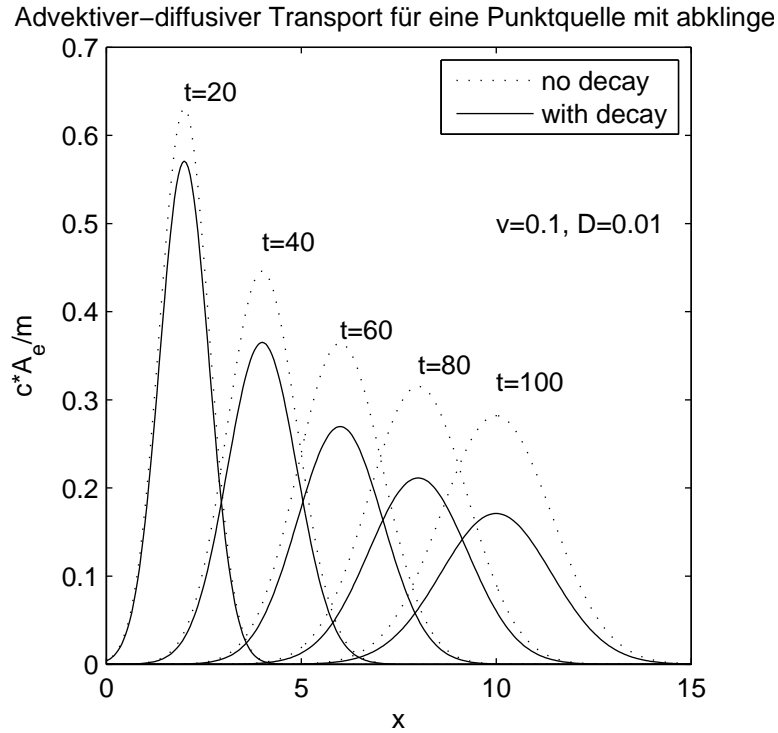
wobei  $m$  die Masse des Stoffes und  $A$  die Querschnittsfläche des eindimensionalen Gebietes ist.  $\delta(x)$  ist die Dirac-Delta-Funktion. Der lineare Abbauterm bewirkt eine exponentielle Abnahme der Gesamtmasse mit der Zeit:

$$c(x, t) = \frac{m}{A_e \sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - vt)^2}{4Dt}\right) \exp(-\lambda t). \quad (8.44)$$

Abb. 8.4 zeigt Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeiten.

### 8.6.3 Advektiv-dispersiver Transport für verteilte Quellen

In Abschnitt 5.2.2 wurde die Lösungsmethode für eine verteilte Quelle beschrieben. Die selbe Methode kann für den linearen Abbau verwendet werden, was zu den folgenden



**Abbildung 8.4:** Konzentrationsprofil für eine punktförmige Einleitung in ein eindimensionales Gebiet. Durchgezogene Linie: Transport mit Abbau, gestrichelte Linie: konservativer Transport (der Gleiche wie in Abb. 5.3).

Gleichungen führt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= -\lambda c, \\ \text{Anfangsbedingungen} \quad c(t_0, x) &= c_{ini}(x), \\ \text{Randbedingungen} \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} c(t, x) &= 0. \end{aligned} \quad (8.45)$$

Die Lösung für eine unendlich feine Diskretisierung (vergleiche mit Abschnitt 5.2.2) mit linearem Zufall wird zu

$$c(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h_{\delta}(x - \xi, t) c_{ini}(\xi) d\xi, \quad (8.46)$$

$$h_{\delta}(x', t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x' - vt)^2}{4Dt}\right) \exp(-\lambda t). \quad (8.47)$$

Wieder, wie in Abschnitt 8.6.2, hat diese Lösung einen zusätzlichen exponentiellen Abbauterm im Gegensatz zum Problem ohne Abbau.

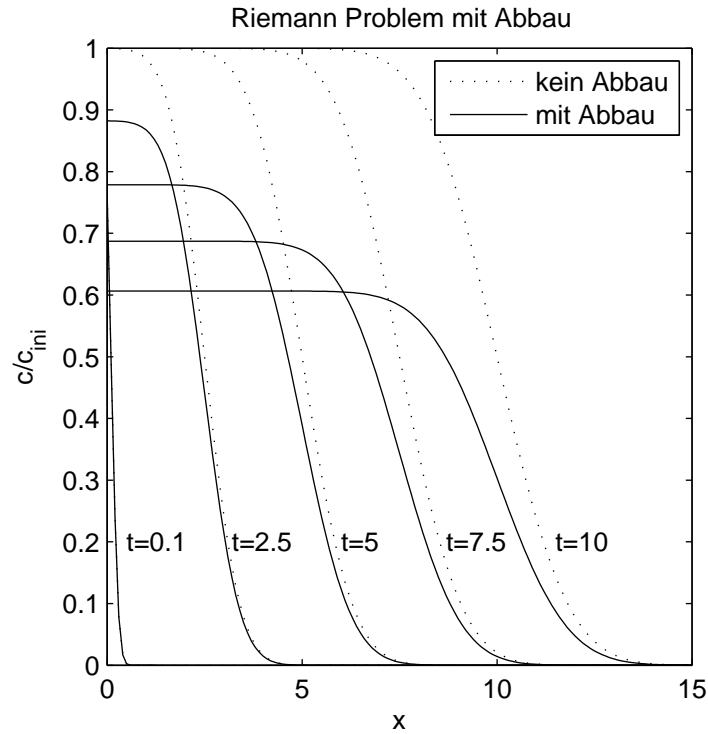
### Beispiele: Riemann Problem und Puls mit Abbau

In Abschnitt 5.2.2 wurden zwei Beispiele für diese Methode gezeigt: das Riemann Problem und ein Puls. Wenn Abbau mit betrachtet wird, wird die Lösung für das Riemann Problem

zu

$$c(x, t) = \frac{c_{ini}}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \exp(-\lambda t). \quad (8.48)$$

Die Lösung wird in Abb. 8.5 gezeigt.



**Abbildung 8.5:** Konzentrationsverteilung für das 1D Riemann Problem des advektiven-dispersiven Transportes mit Abbau. Die Anfangsbedingung ist abgestuft. Die gestrichelte Linie ist die Lösung ohne Abbau (siehe Abb. 5.6).

Wenn Abbau für das problem mit Rechteckimpuls mitbetrachtet wird, erhalten wir folgende Lösung

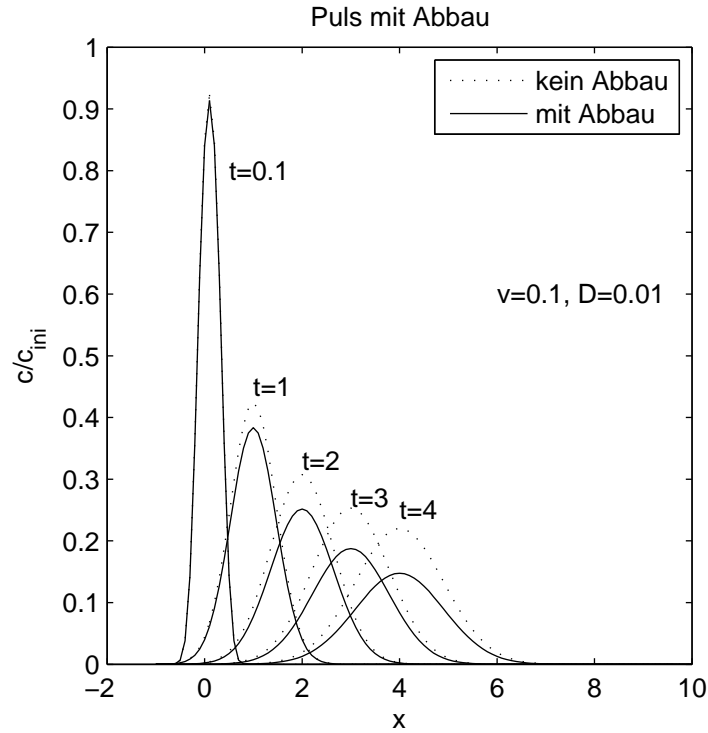
$$c(x, t) = \frac{c_{ini}}{2} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x + \frac{w}{2} - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x - \frac{w}{2} - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) \exp(-\lambda t). \quad (8.49)$$

Die Lösung wird in Abb. 8.6 gezeigt.

### 8.6.4 Eindimensionaler Transport im halbumendlichen Gebiet

In Abschnitt 5.3.1 wurden Lösungen in einem halbumendlichen Gebiet für zwei verschiedene Randbedingungen gegeben. Diese zwei Fälle werden hier wieder betrachtet, mit dem Zusatz linearen Abbaus.





**Abbildung 8.6:** Konzentrationsverteilung zu fünf Zeiten für ein Puls-Problem des advektiven-dispersiven Transportes mit Abbau. Die gestrichelte Linie ist die Lösung ohne Abbau (siehe Abb. 5.8).

### Flussrandbedingung

Für den Fall einer konstanten Injektionsrate und Abbau werden die Gleichungen zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= -\lambda c, \\ \text{Anfangsbedingungen} \quad c(t_0, x) &= 0, \\ \text{Randbedingungen} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c(t, x) &= 0, \\ J(x_0, t) &= n_e \left( cv - D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = J_{in}(t). \end{aligned} \quad (8.50)$$

Die Heaviside Anfangsbedingung ergibt die folgende Lösung [Kinzelbach 1992]:

$$c(x, t) = \frac{c_{in}}{2} \exp\left(\frac{xv}{2D}\right) \left( \exp\left(-\frac{xv\gamma}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x-vt\gamma}{\sqrt{4Dt}}\right) - \exp\left(\frac{xv\gamma}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x+vt\gamma}{\sqrt{4Dt}}\right) \right), \quad (8.51)$$

mit  $\gamma = \sqrt{1 + 4\frac{\lambda D}{v^2}}$ . Diese Funktion wird in Abb. 8.7 gezeigt, wobei die durchgezogene Linie den Abbau erster Ordnung darstellt (vergleiche mit Abb. 5.9 für den konservativen Fall).

### Konzentrationsrandbedingung

Für den Fall einer Konzentrationsrandbedingung und Abbau wird die Advektions-Dispersionsgleichung zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= -\lambda c, \\ \text{Anfangsbedingung} \quad c(t_0, x) &= 0, \\ \text{Randbedingung} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c(t, x) &= 0, \\ c(t, x_0) &= c_0, \end{aligned} \tag{8.52}$$

was zu einer modifizierten Lösung führt, die sich von Gl. (8.51) im Vorzeichen des letzten Terms unterscheidet [Ogata & Banks 1962]:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \exp\left(\frac{xv}{2D}\right) \left( \exp\left(-\frac{xv\gamma}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x-vt\gamma}{\sqrt{4Dt}}\right) + \exp\left(\frac{xv\gamma}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x+vt\gamma}{\sqrt{4Dt}}\right) \right). \tag{8.53}$$

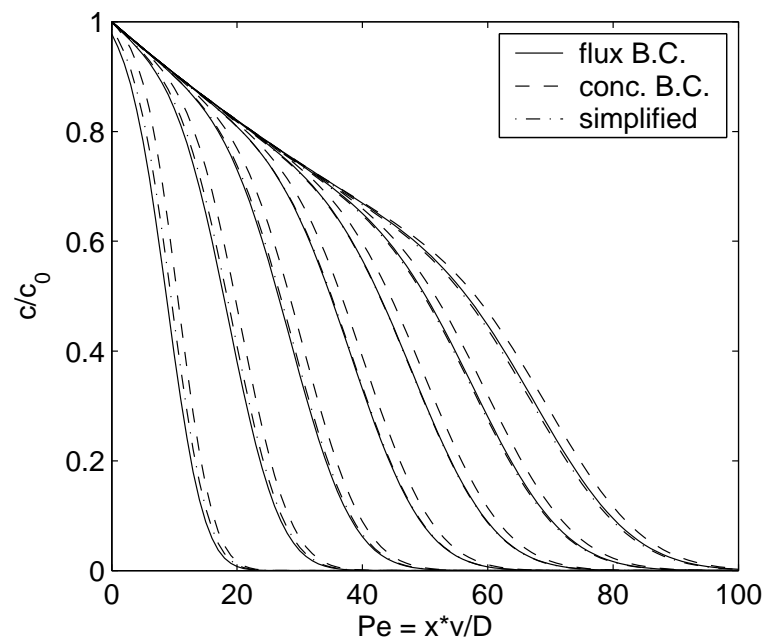
Die Abbildungen 5.9 & 8.7 zeigen einen Vergleich zwischen den Lösungen für die zwei Arten von Randbedingungen. Mit einem gleichbleibenden Massenfluss ist die Konzentration anfänglich kleiner als mit einer gleichbleibenden Konzentration. Der Grund für den Unterschied liegt am dispersiven Fluss, welcher am Anfang, wegen des großen Konzentrationsgradienten, recht groß ist. In den meisten praktischen Anwendungen ist der Unterschied unerheblich, da wir von großen Peclet-Zahlen ausgehen.

### Vereinfachte Lösungen

Im Abschnitt 5.3.1 wurde eine vereinfachte Lösungen für den Fall einer hohen Peclet-Zahl gegeben. Eine ähnlich vereinfachte Lösung existiert für den Fall mit linearem Abbau, wenn zusätzlich die Damköhler-Zahlen klein sind:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x-vt}{\sqrt{4Dt}}\right) \exp\left(-\frac{\lambda x}{v}\right), \tag{8.54}$$

wobei  $c_0$  durch  $c_{in}$  im Fall einer flussbezogenen Randbedingung ersetzt werden muss. Diese Lösung ist in Abb. 8.7 als Strichpunktlinie gezeigt. Im konservativen Fall ist die vereinfachte Lösung zwischen den korrekten Lösungen für die Fluss- und Konzentrationsrandbedingung, Gln. (8.51 & 8.53). Im reaktiven Fall führt die vereinfachte Lösung zu niedrigeren Werten an der Front. Der Grund dafür ist, dass wir die advective Fliesszeit  $x/v$  im Abbauterm verwenden. Das führt dazu, dass gelöste Partikel, die durch Dispersion weiter nach vorn verfrachtet werden als  $vt$ , wie ältere Partikel behandelt werden, was dann zu einer niedrigeren Konzentration führt.



**Abbildung 8.7:** Konzentrationsprofil in einem halbunendlichen Gebiet mit permanenter Einleitung. Abbau erster Ordnung mit  $\lambda \cdot D/v^2 = 10^{-2}$ . Vergleiche diese Lösung mit der in Abb. 5.9 für den konservativen Fall.

# Kapitel 9

## Quell-/Senkterme 2: Partitionierung

In diesem Kapitel werden wir Quell-/Senkterme weiter untersuchen. Es werden konservative Stoffaustauschprozesse beschrieben, bei denen gelöste Stoffe von einer Phase in eine andere übertreten.

Betrachten wir ein System das aus einem Fluid und noch mindestens einer anderen Phase besteht. Wir könnten uns für den Verbleib eines in Wasser gelösten Stoffes interessieren, welches in eine Gasphase oder eine nicht-wässrige Flüssigphase überführt werden kann oder das aus einer nicht-wässrigen Flüssigphase stammt. Gelöste Stoffe können auch an Oberflächen sorbieren. In der Massenbilanz müssen wir das Speichervermögen in allen Phasen berücksichtigen, auch wenn der Transport nur in einer Phase stattfindet.

### 9.1 Mehrphasensysteme im Gleichgewicht

Bringt man zwei Phasen miteinander in Kontakt, so stellt sich nach ausreichend langer Zeit ein Gleichgewichtszustand bezüglich der Bestandteile ein. Die Gleichgewichtslage lässt sich grundsätzlich mit den Gesetzen der (chemischen) Thermodynamik bestimmen. Im Gleichgewichtszustand ist das chemische Potential eines Bestandteiles in allen Phasen identisch. Die Thermodynamik beschreibt jedoch nicht, wie lange es dauert, bis sich das Gleichgewicht einstellt.

#### 9.1.1 Verteilung zwischen Flüssig- und Gasphase

Die Konzentration des Stoffes  $i$  in der Gasphase kann als *Partialdruck*  $p_i$  ausgedrückt werden. Der Partialdruck beschreibt, welcher Anteil des Gasdruckes auf eine einzelne Substanz zurückgeführt werden kann. Er steht mit der volumetrischen Konzentration  $c_i$  (molare Konzentration) durch das ideale Gasgesetz in Verbindung:

$$p_i = c_i RT, \quad (9.1)$$

mit der idealen Gaskonstante  $R = 8.3144 J / (K * mol)$ , der absoluten Temperatur  $T$  (Einheit  $K$ ) und der molaren Konzentration  $c_i$  in der Gasphase.

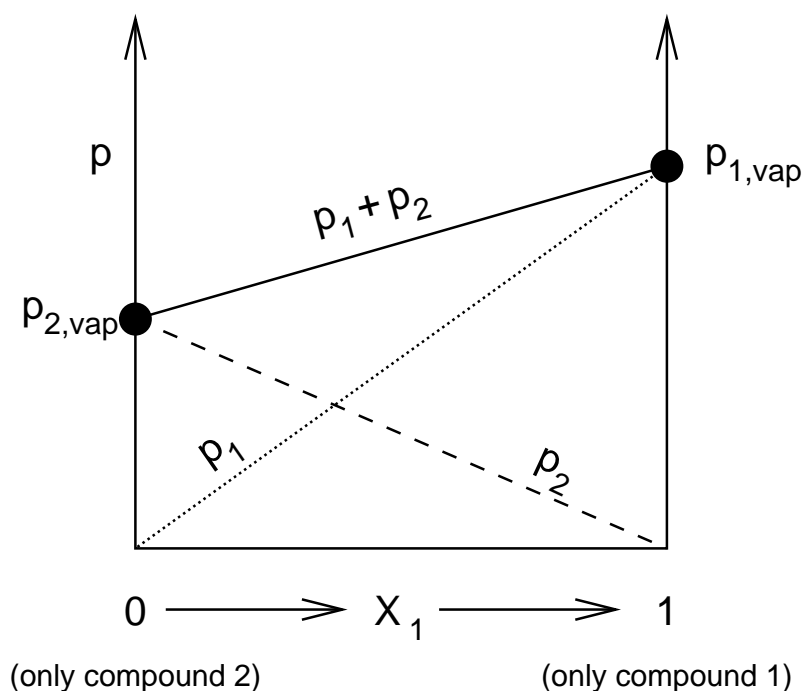
#### Raoult'sches Gesetz

Lineare Verteilungsgesetze zwischen einem flüssigen Stoffgemisch und einer Gasphase werden ausführlich in den Vorlesungen der Thermodynamik und der physikalischen Chemie

behandelt. Im Folgenden betrachten wir eine binäre Flüssigkeit, die zwei Bestandteile hat. Die Anzahl der Mol eines Stoffes  $i$  geteilt durch die Gesamtanzahl aller Mol in einer Flüssigkeit wird *Molbruch*  $X_i$  genannt. Der Wert  $X_i = 1$  zeigt an, dass es sich um eine Reinphase mit der Komponente  $i$  handelt, wohingegen der Wert  $X_i = 0$  bedeutet, dass der Stoff  $i$  im Gemisch nicht enthalten ist. Der Gleichgewichtspartialdruck über der Reinphase wird als Sättigungsdampfdruck  $p_{\text{vap}}$  bezeichnet. Da der Gleichgewichtspartialdruck  $p_i$  im Gemisch die Werte  $p_i = 0$  für  $X_i = 0$  und  $p_i = p_{\text{vap}}$  für  $X_i = 1$  annimmt, besteht das einfachste Modell für den Partialdruck für beliebige Werte von  $X_i$  in einer linearen Interpolation zwischen den beiden Grenzfällen:

$$p_i = p_{\text{vap}} X_i. \quad (9.2)$$

Dieser Ausdruck ist als *Raoultssches Gesetz* bekannt. Abb. 9.1 zeigt die Partialdrücke für eine binäre Flüssigkeit, die dem Raoultsschen Gesetz folgt. Das Raoultssche Gesetz kann üblicherweise für Gemische von chemisch ähnlichen Substanzen angewendet werden. Ein Beispiel wäre ein Gemisch von Benzol, Toluol und Xylol oder die Hauptbestandteile eines Benzingemisches. Wenn sich die Substanzen chemisch zu stark unterscheiden, gilt das Raoultssche Gesetz nur noch für Molenbrüche nahe eins.



