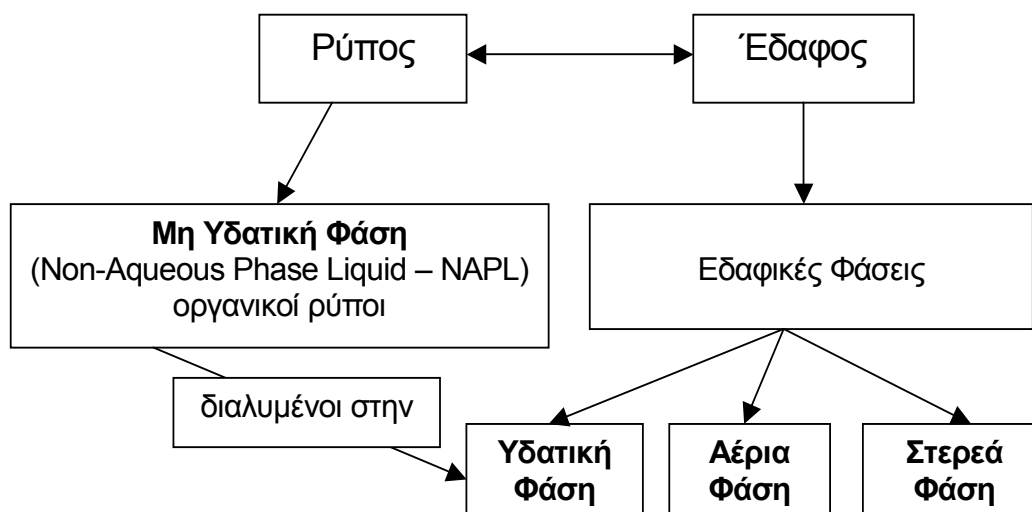


Αλληλεπίδραση ρύπων με το έδαφος

4.1 Εισαγωγή

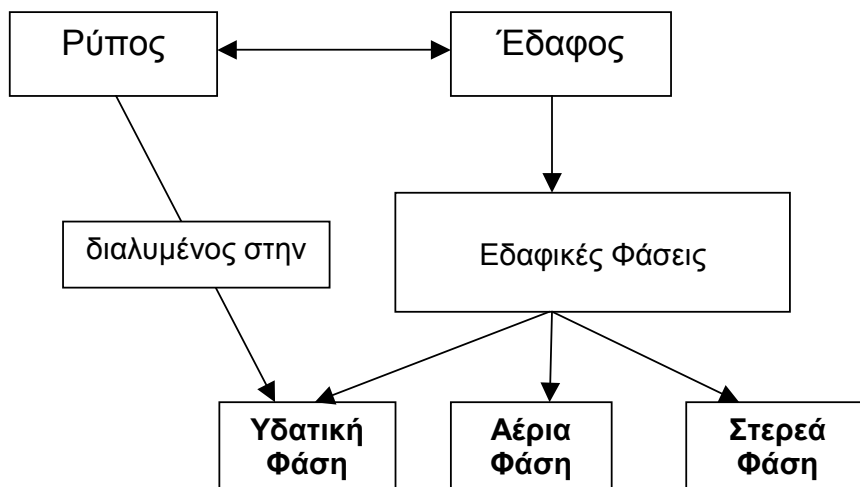
Το αντικείμενο της αλληλεπίδρασης των ρύπων με το έδαφος είναι θεμελιώδης γνώση που απαιτείται για να απαντηθούν ερωτήματα που ενδιαφέρουν σε πραγματικά προβλήματα προστασίας και αποκατάστασης του υπεδάφους. Ένα τέτοιο ποιοτικό ερώτημα είναι το πόσο εύκολο ή δύσκολο είναι για ένα ρύπο να μεταφερθεί από το υπόγειο νερό στον αέρα της ακόρεστης ζώνης. Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα ενδιαφέρει για να εκτιμήσουμε αν πρέπει να λάβουμε υπόψη μεταφορά του ρύπου και στην υγρή και στην αέρια φάση (δηλ. και στην κορεσμένη και στην ακόρεστη ζώνη, αντίστοιχα). Αυτή η απάντηση επίσης ενδιαφέρει και για την επιλογή μεθόδου απορρύπανσης, καθώς, όπως θα δούμε στο Κεφάλαιο 8, αρκετές τεχνολογίες αποκατάστασης του υπεδάφους βασίζονται στη μεταφορά πτητικών ρύπων από την υγρή στην αέρια φάση. Επιπλέον, το περιεχόμενο αυτού του κεφαλαίου μάς επιτρέπει να εκτιμάμε τη συνολική μάζα του ρύπου, που έχει διαρρεύσει στο υπέδαφος, συμπληρώνοντας αποτελέσματα από επιτόπου δειγματοληψίες υπόγειου νερού και εδάφους και χημικές αναλύσεις των δειγμάτων. Με μια πρώτη ματιά, ίσως φανεί ότι το απαραίτητο υπόβαθρο αποτελείται από τελείως καινούριες γνώσεις. Στην πραγματικότητα όμως, πρόκειται για αρχές οι οποίες ενοποιούν σε κοινό ερμηνευτικό πλαίσιο φαινόμενα γνωστά και από την καθημερινή μας εμπειρία, όπως για παράδειγμα η εξάτμιση και η διάλυση.

4.1.1 Οι φάσεις του εδάφους και των ρύπων



Σχήμα 4.1: Οι φάσεις του εδάφους και του ρύπου που χρειάζεται να μελετηθούν στην πιο γενική περίπτωση ρύπανσης και αποκατάστασης του υπεδάφους.

Για να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση μεταξύ του εδάφους και ενός ρύπου, είναι απαραίτητο να διαχωρίσουμε τις φάσεις του κάθε ενός, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Το Σχήμα 4.1 αντιστοιχεί σε περιπτώσεις διαρροής στην ακόρεστη ζώνη οργανικών ρύπων που δεν αναμειγνύονται με το νερό, όπως π.χ. η βενζίνη, για τους οποίους έχει επικρατήσει ο αγγλικός όρος *nonaqueous phase liquids* ή NAPLs. Στην ακόρεστη ζώνη διαχωρίζουμε τρεις εδαφικές φάσεις, τη στερεά, την υγρή και την αέρια. Όσον αφορά τον οργανικό ρύπο, διαχωρίζουμε περιπτώσεις όπου αυτός έχει διαρρεύσει ως ξεχωριστή φάση (π.χ. διαρροή από υπόγεια δεξαμενή πρατηρίου καυσίμων), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1, ή ως υδατικό διάλυμα (π.χ. διαρροή υγρών αποβλήτων χημικής διεργασίας τα οποία περιέχουν κάποια ποσότητα ρύπου πλήρως διαλυμένου σε νερό), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Το παρόν κεφάλαιο θεωρεί κυρίως μη υδατικούς υγρούς ρύπους γιατί αντιστοιχούν στην πιο γενική περίπτωση όπου έχουμε τέσσερις διαφορετικές φάσεις, αλλά και γιατί πρόκειται για μια κατηγορία ευρέως ανιχνευόμενων ρύπων στο υπόγειο νερό. Η διαρροή ενός ανόργανου ρύπου σε υδατικό διάλυμα, όσον αφορά τη διάκριση μεταξύ φάσεων, είναι ίδια με αυτήν του Σχήματος 4.2. Έπεται ότι αν εξετάζουμε μόνο την κορεσμένη ζώνη, το πρόβλημα απλοποιείται περαιτέρω, καθώς δεν χρειάζεται να λάβουμε υπόψη την αέρια φάση.



Σχήμα 4.2: Οι φάσεις του εδάφους και του ρύπου που χρειάζεται να μελετηθούν σε περιστατικά διαρροής υδατικού διαλύματος ρύπου.

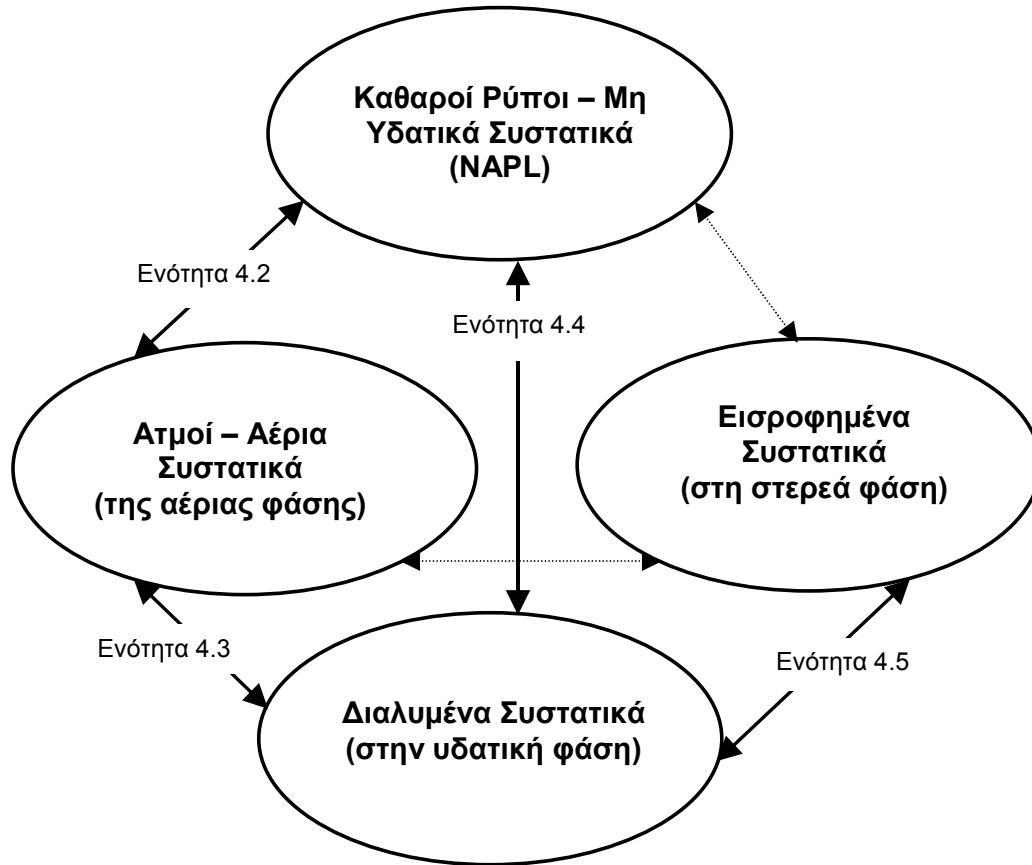
Από τη στιγμή που ο ρύπος θα διαρρεύσει στο υπέδαφος, είτε ως ξεχωριστή φάση ή ως υδατικό διάλυμα, θα κατανεμηθεί σε όλες τις εδαφικές φάσεις. Η κατανομή των ρύπων στις διάφορες φάσεις περιγράφεται από φυσικοχημικούς νόμους οι οποίοι θα παρουσιαστούν σε αυτό το κεφάλαιο. Η βασική αρχή από την οποία απορρέουν αυτοί οι νόμοι είναι ότι ο ρύπος θα “μοιραστεί” ανάμεσα στις φάσεις ώσπου να επιτευχθεί χημική ισορροπία. Η κατανομή ενός συγκεκριμένου ρύπου περιγράφεται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες οι οποίες εκφράζουν τις σχετικές “προτιμήσεις” του ρύπου ανάμεσα στις φάσεις και αποτελούν, επίσης, αντικείμενο αυτού του κεφαλαίου.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ρύπων και του εδάφους απαιτεί συστηματική κατασήμευση της κάθε φάσης και των συστατικών της. Γι’αυτόν το λόγο, είναι σημαντικό να χρησιμοποιούμε δείκτες για να διακρίνουμε μεταξύ της αέριας (α), της υδατικής (w), της στερεάς (s) και, στη γενική περίπτωση, της μη

υδατικής υγρής φάσης (n). Για συγκεκριμένο ρύπο A, θα διακρίνουμε μεταξύ των ατμών του ρύπου, οι οποίοι θα χαρακτηρίζονται από τη συγκέντρωσή τους στην αέρια φάση C_{Aa} (μάζα ρύπου A ανά όγκο της αέριας φάσης στους εδαφικούς πόρους), του διαλυμένου ρύπου σε συγκέντρωση C_{Aw} (μάζα ρύπου A ανά όγκο νερού στους εδαφικούς πόρους), και του εισροφημένου ρύπου C_{As} , (μάζα ρύπου A ανά ξηρή μάζα εδαφικών στερεών). Ο μηχανισμός της εισρόφησης, ο οποίος είναι και η μόνη εντελώς καινούρια έννοια που εισάγει αυτό το κεφάλαιο, αναλύεται στην Ενότητα 4.5. Έτσι για να υπολογίσουμε τη μάζα ενός ρύπου στο έδαφος, θα πρέπει να προσδιορίσουμε τις προαναφερθείσες συγκεντρώσεις στις τρεις εδαφικές φάσεις και να πολλαπλασιάσουμε με την αντίστοιχη ποσότητα αναφοράς. Η αναλογία των εδαφικών φάσεων δίνεται από τα εδαφομηχανικά χαρακτηριστικά του εδάφους, όπως το πορώδες ($n = \text{όγκος εδαφικών πόρων} / \text{όγκος εδαφικού δείγματος}$), την ξηρή πυκνότητα του εδάφους ($\rho_d = \text{μάζα εδαφικών στερεών} / \text{όγκος εδαφικού δείγματος}$) και το βαθμό κορεσμού για το νερό ($S_w = \text{όγκος νερού στους εδαφικούς πόρους} / \text{όγκος εδαφικών πόρων}$). Για τον υπολογισμό της συνολικής μάζας στην περίπτωση οργανικού ρύπου που δεν αναμειγνύεται με το νερό, θα πρέπει επίσης να ξέρουμε αν υπάρχει στο υπέδαφος και μη υδατική υγρή φάση, η ποσότητα της οποίας μπορεί να υπολογιστεί με το βαθμό κορεσμού για τη μη υδατική φάση ($S_n = \text{όγκος μη υδατικής φάσης στους εδαφικούς πόρους} / \text{όγκος εδαφικών πόρων}$) και την πυκνότητα τού μη υδατικού ρύπου.

4.1.2 Περιεχόμενα κεφαλαίου

Συνοπτικά το αντικείμενο αυτού του κεφαλαίου δίνεται από το Σχήμα 4.3, το οποίο προς το παρόν μπορεί να χρησιμέψει κυρίως ως εποπτικός οδηγός. Σε προβλήματα προστασίας, ρύπανσης και αποκατάστασης του υπεδάφους ενδιαφέρει να αναγνωρίζουμε τα μη εδαφικά συστατικά της κάθε φάσης (δηλ. τους ρύπους) και να εκτιμούμε την ποσότητά τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός καθίσταται δυνατός θεωρώντας την ισορροπία μεταξύ φάσεων ανά δύο, όπως καταδεικνύεται από τα συνεχή βέλη στο Σχήμα 4.3 και θα παρουσιαστεί στις επόμενες ενότητες. Στο Σχήμα 4.3 θα επανέλθουμε στην Ενότητα 4.8 και θα το χρησιμοποιήσουμε για να συνοψίσουμε τα περιεχόμενα του κεφαλαίου, τα οποία περιλαμβάνουν τα ακόλουθα. Οι αμέσως επόμενες ενότητες περιγράφουν την ισορροπία μεταξύ αέριας φάσης – μη υδατικής φάσης (4.2), αέριας φάσης – υδατικής φάσης (4.3), υδατικής φάσης – μη υδατικής υγρής φάσης (4.4) και υδατικής φάσης – στερεάς φάσης (4.5). Σημειώνεται ιδιαίτερα η Ενότητα 4.5.3 η οποία περιγράφει τη σύνθετη αλληλεπίδραση μεταξύ στερεάς και υδατικής φάσης στην περίπτωση των αργιλικών εδαφών, για την κατανόηση της οποίας χρειάζεται να γίνει μια επισκόπηση της δομής των αργίλων. Η Ενότητα 4.6 αναφέρεται στις πρακτικές συνέπειες των φαινομένων αλληλεπίδρασης ρύπων-εδάφους και αντιδιαστέλλει αυτά τα φαινόμενα με τις χημικές ή βιολογικές αντιδράσεις που μπορεί να συμβάλλουν στην αποδόμηση των ρύπων και άρα στη μείωση της μάζας τους στο υπέδαφος. Στην Ενότητα 4.7 δίνεται ένα αριθμητικό παράδειγμα αντιπροσωπευτικό των προβλημάτων που απαντώνται στην πράξη. Η Ενότητα 4.8 δίνει την περίληψη του κεφαλαίου, ενώ στο τέλος συμπεριλαμβάνεται παράρτημα με χρήσιμες σχέσεις της φυσικοχημείας και της εδαφομηχανικής.

