



Doctoral Thesis

Identification of physical and chemical processes in saturated soil columns

Author(s):

Simon, Werner

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001955720> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 12537

Identification of physical and chemical processes in saturated soil columns

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
Zürich

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Werner Simon
Dipl. Math. Universität Tübingen
born on August 12, 1959
citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. René Schwarzenbach, examiner
Prof. Dr. Wolfgang Kinzelbach, co-examiner
PD Dr. Peter Reichert, co-examiner

Zürich, 1998



CaTE

Zusammenfassung

Für die Beurteilung des Ausbreitungsverhaltens von Schadstoffen im Untergrund sind detaillierte Kenntnisse über Transfer- und Sorptionsprozesse von grundlegender Bedeutung. Die Identifikation solcher Prozesse aus gemessenen Durchbruchkurven in Grundwasserleitern oder Laborsäulen wird jedoch dadurch erschwert, dass verschiedene Prozesse zu ähnlichen oder sogar identischen Effekten in den Durchbruchkurven führen. So ist insbesondere die Unterscheidung von Dispersionsprozessen, physikalischer Sorptionskinetik und chemischer Sorptionskinetik sehr schwierig.

In dieser Arbeit wird die Identifikation von Transfer- und Sorptionsprozessen aus Durchbruchkurven untersucht und es wird für drei wichtige Fälle im Detail diskutiert, welche Identifizierbarkeitsprobleme auftreten und wie diese modellmässig angegangen werden können. Es sind dies die

- Identifikation eines Modells für Sorptionskinetik und die Beschreibung der relevanten Parameter aus Durchbruchkurven spezifisch und nichtlinear sorbierender Verbindungen (nitroaromatische Substanzen) durch Laborsäulen, die mit Tonaggregaten belegte Sandkörner enthielten.
- Diskussion möglicher Ursachen für verstärkte Dispersion (im Vergleich zu konservativen Tracern) von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) in Sandsäulen.
- Identifikation von Sorptions- (inkl. Kinetik-) und Dispersionsparametern aus der asymptotischen Form von Stufen-Durchbruchkurven bei nichtlinearer Sorption.

Allen drei Anwendungsfällen gemeinsam ist die Wichtigkeit der simultanen Auswertung von bei verschiedenen Bedingungen (Substanzkonzentration, Durchflussrate, Durchflussunterbrüche) durchgeführten Experimenten. Die oben angeführten Anwendungsfälle bilden die drei Hauptkapitel dieser Arbeit. Sie werden gefolgt von einer kurzen Beschreibung der zu ihrer Bearbeitung erfolgten Softwareentwicklung. Die wichtigsten Ergebnisse werden im folgenden kurz zusammengefasst.

Bei der Bestimmung der physikalischen Sorptionskinetik beim Durchgang eines 1,3-Dinitrobenzolpulses durch eine Laborsäule, die mit Tonaggregaten belegte Sandkörner enthielt, zeigte sich bei Auswertung mit einem konventionellen Zweiregionenmodell, dass die Aufenthaltszeit in der immobilen Region von der Durchflussrate abhing. Eine simultane Auswertung aller Experimente war erst mit einem Modell möglich, das die Diffusion in die Tiefe der Poren der Tonaggregate explizit

berücksichtigte. Dies zeigt die Wichtigkeit der simultanen Auswertung verschiedener Experimente um ein übertragbares Modell identifizieren zu können. Im weiteren wurde für diesen Anwendungsfall gezeigt, dass ein zu diesem Zweck erweitertes Modell, bei welchem sich die Porenquerschnittsfläche und die Sorptionsplatzdichte mit der Porentiefe beliebig verändern kann, eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten ermöglichte. Dies ist ein Indiz für den Effekt der komplexen Geometrie der Porenräume in den Tonaggregaten.

Im zweiten Anwendungsfall lagen Experimente vor, die eine viel grössere Dispersion für die (schwach) sorbierende Substanz Ethylendiamintetraacetat (EDTA) im Vergleich zum konservativen Tracer Tritium zeigten. Flussunterbruchsexperimente zeigten keinen wesentlichen Einfluss der Sorptionskinetik. Aus diesem Grund drängte sich eine Erklärung mit der Theorie von Sugita und Gilham auf, die die verstärkte Dispersion sorbierender Substanzen der Variation des Retardierungsfaktors von Pore zu Pore (aufgrund der Variation der Porengeometrie) zuschreibt. Die Auswertung ergab qualitativ keinen Widerspruch zu dieser Hypothese, die quantitative Vergrößerung der Dispersion war jedoch im Experiment grösser als aufgrund der Theorie erwartet. Diese Diskrepanz könnte durch die vereinfachenden Annahmen der Theorie, durch eine Kombination mit schwacher Sorptionskinetik oder durch einen weiteren Dispersion verursachenden Prozess bewirkt worden sein.