**Abbildung 9.1:** Partialdrücke der beiden Komponenten eines binären Gemisches entsprechend dem *Raoultsschen* Gesetz.

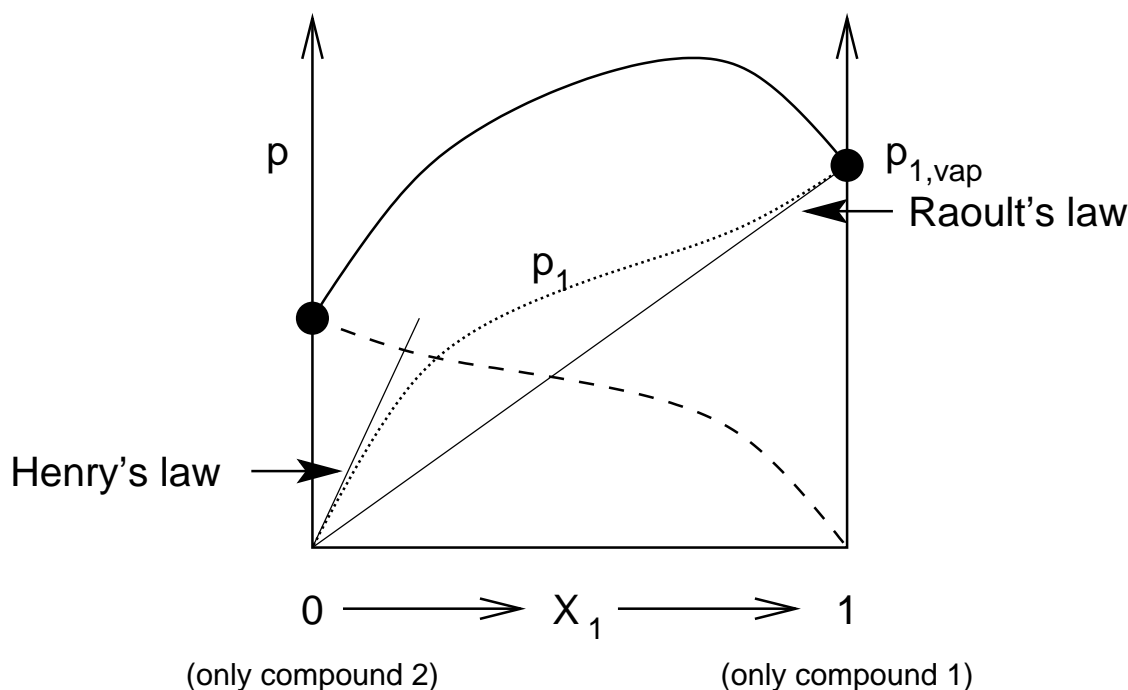
### Henrysches Gesetz

Wir betrachten jetzt ein binäres Gemisch von zwei chemisch stark unterschiedlichen Substanzen. Ein Beispiel wäre das Gemisch von dem sehr polaren Ethanol mit dem unpolaren Benzol. Für kleine Konzentrationen von Komponente 1 sind die Moleküle dieser Komponente praktisch nur von Molekülen der Komponente 2 umgeben. Das Limit  $X_1 \rightarrow 0$  wird als *ideal verdünnte Lösung* von Komponente 1 bezeichnet. In diesem Regime bestimmt ausschließlich die Interaktion zwischen den beiden Stoffen, ob Komponente 1 aus der Flüssig-

keit "verdrängt" wird, was einen hohen Partialdruck erzeugt, oder ob sie in der Flüssigkeit gehalten wird, was zu einem niedrigen Partialdruck führt. Die Wechselwirkung zwischen zwei chemisch unterschiedlichen Molekülen kann sich dramatisch von der Wechselwirkung zwischen zwei gleichartigen unterscheiden. Entsprechend ist das Raoult'sche Gesetz nicht mehr anwendbar. Wir können jedoch für sehr kleine Konzentrationen ein anderes lineares Verteilungsgesetz anwenden, das *Henrysche Gesetz*:

$$p_i = c_i H_i RT, \quad (9.3)$$

wobei  $H_i$  [-] der dimensionslose Henry-Koeffizient ist. Manchmal wird auch  $H_i RT$  zum dimensionsbehafteten Henry-Koeffizienten (Einheit  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$ ) zusammengefasst. Das Henry-Gesetz ist sehr wichtig für die Beschreibung des Gas/Wasseraustausches schlecht-löslicher und leichtflüchtiger Substanzen wie die meisten chlorierten Hydrokarbonate.

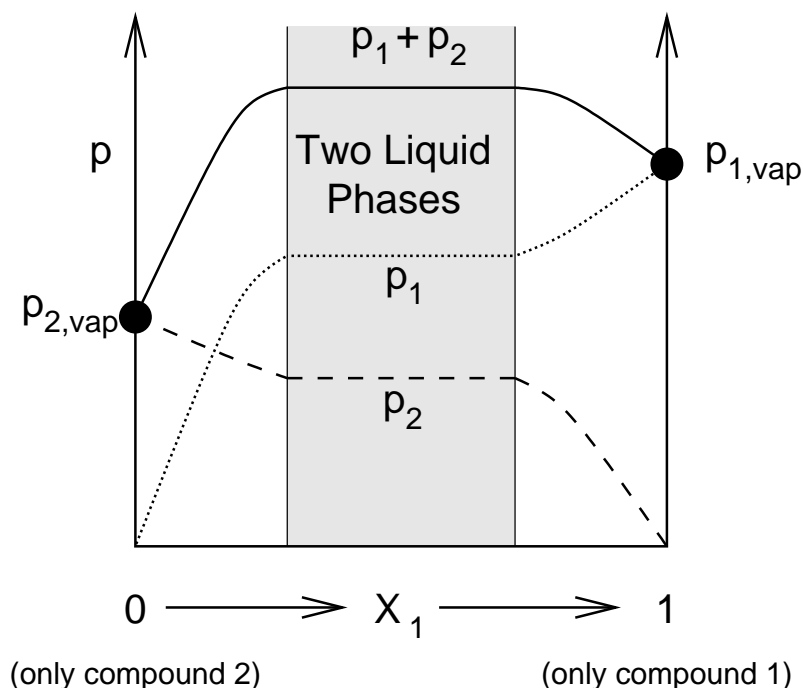


**Abbildung 9.2:** Partialdrücke der Komponenten eines realen binären Gemisches. Das Raoult'sche Gesetz gilt für den Grenzfall  $X_i \rightarrow 1$ , Henrysches Gesetz für  $X_i \rightarrow 0$ .

Abb. 9.2 zeigt eine typische Partialdruckkurve  $p_i(X_i)$  für ein binäres Gemisch. Im Grenzfall  $X_1 \rightarrow 1$  sind die Moleküle der Komponente 1 nur von ihresgleichen umgeben. Hier gilt das Raoult'sche Gesetz. Im anderen Grenzfall  $X_1 \rightarrow 0$  kann das Henry'sche Gesetz verwendet werden. Der Übergangsbereich ist nichtlinear.

### Partitionierung in Systemen mit nicht vollständig mischbaren Komponenten

Wir betrachten nun ein binäres System, bei dem sich die beiden Komponenten nicht in jedem Verhältnis zueinander mischen lassen. Ein Beispiel wäre das System bestehend aus n-Butanol und Wasser. Über einen bestimmten Bereich von  $X_i$  beobachten wir zwei Flüssigphasen anstatt einer. Im gegebenen Beispiel wäre dies eine Wasserphase, die mit Butanol gesättigt ist, und eine Butanolphase, die mit Wasser gesättigt ist. Die Partialdrücke der beiden Komponenten müssen für den gesamten Zweiphasenbereich konstant sein. Abb. 9.3 veranschaulicht den Zusammenhang.



**Abbildung 9.3:** Partialdrücke für ein binäres System mit Mischungslücke.

Das geschilderte Verhalten ist typisch für Gemische von Wasser und unpolaren organischen Lösungsmitteln. Derartige Stoffe gehören zu den wichtigsten Grundwasserschadstoffen. In vielen Fällen ist die Löslichkeit von Wasser in diesen Stoffen (und von diesen Stoffen in Wasser) so gering, dass der Partialdruck der gelösten Komponente bei Sättigung identisch zum Dampfdruck ist. Für diesen Grenzfall können wir den Henry-Koeffizienten eines Stoffes aus der Wasserlöslichkeit des Stoffes und seinem Dampfdruck errechnen:

$$H_i \approx \frac{p_{\text{vap},i}}{c_{\text{sat},i}RT}. \quad (9.4)$$

### 9.1.2 Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten

Die oben aufgeführten Verteilungsgesetze können auf Gleichgewichte zwischen mehreren Flüssigphasen übertragen werden. Zur Herleitung der Verteilungskoeffizienten können wir uns eine virtuelle Gasphase vorstellen. Dann ergibt sich der Verteilungskoeffizient zwischen den beiden Flüssigphasen aus dem zwischen der ersten Flüssigkeit und dem Gas mal dem zwischen der zweiten Flüssigkeit und dem Gas. Im einfachsten Fall erhalten wir eine lineare Verteilung:

$$c_i = c_{\text{sat}}X_i, \quad (9.5)$$

in der  $c_i$  die wässrige Konzentration von Komponente  $i$  darstellt,  $c_{\text{sat}}$  die Sättigungskonzentration (Löslichkeit), und  $X_i$  der Molbruch in der nicht-wässrigen Flüssigphase. Als Beispiel können wir das Raoult'sche Gesetz verwenden, um die wässrigen Konzentrationen der Hauptbestandteile eines Benzingemisches im Kontak mit Wasser zu errechnen.

## 9.2 Sorption

Wenn eine Feststoffphase vorhanden ist, lagern sich Teile der in der Flüssigkeit transportierten Substanz zeitweilig an diese Feststoffphase an. Das Verhältnis von sorbiertem zu nicht-sorbiertem Material wird durch das Verteilungsgesetz für verschiedene Komponenten bestimmt.

Dies ist ein anderer Prozess als die Ausfällung oder die irreversible chemische Reaktion einer Anlagerung an eine Feststoffphase. Für die beiden letzten Prozesse wird ein Teil des Stoffes permanent aus dem Fluss entfernt. Diese Situation wurde als Quell-/Senkterm in Kapitel 8 behandelt. Der hier beschriebene Prozess, Sorption, ist eine temporäre Anlagerung eines Teils der gelösten Masse an eine Feststoffphase. Nachdem die gesamte gelöste Masse abtransportiert wurde, ist auch keine sorbierte Masse mehr vorhanden.

Sorbierende Stoffe werden oft als Massenanteil in der Feststoffphase quantifiziert

$$s = \frac{M_{\text{Stoff}}}{M_{\text{Feststoff}}}. \quad (9.6)$$

Es gibt mehrere Modelle, die ein Beschreiben des Verteilungskoeffizienten der Sorption  $s$  ermöglichen. Diese Modelle unterscheiden sich in der Beziehung zwischen  $s$  und der Konzentration in der Flüssigphase, beruhen jedoch alle auf empirischen Parametern (siehe Tabelle 9.1).

### 9.2.1 Lineare Verteilung zwischen Wasser und einer Feststoffphase

Wie für die oben beschriebene Verteilung, ist auch hier der einfachste Fall die Sorption beschrieben mit einem linearen Verteilungsgesetz:

$$\frac{\text{sorbierter Stoff}}{\text{Feststoff}} = s = K_d c, \quad (9.7)$$

wobei  $K_d$  [ $\text{L}^3 \text{M}_{\text{fest}}^{-1}$ ] der Feststoff-Wasserverteilungskoeffizient ist. Der  $K_d$ -Wert beschreibt das Konzentrationsverhältnis des Stoffes in der sorbierten und der wässrigen Phase.

Nichtpolare Substanzen sorbieren in Böden und Grundwasserleitern vornehmlich an den organischen Bodenbestandteilen. Wenn man die Sorption an Mineraloberflächen vernachlässigt, kann der  $K_d$ -Wert eines Stoffes in einem bestimmten Boden aus dem Verteilungskoeffizienten zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser  $K_{OC}$  [ $\text{L}^3 \text{M}_{\text{C}_{\text{org}}}^{-1}$ ] sowie dem Massenanteil des organischen Kohlenstoffs  $f_{OC}$  [-] am Feststoff abgeschätzt werden [Karickhoff et al. 1979]:

$$K_d = K_{OC} f_{OC}. \quad (9.8)$$

### 9.2.2 Nichtlineare Sorption

Sorptionsexperimente zeigen häufig eine nichtlineare Beziehung zwischen sorbierter Masse und wässriger Konzentration. Die Kurve, die die **sorbierte Gleichgewichtskonzentration** als Funktion der wässrigen Konzentration beschreibt, wird als **Sorptionsisotherme** bezeichnet.



Tabelle 9.1: Verteilungseigenschaften ausgesuchter Schadstoffe unter Standardbedingungen ( $20^{\circ}\text{C}$ ,  $10^5\text{Pa}$ ) [Mabey et al. 1982].

Stoff	Molmasse [g/mol]	Löslichkeit [mg/ℓ]	Dampfdruck [ $10^5\text{ Pa} = \text{bar}$ ]	Henry-Koeffizient [ $10^5\text{ Pa m}^3/\text{mol}$ ]	$K_{OC}$ -Wert [ℓ/kg]
Tetrachlorethen (PER)	165.85	200	$1.84 \cdot 10^{-2}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	364
Trichlorethen (TRI)	131.39	1100	$7.62 \cdot 10^{-2}$	$8.98 \cdot 10^{-3}$	126
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	96.94	600	0.43	$6.61 \cdot 10^{-2}$	59
Chlorethen (Vinylchlorid)	62.5	2700	3.5	$8.04 \cdot 10^{-2}$	8.2
Benzol	78.12	1780	0.125	$5.43 \cdot 10^{-3}$	65
Toluol	92.13	535	$3.78 \times 10^{-2}$	$6.57 \cdot 10^{-3}$	300
<i>p</i> -Xylol	106.17	180	$8.8 \cdot 10^{-3}$	$5.20 \cdot 10^{-3}$	260
<i>p</i> -Dichlorbenzol	147.01	79	$1.55 \cdot 10^{-3}$	$3.06 \cdot 10^{-3}$	1700
Naphthalin	128.2	31.7	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$4.54 \cdot 10^{-4}$	940
Anthracen	178.2	0.045	$2.24 \cdot 10^{-8}$	$8.49 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^4$
Phenol	94.11	$9.3 \cdot 10^4$	$4.49 \cdot 10^{-4}$	$4.48 \cdot 10^{-7}$	14.2
2,3,7,8-TCDD (Dioxin)	321.97	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	$3.72 \cdot 10^{-5}$	$\approx 10^6$

**Freundlich-Isotherme** Das einfachste nichtlineare Modell einer Sorptionsisotherme ist die *Freundlich-Isotherme*:

$$s(c) = Kc^n. \quad (9.9)$$

Diese Kurve beinhaltet neben einem Verteilungskoeffizienten  $K$  einen Exponenten  $n$ . Die Koeffizienten können aus Messdaten zum Beispiel durch Minimierung der Fehlerquadrate oder durch eine lineare Regression bei doppel-logarithmischer Auftragung ermittelt werden (siehe auch Abb. 9.4):

$$\ln s = \ln K + n \ln c; \quad (9.10)$$

**Langmuir-Isotherme** Während die Freundlich-Isotherme im Wesentlichen empirisch begründet ist, liegt der *Langmuir-Isotherme* ein Sorptionsmechanismus zugrunde:

$$s = \frac{s_{\max} c}{c + K}, \quad (9.11)$$

wobei  $s_{\max}$  die maximale sorbierte Konzentration und  $K$  die sogenannte Halbsättigungskonzentration ist, bei der die sorbierte Konzentration  $s$  gerade 50% ihres Maximalwertes erreicht. Die Koeffizienten können neben der Minimierung der Fehlerquadrate auch aus einer linearen Regression von  $c/s$  als Funktion von  $c$  errechnet werden:

$$\frac{c}{s} = \frac{c}{s_{\max}} + \frac{K}{s_{\max}}. \quad (9.12)$$

Die Steigung der  $c/s$ -von- $c$ -Gerade ergibt  $1/s_{\max}$  und der Ursprungsachsenabschnitt  $K/s_{\max}$ .