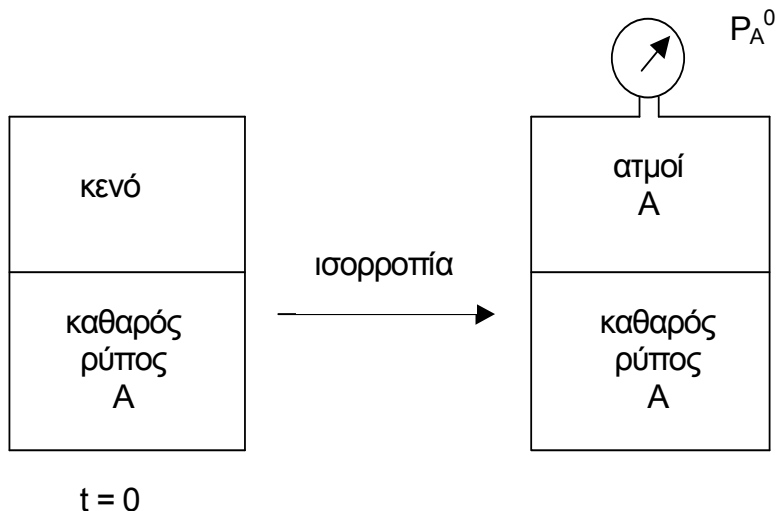


Σχήμα 4.3: Τα περιεχόμενα του Κεφαλαίου 4: η ανά ζεύγη ισορροπία μεταξύ των φάσεων του εδάφους και των ρύπων.

4.2 Ισορροπία μεταξύ αέριας φάσης και μη υδατικής υγρής φάσης

Είναι σκόπιμο να θεωρήσουμε εξ αρχής ένα πιθανό περιστατικό που προσφέρει το κίνητρο για να μελετηθεί η ισορροπία μεταξύ αέριας φάσης και μη υδατικής υγρής φάσης. Ένα τέτοιο περιστατικό είναι η διαρροή σε πρακτικά ξηρό έδαφος (π.χ. κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, μακριά από τον υδροφόρο ορίζοντα) ενός οργανικού διαλύτη με ευρεία χρήση σε βιομηχανικές εφαρμογές, του τριχλωροαιθυλενίου. Το τριχλωροαιθένιο είναι η μη υδατική φάση η οποία θα καταλάβει κάποιο ποσοστό των εδαφικών πόρων, ενώ ταυτόχρονα κάποιο μέρος της θα εξατμιστεί στον αέρα των εδαφικών πόρων. Γνωρίζουμε από την καθημερινή εμπειρία ότι όσο πιο πτητικό είναι ένα υγρό, τόσο πιο εύκολα (δηλ. τόσο μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας του) θα μεταβεί στην αέρια φάση. Το πόσο πτητική είναι μια ουσία περιγράφεται από την τάση των ατμών της, η οποία αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (δηλ. αέριας και υγρής), όπως φαίνεται στην απλουστευμένη περίπτωση του Σχήματος 4.4. Αν υποθέσουμε ότι στο χρόνο μηδέν εισάγουμε στο κενό αέρος δοχείο του Σχήματος 4.4 υγρό ρύπο A, θα δούμε την ένδειξη της πίεσης στο μανόμετρο του δοχείου να ανεβαίνει, καθώς το υγρό θα εξατμίζεται, μέχρι να επέλθει ισορροπία, δηλ. έως ότου όσα μόρια του ρύπου πηγαίνουν από την υγρή στην αέρια φάση, άλλα τόσα να επιστρέφουν από την αέρια στην υγρή. Η πίεση που αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας είναι η τάση ατμών της ουσίας A, P_A^0 , η οποία είναι ιδιότητα της ουσίας και μεταβάλλεται με

τη θερμοκρασία. Με γνωστή την πίεση των ατμών, μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση της ουσίας A στην αέρια φάση, $C_{A\alpha}$, χρησιμοποιώντας το νόμο των ιδανικών αερίων.



Σχήμα 4.4: Ισορροπία μεταξύ υγρού ρύπου (μη υδατική φάση) και των ατμών του (αέρια φάση).

Η σημαντική διαφορά του περιστατικού διαρροής του τριχλωροαιθυλενίου σε ξηρό έδαφος από την περίπτωση του Σχήματος 4.4 είναι ότι στο έδαφος δεν έχουμε κλειστό σύστημα, με αποτέλεσμα η ισορροπία να αποτελεί μια εξιδανίκευση. Επίσης, στο έδαφος τα κενά περιέχουν βέβαια και αέρα μαζί με τους ατμούς του ρύπου. Παρ' όλα αυτά, η συγκέντρωση $C_{A\alpha}$ μπορεί πάντα να δώσει ένα άνω όριο της συγκέντρωσης του τριχλωροαιθυλενίου στα εδαφικά κενά, ενώ είναι μια αρκετά ακριβής εκτίμηση στην άμεση περιοχή της διαρροής. Ας υπολογίσουμε αυτήν τη συγκέντρωση.

Παράδειγμα 4.1: ποια είναι η μέγιστη συγκέντρωση στον αέρα των εδαφικών πόρων κατόπιν διαρροής τριχλωροαιθένιου;

Η τάση των ατμών του τριχλωροαιθυλενίου (trichloroethylene ή trichloroethene ή TCE) βρίσκεται ίση με 60 mmHg σε 20°C (LaGrega et al., 1994). Για να βρούμε τη συγκέντρωση στην αέρια φάση, θα χρησιμοποιήσουμε το νόμο των ιδανικών αερίων (βλέπε τύπους στο τέλος του κεφαλαίου):

$$P_{TCE}V = n_{TCE} R T \rightarrow n_{TCE} / V = P_{TCE} / R T = 8.12 \text{ kPa} / [(8.314 \times 10^{-3} \text{ kPa m}^3 / \text{K mol}) 293 \text{ K}] = 3.33 \text{ mol} / \text{m}^3$$

Για τον υπολογισμό της μοριακής συγκέντρωσης (n_{TCE} / V) του τριχλωροαιθυλενίου χρειάστηκαν οι εξής μετατροπές:

$$P_{TCE} = 60 \text{ mm Hg} \times 1/7.3833 \text{ kPa/mm Hg} = 8.12 \text{ kPa}$$

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 / \text{K mol} = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kPa m}^3 / \text{K mol}$$

$$T = 273 + 20 = 293 \text{ }^\circ\text{K}$$

Βρίσκουμε το μοριακό βάρος του τριχλωροαιθένιου (C_2Cl_3H):
 $MB_{TCE} = 12 \times 2 + 35.45 \times 3 + 1 \times 1 = 131.4 \text{ g/mol}$

και έτσι η συγκέντρωση του τριχλωροαιθένιου στην αέρια φάση είναι:

$$C_{TCE\alpha} = (n_{TCE} / V) \times MB_{TCE} = 3.33 \text{ mol/m}^3 \times 131.4 \text{ g/mol} \rightarrow C_{TCE\alpha} = 438 \text{ g/m}^3$$

Βλέπουμε ότι η μέγιστη δυνατή συγκέντρωση στον αέρα των εδαφικών πόρων κατόπιν διαρροής του τριχλωροαιθενίου (0.438 kg/m^3) αντιστοιχεί σε μια μάζα σχεδόν μισού κιλού τριχλωροαιθενίου στο κυβικό μέτρο, ποσότητα όχι αμελητέα!

Πολύ συχνά, αντί για μια καθαρή ουσία A, αντιμετωπίζουμε προβλήματα διαρροών μειγμάτων ουσιών. Ας υποθέσουμε λοιπόν διαρροή σε ξηρό έδαφος ενός μείγματος δύο οργανικών διαλυτών, του τριχλωροαιθυλενίου (ουσία A) και του 1,1,1-τριχλωροαιθανίου (ουσία B). Υπενθυμίζεται ότι η σύσταση ενός μείγματος ουσιών $i = A, B, \dots$ μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια του μοριακού κλάσματος της κάθε ουσίας i , $x_i = n_i/n_t$, όπου n_i είναι ο αριθμός mol της ουσίας i και n_t ο συνολικός αριθμός mol όλων των ουσιών στο μείγμα. Για τη γενικότερη περίπτωση διαρροής μείγματος ουσιών $i = A, B, \dots$, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το νόμο του Raoult για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης της κάθε ουσίας i , P_i , ο οποίος δίνει:

$$P_i = P_i^0 x_i, \quad i = A, B, \dots \quad (4.1)$$

όπου x_i είναι το μοριακό κλάσμα της ουσίας i στο μείγμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο νόμος του Raoult ισχύει για μείγματα ουσιών με παρόμοια χημική δομή. Σε προβλήματα ρύπανσης από μείγματα οργανικών ουσιών ανόμοιας δομής, ο νόμος του Raoult εφαρμόζεται προσεγγιστικά.

Παράδειγμα 4.2: ποια είναι η μέγιστη συγκέντρωση στον αέρα των εδαφικών πόρων κατόπιν διαρροής μείγματος τριχλωροαιθενίου και 1,1,1-τριχλωροαιθανίου;

Για να εφαρμόσουμε το νόμο του Raoult στο παράδειγμά μας, ας υποθέσουμε ότι το τριχλωροαιθυλένιο και το τριχλωροαιθάνιο έχουν την ίδια αναλογία κατά βάρος και ας θεωρήσουμε μια ενδεικτική ποσότητα μείγματος 1000 g από το καθένα. Το μόριο του τριχλωροαιθυλενίου, όπως είδαμε στο Παράδειγμα 4.1, έχει 2 άτομα C, 3 άτομα Cl και 1 άτομο H, ενώ του τριχλωροαιθανίου έχει 2 επιπλέον άτομα H. Τα μοριακά βάρη είναι 131.4 g/mol και 133.4 g/mol . Για το παράδειγμά μας, υπολογίζονται ο αριθμός mol του τριχλωροαιθυλενίου (ουσία A), $n_A = 1000 \text{ g} / 131.4 \text{ g} = 7.6$, ο αριθμός mol του τριχλωροαιθανίου (ουσία B), $n_B = 1000 \text{ g} / 133.4 \text{ g} = 7.5$, και ο συνολικός αριθμός mol στο μείγμα, $n_t = 15.1$. Τα αντίστοιχα μοριακά κλάσματα των δύο συστατικών του μείγματος είναι $x_A = 0.5$ και $x_B = 0.5$.

Από το προηγούμενο παράδειγμα:

$$P_{TCE}^0 = 60 \text{ mm Hg} \times 1/7.3833 \text{ kPa/mm Hg} = 8.12 \text{ kPa}$$

Η τάση των ατμών του 1,1,1-τριχλωροαιθανίου (trichloroethane ή TCA) βρίσκεται ίση με 100 mmHg σε 20°C (LaGrega et al., 1994):

$$P_{TCA}^0 = 100 \text{ mm Hg} \times 1/7.3833 \text{ kPa/mm Hg} = 13.54 \text{ kPa}$$

Έτσι, ο νόμος του Raoult δίνει $P_A = P_A^0 x_A = 8.12 \text{ kPa} \times 0.5 = 4.06 \text{ kPa}$ και $P_B = P_B^0 x_B = 13.54 \text{ kPa} \times 0.5 = 6.77 \text{ kPa}$. Τέλος, εφαρμόζοντας το νόμο των ιδανικών αερίων, προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των δύο συστατικών.

$$n_{TCE} / V = P_{TCE} / R T = \text{mol/m}^3 = 4.06 \text{ kPa} / [(8.314 \times 10^{-3} \text{ kPa m}^3 / \text{K mol}) 293 \text{ K}] = 1.67 \text{ mol/m}^3$$

$$\rightarrow C_{TCE\alpha} = (n_{TCE} / V) \times MB_{TCE} = 1.67 \text{ mol/m}^3 \times 131.4 \text{ g/mol} \rightarrow \boxed{C_{TCE\alpha} = 219 \text{ g/m}^3}$$

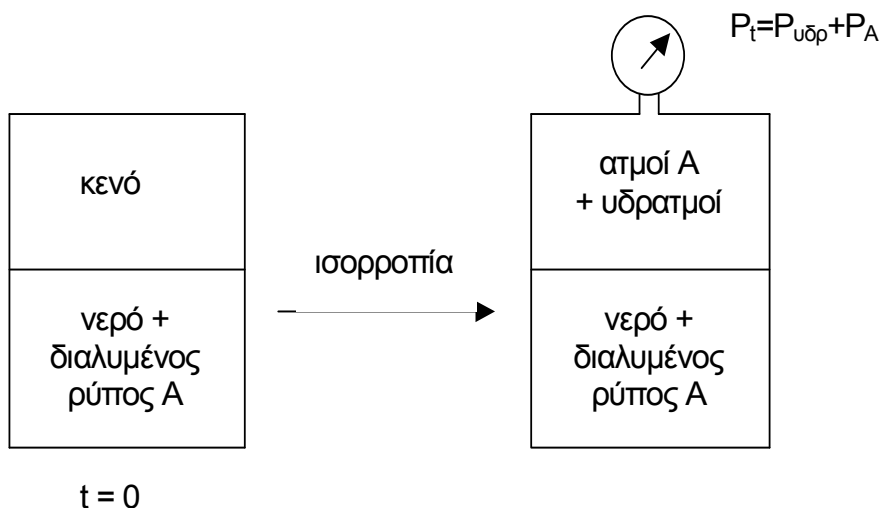
$$n_{TCA} / V = P_{TCA} / R T = \text{mol/m}^3 = 13.54 / [(8.314 \times 10^{-3} \text{ kPa m}^3 / \text{K mol}) 293 \text{ K}] = 5.56 \text{ mol/m}^3$$

$$\rightarrow C_{TCA\alpha} = (n_{TCA} / V) \times MB_{TCA} = 5.56 \text{ mol/m}^3 \times 133.4 \text{ g/mol} \rightarrow \boxed{C_{TCA\alpha} = 741 \text{ g/m}^3}$$

Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε περιπτώσεις μειγμάτων ρύπων, δεν είναι απαραίτητα ο πιο πτητικός ρύπος εκείνος ο οποίος έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην αέρια φάση, όπως σε αυτό το παράδειγμα. Αυτό συμβαίνει γιατί η συγκέντρωση του κάθε ρύπου εξαρτάται όχι μόνο από την τάση των ατμών του, αλλά και από την αναλογία του στο μείγμα και το μοριακό του βάρος.

4.3 Ισορροπία μεταξύ αέριας φάσης και υδατικής φάσης

Το πιθανό περιστατικό που δίνει ένα κίνητρο για τη μελέτη της ισορροπίας μεταξύ αέριας και υδατικής φάσης είναι η διαρροή ενός αραιού διαλύματος τριχλωροαιθυλενίου από μια υπόγεια δεξαμενή που βρίσκεται πολύ κοντά στη στάθμη του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Ας υποθέσουμε ότι πρόκειται για απόβλητα κάποιας δεδομένης βιομηχανικής εφαρμογής, για την οποία μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι η συγκέντρωση του τριχλωροαιθένιου στο υδατικό διάλυμα είναι $C_{Aw} = 10\text{mg/l}$. Έτσι, αν γνωρίζουμε τον όγκο των διαρρευσάντων αποβλήτων, μπορούμε να υπολογίσουμε τη μάζα του διαρρευσάντος τριχλωροαιθένιου στο υπόγειο νερό. Πώς θα εξελιχτεί όμως αυτή η διαρροή; Όλη η μάζα του τριχλωροαιθένιου θα παραμείνει στο υπόγειο νερό; Τι θα συμβεί στη διεπιφάνεια της κορεσμένης με την ακόρεστη ζώνη; Η αρχή της χημικής ισορροπίας υπαγορεύει ότι κάποιο ποσοστό των μορίων του τριχλωροαιθυλενίου θα εγκαταλείψει το υδατικό διάλυμα και θα περάσει στην αέρια φάση. Ας μελετήσουμε την ισορροπία μεταξύ αέριας και υδατικής φάσης με τη βοήθεια του εξιδανικευμένου Σχήματος 4.5.