Eine Nichtlinearität der Sorptionsisothermen führt zu einer Selbstverschärfung der einen Flanke der Durchbruchskurve eines Konzentrationspulses und zur Ausflachung der anderen Flanke. Wählt man eine Konzentrationsstufe als Zuflussbedingung, die zu einer selbstverschärfenden Flanke führt, so entsteht nach genügend langer Transportzeit durch ein dynamisches Gleichgewicht der Selbstverschärfung mit Effekten der Dispersion und Sorptionskinetik eine Form der Konzentrationsstufe, die sich nicht mehr weiter verändert. Im Gegensatz zum allgemeineren Fall eines Konzentrationspulses kann man für diese asymptotische Form (sogenannte Wanderwelle) für gewisse Sorptionsisothermen eine analytische Lösung finden. Um die Identifizierbarkeit von Sorptionsprozessen aus solchen Formen von Konzentrationsfronten zu beurteilen, und um den Effekt des bisher meist vernachlässigten Terms zweiter Ordnung in der Wanderwellengleichung zu quantifizieren, wurde für eine stückweise lineare Isotherme eine neue analytische Lösung hergeleitet. Das Resultat der Untersuchung war, dass aus der asymptotischen Form der Durchgangskurve allein die Prozesse der Kinetik und Dispersion kaum identifizierbar sind und dass (für diese Isotherme) die Vernachlässigung des Terms zweiter Ordnung zu einem maximalen Fehler von ca. 12 % der maximalen Konzentration führen kann.

Um die oben beschriebenen Auswertungen durchführen zu können, wurde das Simulations- und Prozessidentifikationsprogramm AQUASIM um ein Kompartiment für eine gesättigte Bodensäule erweitert. Eine Kurzbeschreibung dieses Kompartiments wird im letzten Kapitel dieser Arbeit gegeben.

Summary

In order to assess the transport behaviour of pollutants in the subsurface, detailed knowledge of transfer and sorption processes is required. In most cases it is, however, difficult to identify such processes from measured break-through curves in groundwater aquifers or laboratory columns because different processes lead to similar or identical effects in the break-through curves, particularly effects caused by dispersion, physical sorption kinetics and chemical sorption kinetics.

In this work, the identification of transfer and sorption processes from break-through curves is investigated under different circumstances. For three case studies, the identifiability problems and options for their solution are discussed in detail:

- Development and application of a model for describing sorption kinetics and for deriving the relevant parameters from break-through curves of specifically and nonlinearly sorbing chemical species (nitroaromatic compounds) in laboratory columns containing sand with attached clay aggregates.
- Discussion of possible causes for observed enhanced dispersion (in comparison to a conservative tracer) of ethylene-diamine-tetraacetate (EDTA) in sand columns.
- Identification of sorption (incl. kinetics) and dispersion parameters from the asymptotic shape of step break-through curves in presence of nonlinear sorption.

A common feature of all three case studies is the need of a simultaneous data evaluation of experiments performed under different experimental conditions (substance concentration, through-flow, flow interruption). The three case studies mentioned above build the three main chapters of this work. Finally, a brief description of software development for the case studies is given. The most important aspects of this work described in the five chapters are briefly summarised in the following.

Identification of kinetic sorption parameters was performed using break-through data of 1,3-dinitrobenzene through a column packed exhibiting sand with attached clay particles. Data evaluation with a conventional two region model lead to different retention times in the immobile region for different flow rates. A simultaneous evaluation of all experiments with a single parameter set was only possible with a model which resolved the diffusion process within the clay aggregates. This shows the importance of the simultaneous evaluation of different experiments in order to

develop a model that can be transferred to different experimental conditions. Furthermore, it was shown that an extension of the commonly used models of this type by considering a continuous variation of the pore cross-sectional area and of the density of sorption sites with pore depth leads to a better agreement with measurements. This is an indication of the effect of the complex pore volume geometry within clay aggregates.

In the second case study, sand column experiments showed a much larger dispersion for the (weakly) sorbing substance ethylene-diamine-tetraacetate (EDTA) in comparison to the conservative tracer Tritium. Flow-interruption experiments revealed no significant effect of sorption kinetics. For this reason, it was suggested that pore scale variation in the retardation factor, as proposed by Sugita and Gilham, could be the cause for enhanced dispersion. The evaluation of EDTA data did not lead to a qualitative contradiction of this hypothesis, but the observed enhancement of dispersion was larger than expected from the theory. The cause for this discrepancy could be the simplifying assumption of this theory, a weak kinetic effect in addition to the pore scale effect or another process causing dispersion of EDTA.

A nonlinearity of the sorption isotherm causes a self-sharpening effect on one side of the break-through curve of a concentration pulse and a spreading effect on the other side. If a concentration step is selected as an input condition, which leads to such a self-sharpening effect, after some travelling time the moving concentration step does no longer change its shape. This phenomenon is caused by a balance of the self-sharpening effect with the spreading effect of dispersion and sorption kinetics. In contrast to the general case of a concentration pulse, for some sorption isotherms analytical solutions exist for this asymptotic shape (so-called travelling wave solutions). In order to assess the identifyability of sorption processes from the asymptotic shape of a concentration step and in order to quantify the effect of the second order term in the travelling wave equation, a new analytical solution has been derived for a piecewise linear sorption isotherm. The result of this investigation was that from asymptotic shape data alone dispersion and kinetics parameters will hardly be identifiable and that the omission of the second order term leads to a maximum error of about 12 % of maximum concentration for this isotherm.

In order to perform the case studies summarized above, the simulation and process identification program AQUASIM was extended with a saturated soil column compartment. Finally a brief description of this new compartment is given.