Die Langmuir-Isotherme beruht auf der Annahme, dass es eine begrenzte *Anzahl an Sorptionsplätzen* gibt (im Ionenaustausch bezeichnen wir dies als die Ionenaustauschkapazität). Im Folgenden bezeichnen wir die Sorptionsplätze mit X und die sorbierende Substanz mit A. Dann können wir den Sorptionsvorgang als chemische Reaktion formulieren:



mit einem Gleichgewicht, das dem Massenwirkungsgesetz gehorcht:

$$K_{eq} = \frac{s_A}{s_{\text{free}} c_A}, \quad (9.13)$$

wobei  $K_{eq}$  die Gleichgewichtskonstante und  $s_A$ ,  $s_{X_{\text{free}}}$ ,  $c_A$  die Konzentrationen des sorbierten Stoffes XA, der freien Sorptionsplätze  $X_{\text{free}}$  und der wässrigen Komponente A, sind. Wenn keine anderen sorbierenden Substanzen vorhanden sind, ergibt sich die Anzahl der freien Sorptionsplätze aus der totalen Anzahl von Sorptionsplätzen minus denjenigen die von A belegt sind:

$$s_{\text{free}} = s_{\max} - s_A. \quad (9.14)$$

Hieraus folgt:

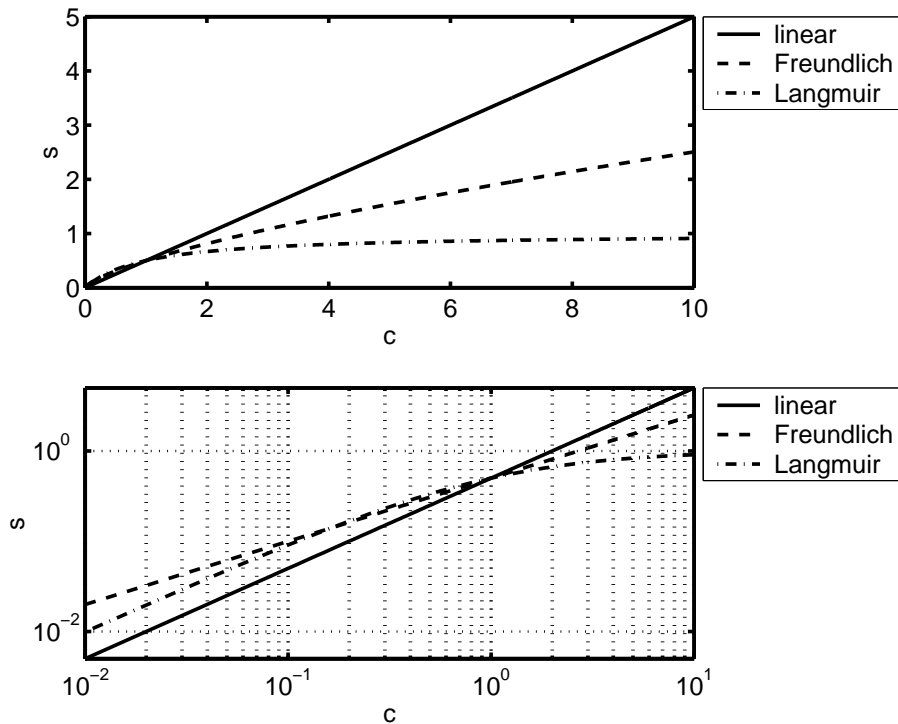
$$K_{eq} = \frac{s_A}{(s_{\max} - s_A) c_A}, \quad (9.15)$$

$$\Leftrightarrow s_A = K_{eq} s_{\max} c_A - K_{eq} s_A c_A,$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow s_A &= \frac{K_{eq} s_{\max} c_A}{1 + K_{eq} c_A}, \\ &= \frac{s_{\max} c_A}{\frac{1}{K_{eq}} + c_A}. \end{aligned} \quad (9.16)$$

Das heißt, die Halbsättigungskonzentration entspricht dem Kehrwert der Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}$ .

Wie im Abschnitt 8.1 diskutiert wird, kann man die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion aus der freien Reaktionsenthalpie errechnen. Die Sorption eines Ions an eine geladene Oberfläche beinhaltet mindesten zwei Energien: die elektrostatische Anziehung/Abstoßung des Ions an die/von der geladenen Oberfläche und die Bindungsenergie an die Oberfläche. Sogenannte *Oberflächenkomplexierungsmodelle* berücksichtigen beide Energiearten und führen zu Sorptionsisothermen, die von der Ladung der Oberfläche abhängen [Dzombak & Morel 1990].



**Abbildung 9.4:** Sorptionsisothermen bei linearer und doppelt-logarithmischer Auftragung.

Abb. 9.4 zeigt die behandelten Isothermen in linearer und doppelt-logarithmischer Auftragung. Wenn nur kleine Bereiche der Isotherme bekannt sind, ist eine Unterscheidung der Typen ziemlich schwierig. Insbesondere kann die Sorptionskapazität  $s_{\max}$  nur ermittelt werden, wenn Konzentrationen  $c \gg K$  in der gelösten Phase vorliegen. Allerdings unterscheiden sich die Langmuir- und Freundlich-Isothermen auch am Ursprung: Für  $n < 1$  (das ist der Fall, in dem eine Verwechslung zwischen den beiden Isothermen überhaupt auftreten kann,) hat die Langmuir-Isotherme eine definierte Ableitung  $\partial s / \partial c = s_{\max} / K$ , während die Freundlich-Isotherme nicht differenzierbar ist.

### 9.2.3 Konkurrierende Sorption

Das Langmuir-Modell kann direkt auf mehrere Substanzen ausgedehnt werden, die um die gleichen Sorptionsplätze konkurrieren. Dies tritt u.A. im Ionenaustausch auf Austauschharzen und in Böden sowie bei der Sorption nichtpolarer Substanzen auf Aktivkohle auf. Wir betrachten Komponente  $A_i$  mit der wässrigen Konzentration  $c_i$  und der sorbierten

Konzentration  $s_i$ . Das Massenwirkungsgesetz gilt immer noch:

$$K_{eq,i} = \frac{s_i}{s_{free} c_i}. \quad (9.17)$$

Der Unterschied liegt in der Anzahl der freien Sorptionsplätze, die nun von den Konzentrationen aller sorbierten Substanzen abhängen:

$$s_{free} = s_{\max} - \sum_{j=1}^n s_j, \quad (9.18)$$

wobei  $n$  die Zahl der sorbierenden Substanzen darstellt. Hieraus ergibt sich für die sorbierte Konzentration von Stoff  $i$ :

$$s_i = c_i K_{eq,i} \left( s_{\max} - \sum_{j=1}^n s_j \right). \quad (9.19)$$

Summation über alle Stoffe ergibt:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n s_i &= \left( \sum_{i=1}^n c_i K_{eq,i} \right) \left( s_{\max} - \sum_{i=1}^n s_i \right), \\ \Rightarrow \left( \sum_{i=1}^n s_i \right) \left( 1 + \sum_{i=1}^n c_i K_{eq,i} \right) &= s_{\max} \left( \sum_{i=1}^n c_i K_{eq,i} \right), \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^n s_i &= \frac{s_{\max} \left( \sum_{i=1}^n c_i K_{eq,i} \right)}{\left( 1 + \sum_{i=1}^n c_i K_{eq,i} \right)}, \end{aligned} \quad (9.20)$$

was die Summe aller sorbierten Konzentrationen als Funktion der wässrigen Konzentrationen ausdrückt. Einsetzen von Gl. (9.20) in Gl. (9.19) ergibt [Helfferich 1997]:

$$\begin{aligned} s_i &= c_i K_{eq,i} \left( s_{\max} - \frac{s_{\max} \left( \sum_{j=1}^n c_j K_{eq,j} \right)}{\left( 1 + \sum_{j=1}^n c_j K_{eq,j} \right)} \right), \\ &= c_i K_{eq,i} s_{\max} \left( 1 - \frac{\left( \sum_{j=1}^n c_j K_{eq,j} \right)}{\left( 1 + \sum_{j=1}^n c_j K_{eq,j} \right)} \right), \\ &= \frac{c_i s_{\max} K_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^n c_j K_{eq,j}}. \end{aligned} \quad (9.21)$$

Wenn wir die Gleichgewichtskonstanten  $K_{eq,i}$  durch die inversen Halbsättigungskonzentrationen  $K_i$  ersetzen, erhalten wir:

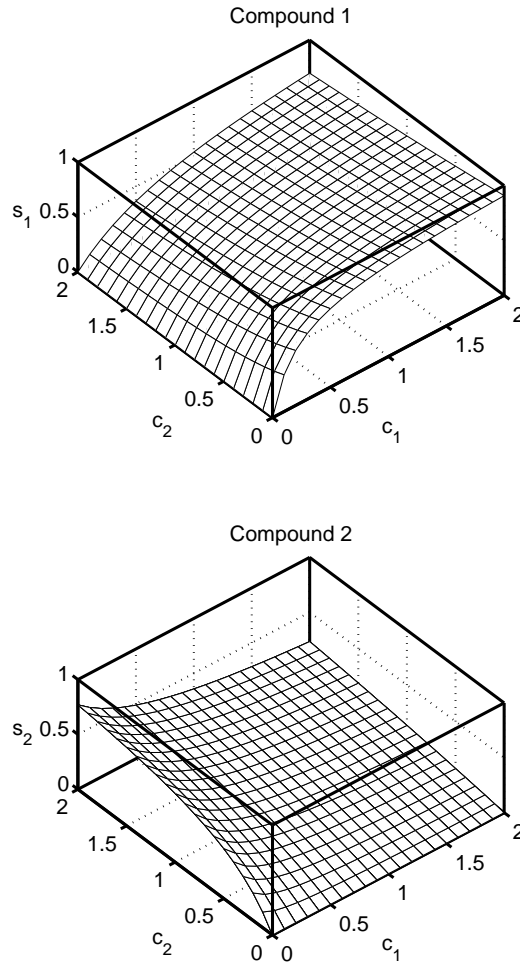
$$s_i = \frac{c_i s_{\max}}{K_i \left( 1 + \sum_{j=1}^n \frac{c_j}{K_j} \right)}. \quad (9.22)$$

Die Mehrkomponenten-Langmuir-Isotherme, Gl. (9.22), kann so umformuliert werden, dass sie der Einkomponentenform stärker ähnelt:

$$s_i = \frac{c_i s_{\max}}{c_i + K_i \left( 1 + \sum_{j \neq i} \frac{c_j}{K_j} \right)}, \quad (9.23)$$

wobei  $\sum_{j \neq i}$  eine Summation über alle Komponenten, ohne Komponente  $i$ , ist. Damit kann das Vorhandensein konkurrierender Sorbate auch als Erhöhung der Halbsättigungskonzentration aufgefasst werden. Die Halbsättigungskonzentration unter Konkurrenz  $K_i^{\text{comp}}$  steht zur substanzspezifischen Halbsättigungskonzentration  $K_i$  wie folgt in Beziehung:

$$K_i^{\text{comp}} = K_i \left( 1 + \sum_{j \neq i} \frac{c_j}{K_j} \right). \quad (9.24)$$



**Abbildung 9.5:** Konkurrierende Langmuir-Isothermen für zwei Komponenten.  $s_{\max} = 1$ ,  $K_1 = 0.2$ ,  $K_2 = 0.6$ .

Abb. 9.5 zeigt die sorbierte Konzentration von zwei konkurrierend sorbierenden Stoffen als Funktion der beiden wässrigen Konzentrationen. Komponente 1 sorbiert stärker ( $K_1 = 0.2$ ) als Komponente 2 ( $K_1 = 0.6$ ). Dies bewirkt, dass eine bestimmte Konzentration von Komponente 1 eine stärkere Minderung der Sorption von Komponente 2 bewirkt als die gleiche Konzentration von Komponente 2 auf Komponente 1. Konkurrierende Sorption kann sowohl in natürlichen als auch in technischen Systemen sehr wichtig sein. Beispiele hierfür sind:

- Die Sorption unterschiedlicher Schwermetalle in Böden und Sedimenten,

- der Ionenaustausch verschiedener Anionen oder Kationen in Austauschersäulen in Wasserreinigungsanlagen,
- die Sorption organischer Stoffe (Schadstoffe und natürlich vorkommende organische Materialien) an Aktivkohle.

”Böse Überraschungen” ergeben sich insbesondere bei einer Veränderung der Zusammensetzung im Zulaufwasser. Wenn sich die Konzentrationen der besser sorbierenden Substanzen erhöhen, werden die schlechter sorbierenden Substanzen schlagartig in hohen Konzentrationen freigesetzt.

### 9.3 Berücksichtigung einer sorbierenden Phase in der Transportgleichung

Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Transportgleichung im Grundwasser verändert, wenn wir eine sorbierende Phase berücksichtigen. An der Ausgangsgleichung für die Erstellung der Massenbilanz in einem eindimensional durchströmten Kontrollvolumen verändert sich zunächst nichts:

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \dot{m}(x + \Delta x) - \dot{m}(x) = V_e r + Q_{in} c_{in} - Q_{out} c. \quad (9.25)$$

Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass sich die Masse im Kontrollvolumen aus einem gelösten und einem sorbierten Anteil zusammensetzt:

$$m = [c_w n_e + c_s (1 - n_e)] A \Delta x, \quad (9.26)$$

wobei  $c_w$  die Konzentration im Wasser und  $c_s$  eine volumenbezogene Konzentration in der sorbierenden Phase ist. In Gl. (9.25) sind wir davon ausgegangen, dass Reaktionen nur in der wässrigen Phase stattfinden. Um zusätzlich reaktive Quellen und Senken in der sorbierenden Phase zu berücksichtigen, müssen wir einen Term  $(1 - n_e) r_s V$  auf der rechten Seite addieren. Wenn die Feststoffphase sich nicht bewegt, wie das in Grundwasserleitern der Fall ist, dann hängen die advektiv-dispersiven Massenflüsse nur von der Konzentration  $c_w$  im Wasser ab. Damit kann unter Verwendung der gleichen Zwischenschritte wie für die Entwicklung von Gl. (5.14) folgende Transportgleichung bei konstantem Querschnitt formuliert werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_e c_w + (1 - n_e) c_s) + \frac{\partial}{\partial x} \left( q c_w - n_e D_e \frac{\partial c_w}{\partial x} \right) = n_e r_w + (1 - n_e) r_s + q_{in} c_{in} - q_{out} c_w. \quad (9.27)$$

Im Vergleich zu Gl. (5.14) enthält Gl. (9.27) zusätzlich einen Speicherterm und einen reaktiven Quell-/Senkterm in der sorbierenden Phase. Für die weitere Analyse gehen wir von einer konstanten Porosität aus und vernachlässigen laterale Zu- und Abflüsse:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{\partial n_e}{\partial x} = 0, \quad (9.28)$$

$$q_{in} = q_{out} = 0. \quad (9.29)$$

Dann ergibt sich nach Division mit  $n_e$  der Gl. (9.27):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( c_w + \frac{(1 - n_e)}{n_e} c_s \right) + v \frac{\partial c_w}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e \frac{\partial c_w}{\partial x} \right) = r_w + \frac{(1 - n_e)}{n_e} r_s. \quad (9.30)$$

Die erweiterte Transportgleichung, Gl. (9.30), gilt unabhängig davon, ob für die Sorption Gleichgewicht angenommen wird oder nicht. Dies ist dadurch bedingt, dass der Speicherterm die Summe der Konzentrationen in beiden Phasen beinhaltet.

### 9.3.1 Annahme des lokalen Sorptionsgleichgewichts

Die Transportgleichung mit Sorption, Gl. (9.30), beinhaltet zwei Konzentrationen für eine Substanz. Das heißt, wir haben eine Gleichung für zwei Unbekannte. Die Substanz kann zwischen den Phasen hin und her transportiert werden, was durch gekoppelte allgemeine Differentialgleichungen über die Zeit für  $c_w$  und  $c_s$  beschrieben wird. Wenn das Sorptionsgleichgewicht erreicht ist, dann ist die Sorptions- und Desorptionsrate gleich. Nur wenn wir davon ausgehen, dass an jedem Punkt innerhalb des Gebietes das Sorptionsgleichgewicht erreicht ist, besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den beiden Konzentrationen und kann algebraisch mit Hilfe einer Isothermen ausgedrückt werden:

$$c_s(x) = f(c_w(x)). \quad (9.31)$$

Ausdrücke für die Sorptionsisothermen wurden in Abschnitt 9.2 behandelt. Wir können nun die Kettenregel der Differentiation auf die Zeitableitung der sorbierten Konzentration anwenden:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \frac{\partial c_s}{\partial c_w}, \quad (9.32)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( c_w + \frac{(1-n_e)}{n_e} c_s \right) = \underbrace{\left( 1 + \frac{(1-n_e)}{n_e} \frac{\partial c_s}{\partial c_w} \right)}_{=R(c_w)} \frac{\partial c_w}{\partial t}, \quad (9.33)$$

wobei  $R(c_w)$  als *Retardationskoeffizient* bekannt ist. Die Transportgleichung mit Sorption, Gl. (9.30), kann nun als Gleichung für die Konzentration im Wasser allein ausgedrückt werden:

$$R \frac{\partial c_w}{\partial t} + v \frac{\partial c_w}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e \frac{\partial c_w}{\partial x} \right) = r_w + \frac{(1-n_e)}{n_e} r_s. \quad (9.34)$$

Der Retardationskoeffizient hängt von der Sorptionsisotherme ab. Die in Abschnitt 9.2 verwendete massenbezogene Konzentration  $s$  kann mittels der Dichte des Feststoffes in die volumenbezogene Konzentration  $c_s$  im Feststoff umgerechnet werden:

$$c_s = s \rho_s. \quad (9.35)$$

Damit ergeben sich die in Tabelle 9.2 aufgelisteten Retardationskoeffizienten für die dargestellten Sorptionsisothermen. Nur im Fall der linearen Sorption ist der Retardationskoeffizient unabhängig von der Konzentration. Die Langmuir-Isotherme führt zu abnehmenden Retardationskoeffizienten mit zunehmender Konzentration. Bei der Freundlich-Isotherme hängt die Zu- oder Abnahme des Retardationskoeffizienten mit der Konzentration von  $n$  ab. Die Freundlich-Isotherme mit  $n < 1$  hat für  $c_w = 0$  sogar einen unendlich großen Retardationskoeffizienten.

Die allgemeine Definition des Retardationskoeffizienten lautet:

$$R(c) = \frac{1}{n_e} \frac{\partial c_t}{\partial c_w}, \quad \rightarrow \frac{M_{\text{sorbierter Stoff}}}{M_{\text{Feststoff}}} \quad (9.36)$$

$$c_t = n_e c_w + (1-n_e) \rho_s s(c), \quad (9.37)$$

$$\text{Falls nicht sorbiert} \Rightarrow c_t = n_e \cdot c_w$$

$$\frac{\partial c_t}{\partial c_w} = n_e + (1-n_e) \rho_s k c_w^{n-1} n$$

wobei  $c_t$  die *totale Konzentration* genannt wird [Helfferich 1981]. Die totale Konzentration ist die Masse der Substanz in allen Phasen geteilt durch das Gesamtvolumen (incl. Matrix).