Σχήμα 4.5: Ισορροπία μεταξύ διαλυμένου ρύπου (υδατική φάση) και των ατμών του (αέρια φάση).

Υποθέτουμε πάλι ότι στο χρόνο μηδέν εισάγουμε στο δοχείο του Σχήματος 4.5 υδατικό διάλυμα ουσίας A και παρακολουθούμε την ένδειξη της πίεσης στο μανόμετρο του δοχείου να ανεβαίνει, καθώς τα μόρια τόσο του νερού όσο και της ουσίας A ανακατανέμονται μεταξύ της υδατικής και της αέριας φάσης, μέχρι να επέλθει ισορροπία, δηλ. έως ότου όσα μόρια πηγαίνουν από την υγρή στην αέρια φάση, άλλα τόσα να επιστρέφουν από την αέρια στην υγρή. Η ένδειξη του μανόμετρου, P_t , αντιστοιχεί στην ολική πίεση, δηλαδή στο άθροισμα της μερικής πίεσης των υδρατμών και της μερικής πίεσης των ατμών της ουσίας A, P_A , η οποία δίνεται από το νόμο του Henry ως:

$$P_A = H_{MA} x_{Aw} \quad (4.2a)$$

όπου H_{MA} είναι η σταθερά του νόμου Henry για την ουσία A, σε μονάδες πίεσης, η οποία μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, και x_{Aw} είναι το μοριακό κλάσμα της ουσίας

στο υδατικό διάλυμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο νόμος του Henry εκφράζεται και εναλλακτικά ως:

$$P_A = H_{CA} C_{Awm} \quad (4.2\beta)$$

όπου H_{CA} είναι η σταθερά του νόμου Henry για την ουσία A, σε μονάδες [πίεσης x όγκο / mol], και C_{Awm} είναι η μοριακή συγκέντρωση της ουσίας A, δηλ. τα mol της ουσίας A ανά μοναδιαίο όγκο του υδατικού διαλύματος. Έτσι, όταν ανατρέχουμε στη βιβλιογραφία για να βρούμε την τιμή της σταθεράς του νόμου Henry για ένα ρύπο, θα καταλάβουμε από τις μονάδες σε ποια μορφή του νόμου (δηλ. στην εξίσωση 4.2α ή 4.2β) αντιστοιχεί.

Εδώ θα μπορούσε να αναρωτηθεί κανείς: αφού έχουμε μια περίπτωση μείγματος υγρών, γιατί δεν μπορώ να εφαρμόσω το νόμο του Raoult (εξίσωση 4.1) για να βρώ τη μερική πίεση της ουσίας A; Υπενθυμίζεται ότι ο νόμος του Raoult ισχύει για μείγματα παρόμοιας χημικής δομής ή τουλάχιστον ομοειδών ενώσεων. Έτσι ενώ μπορεί να εφαρμοστεί για ένα μείγμα υδρογονανθράκων, δεν μπορεί να εφαρμοστεί για ανόμοιες ενώσεις όπως είναι το νερό και ένας οργανικός ρύπος. Με τη σειρά του, ο νόμος του Henry ισχύει για αραιά υδατικά διαλύματα, πρέπει δηλαδή $x_{Aw} \ll 1$, περίπτωση η οποία είναι σχεδόν πάντα ο κανόνας στα περιστατικά ρύπανσης του υπεδάφους. Τέλος, σε περίπτωση που έχουμε υδατικό διάλυμα ενός αριθμού ρύπων, χρησιμοποιούμε πάλι το νόμο του Henry για τον κάθε ρύπο ξεχωριστά, περιμένοντας όμως αποκλίσεις.

Παράδειγμα 4.3: ποια είναι η μέγιστη συγκέντρωση στον αέρα των εδαφικών πόρων κατόπιν διαρροής υδατικού διαλύματος τριχλωροαιθενίου συγκέντρωσης $C_{Aw} = 10\text{mg/l}$;

Ξαναγυρίζουμε στο ερώτημα της εξέλιξης της διαρροής του υδατικού διαλύματος τριχλωροαιθενίου, συγκέντρωσης $C_{Aw} = 10\text{ mg/l}$, με το οποίο ξεκίνησε αυτή η ενότητα. Από τη δοσμένη συγκέντρωση, βρίσκεται ο αριθμός mol, στη συνέχεια το μοριακό κλάσμα και τέλος από το νόμο του Henry η μερική πίεση του τριχλωροαιθενίου, από την οποία βρίσκεται η συγκέντρωσή του στον αέρα.

Βρίσκουμε τη σταθερά του νόμου Henry ίση με $0.904\text{ kPa m}^3/\text{mol}$ στους 20°C (Mackay and Shiu, 1981) και στη συνέχεια εκφράζουμε τη συγκέντρωση του τριχλωροαιθενίου στις κατάλληλες μονάδες:

$$C_{Aw} = 10 \times 10^{-3}\text{ g} / 10^{-3}\text{ m}^3 \rightarrow C_{Awm} = [10\text{ g} / (131.4\text{ g/mol})] / \text{m}^3 = 7.6 \times 10^{-2}\text{ mol} / \text{m}^3$$

Ο νόμος του Henry (εξίσωση 4.2β) δίνει:

$$P_A = H_{CA} C_{Awm} = 0.904\text{ kPa m}^3/\text{mol} \times 7.6 \times 10^{-2}\text{ mol} / \text{m}^3 = 6.9 \times 10^{-2}\text{ kPa}$$

Και εφαρμόζοντας το νόμο των ιδανικών αερίων προσδιορίζουμε το ζητούμενο,

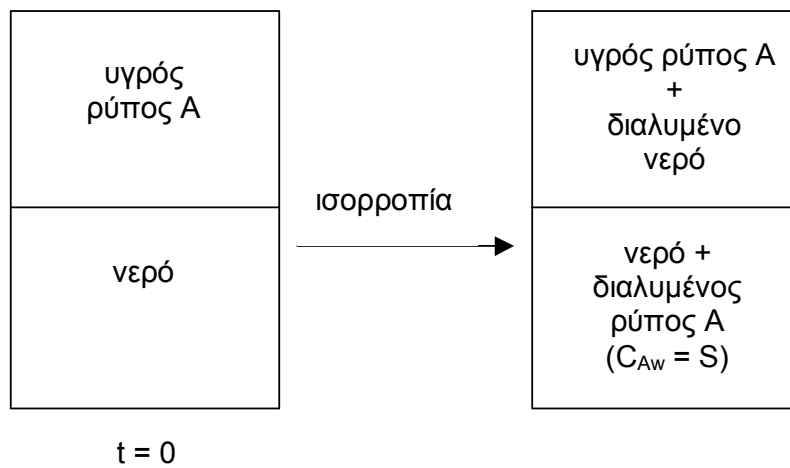
$$n_{TCE} / V = P_{TCE} / R T = 6.9 \times 10^{-2}\text{ kPa} / [(8.314 \times 10^{-3}\text{ kPa m}^3 / \text{K mol}) 293\text{ K}] = 0.03\text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\rightarrow C_{TCE\alpha} = (n_{TCE} / V) \times MB_{TCE} = 0.03\text{ mol} / \text{m}^3 \times 131.4\text{ g/mol} \rightarrow \boxed{C_{TCE\alpha} = 3.7\text{ g} / \text{m}^3}$$

Συγκρίνοντας αυτήν την τιμή με τη συγκέντρωση που υπολογίσαμε στο Παράδειγμα 4.1, δηλ. στην περίπτωση διαρροής καθαρού τριχλωροαιθυλενίου ($C_{TCE\alpha} = 438\text{ g} / \text{m}^3$), τη βρίσκουμε πολύ μικρότερη. Θα μπορούσε να πει κανείς ότι το αποτέλεσμα της σύγκρισης ήταν αναμενόμενο, μιας και η διαρροή καθαρής ουσίας είναι λογικό να επιβαρύνει περισσότερο την αέρια φάση σε σχέση με τη διαρροή διαλύματος της ίδιας ουσίας: σε αυτήν την παρατήρηση θα επανέλθουμε στο λυμένο παράδειγμα της Ενότητας 4.7!

4.4 Ισορροπία μεταξύ υδατικής φάσης και μη υδατικής υγρής φάσης

Ας θεωρήσουμε μια διαρροή από μια υπόγεια δεξαμενή βενζολίου, κοντά στη στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα. Το βενζόλιο είναι μια οργανική ένωση ελαφρότερη από το νερό, κι έτσι όταν φτάσει στον υδροφόρο ορίζοντα θα αρχίσει να εξαπλώνεται οριζόντια δημιουργώντας μια κηλίδα, ενώ παράλληλα θα αρχίσει να διαλύεται στο νερό. Θα απλοποιήσουμε αυτό το περιστατικό με το εξιδανικευμένο Σχήμα 4.6.



Σχήμα 4.6: Ισορροπία μεταξύ υγρού ρύπου που δεν αναμειγνύεται με το νερό (μη υδατική φάση) και διαλυμένου ρύπου (υδατική φάση).

Έστω ότι τη χρονική στιγμή μηδέν έρχονται σε επαφή νερό και οργανική ουσία A η οποία δεν αναμειγνύεται με το νερό (π.χ. όχι οινόπνευμα). Έτσι μόρια της ουσίας A αρχίζουν να μεταφέρονται στο νερό (ενώ παράλληλα μόρια νερού αρχίζουν να μεταφέρονται στο βενζόλιο), με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση της ουσίας A στο νερό (και του νερού στο βενζόλιο), έως ότου επιτευχθεί ισορροπία. Η μέγιστη δυνατή συγκέντρωση της ουσίας A στο νερό, είναι η διαλυτότητα της ουσίας A, S , και είναι αυτή που αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας. Οι οργανικοί ρύποι που δεν αναμειγνύονται με το νερό, οι οποίοι δηλ. μπορούν να βρίσκονται ως ξεχωριστή από το νερό μη υδατική φάση, χαρακτηρίζονται από πολύ μικρές τιμές διαλυτότητας, της τάξης των εκατοντάδων έως λίγων χιλιάδων χιλιοστογραμμών σε ένα λίτρο νερού, για θερμοκρασίες μεταξύ 20° και 25° C. Με άλλα λόγια, οι μέγιστες δυνατές τιμές των ρύπων που δεν αναμειγνύονται με το νερό δεν ξεπερνούν τα λίγα γραμμάρια στο λίτρο, αλλά βέβαια είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τα αποδεκτά όρια του Κεφαλαίου 2. Εδώ πρέπει να τονιστεί η διαφορά της πλήρους ανάμειξης δύο υγρών, που ισχύει για συγκεκριμένα ζεύγη υγρών τα οποία είναι αμοιβαία διαλυτά σε κάθε αναλογία, και του φαινομένου της διάλυσης, το οποίο ισχύει για κάθε ζεύγος υγρών (καθώς και για διαλύματα στερεών σε υγρά), αλλά βέβαια σε διαφορετικό βαθμό.

Για το βενζόλιο του παραδείγματός μας, η διαλυτότητα είναι ίση με 1780 mg/l στους 20° C (LaGrega et al., 1994). Είναι χρήσιμο να δούμε τη διαλυτότητα από μία σκοπιά λίγο διαφορετική αυτής του Σχήματος 4.6, η οποία μας είναι πιο οικεία από την καθημερινή μας εμπειρία. Ας υποθέσουμε ότι ξεκινάμε με ένα λίτρο νερό στο

οποίο προσθέτουμε 100 mg ή 1 g βενζολίου. Αφού περιμένουμε κάποιο χρονικό διάστημα θα έχουμε ένα υδατικό διάλυμα βενζολίου συγκέντρωσης σχεδόν 100 mg/l ή 1000 mg/l, αντίστοιχα, υποθέτοντας ότι δεν υπάρχουν απώλειες εξάτμισης. Αν όμως προσθέσουμε 10 g βενζολίου, τότε θα έχουμε ένα υδατικό διάλυμα βενζολίου συγκέντρωσης 1780 mg/l, ενώ τα υπόλοιπα 8.2 g θα σχηματίσουν ένα λεπτό φιλμ πάνω στην επιφάνεια του νερού (όπως βλέπουμε καμιά φορά να γυαλίζει η θάλασσα στα λιμάνια όταν έχει διαρρέυσει πετρέλαιο). Πρόκειται για το αντίστοιχο φαινόμενο που παρατηρούμε όταν προσθέτουμε σταδιακά αλάτι σε ένα δοχείο με νερό. Στην αρχή, όσο προσθέτουμε αλάτι, τόσο αυτό διαλύεται στο νερό. Από ένα σημείο όμως και πέρα, όταν ξεπεράσουμε τη διαλυτότητα του αλατιού για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, το επιπλέον αλάτι δεν διαλύεται αλλά κατακάθεται στον πυθμένα του δοχείου.

Ξαναγυρνώντας στο παράδειγμά μας, υποθέτοντας ισορροπία μεταξύ της κηλίδας του βενζολίου και του υπόγειου νερού (παραδοχή λογική στην άμεση γειτονιά της κηλίδας του βενζολίου), ξέρουμε ότι η συγκέντρωση του βενζολίου στο υπόγειο νερό στην περιοχή της κηλίδας είναι ίση με τη διαλυτότητά του. Σε περίπτωση όμως που η κηλίδα δεν αποτελείται από καθαρό βενζόλιο, αλλά από ένα μείγμα οργανικών ενώσεων που περιέχει και βενζόλιο, όπως π.χ. η βενζίνη, τότε η συγκέντρωση κάθε συστατικού του μείγματος (και άρα και του βενζολίου) στην περιοχή της κηλίδας δίνεται από την ενεργή διαλυτότητα, S_e^i , η οποία υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$S_e^i = S_i x_{in}, \quad i = A, B, \dots \quad (4.3)$$

όπου S_i είναι η διαλυτότητα του συστατικού i στο νερό και x_{in} είναι το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στο μη υδατικό υγρό μείγμα (δηλ. στην κηλίδα του μείγματος στο παράδειγμά μας).

4.5 Ισορροπία μεταξύ υδατικής φάσης και στερεάς φάσης

Στα παραπάνω εξιδανικευμένα Σχήματα 4.4 έως 4.6 εξετάσαμε την αλληλεπίδραση μεταξύ των ρευστών φάσεων αγνοώντας τυχόν αλληλεπίδρασή τους με τα στερεά τοιχώματα του δοχείου. (Η καθημερινή μας εμπειρία πάλι μπορεί να μας δώσει παραδείγματα μιας τέτοιας αλληλεπίδρασης, στην οποία οφείλεται η δυσκολία να καθαρίσουμε ένα πλαστικό δοχείο-τάπερ στο οποίο φυλάξαμε κάποιο φαγητό με πολύ λάδι.) Στην περίπτωση της ρύπανσης του υπεδάφους, το ρόλο των στερεών τοιχωμάτων των δοχείων στα Σχήματα 4.4-4.6 τον παίζει η στερεά εδαφική φάση (λεπτομέρειες για τη σύσταση της εδαφικής φάσης θα βρει ο αναγνώστης στο Παράρτημα Α – Στοιχεία Εδαφολογίας). Η ολοκληρωμένη περιγραφή της αλληλεπίδρασης ρύπου Α και εδάφους περιλαμβάνει την κατανομή τού ρύπου Α μεταξύ (1) του αέρα των εδαφικών πόρων (στην ακόρεστη ζώνη), (2) του νερού των πόρων και (3) των εδαφικών στερεών. Αντίστοιχα, διακρίνουμε ανάμεσα (1) στους ατμούς του ρύπου, (2) στο διαλυμένο ρύπο και (3) στον εισροφημένο ρύπο. Το φαινόμενο της εισρόφησης (sorption) περιγράφει τη μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας Α από την υδατική φάση στη στερεά φάση και είναι αποτέλεσμα μιας σειράς μηχανισμών που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια και οι οποίοι εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη σύσταση του εδάφους καθώς βέβαια και από τις ιδιότητες της ουσίας. Ο αντίστροφος μηχανισμός λέγεται εκρόφηση (desorption) και περιγράφει τη μεταφορά ουσίας Α από τη στερεά φάση στην υδατική, κάτι που θα συμβεί αν π.χ. εισπιέσουμε καθαρό νερό σε ρυπασμένο έδαφος.