**Tabelle 9.2:** Retardationskoeffizienten für die unterschiedlichen Sorptionsisothermen.

Name	Sorptionsisotherme		Retardationskoeffizient
linear	$s(c_w) = K_d c_w$	Gl. (9.7)	$R = 1 + \frac{(1-n_e)}{n_e} \rho_s K_d$
Freundlich	$s(c_w) = K c_w^n$	Gl. (9.9)	$R = 1 + \frac{(1-n_e)}{n_e} \rho_s K n c_w^{n-1}$
Langmuir	$s = \frac{s_{\max} c_w}{c_w + K}$	Gl. (9.11)	$R = 1 + \frac{(1-n_e)}{n_e} \rho_s \frac{s_{\max} K}{(c_w + K)^2}$

Für die Mehrkomponenten-Langmuir-Isotherme nach Gl. (9.22) erhalten wir einen Retardationskoeffizienten  $R_i$  für Komponente  $i$ , der von allen Konzentrationen  $c_j$  abhängt:

$$R_i = 1 + \frac{(1-n_e)}{n_e} \rho_s s_{\max} \frac{\left( K_i \left( 1 + \sum_j \frac{c_j}{K_j} \right) - c_i \right)}{K_i^2 \left( 1 + \sum_j \frac{c_j}{K_j} \right)^2}. \quad (9.38)$$

### Wirkung des Retardationskoeffizienten

Der Vergleich zwischen Gl. (9.34) und Gl. (5.27) zeigt, dass die Gleichgewichtssorption zu einem Vorfaktor für die zeitliche Ableitung der Konzentration im Wasser führt. Dieser Faktor, Retardationskoeffizient  $R$  genannt, ist immer größer eins. Das bedeutet, dass die advektiv-dispersiven Terme zu einer **langsameren Konzentrationsänderung** in Systemen mit Sorption führen als in Systemen ohne Sorption. Deshalb auch "Retardation", was "Verlangsamung" bedeutet. Dies ist darin begründet, dass mehr Masse gespeichert wird als nur die Masse in der wässrigen Phase.

Weil  $R \geq 1$  ist, kann Gl. (9.34) wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} + \frac{v}{R} \frac{\partial c_w}{\partial x} - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e \frac{\partial c_w}{\partial x} \right) = \frac{r_w}{R} + \frac{(1-n_e)}{n_e} \frac{r_s}{R}. \quad (9.39)$$

Dies sieht wie eine Advektion-Dispersionsgleichung für die Konzentration  $c_w$  mit retardierter Geschwindigkeit  $v/R$ , retardierter Diffusion  $D/R$  und retardierter Reaktionsrate  $r_w/R$  und  $r_s/R$ , aus. Obwohl der Term  $R$  mathematisch die Veränderung der Gesamtmasse in Bezug auf die gelöste Konzentration repräsentiert, ist diese Gleichung immernoch eine Gleichung für die Gesamtmasse.

Dennoch lässt sich diese Gleichung auch als ADG der gelösten Masse verstehen. Ein Teil der Gesamtmasse wird im Fluid mitbewegt und ein anderer Teil wird sorbiert. Das bedeutet, dass ein Teil der Masse die Geschwindigkeit des Fluides hat und der andere Teil null. Deshalb ist die mittlere Geschwindigkeit der Substanz kleiner als die Geschwindigkeit des Wassers, wie durch die retardierte Geschwindigkeit  $v/R$  angedeutet. Ähnliche Argumente können auch für den Diffusionsterm  $D/R$  gefunden werden.

Die wahre Natur der Gleichung wird klar, wenn wir uns den Reaktionsterm auf der rechten Seite der Gleichung genauer ansehen. Als Beispiel sehen wir uns den Fall für



Abbau an ( $r = -\lambda c$ ). Wenn, aus irgend einem bestimmten Grund, ein Material nur in der Fluidphase, aber nicht im sorbierten Zustand abgebaut wird, dann wird die Abbaurate zu  $\lambda/R$  und der Term auf der rechten Seite zu  $-\frac{\lambda}{R}c_w$ . Somit läuft der Abbau langsamer ab. Wenn aber, als anderes Extrem, die Abbaurate für sorbiertes wie nicht sorbiertes Material gleich ist, dann hat der Sorptionsprozess keinen Einfluss auf den Abbau. Der Abbauterm wird dann zu  $-\frac{\lambda}{n_e R}c_t$ , wobei  $c_t$  die totale Konzentration ist, und der Abbau ist insgesamt nicht von Sorption betroffen.

Bsondere Beachtung verdient der Fall, wo die Feststoffphase nicht stationär ist, sondern sich bewegt, wie dies im Sedimenttransport der Fall ist. In diesem Fall müssen die Advektions- und Diffusionsterme für die sorbierende Phase zur ADG hinzugefügt werden und es wäre ersichtlicher, dass die ADG eine Gleichung eher für die Gesamtmasse als für die gelöste Masse ist.

Die oben gegebene Herleitung war für eine Dimension. In multiplen Dimensionen ändert sich nichts an der Definition des Retardationsfaktors  $R$ . Der einzige Unterschied besteht darin, dass in der ADG der Geschwindigkeitsvektor  $\mathbf{v}$  anstelle der eindimensionalen Geschwindigkeit  $v$  benutzt werden muss. Auch muss der Dispersionstensor  $\mathbf{D}$  anstelle des Skalars  $D$  benutzt werden.

### Wirkung auf die Form von Schadstofffahnen

Im Fall linearer Sorption im Gleichgewicht ist das Konzentrationsprofil im retardierten Fall im Wesentlichen identisch mit dem des nicht retardierten Falls. Der einzige Unterschied besteht darin, dass alles zu einem späteren Zeitpunkt statt findet. Im Fall einer nichtlinearen Sorption hängt der Retardationsfaktor von der Konzentration selber ab. Z.B., im Fall einer Langmuir-Isotherme ist  $R$  für kleine Konzentrationen größer. Deshalb sind Konzentrationsänderungen für kleine Konzentrationen stärker verlangsamt als für größere Konzentrationen, was zu einer Deformation des Konzentrationsprofils führt.

## 9.4 Analytische Lösungen für Transport mit Sorption

### 9.4.1 Charakteristikenmethode: advektiver Transport eines sorbierenden Tracers im lokalen Gleichgewicht

In Abschnitt 4.3.1 wurde die Charakteristikenmethode als eine analytische Lösungsmethode für die Advektionsgleichung vorgestellt. Nun ergänzen wir die Advektionsgleichung mit einem Speicherterm für die sorbierende Phase:

$$n_e \frac{\partial c_w}{\partial t} + (1 - n_e) \frac{\partial c_s}{\partial t} + q \frac{\partial c_w}{\partial x} = 0. \quad (9.40)$$

Wie wir bereits in der Herleitung von Gl. (9.34) diskutiert haben, können wir die zwei Speicherterme addieren wenn wir lokales Gleichgewicht annehmen:

$$R \frac{\partial c_w}{\partial t} + v \frac{\partial c_w}{\partial x} = 0, \quad (9.41)$$

wobei  $R$  der Retardationsfaktor ist, der von der tatsächlichen Konzentration abhängt. Gl. (9.41) kann dann umgeformt werden zu:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} + \frac{v}{R} \frac{\partial c_w}{\partial x} = 0, \quad (9.42)$$

so dass wir eine ähnliche Gleichung wie für den advektiven Transport eines idealen Tracers erhalten, Gl. (4.2). Dennoch haben wir  $v$  durch  $v/R$  ersetzt. Wenn wir das totale Differential anwenden, Gl. (4.6), erhalten wir:

$$\frac{dc_w}{dt} = 0 \text{ entlang } \frac{dx}{dt} = \frac{v}{R}. \quad (9.43)$$

### Lineare Sorption

Für den Fall linearer Sorption kann Gl. (9.43) wie Gl. (4.7) verwendet werden: wir konstruieren Charakteristiken die  $dx/dt = v/R$  erfüllen und ermitteln die Konzentrationen indem wir rückwärts oder vorwärts den Charakteristiken folgen. Für den Fall linearer Sorption im Gleichgewicht unterscheiden sich die Charakteristiken zum Fall mit einem idealisierten Tracer nur in einem steileren Anstieg des  $t(x)$ -Graphen, d.h., in der retardierten Ausbreitungsgeschwindigkeit.

### Nichtlineare Sorption: Verdünnungs-, Schock und indifferente Wellen

Die Begriffe *Verdünnungswelle*, *Schockwelle* und *indifferente Welle* entstammen der Wellentheorie für die Ausbreitung von Druck- und Oberflächenwellen. Im verallgemeinerten Sinn besteht eine Welle aus einer Variation einer Zustandsvariablen, die sich mit konstanter Geschwindigkeit durch das Gebiet fortpflanzt. Bei klassischen Wellen handelt es sich um Variationen des Drucks oder des Wasserstandes. Hier betrachten wir Variationen der Konzentration.

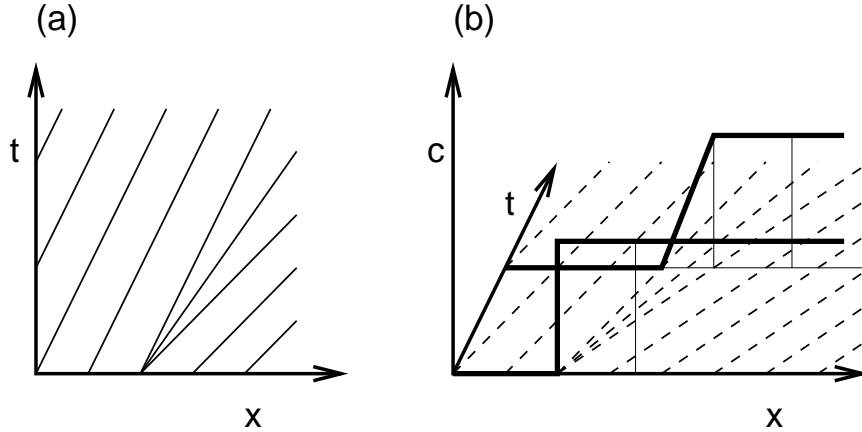
Für den Fall einer nichtlinearen Sorption ist der Verlauf der Charakteristik (und deshalb der Geschwindigkeiten) von der Konzentration abhängig, die entlang der Charakteristik fortgepflanzt wird. Hierbei können unterschiedliche Fälle auftreten:

**Verdünnungswelle:** Eine Verdünnungswelle bezeichnet eine Front die über die Zeit geglättet oder gestreckt wird. Das passiert wenn der unterstromige Teil sich schneller (d.h., weniger retardiert) als der oberstromige Teil bewegt. Ein Beispiel in der Hydraulik ist der Übergang von strömender zu schießender Strömung.

**Schockwelle:** Eine Schockwelle bezeichnet eine Front die immer steiler wird, bis sie die größt möglich Steigung hat. Das passiert wenn der unterstromige Teil langsamer ist (d.h., mehr retardiert) als der oberstromige Teil. Ein Beispiel aus der Hydraulik ist der Wechselsprung beim Übergang von schießender zu strömender Strömung. Der Wechselsprung ist eine Diskontinuität die einen augenblicklichen Anstieg des Wasserspiegels zur Folge hat. Ein Beispiel aus der Strömung mit kompressiblen Fluiden ist der Übergang von überkritischer zu unterkritischer Strömung beim Durchbrechen der Schallmauer ("Überschallknall"), der durch eine Schockwelle verursacht wird, hier in der Wirbelzone im Sog eines Überschallflugzeuges.

**Indifferente Welle:** Eine indifferente Welle bezeichnet eine Front die ihre Form nicht ändert, weil sich sowohl der ober- wie auch der unterstromige Teil mit der gleichen Ausbreitungsgeschwindigkeit bewegen.

**Beispiel 1** Abb. 9.6 zeigt die Charakteristiken für eine Substanz, die bei höheren Konzentrationen schwächer sorbiert. Die oberstromige Konzentration ist niedriger als die unterstromige. Hieraus folgt eine langsamere Fortpflanzung der oberstromigen Konzentration im Vergleich zur unterstromigen. Deshalb wird die Diskontinuität, die im Anfangszustand vorliegt, auseinandergezerrt. Ein solcher Fall wird als *Verdünnungswelle* bezeichnet. Die behandelten Regeln in Kapitel 4 zur Ermittlung der Konzentration sind direkt anwendbar; allerdings muss die Konzentrationsabhängigkeit der Retardation berücksichtigt werden.



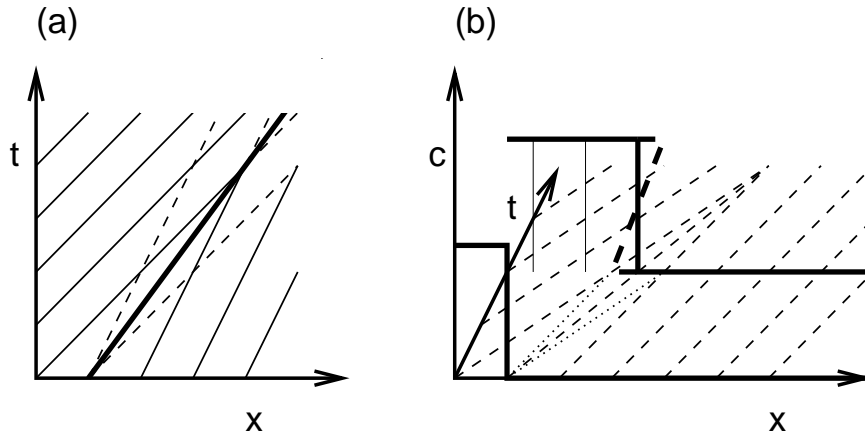
**Abbildung 9.6:** Charakteristiken für den advektiven Transport mit nichtlinearer Sorption. Verdünnungswelle. (a) Charakteristiken; (b) Ermittlung der Konzentration.

**Beispiel 2** Abb. 9.7 zeigt die Charakteristiken für die gleiche Substanz wie in Abb. 9.6. In diesem Fall ist jedoch die oberstromige Konzentration höher als die unterstromige. Hieraus folgt eine schnellere Fortpflanzung der oberstromigen Konzentration im Vergleich zur unterstromigen. Das heißt für die Diskontinuität, dass die oberstromige Konzentration die unterstromige "überholen will". Wenn wir die behandelten Regeln zur Ermittlung der Konzentration direkt anwenden wollten, erhielten wir ein physikalisch unsinniges Ergebnis. An bestimmten Punkten hätten wir drei Konzentrationen vorliegen: die oberstromige (die schon vorbeigeeilt ist), die unterstromige (die retardiert wird) und eine mittlere Konzentration mit der passenden Ausbreitungsgeschwindigkeit. Ein derartiges Verhalten ist nicht möglich! Anstatt dessen pflanzt sich die Diskontinuität mit einer mittleren Geschwindigkeit fort. Dieser Fall wird als *Schockwelle* bezeichnet. In Abb. 9.7 liegt bereits zur Anfangszeit eine diskontinuierliche Konzentrationsverteilung vor. Wäre die Anfangsverteilung glatt, steile sich die Konzentrationsfront kontinuierlich auf und endete schließlich im Schock, also in der sich fortpflanzenden Diskontinuität.

### Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schockwellen

Um die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Schockwelle zu bestimmen, empfiehlt es sich, die Transportgleichung in der totalen Konzentration auszudrücken, so dass die Transportgleichung dann für glatte Konzentrationsverteilungen lautet:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} + q \frac{\partial c_w}{\partial c_t} \frac{\partial c_t}{\partial x} = 0, \quad (9.44)$$



**Abbildung 9.7:** Charakteristiken für den advektiven Transport mit nichtlinearer Sorption. Schockwelle. (a) Charakteristiken; (b) Ermittlung der Konzentration.

mit der Ableitung  $\partial c_w / \partial c_t$ :

$$\frac{\partial c_w}{\partial c_t} = \frac{1}{n_e R}. \quad (9.45)$$

Damit lautet die charakteristische Form der Transportgleichung für endliche Gradienten  $\partial c_t / \partial x$ :

$$\frac{dc_t}{dt} = 0 \text{ entlang } \frac{dx}{dt} = q \frac{\partial c_w}{\partial c_t} = \frac{v}{R}, \quad (9.46)$$

was sich von der Formulierung mit der Konzentration in der Wasserphase  $c_w$  nicht unterscheidet. Gl. (9.46) ist nicht zulässig für Sprünge in  $c_t$ , weil dann  $\partial c_t / \partial x$  unendlich groß ist. Das heißt, für Schockwellen stellen wir eine spezielle Massenbilanz auf, wie sie in Abb. 9.8 gezeigt wird. Die Welle bewegt sich mit einer Geschwindigkeit  $v_s$ . Am Schock wird die totale Konzentration von der unterstromigen Konzentration  $c_t^d$  auf die oberstromige  $c_t^u$  verändert. Wir erhalten also eine Veränderung der Gesamtmasse pro Zeiteinheit von  $Av_s (c_t^u - c_t^d)$ . Diese Veränderung wird durch die Differenz im Gesamtmassenstrom erzeugt. Der oberstromige Gesamtmassenstrom beträgt  $Aqc_w^u$  und der unterstromige  $Aqc_w^d$ . Damit erhalten wir die folgende Massenbilanz am Schock:

$$q (c_w^u - c_w^d) = v_s (c_t^u - c_t^d). \quad (9.47)$$

Entsprechend lässt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v_s$  des Schocks bestimmen:

$$v_s = q \frac{c_w^u - c_w^d}{c_t^u - c_t^d} \equiv \frac{v}{R_s}. \quad (9.48)$$

Wenn wir die Schockgeschwindigkeit  $v_s$  in Analogie zur Fortpflanzung kontinuierlicher Konzentrationen durch die Abstandsgeschwindigkeit  $v$  geteilt durch einen Retardationskoeffizienten  $R_s$  beschreiben wollen, erhalten wir den folgenden Ausdruck für den Retardationskoeffizienten:

$$R_s(c_t^u, c_t^d) = \frac{c_t^u - c_t^d}{n_e (c_w^u - c_w^d)} = \frac{\Delta c_t}{n_e \Delta c_w}. \quad (9.49)$$

Der Retardationskoeffizient  $R_s$  für den Schock ist also der Differenzenquotient  $\Delta c_t / \Delta c_w$  geteilt durch die Porosität. Im Vergleich dazu ist der Retardationskoeffizient für kontinuierliche Konzentrationsverteilungen der Differenzialquotient  $\partial c_t / \partial c_w$  geteilt durch die Porosität.

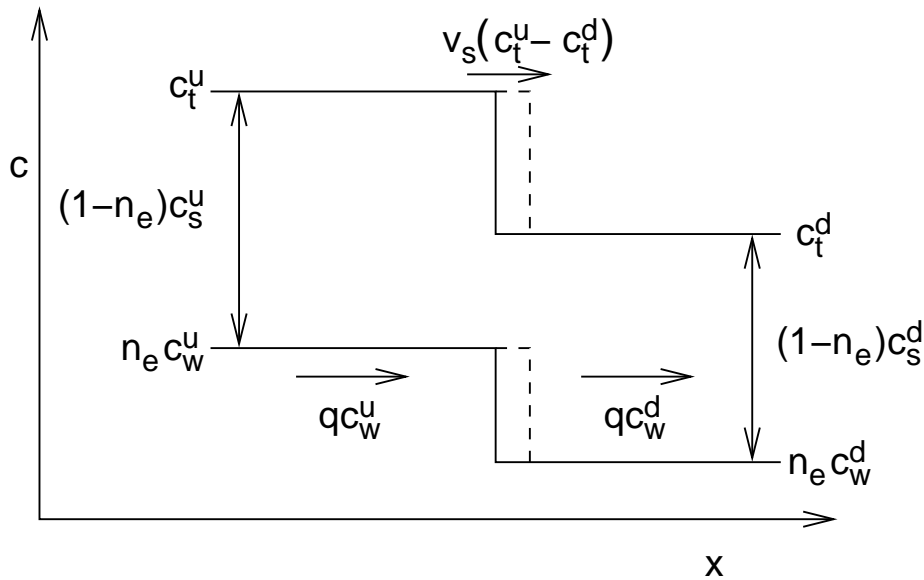


Abbildung 9.8: Massenbilanz an einer Schockwelle.

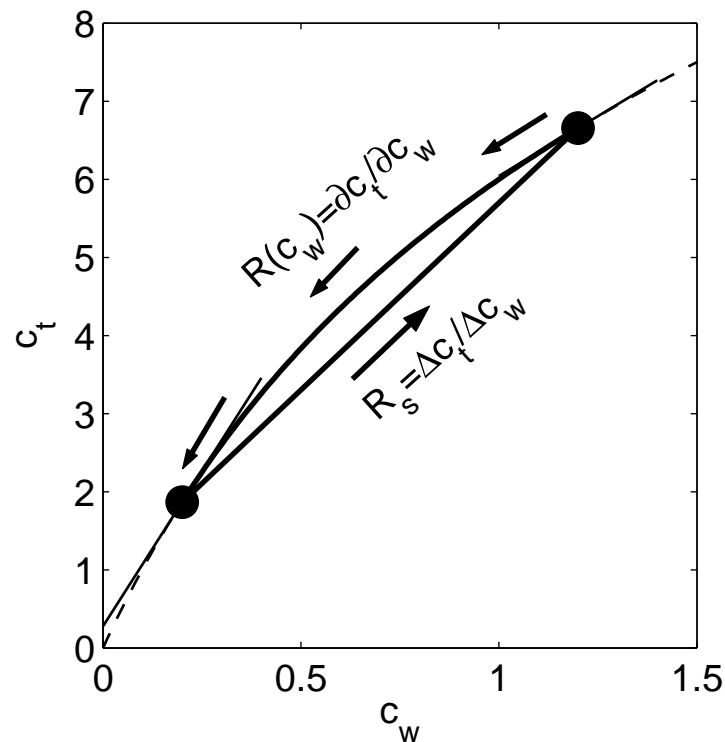
Abb. 9.9 verdeutlicht den Unterschied anhand einer konvexen Sorptionsisotherme. Wenn wir eine Lösung mit einer hohen Konzentration durch eine mit einer niedrigen verdrängen, ist die Retardation an der oberstromigen Seite größer. Es kommt zu einer Verdünnungswelle. Für alle Zwischenkonzentrationen lässt sich der Retardationskoeffizient aus der Tangente im  $c_t(c_w)$ -Plot ablesen. Die Form der Verdünnungswelle lässt sich aus der Form der Isotherme berechnen. Wenn wir nun dieselben Lösungen nehmen, diesmal jedoch die niedrigkonzentrierte durch die hochkonzentrierte verdrängen, kommt es zu einer Schockwelle, deren Retardation sich aus der Sekante des  $c_t(c_w)$ -Plot ablesen lässt.

### Sorptionsverhalten bei mehreren Komponenten

In Abschnitt 8.6.1 wurde eine Methode beschrieben um die Geschwindigkeit von verschiedenen Fronten komplexer Auflösungen zu berechnen. Ein vergleichbares komplexes Verhalten wurde bei der konkurrierenden Sorption mit Multikomponenten Langmuir-Isothermen beobachtet [Helfferrich 1981]. Allen Wellentypen: Schockwelle, Verdünnungswelle und indifferente Welle wurden beobachtet. Jede Welle ist eine Ausbreitung von kombinierten Konzentrationen und ihre Schnelligkeit kann über die Eigenvektoren und Eigenwerte der Ausbreitungsmatrix berechnet werden [Helfferrich 1981, Schweich et al. 1993a, Schweich et al. 1993b, Helfferrich 1997].

#### 9.4.2 Analytische Lösungen für die Advektions-Diffusionsgleichung mit linearer Sorption

Für lineare Sorption ist der Retardationsfaktor  $R$  konstant, so dass die Lösungen aus Kapitel 5 für das Advektions-Diffusionsproblem angewendet werden kann, wenn die Parameter  $v$ ,  $D$  und wenn möglich  $\lambda$  durch  $R$  geteilt werden.



**Abbildung 9.9:** Berechnung des Retardationskoeffizienten für eine nichtlineare Sorptionsisotherme. Der Pfeil zeigt von der unterstromigen Lösung zur oberstromigen Lösung

## 9.5 Kinetik

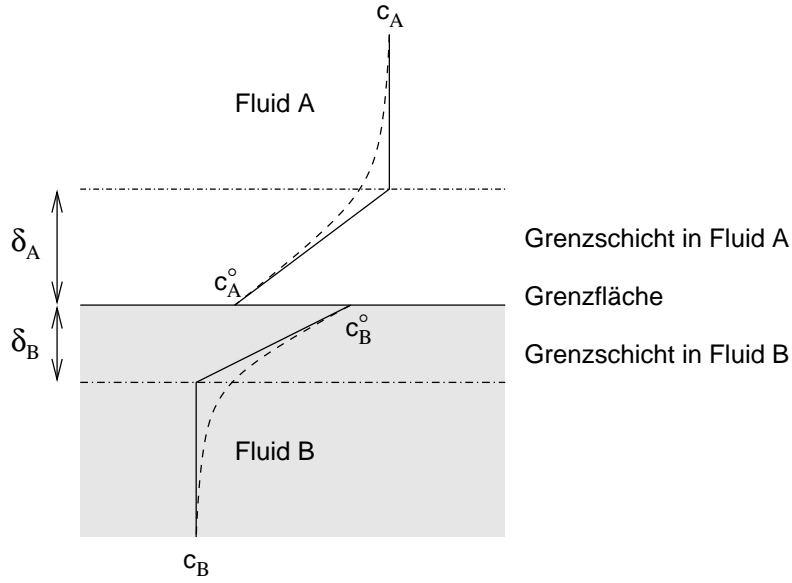
### 9.5.1 Kinetischer Stoffübergang

Bisher haben wir uns mit dem Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen Phasen befasst. Dieser Zustand wird von jedem unbeeinflussten System angestrebt. Manchmal sind jedoch Transport und/oder Umwandlungsprozesse so schnell, dass das Gleichgewicht zwischen den Phasen nicht erreicht werden kann. In diesem Fall müssen wir die Geschwindigkeit (Kinetik) des Stoffübergangs kennen.

#### Diffusiver 2-Schichten-Ansatz

Letztendlich beinhaltet jeder Stoffübergang einen Schritt, in dem diffusive Massenflüsse auftreten. Da die Diffusion vergleichsweise langsam ist, kann sie häufig die Geschwindigkeit des Stoffübergangs limitieren. Abb. 9.10 veranschaulicht ein vereinfachtes Modell für den diffusionskontrollierten Stoffübergang zwischen zwei Fluiden, wie Wasser und Luft. Es ist als *Zweischichtenansatz* oder *Doppelschichtmodell* bekannt. Wir gehen davon aus, dass beide Fluide im Grundsatz vollständig durchgemischt sind (z.B. durch Turbulenz). Lediglich in der Nähe der Grenzfläche ist die Durchmischung limitiert. In turbulenten Grenzschichten würden wir den kontinuierlichen Übergang von reiner Diffusion zu vollentwickelter Turbulenz parametrisieren (siehe Gln. (6.36 & 6.37)). Im Zweischichtenansatz wird dies stark vereinfacht, indem auf beiden Seiten der Grenzfläche ein diffusiver Film angenommen wird. Innerhalb dieser Filme findet der Massenfluss ausschließlich über Diffusion

statt, außerhalb sind die Konzentrationen konstant. An der Grenzfläche selbst besteht Gleichgewicht zwischen den Phasen. Für den Massenfluss durch die beiden Filme wird Stationarität angenommen, wodurch sich ein lineares Konzentrationsprofil ergibt.



**Abbildung 9.10:** Veranschaulichung des 2-Schichten-Ansatzes für den kinetischen Stoffübergang.

Abb. 9.10 veranschaulicht das konzeptionelle Modell. Das tatsächliche Konzentrationsprofil ist gestrichelt dargestellt, die Approximation durch das Doppelschichtmodell mit einer durchgezogenen Linie. Die Dicken der Filme in den Fluiden A und B sind als  $\delta_A$  und  $\delta_B$  angegeben, die Konzentrationen an der Grenzfläche als  $c_A^\circ$  und  $c_B^\circ$ , wohingegen die Konzentrationen außerhalb der Filme mit  $c_A$  und  $c_B$  bezeichnet sind. Im stationären Zustand ist der diffusive Massenfluss in beiden Filmen identisch:

$$J = \frac{c_B - c_B^\circ}{\delta_B} D_B = \frac{c_A^\circ - c_A}{\delta_A} D_A. \quad (9.50)$$

Das Gleichgewicht an der Grenzfläche beschreiben wir mit dem Henry-Gesetz:

$$c_A^\circ = H c_B^\circ. \quad (9.51)$$

Damit können wir die Konzentrationen an der Grenzfläche ermitteln:

$$\frac{c_B - c_B^\circ}{\delta_B} D_B = \frac{H c_B^\circ - c_A}{\delta_A} D_A, \quad (9.52)$$

$$\Rightarrow \left( H \frac{D_A}{\delta_A} + \frac{D_B}{\delta_B} \right) c_B^\circ = \frac{D_A}{\delta_A} c_A + \frac{D_B}{\delta_B} c_B, \quad (9.53)$$

$$\Rightarrow c_B^\circ = \frac{\frac{D_A}{\delta_A} c_A + \frac{D_B}{\delta_B} c_B}{H \frac{D_A}{\delta_A} + \frac{D_B}{\delta_B}}. \quad (9.54)$$

Rücksubstitution in die Definition des Massenflusses ergibt:

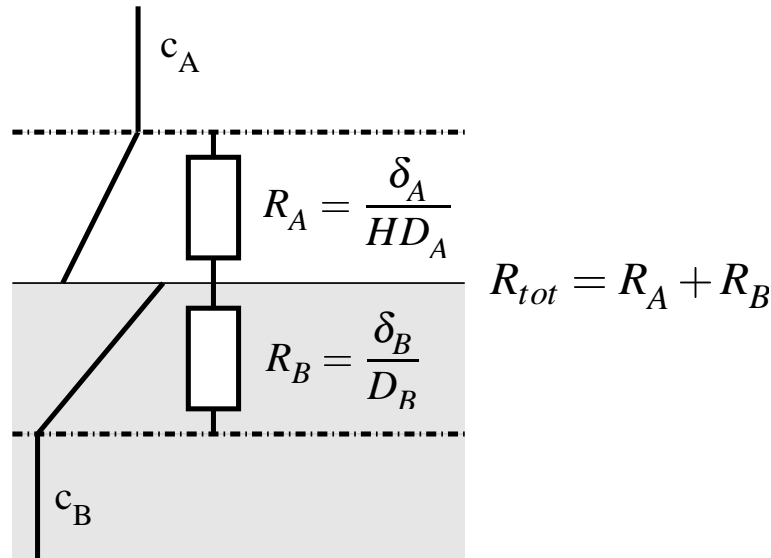
$$\begin{aligned}
 J &= \frac{D_B}{\delta_B} \left( c_B - \left( \frac{\frac{D_A}{\delta_A} c_A + \frac{D_B}{\delta_B} c_B}{H \frac{D_A}{\delta_A} + \frac{D_B}{\delta_B}} \right) \right), \\
 &= \frac{D_B}{\delta_B} \left( \frac{H \frac{D_A}{\delta_A} c_B + \frac{D_B}{\delta_B} c_B - \frac{D_A}{\delta_A} c_A - \frac{D_B}{\delta_B} c_B}{H \frac{D_A}{\delta_A} + \frac{D_B}{\delta_B}} \right), \\
 &= \left( c_B - \frac{c_A}{H} \right) \underbrace{\left( \frac{H \frac{D_A}{\delta_A} \frac{D_B}{\delta_B}}{H \frac{D_A}{\delta_A} + \frac{D_B}{\delta_B}} \right)}_{v_{A \leftrightarrow B}}. \tag{9.55}
 \end{aligned}$$

Das 2-Schichten-Modell ergibt also, dass der Massenfluss proportional zur Auslenkung vom Gleichgewicht  $(c_B - \frac{c_A}{H})$  ist. Die Austauschgeschwindigkeit  $v_{A \leftrightarrow B}$  ergibt sich aus der Dicke der diffusiven Filme  $\delta_A$  und  $\delta_B$ , den Diffusionskoeffizienten  $D_A$  und  $D_B$  und dem Verteilungskoeffizienten  $H$ .

Wir können den Kehrwert der Austauschgeschwindigkeit als Austauschwiderstand betrachten, der sich, analog zum ersten Kirchhoff'schen Gesetz, aus den Einzelwiderständen der beiden Filme  $\frac{\delta_A}{H D_A}$  und  $\frac{\delta_B}{D_B}$  zusammensetzt:

$$\begin{aligned}
 \text{Stoffübergang: } J &= v_{A \leftrightarrow B} \left( c_B - \frac{c_A}{H} \right), \\
 \text{Elektrik: } I &= \frac{1}{R} U. \tag{9.56}
 \end{aligned}$$

Ist einer der beiden Widerstände sehr viel kleiner als der andere, kann er vernachlässigt



**Abbildung 9.11:** Veranschaulichung des Austauschwiderstandes analog zu einem elektrischen Widerstand.



werden:

$$\lim_{H \frac{D_A}{\delta_A} \gg \frac{D_B}{\delta_B}} v_{A \leftrightarrow B} = \frac{D_B}{\delta_B}, \quad (9.57)$$

$$\lim_{H \frac{D_A}{\delta_A} \ll \frac{D_B}{\delta_B}} v_{A \leftrightarrow B} = H \frac{D_A}{\delta_A}. \quad (9.58)$$

Die Vernachlässigung eines Teilwiderstandes ist häufig zulässig. So sind Diffusionskoeffizienten im Gas um mehrere Größenordnungen größer als im Wasser, während die Grenzschichten vergleichbar dick sind. Deshalb kann der Widerstand im Gasfilm für Substanzen mit großen Henrykoeffizienten vernachlässigt werden.

Um die Konzentrationsveränderung in den beiden Phasen zu errechnen, müssen wir das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis beider Phasen kennen:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{A_{A \leftrightarrow B}}{V_A} v_{A \leftrightarrow B} \left( c_B - \frac{c_A}{H} \right), \quad (9.59)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{A_{A \leftrightarrow B}}{V_B} v_{A \leftrightarrow B} \left( \frac{c_A}{H} - c_B \right). \quad (9.60)$$

Hierbei sind  $A_{A \leftrightarrow B}$ ,  $V_A$  und  $V_B$  die Größe der Austauschoberfläche und das Volumen von Phase A und von Phase B. Im Fall der kinetischen Sorption von Grundwasserinhaltsstoffen beträgt das Volumenverhältnis von Porenraum zu Feststoff  $n_e/(1 - n_e)$ . Informationen über die Oberfläche sind leider nicht immer verfügbar. In diesem Fall müssen wir die Austauschgeschwindigkeit und das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis zu einem meist empirisch ermittelten Austauschkoeffizienten erster Ordnung  $\lambda$  [T<sup>-1</sup>] zusammenfassen:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{V_B}{V_A} \lambda \left( c_B - \frac{c_A}{H} \right), \quad (9.61)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \lambda \left( \frac{c_A}{H} - c_B \right). \quad (9.62)$$

Gln. (9.61 & 9.62) sind als lineare Modelle treibender Kraft (*linear driving-force Modell*) bekannt und können für beliebige Systeme mit mehreren Phasen eingesetzt werden.

Das linear-driving-force Modell geht davon aus, dass die Stoffe in beiden Phasen - mit Ausnahme der Filme - vollständig durchmischt sind. Für die Filme wird Stationarität angenommen. Dies muss insbesondere bei langsamer Diffusion durch dicke Filme nicht unbedingt der Fall sein. In solchen Fällen ist es notwendig, die Diffusionsprofile explizit zu berechnen.