4.5.1 Μηχανισμοί εισρόφησης

Το φαινόμενο της εισρόφησης περιλαμβάνει την προσρόφηση (adsorption), όπου η ουσία Α συγκεντρώνεται στην επιφάνεια της στερεάς φάσης, και την απορρόφηση (absorption), κατά την οποία η ουσία Α διαχέεται στο εσωτερικό της στερεάς φάσης. Μελετώντας την εισρόφηση σε μεγαλύτερη λεπτομέρεια, διακρίνουμε περαιτέρω τους πιο κάτω μηχανισμούς.

Η φυσική προσρόφηση (physical adsorption) οφείλεται σε ασθενείς ελκτικές δυνάμεις μεταξύ μορίων και παρατηρείται σε ευρύ φάσμα ρύπων. Τα μόρια που προσροφούνται δεν προσαρτιούνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή. Το υλικό που προσροφείται μπορεί να εμφανίσει συμπυκνωμένη διάταξη έτσι ώστε να σχηματισθούν μοριακές στρώσεις που επικάθονται ή μια πάνω στην άλλη (όπως το διπλό παρκάρισμα αυτοκινήτων στην άκρη ενός δρόμου). Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη: μόλις μειωθεί η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο υδατικό διάλυμα, τα προσροφημένα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια πάνω στην οποία έχουν συγκεντρωθεί και επιστρέφουν στο υδατικό διάλυμα.

Η χημική προσρόφηση (chemical adsorption) προκαλείται από πολύ ισχυρότερες δυνάμεις, ανάλογες με αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Η ουσία που προσροφείται σχηματίζει στρώμα πάχους ενός μόνο μορίου πάνω στη στερεά επιφάνεια, τα δε προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν πάνω στην επιφάνεια αυτή. Επομένως, μόλις η στερεά επιφάνεια καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας, το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά, λέγεται δε ότι η ικανότητα για προσρόφηση εξαντλείται. Σε αντίθεση με την φυσική προσρόφηση, υπό κανονικές συνθήκες η χημική προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή διαδικασία· για την εκρόφηση (desorption) απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας.

Τέλος, η προσρόφηση ανταλλαγής (exchange adsorption) χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας. Η αποκαλούμενη ανταλλαγή ιόντων (ion exchange) αποτελεί το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής. Τα ιόντα της εν διαλύσει ουσίας συγκεντρώνονται στη στερεά επιφάνεια σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και σημείων της επιφάνειας που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Όπως είναι αναμενόμενο, τα πολυσθενή ιόντα που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ηλεκτρικό φορτίο (σθένος) έλκονται σε αντίθετα φορτισμένα σημεία της στερεάς επιφάνειας περισσότερο από ιόντα με μικρότερο σθένος. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του (ένυδρου) ιόντος (συμπεριλαμβανομένων δηλαδή τυχόν μορίων νερού που περιβάλλουν το ιόν), τόσο μεγαλύτερη η ελκτική δύναμη που παρατηρείται. Το φαινόμενο της ανταλλαγής κατιόντων είναι πολύ σημαντικό για τις αργίλους και γι' αυτό εξετάζεται σε λεπτομέρεια στην Ενότητα 4.5.3.

Όσον αφορά την απορρόφηση, διακρίνουμε μεταξύ της διάχυσης σε πορώδεις εδαφικούς κόκκους (σε περιπτώσεις δηλαδή όπου τα εδαφικά στερεά έχουν πορώδη δομή) και της διάχυσης στο οργανικό κλάσμα του εδάφους. Η απορρόφηση στο οργανικό κλάσμα του εδάφους είναι ιδιαίτερα σημαντική για οργανικούς υδροφοβικούς ρύπους και σ' αυτήν θα επανέλθουμε στην επόμενη ενότητα.

Ενώ οι μηχανισμοί της εισρόφησης έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία, λείπουν επαρκή δεδομένα που να δείχνουν σε μοριακή κλίμακα τις θέσεις όπου συσσωρεύεται ο ρύπος στη στερεά φάση. Έτσι είναι δύσκολο να ποσοτικοποιήσουμε την αλληλεπίδραση μεταξύ στερεάς και υδατικής φάσης ξεκινώντας από τη γνώση

των μηχανισμών της εισρόφησης. Γι'αυτό, τις περισσότερες φορές η αλληλεπίδραση αυτή περιγράφεται με πειραματικές καμπύλες οι οποίες συνδέουν τη συγκέντρωση ουσίας A στο υδατικό διάλυμα, C_{Aw} , με τη συγκέντρωση της ουσίας στη στερεά φάση, C_{As} , (μάζα ρύπου A ανά ξηρή μάζα εδαφικών στερεών). Οι πειραματικές αυτές μετρήσεις γίνονται σε σταθερή θερμοκρασία και οι καμπύλες που προσδιορίζονται λέγονται ισόθερμες. Οι ισόθερμες καμπύλες εισρόφησης εξετάζονται στην επόμενη ενότητα.

4.5.2 Μαθηματική προσομοίωση του φαινομένου της εισρόφησης

Η πιο απλή μορφή ισόθερμης είναι η γραμμική, η οποία χρησιμοποιείται πιο συχνά σε προβλήματα ρύπανσης και αποκατάστασης του υπεδάφους. Δύο άλλα συνηθισμένα μαθηματικά μοντέλα εισρόφησης είναι η ισόθερμη του Langmuir (που έχει αναπτυχθεί βάσει θεωρητικών συλλογισμών και η οποία προσεγγίζεται πολύ καλά από τη γραμμική ισόθερμη για μικρές τιμές υδατικών συγκεντρώσεων), και η ισόθερμη του Freundlich (που έχει αναπτυχθεί εμπειρικά).

Γραμμική Ισόθερμη. Η γραμμική εισρόφηση περιγράφεται από τη σχέση:

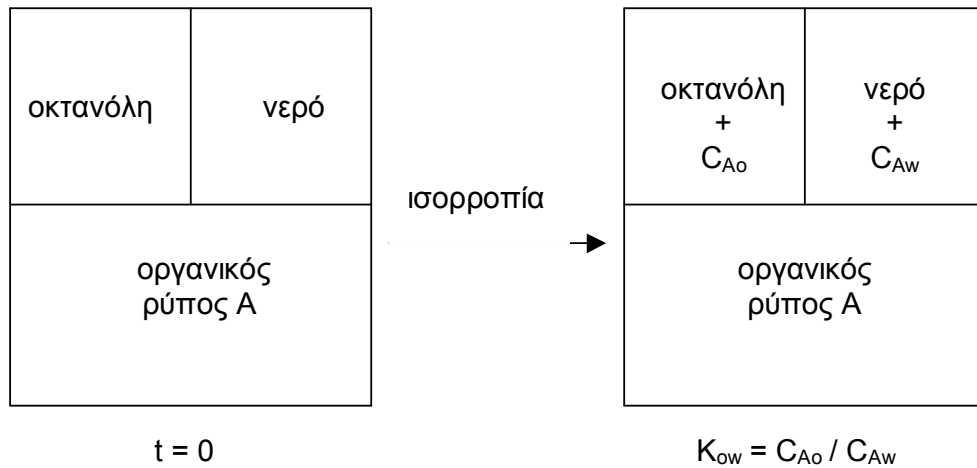
$$C_{As} = K_p C_{Aw} \quad (4.4)$$

όπου ο σταθερός συντελεστής K_p που συνδέει τις συγκεντρώσεις στη στερεά φάση, C_{As} , και την υδατική φάση, C_{Aw} , λέγεται συντελεστής διαχωρισμού (partition coefficient) και έχει μονάδες l/kg, για τις συνήθεις μονάδες συγκέντρωσης στη στερεά (mg/kg) και την υδατική φάση (mg/l). Ο συντελεστής διαχωρισμού προσδιορίζεται πειραματικά και εξαρτάται από τις ιδιότητες του ρύπου και του εδάφους. Εναλλακτικά, μπορεί να προσδιοριστεί μέσω συσχετίσεων, οι οποίες έχουν αναπτυχθεί για συγκεκριμένες κατηγορίες ρύπων και εδαφών. Συγκεκριμένα, η πρόβλεψη του συντελεστή διαχωρισμού είναι δυνατή για υδροφοβικούς οργανικούς ρύπους για τους οποίους ο κύριος μηχανισμός εισρόφησης είναι η απορρόφηση στο οργανικό εδαφικό κλάσμα. Σε αυτήν την περίπτωση ισχύει:

$$K_p = K_{oc} f_{oc} \quad (4.5)$$

όπου K_{oc} είναι ένας νέος συντελεστής διαχωρισμού, μεταξύ της υδατικής φάσης και του οργανικού κλάσματος της στερεάς φάσης, ο οποίος περιγράφει τη συγγένεια του ρύπου προς το οργανικό εδαφικό κλάσμα, ενώ f_{oc} είναι το κλάσμα του οργανικού άνθρακα στο έδαφος (μάζα οργανικού άνθρακα / μάζα εδάφους). Όπως προαναφέρθηκε, η πιο πάνω σχέση ισχύει όταν ο κύριος μηχανισμός εισρόφησης είναι η απορρόφηση στο οργανικό εδαφικό κλάσμα και γι'αυτό συνιστάται να χρησιμοποιείται όταν $f_{oc} > 0.1\%$ και για μικρά ποσοστά αργίλου (έτσι ώστε η συμβολή της προσρόφησης ανταλλαγής στο συνολικό φαινόμενο της εισρόφησης να μην είναι σημαντική).

Ο συντελεστής διαχωρισμού K_{oc} είναι ιδιότητα του ρύπου και μπορεί να βρεθεί στη βιβλιογραφία. Εναλλακτικά, μπορεί να προσδιοριστεί μέσω συσχετίσεων με το συντελεστή διαχωρισμού μεταξύ οκτανόλης και νερού, K_{ow} , ο οποίος ορίζεται με τη βοήθεια του Σχήματος 4.7 ως ο λόγος των συγκεντρώσεων ισορροπίας του ρύπου στην οκτανόλη και στο νερό.



Σχήμα 4.7: Θεώρηση της ισορροπίας μεταξύ οκτανόλης, νερού και οργανικού ρύπου Α για τον ορισμό του συντελεστή διαχωρισμού μεταξύ οκτανόλης και νερού, K_{ow} .

Ο συντελεστής διαχωρισμού K_{ow} περιγράφει τη σχετική προτίμηση του ρύπου για τις οργανικές ενώσεις σε σχέση με το νερό: για $K_{ow} < 10$ ο ρύπος θεωρείται υδροφιλικός. Για μια σειρά από πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις και αλογονοπαράγωγα, ισχύει (Karickhoff et al., 1979):

$$K_{oc} = 0.63 K_{ow} \quad (4.6)$$

Η εξίσωση 4.6 ισχύει για ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, ανάλογες σχέσεις έχουν προσδιοριστεί για συγκεκριμένες κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Για παράδειγμα, οι Pankow and Cherry (1996) δίνουν μια συσχέτιση ειδικά για την κατηγορία των οργανικών χλωριωμένων διαλυτών στην οποία ανήκει και το τριχλωροαιθέριο των παραδειγμάτων αυτού του κεφαλαίου.

Ισόθερμη Langmuir. Η θεωρητική ισόθερμη καμπύλη του μοντέλου Langmuir αφορά μονομοριακή προσρόφηση και έχει ως ακολούθως (Novotny & Olem, 1994):

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot \beta \cdot C_e}{1 + \beta \cdot C_e}$$

όπου:

- q : συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας (σε gr/gr), που είναι ίση με $\frac{x}{m}$, όπου x είναι η μάζα της προσροφημένης ουσίας και m η μάζα του προσροφητή
- q_m : εμπειρική σταθερά (σε gr/gr) που αντιστοιχεί στην μέγιστη δυνατή συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας (ικανότητα προσρόφησης)
- β : εμπειρική σταθερά (σε m^3/gr) (σχετίζεται με την ενθαλπία της προσρόφησης)
- C_e : συγκέντρωση (ισορροπίας) της ουσίας στο διάλυμα (gr/m^3)

Η ανωτέρω μπορεί εναλλακτικά να γραφεί στην ακόλουθη μορφή που προσφέρεται καλύτερα για γραφικό υπολογισμό των παραμέτρων q_m και β (Sawyer, McCarty & Parkin, 1994):

$$\frac{C_e}{q} = \left(\frac{1}{\beta q_m} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e$$

Στην ανωτέρω εξίσωση, η ισόθερμη έχει λάβει την γενική μορφή της γραμμικής συσχέτισης $Y = \alpha_0 + \alpha_1 X$, όπου η εξαρτημένη μεταβλητή Y ισούται με C_e/q , η δε ανεξάρτητη μεταβλητή X με C_e . Με υπολογισμό της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης, ο συντελεστής α_0 (που αποτελεί την τομή της εξίσωσης με τον άξονα Y) θα είναι ίσος με $(\beta \cdot q_m)^{-1}$, ενώ ο συντελεστής α_1 (που αποτελεί την κλίση της ευθείας γραμμικής παλινδρόμησης) θα είναι ίσος με $1/q_m$.

Η ισόθερμη του Langmuir βασίζεται στις εξής δυο παραδοχές (Metcalf & Eddy, 1991):

1. Στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή υπάρχει ένας συγκεκριμένος αριθμός θέσεων προσρόφησης, οι οποίες είναι ενεργειακά ακριβώς ίδιες.
2. Η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή διαδικασία και μάλιστα το φαινόμενο ευρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας όταν ο ρυθμός προσρόφησης γίνει ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης. Ο ρυθμός του φαινομένου είναι ανάλογος της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ της εν διαλύσει ουσίας και αυτής που έχει προσροφηθεί. Όταν αυτή η διαφορά γίνει μηδέν, το φαινόμενο της προσρόφησης έχει περατωθεί και έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Τονίζεται ότι τυχόν συμφωνία πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμη του Langmuir δεν σημαίνει απαραίτητα ότι αυτές οι δυο υποθέσεις δεν έχουν παραβιασθεί, διότι ενδέχεται οι διεργασίες που τις παραβιάζουν να έχουν αντίθετα αποτελέσματα ώστε η μια να αναιρεί την άλλη (Metcalf & Eddy, 1991).

Ισόθερμη Freundlich. Το εμπειρικό μοντέλο του Freundlich για προσρόφηση πολλών μοριακών στρωμάτων έχει ως ακολούθως:

$$q = \frac{x}{m} = K C_e^{1/n}$$

όπου:

- q : συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας (σε gr/gr) (ως πηλίκο της μάζας της ουσίας που έχει προσροφηθεί x , προς τη μάζα του στερεού προσροφητή m)
- C_e : συγκέντρωση ισορροπίας (δηλαδή μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης) της ουσίας στο διάλυμα (σε gr/m³)
- K, n : σταθερές

Οι σταθερές K και n υπολογίζονται με βάση συγκεκριμένα δεδομένα για διαφορετικά διαλύματα και θερμοκρασίες. Για τον γραφικό υπολογισμό τους, χρησιμοποιείται η ακόλουθη λογαριθμική μορφή της ισόθερμης Freundlich:

$$\log_{10} q = (\log_{10} K) + \left(\frac{1}{n} \right) \log_{10} C_e$$

Στην ανωτέρω εξίσωση, η ισόθερμη του Freundlich έχει λάβει την γενική μορφή της γραμμικής συσχέτισης $Y = \alpha_0 + \alpha_1 X$, όπου η εξαρτημένη μεταβλητή Y ισούται με $\log_{10} q$, η δε ανεξάρτητη μεταβλητή X με $\log_{10} C_e$. Με υπολογισμό της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης, ο συντελεστής α_0 (που αποτελεί την τομή της εξίσωσης

με τον άξονα Y) θα είναι ίσος με $\log_{10} K$ ενώ ο συντελεστής α_1 (που αποτελεί την κλίση της ευθείας γραμμικής παλινδρόμησης) θα είναι ίσος με $\frac{1}{n}$.