### 9.5.2 Kinetische Sorption

Wir betrachten die kinetische Sorption für den Fall des *linear-driving-force* Ansatzes:

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial t} \right|_{sorb} = \frac{n_e}{1 - n_e} \lambda \left( c_w - \frac{c_s}{K_d} \right), \quad (9.61)$$

$$\left. \frac{\partial c_w}{\partial t} \right|_{sorb} = \lambda \left( \frac{c_s}{K_d} - c_w \right). \quad (9.62)$$

Hierbei wurde impliziert, dass der Gleichgewichtszustand, den das System anstrebt, einer linearen Sorptionsisotherme entspricht. Wir vernachlässigen andere reaktive Terme, sodass Gl. (9.30) sich wie folgt vereinfacht:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} + \frac{(1-n_e)}{n_e} \frac{\partial c_s}{\partial t} + v \frac{\partial c_w}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e \frac{\partial c_w}{\partial x} \right) = 0. \quad (9.63)$$

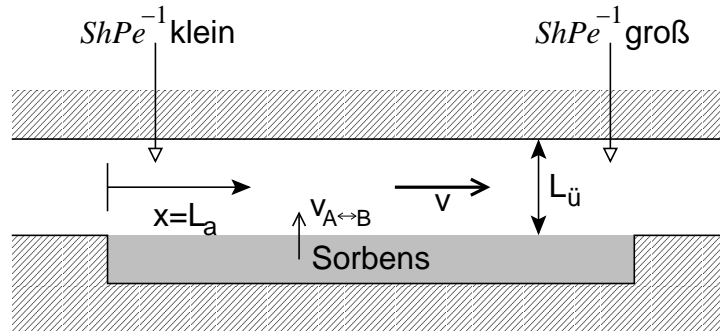
Nun setzen wir Gl. (9.61) als den Ausdruck für die Konzentrationsveränderung in der sorbierenden Phase in Gl. (9.63) ein und erhalten folgende gekoppelten Gleichungen:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} + v \frac{\partial c_w}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e \frac{\partial c_w}{\partial x} \right) = \lambda \left( \frac{c_s}{K_d} - c_w \right), \quad (9.64)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{n_e}{1-n_e} \lambda \left( c_w - \frac{c_s}{K_d} \right). \quad (9.65)$$

Gln. (9.64 & 9.65) beschreiben den Transport eines konservativen Tracers, der einer kinetischen Sorption mit linearer Sorptionsisotherme unterliegt. Im Gegensatz zum Gleichgewichtsfall müssen wir zwei gekoppelte Differentialgleichungen lösen, weil zwischen den Konzentrationen im Wasser und in der sorbierenden Phase kein eindeutiger algebraischer Zusammenhang besteht.

## 9.6 Dimensionslose Zahlen: Sherwood-Zahl



**Abbildung 9.12:** Überströmung eines sorbierenden Materials in einem Rohr. So lange  $ShPe^{-1}$  klein ist, muss die Stoffübergangskinetik berücksichtigt werden.

Die charakteristische Zahl  $t_{mt}$  des Massenübergangs ist durch die Austauschgeschwindigkeit  $v_{A \leftrightarrow B}$  und eine charakteristische Länge  $L_{ch}$ , welche idealerweise das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche ist, gegeben:

$$t_{mt} = \frac{L_{ch}}{v_{A \leftrightarrow B}}. \quad (9.66)$$

Die Sherwood-Zahl ist definiert als das Verhältnis der charakteristischen Zeit für Diffusion und der charakteristischen Zeit für den Massenübergang:

$$Sh = \frac{t_d}{t_{mt}}. \quad (9.67)$$

Der Quotient, Sherwood-Zahl  $Sh$  geteilt durch die Peclet-Zahl  $Pe$ , zeigt das umgekehrte Verhalten wie die Peclet-Zahl, die mit dem Transportweg größer wird. Das heißt in Relation zur Advektion wird der Stoffübergang immer schneller. Für den Stoffübergang quer zur Strömungsrichtung bedeutet dies, dass bei ausreichend langer überströmter Fläche Gleichgewicht angenommen werden darf. Dies ist in Abb. 9.12 am Beispiel der Überströmung eines sorbierenden Materials in einem Rohr dargestellt. Zu Beginn der Strecke, in der das Wasser mit dem Sorbens in Kontakt kommt, ist  $ShPe^{-1}$  klein und die Stoffübergangskinetik muss beim Transport sorbierender Stoffe berücksichtigt werden. Je länger das Wasser mit dem Sorbens in Kontakt bleibt, desto größer wird  $ShPe^{-1}$ , und die Konzentration nähert sich dem Gleichgewichtszustand an.

### Verfeinerte Stoffübergangsmodelle

Das Doppelschichtmodell gibt den Stoffübergang extrem vereinfacht wieder. In Wirklichkeit ist es nicht möglich, dass ein Bereich vollständiger Durchmischung direkt an einen Bereich mit ausschließlich diffusiven Stofftransport anschließt. Zur Veranschaulichung können wir den Stoffübergang zwischen einem turbulenten Wasserkörper und der turbulenten Atmosphäre betrachten. Hier nimmt der Einfluss der Turbulenz auf das Mischungsverhalten kontinuierlich mit dem Abstand zur Grenzfläche zu. Der tatsächliche Stoffübergangswiderstand hängt deshalb sowohl von den Diffusionskoeffizienten in den beiden Filmen als auch von den Turbulenzeigenschaften der beiden Grenzschichten ab. Es ergibt sich eine Abhängigkeit von den mittleren Strömungsgeschwindigkeiten. Eine weitere Komplikation ergibt sich in turbulenten Strömungen daraus, dass sich die turbulente Grenzschicht erst nach einer ausreichend großen Überstreichungslänge vollständig entwickelt. Das heißt, dass sich bei einem Wechsel der Oberflächenrauigkeit der Stoffübergangskoeffizient mit der überstrichenen Länge verändert.

Die genaue Vorhersage des Stoffübergangs aufgrund einer detaillierten Analyse des Strömungsfeldes ist schwierig. Eine praktikable Möglichkeit, die komplizierten Verhältnisse für den Stoffübergang in turbulenten Grenzschichten zusammenzufassen, besteht in empirischen Gesetzen, die üblicherweise auf Regressionen dimensionsloser Größen beruhen.

In diesem Zusammenhang kann die Anzahl der Parameter reduziert werden, indem wir dimensionslose Beschreibungen wählen. Hierbei wird der Stoffübergang mit der *Sherwood-Zahl* charakterisiert:

$$Sh = \frac{v_{A \leftrightarrow B} L_{ch}}{D}, \quad (9.68)$$

wobei  $L_{ch}$  eine charakteristische Länge ist, die im Einzelfall zu definieren ist (z.B., der Durchmesser einer Kugel, die Länge eines Beckens). Die Sherwood-Zahl wird nun für eine bestimmte Geometrie mit anderen dimensionslosen Größen korreliert:

$$Sh = f(Re, Sc), \quad (9.69)$$

hierbei ist  $Re$  die Reynolds-Zahl, die als Maß der Turbulenz gilt, und  $Sc$  die Schmidt-Zahl, die dem Verhältnis von Diffusionskoeffizient zur kinetischen Viskosität entspricht:

$$Re = \frac{v L_{ch}}{\nu}, \quad (9.70)$$

$$Sc = \frac{D}{\nu}. \quad (9.71)$$

So wurde u.a. für den Stoffaustausch in einer sich entwickelnden turbulenten Grenzschicht folgender Zusammenhang gefunden:

$$Sh_L = 0.037 Re_L^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (9.72)$$

wobei der Index  $L$  darauf hindeutet, dass die Längskoordinate als charakteristische Länge einzusetzen ist. Für den Stoffübergang zwischen einer Kugel und einem Fluid mit laminarer Strömung wurde folgender Zusammenhang ermittelt [Cussler 1994]:

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (9.73)$$

wobei als charakteristische Länge der Kugeldurchmesser gewählt wurde. Grundsätzlich sind die Sherwood-Korrelationen mit Bedacht einzusetzen. Sie gelten nur für eine bestimmte Geometrie und wurden meist nur mit einem bestimmten Fluid und einer einzelnen Substanz ermittelt. Eine Korrelation, die für einen leichtflüchtigen Stoff Gültigkeit hat, kann eventuell für einen schwerflüchtigen nicht eingesetzt werden, weil andere Prozesse limitierend sind.

Für die Sorption von Stoffen am Korngerüst in porösen Medien wurden Modelle entwickelt, die räumliche Verteilung der Stoffe in der sorbierenden Phase berücksichtigen. Das *linear-driving-force* Modell geht davon aus, dass sich die Konzentration im Sorbens sofort gleichmäßig verteilt. In Wirklichkeit sind hierbei sehr langsame Diffusionsprozesse beteiligt, die dazu beitragen, dass sowohl die Ad- als auch die Desorption zunächst schneller und dann langsamer verlaufen [Sardin et al. 1991].

# Kapitel 10

## Externe Kräfte: Ein Beispiel

### 10.1 Massenflüsse aufgrund externer Kräfte

Neben Advektion und Diffusion, sowie daraus abgeleiteter Prozesse, können auch externe Kräfte zu Massenflüssen führen. So unterliegen schwere suspendierte Teilchen einem stärkeren Einfluss der Schwerkraft als das umgebende Wasser. Aus einer Kraftbilanz am Einzelkorn im ruhenden Wasser, die die Schwerkraft, den Auftrieb und die viskose Reibung berücksichtigt, ergibt sich für ein kugeliges Korn mit der Dichte  $\rho_s$  und dem Durchmesser  $d$  eine Sinkgeschwindigkeit  $\mathbf{v}_s$  von:

$$\mathbf{v}_s = -\frac{g(\rho_s - \rho_w)d^2}{18\rho_w\nu}\mathbf{e}_z, \quad (10.1)$$

wobei  $\nu$  [ $\text{L}^2\text{t}^{-1}$ ] die kinematische Viskosität ist und  $\mathbf{e}_z$  der Einheitsvektor in vertikaler Richtung. Die Sinkgeschwindigkeit  $\mathbf{v}_s$  beschreibt die Geschwindigkeit, mit dem sich das Teilchen im ruhenden Wasser absetzt. Sie ist hier für laminare Strömungsverhältnisse infolge des Absetzungsprozesses formuliert (Gesetz von *Stokes*). Bei einem schnellen Absetzungs Vorgang würden turbulente Wirbel entstehen, die zu einer kleineren terminalen Sinkgeschwindigkeit führen.

Im strömenden Wasser ist die Kräftebilanz, die zu Gl. (10.1) führt, strenggenommen nicht erfüllt. Nichtsdestotrotz wird  $\mathbf{v}_s$  nach Gl. (10.1) als Relativbewegung des Teilchens zum umgebenden Wasser angenommen. Für viele Teilchen erhalten wir damit einen zusätzlichen Massenstrom der Suspension von:

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{v}_s c, \quad (10.2)$$

wobei  $c$  die Konzentration der Suspension ist.

Betrachten wir einen Fluss mit gelösten Teilchen im Gleichgewicht, wo Sedimentation und Erosion im Gleichgewicht vorliegen. Für diese Situation hat Rouse [1937] einen Ausdruck für die vertikale Verteilung der Sedimentkonzentration hergeleitet. Der Absatzmassenfluss nach Gl. (10.2) und der turbulente diffusive Massenfluss nach Gl. (6.37) gleichen sich im Gleichgewicht aus:

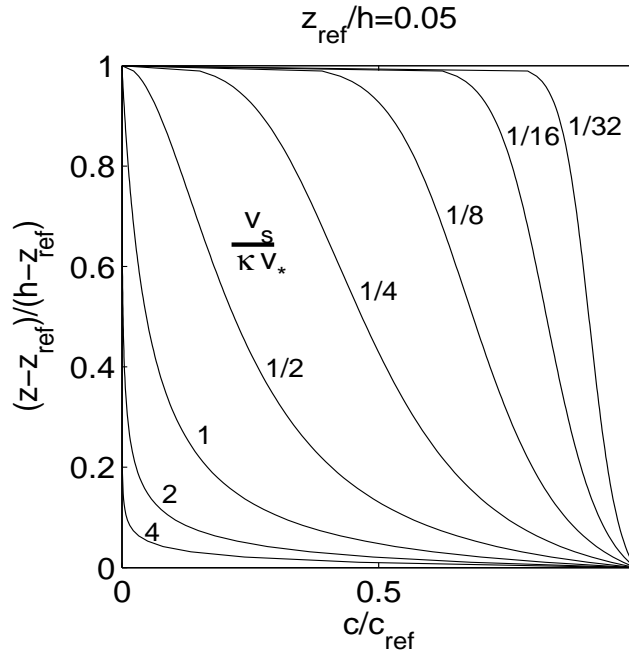
$$-v_s c - D_t \frac{\partial c}{\partial z} = 0, \quad (10.3)$$

$$\Rightarrow -v_s c - \kappa z \left(1 - \frac{z}{h}\right) v_* \frac{\partial c}{\partial z} = 0. \quad (10.4)$$

Wir wählen eine Referenzhöhe  $z_{ref}$  über der Sohle, wo die Referenzkonzentration  $c_{ref}$  gemessen wird. Dann kann die partielle Differentialgleichung gelöst werden und wir erhalten:

$$\begin{aligned}
 & \kappa z \left(1 - \frac{z}{h}\right) \frac{v_*}{v_s} \frac{\partial c}{\partial z} = -c, \\
 \text{Trennung der Variablen: } & \frac{dz}{z \left(1 - \frac{z}{h}\right)} = -\frac{\kappa v_*}{v_s} \frac{dc}{c}, \\
 \text{Integration: } & \ln(z) - \ln(h-z) = -\frac{\kappa v_*}{v_s} \ln(c) + C, \\
 \text{Auflösen nach } c: & c \exp(C) = \left(\frac{h-z}{z}\right)^{\frac{v_s}{\kappa v_*}}, \\
 c(z_{ref}) = c_{ref} \Rightarrow & \frac{c(z)}{c_{ref}} = \left(\left(\frac{h-z}{h-z_{ref}}\right) \frac{z_{ref}}{z}\right)^{\frac{v_s}{\kappa v_*}}.
 \end{aligned} \tag{10.5}$$

Das Konzentrationsprofil von Gl. (10.5), auch unter dem Namen der Rouse Gleichung bekannt, ist in Abb. 10.1 aufgetragen. Die y-Achse ist eine normalisierte Skala von  $z_{ref}$  bis  $h$ .



**Abbildung 10.1:** Konzentrationsprofil von Schwebstoffen als Funktion der dimensionslosen Sinkgeschwindigkeit.

So wie die Schwerkraft zu einem zusätzlichen Massenfluss suspendierter Teilchen führt, können auch andere externe Kräfte auf Fluidbestandteile wirken. Ein Beispiel hierfür ist der elektrokinetische Transport von Ionen in elektrischen Feldern. Dieser Prozess hat praktische Bedeutung als Sanierungstechnik von Schwermetallen in schlecht durchlässigen Böden sowie als Methode, verbliebene Ionen aus hochreinen Wässern zu entfernen (Elektrodeionisation). In diesem Fall sind die Massenflüsse proportional zur Ladung des Ions und zur Stärke des elektrischen Feldes.

# Kapitel 11

## Wärme

Wärme ist ein Beispiel für eine transportierte Größe, welche die Fluideigenschaften verändert: die Dichte von Wasser ändert sich mit der Temperatur. In diesem Kapitel werden wir uns jedoch nicht mit dichtegetriebenen Strömungen beschäftigen, sondern mit den Transportprozessen für Wärme. Es gibt advective und dispersive Wärme flüsse analog zu den Gelöststofftransportprozessen. Andere Prozesse sind spezifisch für Wärme, wie der Wärmetransport aufgrund von Strahlung oder Phasenübergängen.

Der Wärmetransport lässt in folgende Gruppen unterteilen:

**Transport fühlbarer Wärme**, der sich wie der Transport perseveranter (konservativer, nicht sorbierender, nicht evaporierender) Substanzen verhält,

**Transport latenter Wärme**, der mit der Evaporation und Kondensation von Wasser, oft in Form von Quell-/Senktermen an der Wasseroberflächen, verbunden ist und

**Strahlung**, die als Quell-/Senkterme auftaucht und oft mit der Meteorologie in Zusammenhang steht.

### 11.1 Zustandsgleichungen

Die Wärme  $W$  ist wie die Masse eines gelösten Stoffes eine extensive Speichergröße. Üblicherweise wird die Temperatur  $T$  als zugehörige intensive Zustandsgröße gemessen. Der Zusammenhang zwischen Wärme  $W$  und der Temperatur  $T$  besteht in der folgenden Zustandsgleichung:

$$W = \rho C_p V T, \quad (11.1)$$

wobei  $\rho$  die Dichte,  $C_p$  die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck (für Wasser  $\approx 4.19 \cdot 10^3 \text{ J}/(\text{Kkg})$ ) und  $V$  das Volumen darstellen. In Systemen mit mehreren Phasen, z.B. in porösen Medien, erfolgt die Wärmespeicherung in allen Phasen und für das Gemisch ist eine gemischte Wärmekapazität zu ermitteln. Hier das Beispiel eines wassergesättigten Grundwasserleiters:

$$W = V T (n \rho_w C_{p,w} + (1 - n) \rho_s C_{p,s}), \quad (11.2)$$

in dem  $\rho_w$  und  $C_{p,w}$  die Dichte und Wärmekapazität des Wassers,  $\rho_s$  und  $C_{p,s}$  diejenigen des Korngerüsts sind und  $n$  die Porosität.

## 11.2 Transport fühlbarer Wärme

Fühlbare Wärme ist Wärme die ausschließlich als Temperatur von Fluiden auftritt und auch innerhalb der Fluide transportiert wird. Fühlbare Wärmeflüsse sind Konduktion, Advektion/Konvektion, turbulente Dispersion und Makrodispersion. Es ist im Zusammenhang dieser Vorlesung recht verwirrend wenn Metrologen den advektiven Wärmetransport als "Konvektion" bezeichnen, wenn sie über den vertikalen Austausch sprechen und den horizontalen Wärmefluss als "Advektion".

Im Prinzip transportieren diese Prozesse Wärme in einer ähnlichen Art und Weise wie Masse an gelösten Substanzen transportiert wird und die resultierenden Transportgleichungen sind formal gesehen identisch. Im Folgenden werden wir die Wärmestromdichte mit  $\mathbf{H}$  (Einheit  $J/(m^2s)$ ) bezeichnen. Identisch zum Massentransport gibt es folgende Wärmetransportprozesse:

**Konduktion** verhält sich ähnlich wie molekulare Diffusion: Die Brown'sche Bewegung der Moleküle führt zu Zusammenstößen der Fluidteilchen. Mit jedem Zusammenstoß können die Partikel ihre kinetische Energie übertragen. Wärme ist die Energie der zufallsbedingten Brown'schen Bewegung und die Teilchen-Teilchen Interaktionen ermöglichen den Wärmetransport von Regionen hoher Temperatur zu Regionen niedriger Temperatur. Im Gegensatz zum Massentransport kann die kinetische Energie von einem Teilchen auf ein anderes übertragen werden ohne das zwei Teilchen ihre Position untereinander austauschen. Bei der Konduktion muss nur Energie übertragen werden, was schneller ist. Dennoch ist das *Fouriersche* Gesetz für den konduktiven Wärmeaustausch formal gesehen identisch mit dem Ersten *Fickschen* Gesetz für den diffusiven Massentransport:

$$\mathbf{H}_d = -\lambda \nabla T, \quad (11.3)$$

mit dem Wärmeleitkoeffizienten  $\lambda$  (Einheit  $W/(mK)$ ). Im Grundwasser wird die Wärme sowohl durch das Wasser als auch den Boden übertragen. Demnach muss ein effektiver Wärmeleitkoeffizient  $\lambda_e$  für ein wassergesättigtes poröses Medium berechnet werden. Der einfachste Ansatz basiert auf einer volumengewichteten Mittelung:

$$\lambda_e = n_e \lambda_w + (1 - n_e) \lambda_s, \quad (11.4)$$

wobei der Wärmeleitkoeffizient  $\lambda_w$  von Wasser  $5.7 W/(mK)$  ist und  $\lambda_s$  des Bodens durch der Wert für Quarzsand  $8.8 W/(mK)$  abgeschätzt werden kann. In der ungesättigten Zone ist der Wärmeleitkoeffizient wesentlich kleiner, da der Wert von Luft  $2.5 \cdot 10^{-2} W/(mK)$  sehr klein ist [Schachtschabel et al. 1989].

**Advektion/Konvektion:** Wärmefluss mit der Fluidströmung:

$$\mathbf{H}_a = T \rho C_p \mathbf{q}. \quad (11.5)$$

**Turbulenter Wärmetransport:** Wärmefluss basierend auf der Wechselbeziehung von Geschwindigkeits- und Temperaturschwankungen in turbulenten Strömungen:

$$\mathbf{H}_t = \rho C_p \overline{T' \mathbf{q}'} \equiv -\rho C_p D_t \nabla T. \quad (11.6)$$

Der Koeffizient hat mathematisch gesehen die selbe Form wie der Koeffizient der turbulenten Diffusion und der turbulenten kinematischen Viskosität.



**Dispersiver Wärmetransport:** Wärmefluss basierend auf der Wechselbeziehung von räumlichen Geschwindigkeits- und Temperaturschwankungen laminarer oder zeitlich gemittelter turbulenter Strömungen:

$$\mathbf{H}_d = -\rho C_p \mathbf{D}^* \nabla T. \quad (11.7)$$

Dispersion von gelöster Masse und Wärme muss nicht immer gleich sein. Bei der Taylor-Aris Dispersion in laminarer Strömung erhalten wir einen anderen Koeffizienten, weil der transversalen diffusive Austausch gelöster Substanzen sich vom konduktiven Wärmetransport unterscheidet.

## 11.3 Wärmeaustausch: Quell-/Senkterme

In Abschnitt 11.2 haben wir Flüsse fühlbarer Wärme in Fluiden besprochen. Jetzt werden wir die Quell-/Senkterme behandeln. Wir konzentrieren uns dabei auf den Wärmeaustausch zwischen Gewässern (oder dem Festland) und der Atmosphäre. In Abschnitt 11.4 werden wir diese Ausdrücke verwenden, um einen Wärmeerhaltungssatz für einen See zu formulieren. Die Quell-/Senkterme, die im folgenden besprochen werden, sind aber auch für Wärmebilanzen in Flüssen oder als Randbedingungen für Wärmebilanzen des Bodens anwendbar.

### 11.3.1 Austasch fühlbarer Wärme zwischen Seen und der Atmosphäre

Das See/Atmosphäreninterface wird meist als turbulente Grenzschicht betrachtet. Die Prinzipien von Masse- und Wärmetransport in turbulenten Grenzschichten sind die gleichen. Für Wärme wird die Turbulenz mit einem turbulenten Wärmeleitkoeffizienten parametrisiert ähnlich wie turbulente Viskosität. Der Wärmefluss von der See- oder Erdoberfläche zur Atmosphäre ist proportional zum Temperaturunterschied. Der fühlbare Wärmefluss zwischen einem Gewässer und der Atmosphäre kann beschrieben werden als:

$$H_c = k_c (T_w - T_L), \quad (11.8)$$

wobei  $k_c$  ein empirischer Koeffizient ist (Einheit  $W/(m^2K)$ ). Beziehen des fühlbaren Wärmefluss  $H_c$  auf den streng konduktiven Wärmefluss führt zur dimensionslosen Nusselt-Zahl  $Nu$ :

$$Nu = \frac{k_c L}{\lambda}, \quad (11.9)$$

mit dem Wärmeleitkoeffizienten  $\lambda$  (Einheit  $W/(mK)$ ) und der charakteristischen Länge  $L$ .

Der Wärmeaustauschkoeffizient  $k_c$  hängt von der Windgeschwindigkeit ab. Die folgenden empirischen Ausdrücke für den Austasch zwischen Gewässer und der unteren Atmosphäre wurden bestimmt (Windgeschwindigkeit in  $m/s$ ):

$$k_c = 0.203 \sqrt{v_{wind}}, \quad (11.10)$$

$$k_c = 0.54 \sqrt{v_{wind} + 0.3}, \quad (11.11)$$

$$k_c = 0.367 v_{wind}^{0.727}, \quad (11.12)$$

$$k_c = 0.085 + 0.061 v_{wind}. \quad (11.13)$$

### 11.3.2 Latenter Wärmetransport durch Kondensation und Evaporation

Kondensation (und Verdampfung) von Wasser am Interface zwischen Wasser, Boden oder Pflanzen und Luft führt zu einer entsprechenden Wärmefreisetzung (einem entsprechenden Wärmeverlust). In der Atmosphäre kühlt die Evapotranspiration die Landmasse ab und die Kondensation von Wasserdampf erhöht die Temperatur in der Atmosphäre. Der *latente Wärme*fluss ist ein Massenfluss von Dampf in der Atmosphäre, der die korrespondierende Verdampfungsenergie transportiert. Evaporation und Kondensation können sehr effektiv Wärme in der ungesättigten Zone transportieren, da Wasserdampf sehr schnell in die Gasphase diffundiert und dadurch den ansonsten konduktiven Wärmefluss verbessert.

Der Wärmeverlust durch die Evotranspiration  $H_{ET}$  ist proportional zur Evapotranspirationsrate:

$$H_{ET} = ET \cdot \rho_w \cdot W_{ET}, \quad (11.14)$$

wobei  $\rho_w \approx 1000 \text{ kg/m}^3$  die Dichte von Wasser und  $W_{ET} \approx 2.5 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$  die spezifische Verdampfungsenthalpie von Wasser ist. Einige empirische Ausdrücke wurden bestimmt, um die Evapotranspirationsrate  $ET$  aus der Temperatur und der Windgeschwindigkeit zu berechnen:

$$ET = 4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^3}{\text{J}} \underbrace{(5.44 + 2.19 v_{\text{Wind}} + 0.24 (T_w - T_a))}_f (e_{\text{sat}} - e_a). \quad (11.15)$$

$ET$  hat die Einheit  $\text{m/s}$ ;  $e_{\text{sat}}$  und  $e_a$  sind der Sättigungsdampfdruck und der effektive partielle Wasserdruck in der Luft (Einheit  $\text{hPa} = \text{mbar}$ ). Der Sättigungsdampfdruck kann aus der Temperatur des Wasserkörpers mit der Magnus Gleichung berechnet werden:

$$e_{\text{sat}} = 6.10078 \exp \left( \frac{17.08085 \vartheta}{234.175 \text{ K} + \vartheta} \right) \text{ hPa}, \quad (11.16)$$

wobei  $\vartheta$  die Wassertemperatur in  $^\circ\text{C}$  ist. Es gibt auch hier alternative empirische Ausdrücke, um die Evapotranspiration abzuschätzen. Die folgenden alternativen Terme für den Faktor  $f$  aus Gl. (11.15) wurden verwendet:

$$f = 8.79 \sqrt{v_{\text{wind}}}, \quad (11.17)$$

$$f = 3.72 + 2.66 v_{\text{wind}}, \quad (11.18)$$

$$f = 3.37 + 2.66 v_{\text{wind}}, \quad (11.19)$$

$$f = 3.72 + 3.06 v_{\text{wind}}, \quad (11.20)$$

$$f = 4.03 + 0.412 v_{\text{wind}}^2. \quad (11.21)$$

Die Flüsse fühlbarer und latenter Wärme basieren auf den gleichen turbulenten Eigenschaften der atmosphärischen Grenzschicht:

$$H_c = \rho_a C_p D_t \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0}, \quad (11.22)$$

$$H_{ET} = \rho_a \frac{W_{ET}}{p} D_t \left. \frac{\partial e}{\partial z} \right|_{z=0}. \quad (11.23)$$

Daher muss das Verhältnis der zwei Wärmeflüsse, das sogenannte *Bowen* Verhältnis, wie folgt aussehen:

$$Bo = \frac{H_c}{H_{ET}} = \frac{C_p}{W_{ET}} p \frac{\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0}}{\left. \frac{\partial e}{\partial z} \right|_{z=0}} = \frac{C_p}{W_{ET}} p \frac{(T_w - T_a)}{(e_{sat} - e_a)} = p \frac{(T_w - T_a)}{(e_{sat} - e_a)} 0.65 \cdot 10^{-3} / K. \quad (11.24)$$

Wenn wir das Bowen Verhältnis benutzen können wir den latenten Wärmefluss aus dem fühlbaren Wärmefluss und den fühlbaren Wärmefluss aus dem latenten Wärmefluss berechnen.

### 11.3.3 Wärmetransport durch Strahlung

#### Wärmezufuss durch kurzwellige Strahlung (sichtbares Licht)

- **Zufluss durch kurzwellige Strahlung**

Die Wärmeflussdichte aufgrund kurzwelliger Strahlung  $H_{sw}^{in}$  kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$H_{sw}^{in} = H_G (1 - 0.65B^2), \quad (11.25)$$

wobei  $H_G$  und  $B$  die Globalstrahlung in  $W/m^2$  und Bewölkung in [-] sind. Die Globalstrahlung ist der vertikale Energiefluss aufgrund der kurzwelligen Strahlung (sichtbares Licht) an einem Tag ohne Wolken.  $H_G$  besteht aus dem direkten Sonnenlicht und dem diffusen Licht (in der Atmosphäre gestreutes Licht). Es gibt halbempirische Ausdrücke, um die Verteilung der Globalstrahlung aus dem Stand der Sonne und der Trübe der Atmosphäre zu ermitteln. Neben den gegebenen Ausdrücken für die Bewölkung gibt es aber noch andere, wie z.B.:

$$H_{sw}^{in} = H_G (1 - 0.55B - 0.25B^4). \quad (11.26)$$

- **Reflektion kurzwelliger Strahlung**

Eine gewisse Menge kurzwelliger Strahlung wird von der Erdoberfläche reflektiert. Das Verhältnis reflektierter zu einfallender Strahlung wird Rückstrahlvermögen (*Albedo*) genannt. Die Albedo hängt vom Einfallswinkel der Sonnenstrahlung und der Erdoberflächenbeschaffenheit ab (z.B., Neuschnee reflektiert mehr Strahlung als ein Tannenbaum). Darum ist die reflektierte kurzwellige Strahlung  $H_{sw}^{out}$  und der resultierende Nettozufluss an Wärme durch kurzwellige Strahlung  $H_{sw}^{tot}$  gegeben durch:

$$H_{sw}^{out} = \alpha H_{sw}^{in}, \quad (11.27)$$

$$H_{sw}^{tot} = (1 - \alpha) H_G (1 - 0.65B^2). \quad (11.28)$$

#### Wärmezufuss und -abfluss durch langwellige Strahlung (infrarote Strahlung)

- **Ausgehende Strahlung**

Hinsichtlich infraroter Strahlung können wir die Erde als *schwarzen Strahler* ansehen. Das führt zu einem ausgehenden Wärmefluss langwelliger Strahlung  $H_{lw}^{out}$  von:

$$H_{lw}^{out} = \sigma T_w^4, \quad (11.29)$$

wobei  $T_w$  die absolute Temperatur der Erdoberfläche, und  $\sigma$  die Stefan-Boltzmann Konstante  $5.67 \cdot 10^{-8} W / (m^2 K^{-4})$  ist.

- **Atmosphärische Rückstrahlung**

Die Atmosphäre ist ebenfalls ein schwarzer Strahler. Die Strahlungseigenschaften hängen jedoch von der Luftfeuchtigkeit und der Bewölkung ab. Der folgende empirische Ausdruck kann verwendet werden:

$$H_{lw}^{in} = 6.8 \cdot 10^{-8} \left( \frac{e_a}{T_a} \right)^{1/7} (1 + 0.17B^2) T_a^4, \quad (11.30)$$

wobei  $H_{lw}^{in}$  die Einheit  $W/m^2$  hat mit  $e_a$  dem Partialdruck des Wasserdampfes in  $mbar = hPa$  und  $T_a$  der absoluten Temperatur der Luft.

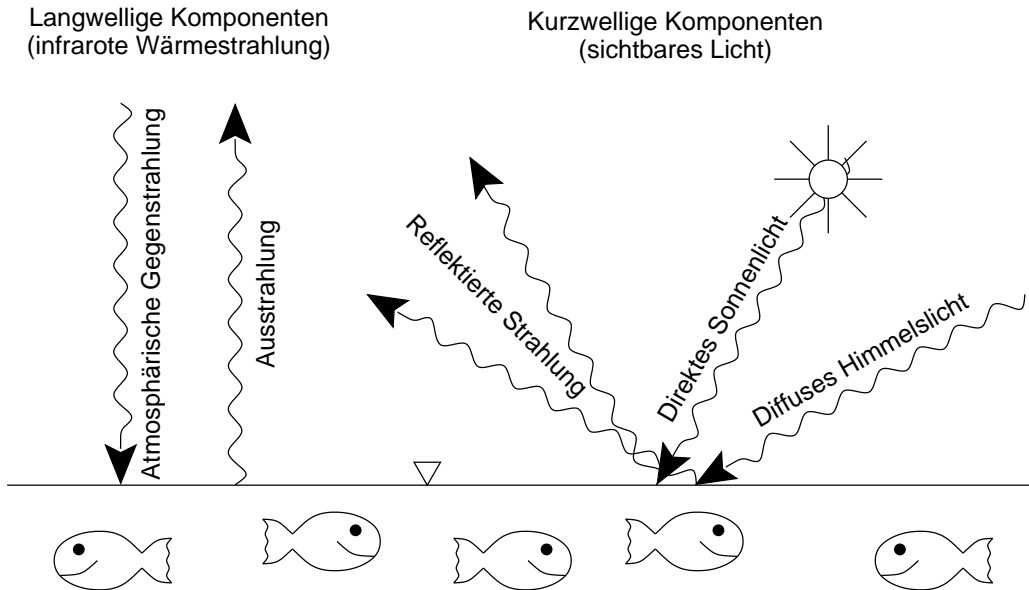


Abbildung 11.1: Komponenten der Strahlungsbilanz für ein Gewässer

## 11.4 Wärmebilanz eines Sees

Als Beispiel für ein System, welches von externen Einflüssen dominiert wird, schauen wir uns die Wärme in einem See an. Wie oben erwähnt ist die Wärme in einem See von der Temperatur anhängig:

$$W = \rho C_p V T_w. \quad (11.1)$$

Jetzt müssen wir alle Zu- und Abflüsse von Wärme bilanzieren. Diese Bilanzierung ist schematisch in Abb. 11.2 illustriert.

- Wärmezufluss durch Neubildung und Niederschlag:

$$\dot{W}_{Q_{in}} = \rho C_p T_{in} Q_{in}, \quad (11.31)$$

$$H_N = \rho C_p T_N N. \quad (11.32)$$

- Wärmeabfluss durch Wasserabfluss:

$$\dot{W}_{Q_{out}} = \rho C_p T_w Q_{out}. \quad (11.33)$$

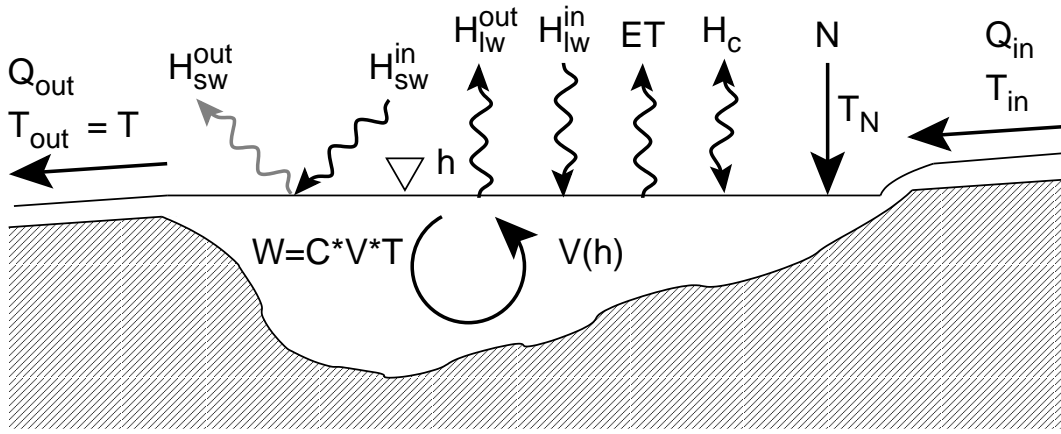


Abbildung 11.2: Komponenten der Wärmebilanz in einem See.