Παραδείγματα

Παρουσιάζονται κατωτέρω τρία παραδείγματα από γνωστές πηγές της βιβλιογραφίας. Τα πρώτα δυο παραδείγματα αφορούν προσρόφηση σε ενεργοποιημένο άνθρακα (activated carbon) που συχνά χρησιμοποιείται σε πειράματα προσρόφησης, λόγω του εκτεταμένου συστήματος πόρων που παρουσιάζει. Το τρίτο παράδειγμα αφορά προσρόφηση φωσφορικών σε οξειδίο του αλουμινίου. Τα παραδείγματα αυτά περιλαμβάνουν υποδειγματική λεπτομερή επεξεργασία ανάλυσης των σχετικών εργαστηριακών δεδομένων και εφαρμογής του βέλτιστου μοντέλου προσρόφησης.

Παράδειγμα 4.4. Οι Tchobanoglous και Burton (Metcalf & Eddy, 1991) παραθέτουν τα ακόλουθα στοιχεία προσρόφησης διαλυμένης ουσίας σε ενεργοποιημένο άνθρακα:

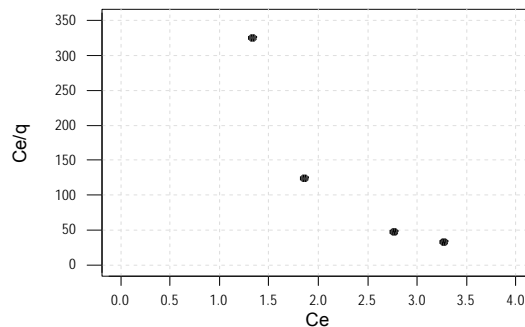
Μάζα ενεργοποιημένου άνθρακα (g)	Συγκέντρωση ισορροπίας προσροφούμενης ουσίας (mg/L)
0.0	3.37
0.001	3.27
0.01	2.77
0.1	1.86
0.5	1.33

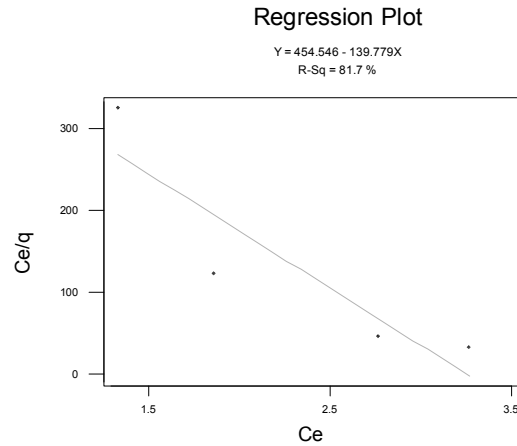
Από την πρώτη σειρά του ανωτέρω πίνακα συνάγεται ότι η αρχική συγκέντρωση, C_0 , είναι 3.37 mg/L. Για να υπολογισθούν οι υπόλοιπες παράμετροι των ισόθερμων Langmuir και Freundlich, κωδικοποιούνται τα κατωτέρω σε φύλλο υπολογισμού του στατιστικού προγράμματος MINITAB (ή Excel):

C_0	C_e	x	m	q	C_e/q	$\log q$	$\log C_e$
3.37	3.27	0.10	0.001	0.100	32.700	-1.00000	0.514548
3.37	2.77	0.60	0.010	0.060	46.167	-1.22185	0.442480
3.37	1.86	1.51	0.100	0.015	123.179	-1.82102	0.269513
3.37	1.33	2.04	0.500	0.004	325.980	-2.38934	0.123852

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση, C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας, x είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας (προκύπτει από την διαφορά $C_0 - C_e$), m είναι η συγκέντρωση του προσροφητή (ενεργοποιημένου άνθρακα εν προκειμένω), q είναι το πηλίκο x/m , και $\log q$ και $\log C_e$ είναι οι δεκαδικοί λογάριθμοι του q και της C_e αντίστοιχα.

Ισόθερμη Langmuir





Η γραμμική παλινδρόμηση στο MINITAB δίνει τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Regression Analysis

The regression equation is

$$\log q = -2.81 + 3.56 \log C_e$$

4 cases used 1 cases contain missing values

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	-2.80924	0.03772	-74.47	0.000
log Ce	3.5580	0.1019	34.93	0.001

S = 0.03100 R-Sq = 99.8% R-Sq(adj) = 99.8%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	1.1727	1.1727	1220.03	0.001
Residual Error	2	0.0019	0.0010		
Total	3	1.1746			

Βάσει των ανωτέρω αποτελεσμάτων, οι συντελεστές της εξίσωσης παλινδρόμησης είναι:

$$\alpha_0 = -2.81 = \log_{10}(K) \Rightarrow K = 0.00155$$

$$\alpha_1 = 3.56 = \frac{1}{n} \Rightarrow n = 0.281$$

και επομένως η ισόθερμη Freundlich που ταιριάζει στα πειραματικά δεδομένα του παρόντος παραδείγματος είναι:

$$q = \frac{x}{m} = 0.0016 \times C_e^{3.6}$$

Παράδειγμα 4.5. Οι Tchobanoglous και Schroeder (1985) παραθέτουν εργαστηριακά δεδομένα αφαίρεσης οργανικού ρύπου από υδατική διάλυση, όγκου ενός λίτρου, με προσρόφηση πάνω σε ενεργοποιημένο άνθρακα:

Μάζα ενεργοποιημένου άνθρακα (g)	Συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας στην υδατική διάλυση (g/L)
0.0	20
0.9	13
1.7	10
4.0	6
7.0	4
10.0	3

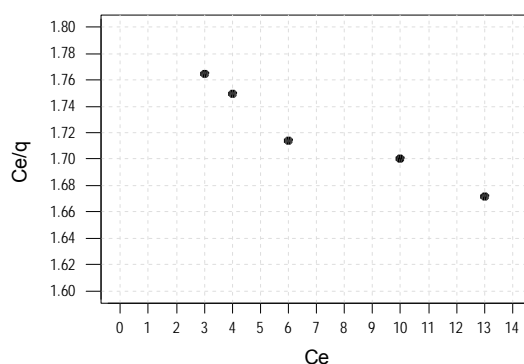
Από την πρώτη σειρά του ανωτέρω πίνακα συνάγεται ότι η αρχική συγκέντρωση, C_0 , είναι 20 g/L. Για να υπολογισθούν οι υπόλοιπες παράμετροι των ισόθερμων Langmuir και Freundlich, κωδικοποιούνται τα κατωτέρω σε φύλλο υπολογισμού του στατιστικού προγράμματος MINITAB:

C_0	C_e	x	m	q	C_e/q	$\log q$	$\log C_e$
20	13	7	0.9	7.8	1.67	0.890856	1.11394
20	10	10	1.7	5.9	1.70	0.769551	1.00000
20	6	14	4.0	3.5	1.71	0.544068	0.77815
20	4	16	7.0	2.3	1.75	0.359022	0.60206
20	3	17	10.0	1.7	1.76	0.230449	0.47712

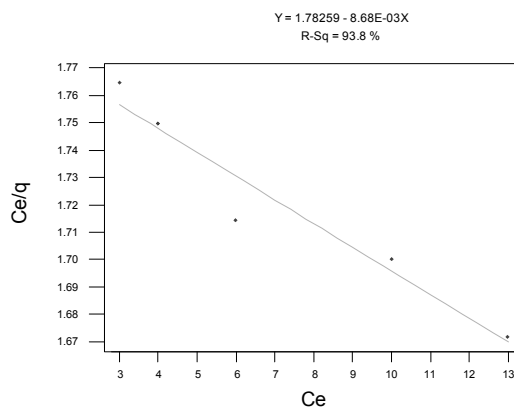
όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση, C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας, x είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας (προκύπτει από την διαφορά $C_0 - C_e$), m είναι η συγκέντρωση του προσροφητή (ενεργοποιημένου άνθρακα εν προκειμένω), q είναι το πηλίκο x/m και $\log q$ και $\log C_e$ είναι οι δεκαδικοί λογάριθμοι του q και της C_e αντίστοιχα.

Στο κατωτέρω διάγραμμα, κατά το μοντέλο Langmuir οι ποσότητες θα έπρεπε να παρουσιάζουν ευθύγραμμη συσχέτιση.

Ισόθερμη Langmuir



Regression Plot



Τα αναλυτικά αποτελέσματα της γραμμικής παλινδρόμησης (ευθεία ελαχίστων τετραγώνων) παρατίθενται κατωτέρω (εκτύπωση MINITAB):

Regression Analysis

The regression equation is

$$C_e/q = 1.78 - 0.00868 C_e$$

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	1.78259	0.01050	169.77	0.000
C_e	-0.008681	0.001292	-6.72	0.007

S = 0.01088 R-Sq = 93.8% R-Sq(adj) = 91.7%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
--------	----	----	----	---	---

Regression	1	0.0053356	0.0053356	45.11	0.007
Residual Error	3	0.0003548	0.0001183		
Total	4	0.0056904			

Πριν τον υπολογισμό των συντελεστών της ισόθερμης, απαιτείται ο έλεγχος της στατιστικής αξιοπιστίας του υπολογισμού της γραμμής ελαχίστων τετραγώνων. Η σταθερά (1.78) και η κλίση (-0.00868) της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι στατιστικά σημαντικές σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (οι τιμές t είναι αρκετά μεγάλες και οι συνακόλουθες πιθανότητες p μικρότερες από 5%). Το ίδιο συμπέρασμα δίνει και η τιμή του F (45.11) και η σχετική πιθανότητα p ($0.007 < 5\%$). Τέλος, η τιμή του R^2 είναι περίπου 94%, δηλαδή το 94% της παρατηρούμενης διασποράς των δεδομένων εξηγείται επιτυχώς από την υπολογισθείσα εξίσωση παλινδρόμησης.

Βάσει της ανωτέρω στατιστικής ανάλυσης, οι συντελεστές της εξίσωσης παλινδρόμησης είναι:

$$\alpha_1 = -0.00868 = \frac{1}{q_m} \Rightarrow q_m = -115$$

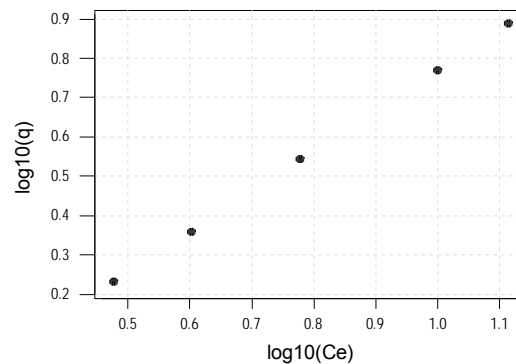
$$\alpha_0 = 1.78 = \frac{1}{\beta q_m} \Rightarrow \beta = \frac{1}{1.78 \times (-115)} = -0.00489$$

και επομένως η ισόθερμη Langmuir που ταιριάζει στα πειραματικά δεδομένα του παρόντος παραδείγματος έχει ως κατωτέρω:

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot \beta \cdot C_e}{1 + \beta \cdot C_e} = \frac{(-115) \times (-0.00489) \times C_e}{1 + (-0.00489) \times C_e} = \frac{0.56 \cdot C_e}{1 - 0.0049 \cdot C_e}$$

Εξετάζουμε τώρα την συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο ισόθερμης Freundlich.

Ισόθερμη Freundlich



Το ανωτέρω λογαριθμικό σχήμα δείχνει ότι τα δεδομένα ευρίσκονται σε ευθεία γραμμή.

Regression Analysis

The regression equation is

$$\log q = -0.264 + 1.04 \log Ce$$

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	-0.263534	0.002942	-89.58	0.000
log Ce	1.03534	0.00355	291.75	0.000

$S = 0.001886$ $R-Sq = 100.0\%$ $R-Sq(adj) = 100.0\%$

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0.30261	0.30261	85116.80	0.000
Residual Error	3	0.00001	0.00000		
Total	4	0.30262			

Τα αποτελέσματα της γραμμικής παλινδρόμησης δείχνουν ότι υπάρχει εξαιρετική συμφωνία των δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ισόθερμης, αφού τα λογαριθμικά δεδομένα δίνουν R^2 ίσο με 100% ενώ η σταθερά της εξίσωσης και η παράμετρος κλίσης είναι στατιστικά σημαντικές με πολύ μεγάλες απόλυτες τιμές t και αντίστοιχη πιθανότητα κατά πολύ μικρότερη από 5%.

Βάσει των ανωτέρω αποτελεσμάτων, οι συντελεστές της εξίσωσης παλινδρόμησης είναι:

$$\alpha_0 = -0.264 = \log_{10}(K) \Rightarrow K = 0.545$$

$$\alpha_1 = 1.04 = \frac{1}{n} \Rightarrow n = 0.962$$

και επομένως η ισόθερμη Freundlich που ταιριάζει στα πειραματικά δεδομένα του παρόντος παραδείγματος έχει ως κατωτέρω:

$$q = \frac{x}{m} = K \cdot C_e^{1/n} = 0.55 \times C_e$$

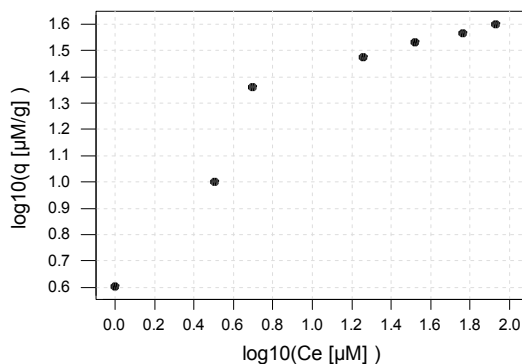
Μετά τη διερεύνηση του ορθού στατιστικά υπολογισμού του κατάλληλου μοντέλου ισόθερμης, ακολουθεί ένα παράδειγμα εργαστηριακών δεδομένων με διαφορετικές μονάδες μέτρησης της εν διαλύσει συγκέντρωσης και της προσρόφησης.

Παράδειγμα 4.6. Οι Stumm και Morgan (1996) πραγματεύονται τα κατωτέρω εργαστηριακά δεδομένα προσρόφησης φωσφορικών ριζών (phosphates) σε οξείδιο του αλουμινίου (Al₂O₃) σε θερμοκρασία 25°C, ενεργό οξύτητα pH = 3.7 και ιονική δύναμη I = 10⁻² M. Υπενθυμίζεται ότι το οξείδιο του αλουμινίου, μαζί με τα οξείδια σιδήρου και πυρίτιου, αποτελούν τα τρία βασικά συστατικά της αργίλου.

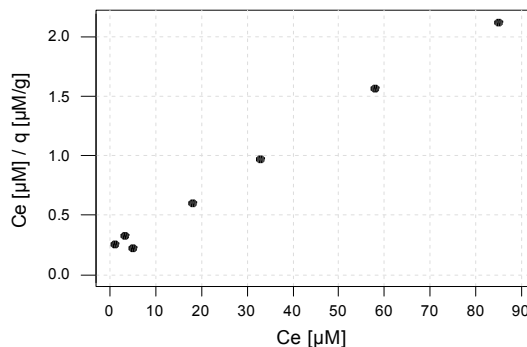
Προσροφηθείσα ποσότητα φωσφορικών (μmol/g Al ₂ O ₃)	Υπόλοιπο φωσφορικών εν διαλύσει (μM)
4.0	1.0
10	3.2
23	5.0
30	18
34	33
37	58
40	85

Επισημαίνεται ότι η μορφή των δεδομένων αυτών διαφέρει από εκείνη των προηγούμενων παραδειγμάτων.

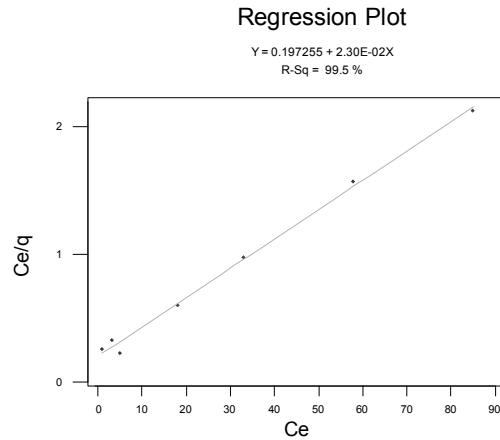
Ισόθερμη Freundlich



Ισόθερμη Langmuir



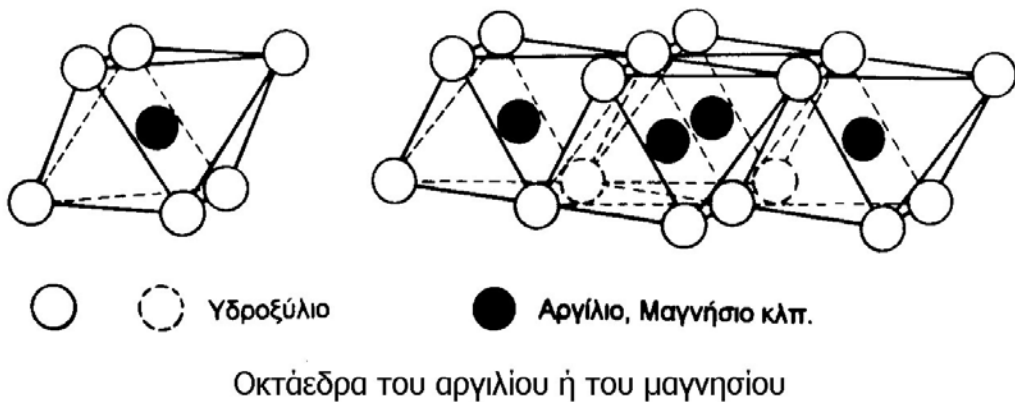
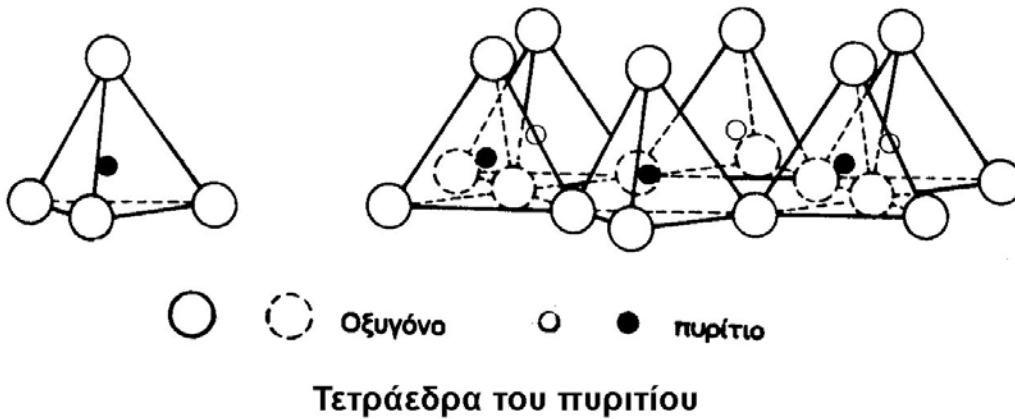
Η ισόθερμη που προκύπτει ως η ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων, παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα:



4.5.3 Αργιλικά υλικά

Τα αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται από δυο βασικά δομικά στοιχεία (Σχήμα 4.8) :

1. Το τετράεδρο του πυριτίου SiO_4^{4-} όπου το άτομο του πυριτίου περιστοιχίζεται από



Σχήμα 4.8: Τα δομικά στοιχεία των αργιλικών ορυκτών: το τετράεδρο του πυριτίου, το οκτάεδρο του αργιλίου ή του μαγνησίου και η δημιουργία των αργιλικών φύλλων

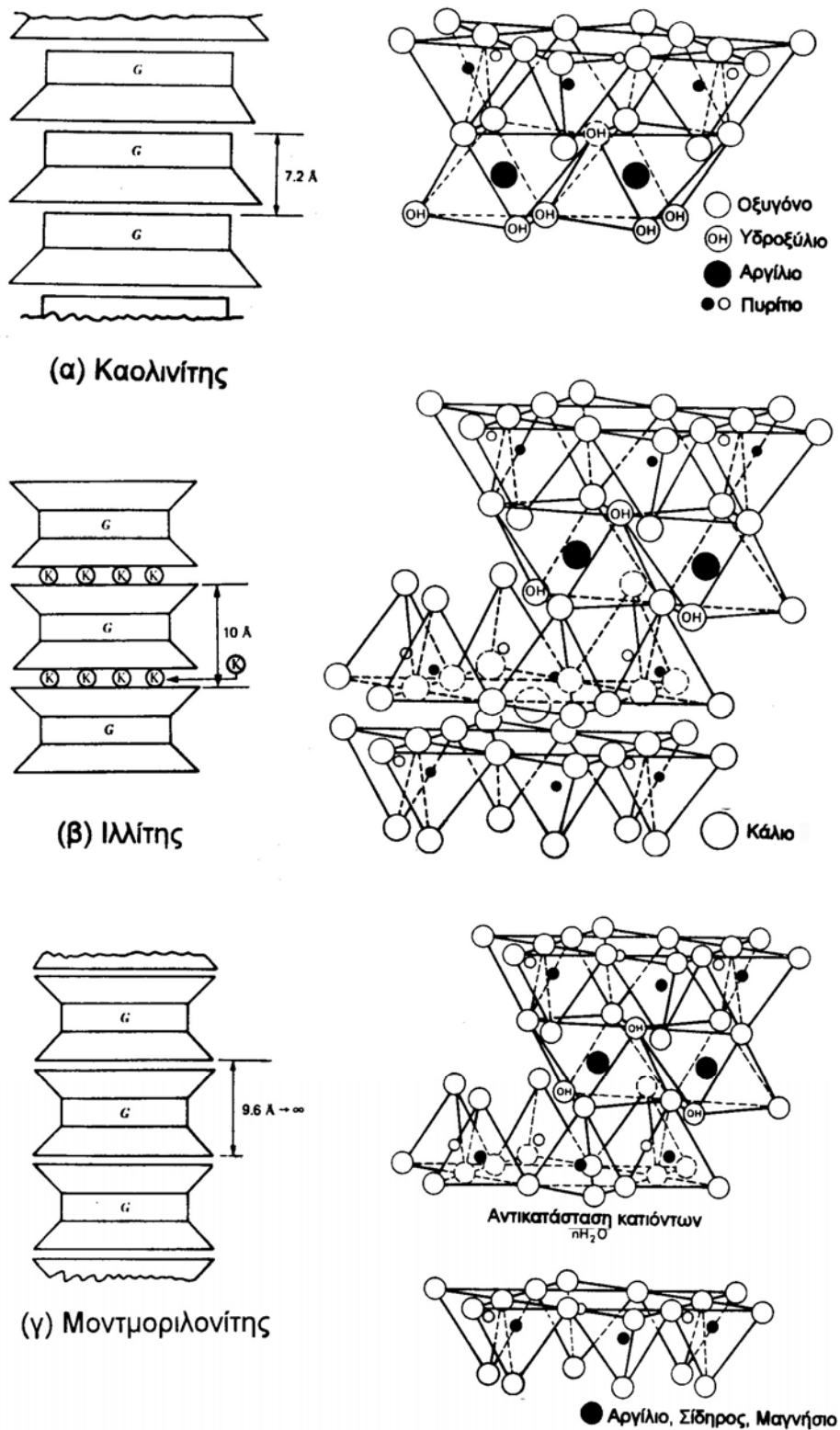
τέσσερα άτομα οξυγόνου διατεταγμένα στις κορυφές τετραέδρου με κέντρο το πυρίτιο.

2. Το οκτάεδρο του αργιλίου $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$ (που ονομάζεται γυψίτης) ή του μαγνησίου $\text{Mg}(\text{OH})_6^{-4}$ (που ονομάζεται βρουσίτης).

Τα δομικά αυτά στοιχεία ενώνονται μεταξύ τους και αναπτύσσουν κρυσταλλικά πλέγματα. Έτσι, π.χ. το τετραέδρο του πυριτίου δίνει τον κρύσταλλο του υλικού χαλαζία (SiO_2) με συνένωση των τετραέδρων σε τριδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα, όπου το κάθε άτομο οξυγόνου (που είναι δισθενές) μοιράζεται μεταξύ δυο ατόμων πυριτίου. Όλοι οι δεσμοί αυτοί είναι ομοιοπολικοί (δηλαδή πολύ ισχυροί δεσμοί) με συνέπεια ο χαλαζίας να είναι ένα πολύ ανθεκτικό ορυκτό που δεν αποσαθρώνεται εύκολα, έχει μεγάλη σκληρότητα κλπ. Αρκετά συχνά, η συνένωση των τετραέδρων του πυριτίου (ή των οκταέδρων του αργιλίου/μαγνησίου) γίνεται στις δυο διαστάσεις μόνον, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός επιπέδου πλέγματος (*αργιλικού φύλλου*) με μεγάλη ανάπτυξη κατ'έκταση αλλά πολύ μικρό πάχος (φύλλο πυριτίου, γυψίτη ή βρουσίτη). Κατά τη δημιουργία των αργιλικών φύλλων, η συνένωση των ατόμων στο επίπεδο γίνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς που όπως αναφέρθηκε προηγουμένως είναι ισχυροί δεσμοί. Στη συνέχεια, τα φύλλα του πυριτίου, γυψίτη (G) ή βρουσίτη (B) συνδέονται μεταξύ τους με επίθεση (το ένα πάνω από το άλλο, με τη μορφή “σάντουιτς”) και δίνουν τα διάφορα αργιλικά ορυκτά (βλέπε Σχήμα 4.9). Οι δεσμοί που συνδέουν τα αργιλικά φύλλα μεταξύ τους είναι των εξής τύπων:

- (1) Δεσμοί υδρογόνου. Οι δεσμοί αυτοί είναι πολύ ισχυροί και συνεπώς τα αργιλικά φύλλα είναι ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους (επίθεση πολλών φύλλων σε αρκετό πάχος).
- (2) Δεσμοί Van der Waals. Οι δεσμοί αυτοί είναι ασθενέστεροι των δεσμών υδρογόνου και συνεπώς τα αργιλικά φύλλα δεν είναι πολύ ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους (το συνολικό πάχος των επάλληλων φύλλων είναι μικρό).
- (3) Δεσμοί που οφείλονται σε *ισόμορφη αντικατάσταση* (isomorphous substitution), δηλαδή στην αντικατάσταση ορισμένων ατόμων του αργιλικού φύλλου (π.χ. ατόμων Al, Mg ή Si) με άλλα άτομα διαφορετικού σθένους. Έτσι π.χ. η αντικατάσταση ορισμένων ατόμων Al^{+3} με Mg^{+2} δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικών φορτίων στο αργιλικό φύλλο το οποίο εξισορροπείται με τη δέσμευση ελευθέρων κατιόντων στην επιφάνεια του αργιλικού φύλλου (βλέπε Σχήμα 4.9(γ)). Τα κατιόντα αυτά συνδέουν τα γειτονικά αργιλικά φύλλα με χαλαρούς δεσμούς που οφείλονται στην ισόμορφη αντικατάσταση. Η ικανότητα των αργιλικών ορυκτών να δεσμεύουν ελεύθερα κατιόντα ονομάζεται *ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων* (cation exchange capacity, CEC) και οφείλεται στην ισόμορφη αντικατάσταση. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός της ισόμορφης αντικατάστασης, (δηλαδή όσο περισσότερα κατιόντα έχουν αντικατασταθεί) τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων κατιόντων, δηλαδή αυξάνει η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των αργιλικών ορυκτών. Σημειώνεται ότι τα δεσμευμένα κατιόντα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών μπορεί να αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *ανταλλαγή ιόντων* και αποτελεί έναν από τους κύριους μηχανισμούς υποβάθμισης του ρυπαντικού φορτίου. Έτσι, για παράδειγμα, αν τα κατιόντα ασβεστίου (Ca^{+2}) που είναι δεσμευμένα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών αντικατασταθούν με κατιόντα αρσενικού (As^{+4}) τότε δεσμεύεται το αρσενικό και απελευθερώνεται το ασβέστιο με συνέπεια τη μείωση του ρυπαντικού φορτίου του αρσενικού.

Το Σχήμα 4.9 παρουσιάζει σχηματικά τη δομή τριών από τα κυριότερα αργιλικά ορυκτά: του καολινίτη, του ιλλίτη και του μοντμοριλονίτη.



Σχήμα 4.9: Η δομή των αργιλικών ορυκτών (α) καολινίτη, (β) ιλλίτη, (γ) μοντμοριλονίτη

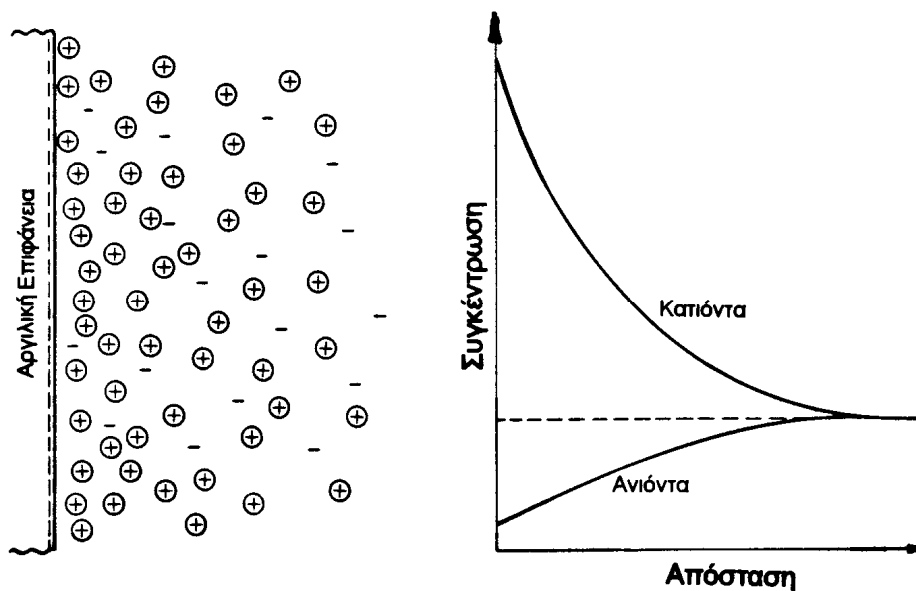
1. Οι κρύσταλλοι του *καολινίτη* αποτελούνται από επάλληλα φύλλα πυριτίου και γυψίτη που συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου. Λόγω των ισχυρών δεσμών, ο αριθμός των επάλληλων φύλλων που συνδέονται μεταξύ τους είναι μεγάλος (70-100) με συνέπεια το πλακίδιο του καολινίτη να έχει αρκετά μεγάλο πάχος (περί τα 0.05 μm). Σημειώνεται ότι οι άλλες δυο διαστάσεις του φύλλου είναι περίπου 1 μm , δηλαδή ο λόγος πάχους/διάμετρο είναι περίπου 20. Έτσι, η ειδική επιφάνεια¹ του πλακιδίου του καολινίτη είναι σχετικώς μικρή (περί τα 10-20 m^2/gr) σε σύγκριση με τα λοιπά αργιλικά ορυκτά (βλέπε παρακάτω). Θα πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι η ειδική επιφάνεια του καολινίτη είναι μεγάλη αν συγκριθεί με την ειδική επιφάνεια ενός σφαιρικού κόκκου άμμου (διαμέτρου 1 mm) που είναι μόνον 0.001 m^2/gr . Η ειδική επιφάνεια ουσιαστικά εκφράζει το σχετικό μέγεθος των επιφανειακών δυνάμεων (δηλαδή των δευτερευόντων δεσμών τύπου Van der Waals, ανταλλάξιμων ιόντων κλπ.) σε σχέση με τις δυνάμεις βαρύτητας (δηλαδή του βάρους των αργιλικών πλακιδίων). Όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερες είναι οι επιφανειακές δυνάμεις, δηλαδή τόσο μεγαλύτερη είναι η δυνατότητα προσρόφησης ρύπων στην επιφάνεια των αργιλικών κόκκων μέσω ανταλλαγής κατιόντων. Κατά συνέπεια, με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας, αυξάνει η δυνατότητα υποβάθμισης του ρυπαντικού φορτίου εκ μέρους των αργιλικών πλακιδίων.
2. Οι κρύσταλλοι του *ιλλίτη* αποτελούνται από φύλλα γυψίτη που παρεμβάλλονται μεταξύ δυο φύλλων πυριτίου. Λόγω ισόμορφης αντικατάστασης μέρους των κατιόντων Al^{+3} του γυψίτη με κατιόντα μικρότερου σθένους (π.χ. Ca^{+2} , Mg^{+2} κλπ) παρουσιάζεται πλεόνασμα αρνητικών φορτίων με συνέπεια τη δέσμευση ελευθέρων κατιόντων² που συντελούν στη σύνδεση των φύλλων μεταξύ τους. Λόγω της μικρότερης έντασης των δεσμών που οφείλονται στα ως άνω ανταλλάξιμα ιόντα, ο αριθμός των επάλληλων φύλλων είναι μικρότερος με συνέπεια το πάχος του πλακιδίου του ιλλίτη να είναι περί το 0.01 μm (δηλαδή μικρότερο από το πάχος του πλακιδίου του καολινίτη), ο λόγος πάχους/διάμετρο να είναι 50-100 περίπου και η ειδική επιφάνεια να είναι 50-100 m^2/gr . Λόγω της αυξημένης ειδικής επιφάνειας, ο ιλλίτης έχει μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων από τον καολινίτη και συνεπώς μεγαλύτερη δυνατότητα δέσμευσης ρύπων στην επιφάνεια των κόκκων του.
3. Οι κρύσταλλοι του *μοντμοριλονίτη* έχουν παρόμοια δομή με τους κρυστάλλους του ιλλίτη (δηλαδή αποτελούνται επίσης από ένα φύλλο γυψίτη μεταξύ δυο φύλλων πυριτίου) με τη διαφορά ότι ο βαθμός της ισόμορφης αντικατάστασης στην περίπτωση του μοντμοριλονίτη είναι μεγαλύτερος (περίπου ένα στα έξι άτομα Al^{+3} έχει αντικατασταθεί με Mg^{+2}). Κατά συνέπεια, υπάρχει σημαντική περίσσεια αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια των φύλλων του μοντμοριλονίτη που εξισορροπούνται με τη δέσμευση διπόλων μορίων νερού. Λόγω της προσρόφησης μεγάλου αριθμού μορίων νερού στην επιφάνεια των φύλλων του μοντμοριλονίτη, υπάρχει πολύ μικρή τάση για σύνδεση των φύλλων μεταξύ τους, με συνέπεια το πλακίδιο του μοντμοριλονίτη να αποτελείται πρακτικά από ένα μόνον φύλλο, να έχει πολύ μικρό πάχος (0.0001 μm), πολύ μεγάλο λόγο πάχους προς διάμετρο (400-1000) και πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια (700-1000 m^2/gr). Λόγω του σημαντικού βαθμού ισόμορφης αντικατάστασης, ο μοντμοριλονίτης έχει πολύ υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων με συνέπεια να μπορεί να δεσμεύσει ελεύθερα κατιόντα στην επιφάνειά του. Συγκεκριμένα, σε πλακίδια μοντμοριλονίτη