- Wärmezufuss durch Strahlung: siehe Abschnitt 11.3.3
- Wärmeaustausch durch Kondensation und Evaporation: siehe Abschnitt 11.3.2

Nachdem alle Wärmeflüsse definiert sind können wir eine Wärmebilanzgleichung für einen See aufstellen:

$$\rho C_p \frac{\partial (VT_w)}{\partial t} = A (H_N + H_{sw}^{tot} + H_{lw}^{in} - H_{lw}^{out} - H_{ET} - ET \cdot C_p \cdot T_w - H_c) + \dot{W}_{Q_{in}} - \dot{W}_{Q_{out}}. \quad (11.34)$$

Wenn wir die Volumenbilanz betrachten, Gl. 2.1, können wir eine Differentialgleichung der Temperatur aufstellen:

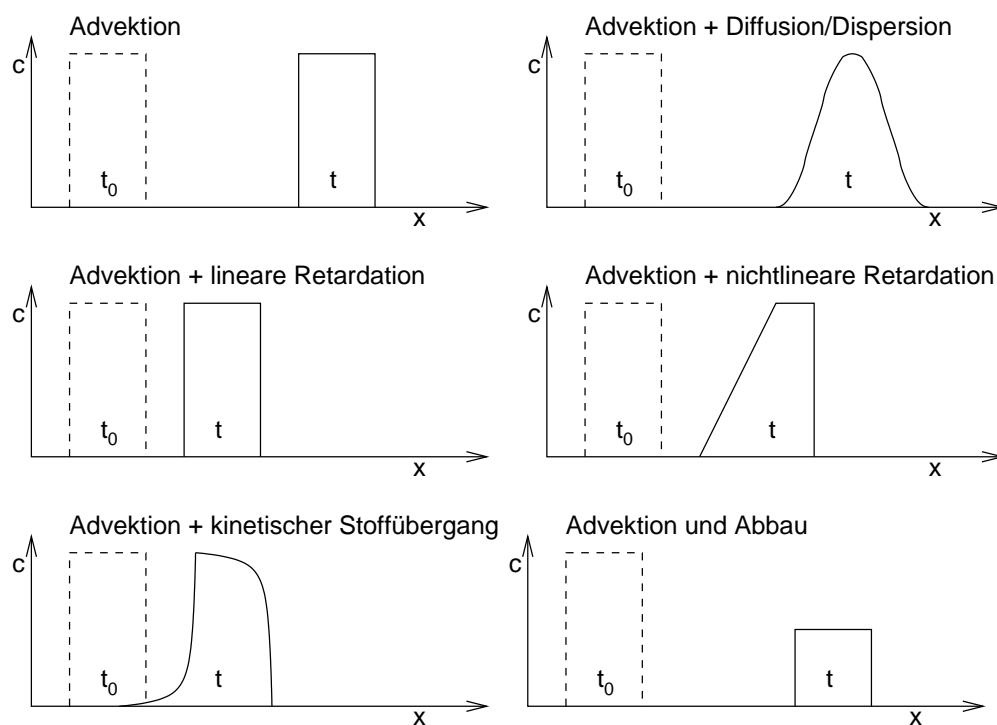
$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{A}{V} (N (T_N - T_w)) + \frac{A}{V \rho C_p} (H_{sw}^{tot} + H_{lw}^{in} - H_{lw}^{out} - H_{ET} - H_c) + \frac{Q_{in}}{V} (T_{in} - T_w). \quad (11.35)$$

# Kapitel 12

## Zusammenfassung

### 12.1 Wirkung der verschiedenen Prozesse

In diesen Vorlesungsunterlagen wurden verschiedene Prozesse beschrieben, die den Transport gelöster Stoffe und Wärme beeinflussen. Als Erinnerung an die vorangegangenen Kapitel hier nochmal eine Übersicht der Prozesse (siehe hierzu auch die schematische Darstellungen Abb. 12.1).



**Abbildung 12.1:** Konzentrationsprofile für den eindimensionalen Transport unter Berücksichtigung unterschiedlicher Prozesse.

- Die **Advektion** bewirkt eine laterale Verschiebung der Konzentrationsverteilung. Bei konstanter Geschwindigkeit verändert sich die Form der Verteilung nicht.
- Die **Dispersion** führt zu einer Verschmierung der Konzentrationsverteilung. Steile Gradienten werden abgebaut. Für den dargestellten Rechteckpuls als Anfangsverteilung weist die Konzentrationsverteilung folgende Symmetrien auf:

- An jeweils der an- und absteigenden Flanke ist die Konzentrationsverteilung punktsymmetrisch bezüglich des Punktes mit der mittleren Konzentration (zumindest solange sich die beiden Flanken noch nicht überlagern).
- Es gibt kein unterschiedliches Verhalten zwischen Konzentrationsan- und -abstieg.
- Die **lineare Sorption im Gleichgewicht** führt zur linearen Retardation. Die Stoffwolke bewegt sich langsamer durch das Gebiet. Die Form wird jedoch nicht verändert.
- Die **nichtlineare Sorption im Gleichgewicht** bewirkt eine konzentrationsabhängige Retardation. Im dargestellten Fall, Abb. (12.1) ist die Retardation stärker für niedrigere Konzentrationen. Dies bewirkt beim Konzentrationsabfall ein auseinandergezerrtes Profil, wohingegen sich beim Konzentrationsanstieg (oberstromige Konzentration ist größer als die unterstromige Konzentration) ein steiles Profil ausbildet.
- Die **kinetische Sorption** führt zu einem verzögerten An- und Abstieg der Konzentration. Im Gegensatz zur Dispersion besteht keine Punktsymmetrie bezüglich des Punktes mit der mittleren Konzentration. Das Profil sieht mehr oder weniger exponential aus. Das Verhalten von Konzentrationsan- und -abstieg ist jedoch identisch.
- Der **Abbau** bewirkt einen Verlust an Masse. Die Konzentrationen werden kleiner.

Kombinationen der Prozesse, z.B. advektiv-dispersiver Transport eines kinetisch nicht-linear sorbierenden Stoffes, bewirken kombinierte Konzentrationsprofile. In diesen Fällen ist es häufig nicht möglich aus den Profilen alle Parameter abzuleiten, weil unterschiedliche Prozesse ähnliche Wirkungen haben.

## 12.2 Wie gehe ich bei einem Transportproblem vor

In dieser Vorlesung haben Sie nahezu alle Schritte gelernt, die Sie zum Lösen eines Transportproblems brauchen. Die vorherigen Kapitel haben auf dem Verständnis solcher Problem aufgebaut, angefangen mit einfachen Diffusionsproblemen bis hin zu komplexeren Problemen mit Advektion, Dispersion sowie Quellen und Senken. Wenn sie mit natürlichen Situationen zu tun haben, müssen sie damit anfangen, das Problem mit all den möglichen Prozessen zu beschreiben und anschließend vereinfachen (falls möglich und nötig). Dieser Ansatz ist hier in einigen Schritten beschrieben.

### 12.2.1 Schritt 1: Das Problem beschreiben

Als ersten Schritt sollte man das Bekannte verstehen lernen und das System beschreiben. Um dies anderen vermitteln zu können, ist eine allgemeine Ausdrucksweise wichtig. Ein Teil dieser Ausdrucksweise wurde in Kapitel 1 beschrieben, aber auch in anderen Teilen dieser Vorlesungsunterlagen.

Beim Beschreiben sollte das Transportgut (intensiv/extensiv, Lösung/Suspension/Emulsion), das chemische oder physikalische Verhalten des Transportgutes (perseverant/persistent/abbaubar/flüchtig), der Einfluss auf das Strömungsfeld (hydrodynamisch neutral/aktiv) und so weiter, beschrieben werden.

**Tabelle 12.1:** Dimensionslose Zahlen im reaktiven Transport.

Name	Symbol	Prozesse	Definition
Peclet-Zahl	$Pe$	Advektion & Diffusion	$Pe = \frac{t_d}{t_a} = \frac{vL_d^2}{DL_a}$
Sherwood-Zahl	$Sh$	Massentransport & Diffusion	$Sh = \frac{t_d}{t_{mt}} = \frac{v_{A \leftrightarrow B} L_d^2}{DL_{mt}}$
Damköhler-I-Zahl	$Da_I$	Reaktion & Diffusion	$Da_I = \frac{t_d}{t_r} = \frac{\lambda_r L_d^2}{D}$
Damköhler-II-Zahl	$Da_{II}$	Reaktion & Advektion	$Da_{II} = \frac{t_a}{t_r} = \frac{\lambda_r L_a}{v}$

### 12.2.2 Schritt 2: Aufstellen der bestimmenden Gleichungen

Nachdem klar ist was gelöst werden soll, können die bestimmenden Gleichungen für das Strömungsfeld beschrieben (siehe *Ausbreitungs- und Transportvorgänge in Strömungen I* oder ähnliches) und die Transportgleichung aufgestellt werden. Die Transportgleichung wird prinzipiell ähnlich oder identisch Advektion-Dispersionsgleichung (5.18) sein. Diese Gleichung muss alle Quellen und Senken (siehe Kapitel 8, 9, und 11), externen Kräfte (siehe Kapitel 10, aber auch andere wie z.B. elektische oder magnetische Kräfte) und alle Phasen, die relevant sind, beinhalten.

### 12.2.3 Schritt 3: Vereinfachen

Obwohl alle Arten von Termen in die ADG eingefügt werden können, müssen nicht alle immer betrachtet werden.

- Wenn es sich um einen stationären Prozess handelt, ist der Term mit der Zeitableitung gleich null.
- Dimensionslose Zahlen für die zeitlichen und räumlichen Skalen helfen uns bei der Entscheidung, welche Prozesse für ein bestimmtes Problem ignoriert werden können. Einige dieser dimensionslosen Zahlen sind in Tabelle 12.1 gezeigt, weitere gibt es für andere Prozesse. Der gleiche Ansatz funktioniert wenn wir bestimmen wollen, ob alle drei Dimensionen betrachtet werden müssen, oder ob einige ignoriert werden können.
- Das Mitteln verschiedener Parameter, wie die Geschwindigkeit und Konzentration können das Problem vereinfachen (siehe Kapitel 6).

### 12.2.4 Schritt 4: Rand- und Anfangsbedingungen

Nachdem die bestimmenden Gleichungen für das Gebiet aufgestellt wurden, müssen nun die Rand- und Anfangsbedingungen formuliert werden. In den Vorlesungsunterlagen wurden verschiedene Anfangsbedingungen beschrieben, wie die unverzögerte Einleitung, die Punkteinleitung, die kontinuierliche Einleitung und die verteilte Einleitung. Randbedingungen können Dirichlet (gegebener Wert), Neumann (gegebene Ableitung) oder gemischt sein.



Advektion	Diffusion/ Dispersion	Sorption	Abbau	Einleitung	Gebiet	Abschnitt
✓			(✓)			4.3.1, 4.3.2
✓		✓	(✓)			9.4.1
✓			Reaktion			8.6.1
(✓)	✓		(✓)	unverz.	unendl.	8.6.2
(✓)	✓		(✓)	vert.	unendl.	8.6.3
(✓)	✓		(✓)	unverz.	halbunendl.	8.6.4
(✓)	✓			kont.	halbunendl.	5.3.2

**Tabelle 12.2:** Die verschiedenen analytischen Lösungen der Advektions-Diffusions/Dispersionsgleichung aus diesen Vorlesungsunterlagen. Das ✓ bedeutet, dass der Prozess betrachtet werden muss, wohingegen (✓) bedeutet, dass der Prozess betrachtet werden kann aber nicht muss. Einleitungsabkürzungen: unverz. = unverzögerte Einleitung, kont. = kontinuierliche Einleitung, vert. = verteilte Einleitung. Gebietsabkürzungen: unendl. = unendliches Gebiet, halbunendl. = halbunendliches Gebiet (Ränder werden betrachtet).

### 12.2.5 Schritt 5: Abschätzen der Lösungsform

Um sicher zu stellen, dass man die Lösung des Problems auch versteht, empfiehlt es sich, vor dem Lösen der Gleichung sich darüber Gedanken zu machen, wie die Lösung aussehen könnte. Die verschiedenen Prozesse üben jeweils ihre eigenen Auswirkungen auf die Form der Lösung (siehe Abb. 12.1) aus. Es hilft beim Verstehen und Erklären der Lösung des Problems, wenn man die verschiedenen Effekte versteht.

### 12.2.6 Schritt 6: Das Problem lösen

Mehrere analytische Lösungsmethoden wurden in diesen Vorlesungsunterlagen beschrieben (siehe Tabelle 12.2 und die sind ein guter Anfangspunkt zur Lösung. Es ist aber vorteilhaft nicht nur diese Vorlesungsunterlagen anzuschauen, da es noch weitere analytische Lösungen gibt.

Sollte es keine passende analytische Lösung geben, kann das Problem numerisch gelöst werden. Das ist oft der Fall, wenn das Strömungsfeld komplex ist.

### 12.2.7 Schritt 7: Ergibt die Lösung Sinn?

Zum Schluss, nachdem das Problem beschrieben und gelöst wurde, sollte man sicher stellen, dass die Lösung auch Sinn ergibt. Wenn nicht, dann wurde sicherlich etwas falsch gemacht. Sicher könnte man einem aufregenden natürlichen Phänomen auf der Spur sein, aber das ist eher unwahrscheinlich.

# Literaturverzeichnis

- Abramowitz, M. & Stegun, I. A., eds (1974). *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, Inc.. New York.
- Aris, R. (1956). On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. R. Soc. A* **235**, 67–77.
- Atkins, P. W. (1997). *Physical Chemistry*. 6th edn. W.H. Freeman & Co. New York.
- Bain, J., Mayer, K., Blowes, D., Frind, E., Molson, J., Kahnt, R. & Jenk, U. (2001). Modeling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine. *J. Contam. Hydrol.* **52**, 109–135.
- Ball, W. P. & Roberts, P. V. (1991). Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. intraparticle diffusion. *Environ. Sci. Technol.* **25**(7), 1237–1249.
- Barenblatt, G. E., Zheltov, I. P. & Kochina, I. N. (1960). Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks. *J. Appl. Math. Mech.* **24**, 1286–1303.
- Bear, J. & Jacobs, M. (1965). On the movement of water bodies injected into aquifers. *Journal of Hydrology* **3**, 37–57.
- Brusseau, M. L. (1994). Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media. *Reviews of Geophysics* **32**(3), 285–313.
- Cirpka, O. A. & Kitanidis, P. K. (2000). An advective-dispersive streamtube approach for the transfer of conservative tracer data to reactive transport. *Water Resour. Res.* **36**(5), 1209–1220.
- Cirpka, O. A. & Kitanidis, P. K. (2001a). Transport of volatile compounds in porous media in the presence of a trapped gas phase. *J. Contam. Hydrol* **49**(3-4), 263–285.
- Cirpka, O. A. & Kitanidis, P. K. (2001b). Travel-time based model of bioremediation using circulation wells. *Ground Water* **39**(3), 422–432.
- Coats, K. & Smith, B. (1964). Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.* **4**(3), 73–84.
- Crane, M. J. & Blunt, M. J. (1999). Streamline-based simulation of solute transport. *Water Resour. Res.* **35**(10), 3061–3078.

- Cussler (1994). *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press. Cambridge, U.K.
- Dagan, G. (1984). Solute transport in heterogeneous porous formations. *J. Fluid Mech.* **145**, 151–177.
- Dagan, G. (1988). Time-dependent macrodispersion for solute transport in anisotropic heterogeneous aquifers. *Water Resour. Res.* **24**(9), 1491–1500.
- de Josselin de Jong, G. (1958). Longitudinal and transverse diffusion in granular deposits. *Trans. Amer. Geophys. Union* **39**, 67–74.
- Dzombak, D. & Morel, F. (1990). *Surface Complexation Modeling - Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley. New York.
- Fischer, H. (1967). The mechanics of dispersion in natural streams. *J. Hydraul. Div. ASCE* **93**(HY6), 187–216.
- Fischer, H., List, E., Koh, C., Imberger, J. & Brooks, N. (1979). *Mixing in inland and coastal waters*. Academic Press, New York.
- Gelhar, L. W. & Axness, C. L. (1983). Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers. *Water Resour. Res.* **19**(1), 161–180.
- Helferich, F. G. (1981). Theory of multicomponent, multiphase displacement in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.* **21**(1), 51–62.
- Helferich, F. G. (1997). Non-linear waves in chromatography. 3. Multicomponent Langmuir and Langmuir-like systems. *J. Chromat. A* **768**(2), 169–205.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. & Scott, T. A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* **13**, 241–248.
- Kinzelbach, W. (1992). *Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser*. Vol. 21 of *Schriftenreihe gwf Wasser - Abwasser*. R. Oldenbourg Verlag. München.
- Kitanidis, P. K. (1994). The concept of the dilution index. *Water Resour. Res.* **30**(7), 2011–2026.
- Koch, D. L. & Brady, J. F. (1985). Dispersion in fixed beds. *J. Fluid Mech.* **154**, 399–427.
- Kreft, A. & Zuber, A. (1978). On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. *Chem. Eng. Sci.* **33**(11), 1471–1480.
- Mabey, W., Smith, J., Podoll, R., Johnson, H., Mill, T., Chou, T.-W., Gater, J., Partridge, I., Jaber, H. & Vandenberg, D. (1982). Aquatic fate process data for organic priority pollutants. Technical Report 440/4-81-014. U.S. Environmental Protection Agency (EPA).
- Molz, F. & Widdowson, M. (1988). Internal inconsistencies in dispersion-dominated models that incorporate chemical and microbial kinetics. *Water Resour. Res.* **24**(4), 615–619.

- Neuman, S. P., Winter, C. L. & Newman, C. M. (1987). Stochastic theory of field-scale Fickian dispersion in anisotropic porous media. *Water Resour. Res.* **23**(3), 453–466.
- Ogata, A. & Banks, R. B. (1962). A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. Prof. Paper 411-A. US Geological Survey. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- Parkhurst, D. & Appello, C. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Geological Survey. Denver, Colorado.
- Rouse, H. (1937). Modern conceptions of the mechanics of turbulence. *Trans. ASCE* **102**, 463–543.
- Saffman, P. (1959). A theory of dispersion in a porous medium. *J. Fluid Mech.* **6**(3), 321–349.
- Saffman, P. (1960). Dispersion due to molecular diffusion and macroscopic mixing in flow through a network of capillaries. *J. Fluid Mech.* **7**(2), 194–208.
- Sardin, M., Schweich, D., F.J.Leij & van Genuchten, M. T. (1991). Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: A review. *Water Resour. Res.* **27**(9), 2287–2307.
- Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.-H. & Schwertmann, U. (1989). *Lehrbuch der Bodenkunde*. 12 edn. Enke Verlag. Stuttgart.
- Scheidegger, A. E. (1961). General theory of dispersion in porous media. *J. Geophys. Res.* **66**(10), 3273–3278.
- Schweich, D., Sardin, M. & Jauzein, M. (1993a). Properties of concentration waves in presence of nonlinear sorption, precipitation/dissolution, and homogeneous reactions : 1. fundamentals. *Water Resour. Res.* **29**(3), 723–733.
- Schweich, D., Sardin, M. & Jauzein, M. (1993b). Properties of concentration waves in presence of nonlinear sorption, precipitation/Dissolution, and homogeneous reactions : Illustrative examples. *Water Resour. Res.* **29**(3), 735–741.
- Simmons, C. S., Ginn, T. R. & Wood, B. D. (1995). Stochastic-convective transport with nonlinear reaction: Mathematical framework. *Water Resour. Res.* **31**(11), 2675–2688.
- Taylor, G. I. (1953). Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. R. Soc. A* **219**, 186–203.
- van Genuchten, M. T. & Wierenga, P. J. (1976). Mass transfer studies in sorbing porous media: I. analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **40**, 473–480.
- Walter, A. L., trind, E. O., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. & Molson, J. W. (1994). Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater: 1. model development and evaluation. *Water Resour. Res.* **30**(11), 3137–3148.

- Yabusaki, S., Steefel, C. & Wood, B. (1998). Multidimensional, multicomponent, subsurface reactive transport in nonuniform velocity fields: code verification using an advective reactive streamtube approach. *J. Contam. Hydrol.* **30**(3-4), 299–331.