¹ η ειδική επιφάνεια ορίζεται ως ο λόγος της επιφάνειας προς τη μάζα του αργιλικού πλακιδίου

² συνήθως μονοσθενών κατιόντων νατρίου ή καλλίου, τα οποία λόγω μικρού μεγέθους έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα

έχει παρατηρηθεί η δυνατότητα δέσμευσης κατιόντων χρωμίου, σεληνίου, αρσενικού κλπ (Daniel, 1993).

Λόγω της δομής των αργιλικών ορυκτών που περιγράφηκε παραπάνω, η συμπεριφορά των αργίλων μεταβάλλεται δραστικά με την παρουσία νερού (δηλαδή με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό) αλλά και με την απλή μεταβολή της ποιότητας του νερού (π.χ. του pH, του είδους ή της συγκέντρωσης των κατιόντων ρύπων που περιέχονται στο νερό κλπ). Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό, πολλά κατιόντα που είναι δεσμευμένα στην επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων απελευθερώνονται και αντικαθίστανται από δίπολα μόρια νερού που προσροφώνται στις επιφάνειες των αργιλικών πλακιδίων και αποτελούν τη λεγόμενη *διπλή στρώση*³ νερού (Σχήμα 4.10). Το πάχος της διπλής στρώσης εξαρτάται από την ποσότητα του διαθέσιμου νερού, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων των αργιλικών ορυκτών, τη συγκέντρωση κατιόντων (π.χ. ρύπων) στο υπόγειο νερό (δηλαδή το pH του διαλύματος), το σθένος των κατιόντων, τη θερμοκρασία του υπόγειου νερού κλπ. Με τη μεταβολή του πάχους των διπλών στρώσεων μεταβάλλεται και η γεωμετρική δομή των αργίλων. Συγκεκριμένα, η γεωμετρική δομή των αργιλικών πλακιδίων μέσα στη μάζα των αργίλων καθορίζεται από το αποτέλεσμα δυο αντικρουόμενων μηχανισμών: των ηλεκτρικών δυνάμεων απώσεως μεταξύ των γειτονικών διπλών στρώσεων⁴ και των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που ασκούνται μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων. Εάν το υπόγειο νερό είναι καθαρό ή περιέχει χαμηλή συγκέντρωση μονοσθενών ιόντων, οι διπλές στρώσεις έχουν μεγάλο πάχος, οι αποστάσεις μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων είναι μεγάλες, οι δυνάμεις Van der Waals είναι μικρές και κυριαρχούν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων με συνέπεια η διάταξη των αργιλικών πλακιδίων να είναι παράλληλη (dispersed structure). Άργιλοι με τέτοια διεσπαρμένη δομή έχουν μεγαλύτερη τάση για διόγκωση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό, μικρότερη διατμητική αντοχή, μεγαλύτερη συμπιεστότητα και μικρότερη διαπερατότητα. Αντίθετα, η



Σχήμα 4.10: Δημιουργία της διπλής στρώσης στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών

³ ονομάζεται διπλή στρώση επειδή αναπτύσσεται και στις δυο επιφάνειες των αργιλικών πλακιδίων

⁴ που έχουν ομόσημο ηλεκτρικό φορτίο

ξηρανση μιας αργίλου προκαλεί μείωση του πάχους των διπλών στρώσεων λόγω της αφαίρεσης νερού, μείωση του όγκου της αργίλου (συρρίκνωση) και αύξηση των δυνάμεων Van der Waals που ασκούνται μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων⁵. Η ως άνω αύξηση των δυνάμεων Van der Waals προκαλεί κροκιδωση (floculation) της αργίλου, δηλαδή την άμεση επαφή μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων που έχει ως συνέπεια και την αύξηση της διατμητικής αντοχής του υλικού. Το ίδιο αποτέλεσμα έχει και η αύξηση της παρουσίας κατιόντων (π.χ. ρύπων) στο υπόγειο νερό, επειδή τα ελεύθερα κατιόντα που έχουν ισχυρό ηλεκτρικό φορτίο δεσμεύονται στην επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων εξουδετερώνοντας την περίσσεια αρνητικών φορτίων και έτσι μειώνουν την τάση για ανάπτυξη της διπλής στρώσης, με συνέπεια την προσέγγιση μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων και την κροκιδωση της αργίλου.

Τέλος, σημαντικά αποτελέσματα στην αντοχή των αργίλων έχει και η παρουσία οργανικών διαλυτών (αλκοολών, αιθέρων, φαινολών κλπ) στο υπόγειο νερό σε υψηλές συγκεντρώσεις, επειδή τα μόρια των ουσιών αυτών είναι μή-πολικά και παρεμποδίζουν την ανάπτυξη της διπλής στρώσης στην επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων⁶. Επιπλέον, επειδή τα μόρια των οργανικών διαλυτών έχουν μεγάλο μέγεθος, όταν παρεμβληθούν μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων προκαλούν τη διόγκωσή τους, δηλαδή τη μείωση των δυνάμεων Van der Waals με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής των αργίλων.

Η παρουσία ρύπων εντός του υπόγειου νερού επηρεάζει και άλλες ιδιότητες των αργίλων (εκτός από τη διατμητική αντοχή). Μεγάλη σημασία στη χρήση συμπυκνωμένων αργιλικών στρώσεων (compacted clay liners) για την παρεμπόδιση της επέκτασης της ρύπανσης (όπως π.χ. για τη σφράγιση του πυθμένα χώρων διάθεσης αποβλήτων) έχει η επιρροή της παρουσίας ρύπων στη διαπερατότητα των αργιλικών στρώσεων. Αναλόγως του είδους των ρύπων που περιέχονται στο νερό των πόρων του εδάφους, η διαπερατότητα της αργίλου μπορεί να μεταβληθεί λόγω:

1. Μεταβολής του πάχους των διπλών στρώσεων.
2. Μεταβολής της δομής της αργίλου από διεσπαρμένη (dispersed) σε κροκιδωμένη (floculated).
3. Διάλυσης εδαφικών υλικών από ισχυρές βάσεις ή οξέα του υπόγειου νερού.
4. Έμφραξης των εδαφικών πόρων κατά τη συγκράτηση αιωρούμενων στερεών κόκκων, την καθίζηση διαλελυμένων ουσιών, την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνεια των εδαφικών κόκκων, την προσρόφηση ρύπων στην επιφάνεια των εδαφικών κόκκων κλπ.

Από τους ανωτέρω παράγοντες, η παρουσία διαλελυμένων αλάτων (νατρίου, καλίου, ασβεστίου, μαγνησίου κλπ), ανόργανων οξέων (υδροχλωρικού, θειικού κλπ) και ποικίλων οργανικών ουσιών (μεθανόλη, ακετόνη, ανιλίνη, βενζόλιο, ξυλένιο κλπ) προκαλεί σημαντική αύξηση (κατά 10-1000 φορές) της διαπερατότητας των αργίλων κυρίως λόγω μείωσης του πάχους των διπλών στρώσεων (όπως στην περίπτωση των οργανικών ουσιών) ή λόγω κροκιδωσης των αργίλων (όπως στην περίπτωση της παρουσίας κατιόντων αλάτων). Αντίθετα, η παρουσία βαρέων μετάλλων, βαρέων κλασμάτων υδρογονανθράκων ή σημαντικής συγκέντρωσης αιωρούμενων ουσιών στο υπόγειο νερό προκαλεί μείωση της διαπερατότητας των αργίλων κυρίως λόγω έμφραξης των εδαφικών πόρων. Λόγω των ανωτέρω επιρροών των ρύπων στον συντελεστή διαπερατότητας των αργίλων, συνιστάται να εκτελούνται δοκιμές ελέγχου της συμβατότητας⁷ του εδάφους με το υπόγειο νερό (ή το συγκεκριμένο στράγγισμα)

⁵ επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων μειώνονται

⁶ η διηλεκτρική σταθερά των οργανικών αυτών διαλυμάτων είναι μικρότερη από τη διηλεκτρική σταθερά του καθαρού νερού

⁷ οι λεγόμενες soil-fluid compatibility tests

στην περίπτωση σχεδιασμού σφραγιστικών στρώσεων από συμπυκνωμένες αργίλους. Η διεξαγωγή τέτοιων δοκιμών περιγράφεται π.χ. από την USEPA (1986), Foreman and Daniel (1986) και Korfiatis κ.α. (1986).

4.6 Πρακτικές συνέπειες της αλληλεπίδρασης ρύπων – εδάφους

Όσον αφορά την εξέλιξη της ρύπανσης στο υπόγειο νερό, η πρακτική συνέπεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ των φάσεων είναι ότι για μια δεδομένη μάζα διαρρεύσαντος ρύπου, ένα ποσοστό μόνο αυτής της μάζας θα παραμείνει στο υπόγειο νερό, ενώ το υπόλοιπο θα μοιραστεί, όπως περιγράφηκε πιο πάνω, στην αέρια και στη στερεά φάση. Θα μπορούσαμε δηλαδή να πούμε ότι, όσον αφορά την ποσότητα του ρύπου στο υπόγειο νερό, θα υπάρξει μια μείωση, ή υποβάθμιση, του ρυπαντικού φορτίου. Πρέπει όμως να προσέξουμε ότι αυτό δεν σημαίνει ότι μειώθηκε απαραίτητα η συνολική ποσότητα του ρύπου στο υπέδαφος, απλά σημαίνει ότι δεν βρίσκεται όλη στην υδατική φάση. Ιδιαίτερα όσον αφορά το φαινόμενο της εισρόφησης, υπενθυμίζεται ότι παρόλο που ίσως φαίνεται ότι το έδαφος “κατακρατά” τους ρύπους, σε λίγες περιπτώσεις αυτή η “κατακράτηση” είναι μόνιμη. Σημειώθηκε στην Ενότητα 4.5.1 η εξαίρεση της χημικής προσρόφησης που είναι σπάνια αναστρέψιμη. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, έτσι όπως η αύξηση της υδατικής συγκέντρωσης επιφέρει την αύξηση της συγκέντρωσης στη στερεά φάση (εισρόφηση), έτσι και η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου στην υδατική φάση έχει σαν αποτέλεσμα την ανάλογη μείωση της συγκέντρωσης στη στερεά φάση (εκρόφηση). Είναι καλύτερα λοιπόν να αντιλαμβανόμαστε το φαινόμενο της εισρόφησης σαν μια “προσωρινή αποθήκευση”, παρά μια “μόνιμη εξαφάνιση”. Εξ άλλου, πολλά έργα απορρύπανσης υδροφορέα απαιτούν απομάκρυνση ή μείωση της μάζας του ρύπου· πρόκειται βέβαια για τη συνολική μάζα (σχετικό παράδειγμα υπολογισμού δίνεται στην Ενότητα 4.7) και όχι μόνο για τη μάζα που είναι διαλυμένη στο υπόγειο νερό.

Για την ολοκληρωμένη μελέτη της εξέλιξης της ρύπανσης στο υπόγειο νερό, πρέπει παράλληλα με τα φαινόμενα της αλληλεπίδρασης ρύπων-εδάφους να ληφθούν υπόψη και οι χημικές και βιολογικές αντιδράσεις που συντελούν στη μεταβολή (συνήθως μείωση) της συγκέντρωσης των ρύπων στο υπόγειο νερό κατά την κίνησή του διαμέσου των εδαφικών πόρων. Αυτές οι αντιδράσεις ανήκουν στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Αντιδράσεις τύπου οξέως-βάσεως (acid-base)
2. Αντιδράσεις τύπου διάλυσης-καθίζησης (solution-precipitation)
3. Αντιδράσεις τύπου οξειδωσης-αναγωγής (oxidation-reduction)
4. Αντιδράσεις τύπου ζεύξης ή σύζευξης ιόντων (ion pairing-complexation)
5. Αντιδράσεις τύπου μικροβιακής κυτταρικής σύνθεσης (microbial cell synthesis)
6. Αντιδράσεις ραδιενεργού απομείωσης (radio-active decay)

Οι διεργασίες αυτές δεν εξαρτιούνται απαραίτητα από την παρουσία των εδαφικών κόκκων και συνεπώς λαμβάνουν χώρα και στα επιφανειακά ύδατα. Παραδείγματα τέτοιων μηχανισμών είναι η υδρόλυση, η βιοχημική οξείδωση των οργανικών ρύπων, η νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου, η αναγωγή των θειικών ιόντων προς υδρόθειο, η πυρηνική διάσπαση των ραδιενεργών ισοτόπων κλπ. Η ανάλυση των διεργασιών αυτών υπερβαίνει τα όρια του αντικείμενου της Περιβαλλοντικής Γεωτεχνικής, κι έτσι θα περιοριστούμε μόνο στο να περιγράψουμε μαθηματικά τα αποτελέσματά τους.

Για την ποσοτική περιγραφή του ρυπαντικού φορτίου του υπόγειου νερού ορίζεται η *συγκέντρωση* (C) του ρύπου στο υπόγειο νερό ως η μάζα του ρύπου που περιέχεται στη μονάδα του όγκου του νερού των πόρων. Επίσης ορίζεται η ειδική μάζα (m) ως η μάζα του ρύπου που περιέχεται στη μονάδα όγκου του εδάφους. Οι δυο αυτές ποσότητες σχετίζονται ως εξής:

$$m = C S_w n$$

όπου (S_w) είναι ο βαθμός κορεσμού του εδάφους και (n) είναι το ενεργό πορώδες του εδάφους, δηλαδή το ποσοστό του όγκου του εδάφους διαμέσου του οποίου κινείται το υπόγειο νερό. Στην περίπτωση που ο ρύπος είναι *συντηρητικός*, δηλαδή δεν εισροφείται στην επιφάνεια των εδαφικών κόκκων αλλά ούτε και κατ' άλλον τρόπον υποβαθμίζεται (π.χ. μέσω χημικών, βιολογικών ή πυρηνικών αντιδράσεων), παρακολουθεί τη μέση κίνηση του υπόγειου νερού και μεταφέρεται προς τα κατάντη προκαλώντας επέκταση της ρύπανσης. Αντίθετα, στην περίπτωση μη συντηρητικών ρύπων:

1. η συνολική μάζα του ρύπου μειώνεται λόγω των διαδικασιών υποβάθμισης, και
2. η μέση ταχύτητα κίνησης του ρύπου είναι μικρότερη από τη μέση ταχύτητα μεταγωγής του υπόγειου νερού, με συνέπεια να προκαλείται καθυστέρηση στην επέκταση της ρύπανσης.

Η μεταβολή (μείωση) της ειδικής μάζας του ρύπου λόγω των διαδικασιών υποβάθμισης συνήθως περιγράφεται με τη σχέση:

$$-\frac{dm}{dt} = f + \lambda m$$

όπου:

f = μια (γνωστή) συνάρτηση απομείωσης της μάζας του ρύπου (ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου του εδάφους) λόγω χημικών ή βιολογικών αντιδράσεων. Εάν η τιμή της (f) είναι σταθερά, ονομάζεται *σταθερός συντελεστής διασπάσεως* (constant decay coefficient). Ο συντελεστής αυτός περιγράφει τη διάσπαση ρύπων των οποίων ο ρυθμός υποβάθμισης είναι σταθερός (δηλαδή π.χ. ανεξάρτητος της συγκέντρωσης του ρύπου).

λ = ο συντελεστής γραμμικής διασπάσεως που χρησιμεύει στην περιγραφή της απομείωσης της μάζας του ρύπου λόγω πυρηνικών ή βιοχημικών αντιδράσεων των οποίων ο ρυθμός εξέλιξης είναι ανάλογος της εκάστοτε μάζας του ρύπου. Ο προσδιορισμός της τιμής του (λ) γίνεται μέσω του *χρόνου ημι-ζωής*, δηλαδή του χρόνου που απαιτείται για τον υποδιπλασιασμό (δηλαδή τη μείωση στο 50%) της μάζας του ρύπου. Συγκεκριμένα:

$$\frac{dm}{dt} = -\lambda m \Rightarrow m = m_0 e^{-\lambda t}$$

και

$$m_0/2 = m_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow \lambda = \frac{0.693}{t_0}$$

όπου t_0 είναι ο χρόνος ημι-ζωής του ρύπου.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η βαθμιαία υποβάθμιση του ρυπαντικού φορτίου κατά την κίνηση των ρύπων διαμέσου των εδαφικών πόρων εκφράζεται και μέσω μιας καθυστέρησης στην επέκταση της ρύπανσης, δηλαδή στη μεταφορά των ρύπων με μέση ταχύτητα (v') μικρότερη από τη μέση ταχύτητα (v) της μεταγωγής του υπόγειου νερού που τους παρασύρει:

$$v' = \frac{v}{R_d}$$

όπου ο συντελεστής R_d (≥ 1) ονομάζεται *συντελεστής υστερήσεως* (retardation factor). Στην περίπτωση υποβάθμισης του ρυπαντικού φορτίου μέσω εισρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια των εδαφικών κόκκων, η τιμή του R_d υπολογίζεται από τη σχέση:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} \left(\frac{dS}{dC} \right)$$

όπου (ρ_d) είναι η ξηρή πυκνότητα του εδάφους, (n) είναι το πορώδες, (C) είναι η συγκέντρωση του ρύπου στο υπόγειο νερό και (S) είναι η *προσροφημένη ειδική μάζα*, δηλαδή η μάζα του εισροφημένου ρύπου ανά μονάδα μάζας του εδάφους. Έτσι, ο όρος (dS / dC) εκφράζει το ρυθμό εξέλιξης του μηχανισμού εισρόφησης (δηλαδή την ταχύτητα μεταβολής της μάζας του εισροφημένου ρύπου) συναρτήσει της συγκέντρωσης του ρύπου στο υπόγειο νερό. Όπως προαναφέρθηκε, συχνά ο όρος (dS / dC) θεωρείται ότι είναι σταθερός, οπότε ονομάζεται *συντελεστής διαχωρισμού* (partition coefficient) και συμβολίζεται με K_p . Σε αυτήν την περίπτωση:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_p$$

Εάν η τιμή του K_p είναι μηδέν, τότε δεν παρουσιάζεται υστέρηση και η ρύπανση διαδίδεται προς τα κατάντη με μέση ταχύτητα ίση με τη μέση ταχύτητα μεταγωγής του υπόγειου νερού. Στο φαινόμενο της υστέρησης λόγω εισρόφησης θα επανέλθουμε στο Κεφάλαιο 5.

4.7 Παράδειγμα υπολογισμού συνολικής μάζας ρύπου στο υπέδαφος

Στην ακόρεστη ζώνη ενός υδροφορέα, εντοπίζεται τριχλωροαιθέριο (TCE) με (παραμένοντα*) βαθμό κορεσμού $S_{TCE} = V_{TCE} / V_V \% = 2\%$ (αποτέλεσμα μιας παλιάς διαρροής). Υποθέστε ότι ο συντελεστής διαχωρισμού (μεταξύ της υδατικής φάσης – στερεάς φάσης) του τριχλωροαιθέριου είναι $K_p = 1$ l/kg. Για το νερό των πόρων, θεωρήστε ένα μέσο βαθμό κορεσμού $S_w = 50\%$. Για το έδαφος, χρησιμοποιήστε τις παρακάτω παραμέτρους: πορώδες $n = 0.35$ και ειδική πυκνότητα εδαφικών κόκκων $G_s = 2.65$. Με αυτά τα δεδομένα,

(α) Υπολογίστε την κατανομή της μάζας του τριχλωροαιθέριου μεταξύ της αέριας, της υδατικής, της μη υδατικής και της στερεάς φάσης. Για τον υπολογισμό, θεωρήστε έναν όγκο αναφοράς εδαφικού δείγματος ίσο με 1 cm^3 . Σχολιάστε τη σχετική συνεισφορά των τεσσάρων φάσεων στην ολική μάζα του τριχλωροαιθέριου στο δείγμα.

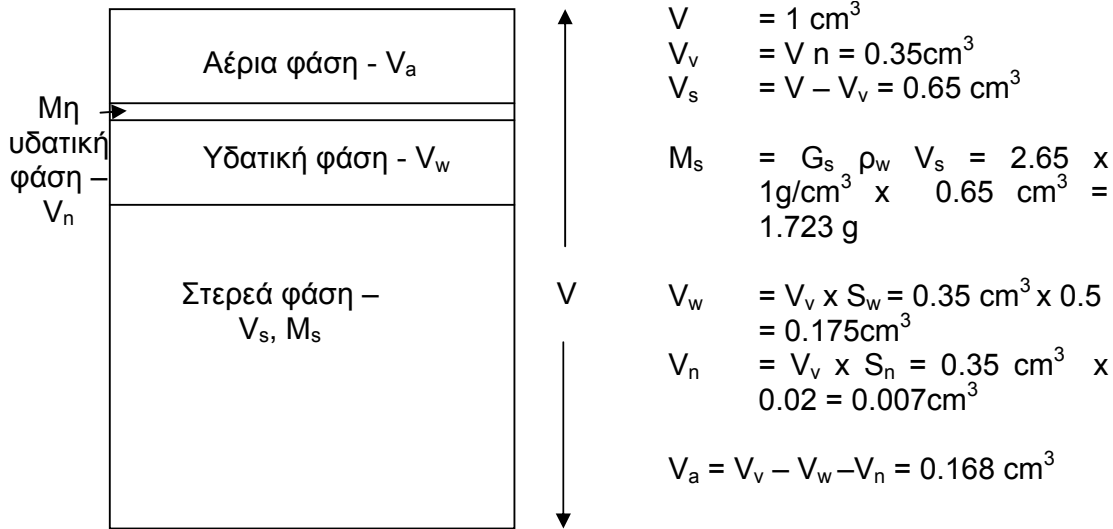
(β) Στέλνετε ένα δείγμα από αυτό το χώμα στο εργαστήριο για χημική ανάλυση. Υποθέτοντας ότι η ανάλυση είναι ακριβής, ποια τιμή περιμένετε για τη συγκέντρωση του τριχλωροαιθέριου $C_{A\text{χώμα}}$ (mg/kg) στο έδαφος; Υπενθύμιση: η συγκέντρωση μιας ουσίας A σε εδαφικό δείγμα ορίζεται ως: (συνολική μάζα ουσίας A στο δείγμα) / (μάζα ξηρού εδάφους στο δείγμα).

***Σημείωση:** χρησιμοποιούμε τον όρο “παραμένον βαθμός κορεσμού” για να υποδηλώσουμε ότι η μη υδατική φάση έχει ακινητοποιηθεί λόγω τριχοειδών δυνάμεων.

Τι έχουμε να προσέξουμε σ’ αυτό το παράδειγμα:

(1) Μιας και έχουμε και τις τέσσερις φάσεις (στερεά – υδατική – αέρια – μη υδατική), καλό είναι να φτιάξουμε μια σχηματική απεικόνιση του εδαφικού δείγματος. Για την κάθε φάση χρειάζεται να βρούμε, ανάλογα, τον όγκο της (υδατική, αέρια, μη υδατική)

ή τη μάζα της (στερεά) για να την πολλαπλασιάσουμε με την αντίστοιχη συγκέντρωση του ρύπου (για την υδατική, αέρια, στερεά φάση), ή την πυκνότητα (για τη μη υδατική φάση).



(2) Πρέπει να ανατρέξουμε σε βιβλιογραφία/σημειώσεις για τις ιδιότητες του TCE. Χρειαζόμαστε: πυκνότητα (για να βρούμε μάζα από τον όγκο της μη υδατικής φάσης), τάση ατμών (για να βρούμε συγκέντρωση του TCE στην αέρια φάση) και διαλυτότητα (δηλ. τη συγκέντρωση του TCE στην υδατική φάση, υποθέτοντας ισορροπία).

Από το: Davis, M.L. and D.A. Cornwell, 1991, Introduction to Environmental Engineering: Ειδική πυκνότητα TCE = $d_{TCE} = 1.476$. Από το: LaGrega et al. (1994): Τάση ατμών TCE = 60 mmHg σε 20°C και διαλυτότητα TCE = 1100 mg/l σε 25°C

(α) Συγκέντρωση στην υδατική φάση: $C_{TCEw} = \text{Διαλυτότητα} = 1100 \text{ mg/l} = 1.1 \text{ mg/cm}^3$

Συγκέντρωση στη στερεά φάση: $C_{TCEs} = K_p C_{TCEw} = 1 \text{ l/kg} \times 1100 \text{ mg/l} = 1100 \text{ mg/kg} = 1.1 \text{ mg/g}$

Για να βρούμε τη συγκέντρωση στην αέρια φάση, θα χρησιμοποιήσουμε τους τύπους στο τέλος του κεφαλαίου και την τάση ατμών (θυμόμαστε ότι ο νόμος των ιδανικών αερίων μετατρέπει πίεση σε συγκέντρωση). Όπως ακριβώς στο Παράδειγμα 4.1:

$$P_{TCE}V = n_{TCE} R T \rightarrow n_{TCE} / V = P_{TCE} / R T = \text{mol/m}^3$$

$$= 8.12 \text{ kPa} / [(8.314 \times 10^{-3} \text{ kPa m}^3 / \text{K mol}) 293 \text{ K}]$$

$$= 3.33 \text{ mol / m}^3$$

Μοριακό βάρος τριχλωροαιθένιου:

$$MB_{TCE} = C_2Cl_3H = 12 \times 2 + 35.45 \times 3 + 1 \times 1 = 131.4 \text{ g/mol}$$

Συγκέντρωση τριχλωροαιθένιου στην αέρια φάση:

$$C_{TCEa} = (n_{TCE} / V) \times MB_{TCE} = 3.33 \text{ mol/m}^3 \times 131.4 \text{ g/mol} = 438 \text{ g / m}^3$$

$$= 0.438 \text{ mg/cm}^3$$

Σημείωση: υπολογίσαμε τη συγκέντρωση στην αέρια φάση θεωρώντας ισορροπία αέριας-μη υδατικής φάσης (γι' αυτό χρησιμοποιήσαμε την τάση ατμών). Θα μπορούσαμε, ισοδύναμα, να είχαμε θεωρήσει ισορροπία υδατικής-αέριας φάσης (νόμο του Henry), όπως στο Παράδειγμα 4.3. Ας ξαναδούμε πώς (ενώ σκεφτόμαστε αν περιμένουμε να βρούμε την ίδια ή διαφορετική απάντηση):

Βρίσκουμε τη σταθερά του νόμου Henry ίση με $0.904 \text{ kPa m}^3/\text{mol}$ στους 20°C (Mackay and Shiu, 1981) και στη συνέχεια εκφράζουμε τη συγκέντρωση του τριχλωροαιθενίου στις κατάλληλες μονάδες:

$$C_{Aw} = 1100 \times 10^{-3} \text{ g} / 10^{-3} \text{ m}^3 \rightarrow C_{Awm} = [1100 \text{ g} / (131.4 \text{ g/mol})] / \text{m}^3 = 8.37 \text{ mol} / \text{m}^3$$

Ο νόμος του Henry (εξίσωση 4.2β) δίνει:

$$P_A = H_{CA} C_{Awm} = 0.904 \text{ kPa m}^3/\text{mol} \times 8.37 \text{ mol} / \text{m}^3 = 7.57 \text{ kPa}$$

Και εφαρμόζοντας το νόμο των ιδανικών αερίων προσδιορίζουμε το ζητούμενο,

$$n_{TCE} / V = P_{TCE} / R T = 7.57 \text{ kPa} / [(8.314 \times 10^{-3} \text{ kPa m}^3 / \text{K mol}) 293 \text{ K}] = 3.1 \text{ mol/m}^3 \\ \rightarrow C_{TCE\alpha} = (n_{TCE} / V) \times M_{TCE} = 3.1 \text{ mol/m}^3 \times 131.4 \text{ g/mol} \rightarrow C_{TCE\alpha} = 408 \text{ g/m}^3$$

Θεωρητικά θα έπρεπε να βρούμε την ίδια απάντηση (δηλ. 438 g/m^3). Στην πράξη όμως υπάρχει διαφορά, μιας και η σταθερά του νόμου Henry και η τάση ατμών είναι πειραματικά δεδομένα. Αναφορικά με το σχόλιο στην τελευταία παράγραφο του Παραδείγματος 4.3 (Ενότητα 4.3), καταλαβαίνουμε ότι για μεγάλη συγκέντρωση στην υδατική φάση, υπολογίζεται μεγάλη συγκέντρωση στην αέρια φάση, ανεξάρτητα από το αν έχει διαρρεύσει το τριχλωροαιθέριο ως μη υδατική φάση.

Μάζα τριχλωροαιθενίου στη στερεά φάση:

$$M_1 = M_s \times C_{TCEs} = 1.723 \text{ g} \times 1.1 \text{ mg/g} = \underline{1.9 \text{ mg}}$$

Μάζα τριχλωροαιθενίου στην υδατική φάση:

$$M_2 = V_w \times C_{TCEw} = 0.175 \text{ cm}^3 \times 1.1 \text{ mg/cm}^3 = \underline{0.19 \text{ mg}}$$

Μάζα τριχλωροαιθενίου στη μη υδατική φάση:

$$M_3 = V_n \times d_{TCE} \times \rho_w = 0.007 \text{ cm}^3 \times 1.476 \times 1 \text{ g/cm}^3 = \underline{10 \text{ mg}}$$

Μάζα τριχλωροαιθενίου στην αέρια φάση:

$$M_4 = V_a \times C_{TCE\alpha} = 0.168 \text{ cm}^3 \times 0.438 \text{ mg/cm}^3 = \underline{0.07 \text{ mg}}$$

Συνολική μάζα τριχλωροαιθενίου στο δείγμα:

$$M = M_1 + M_2 + M_3 + M_4 = 1.9 + 0.19 + 10 + 0.07 = \underline{12.16 \text{ mg}}$$

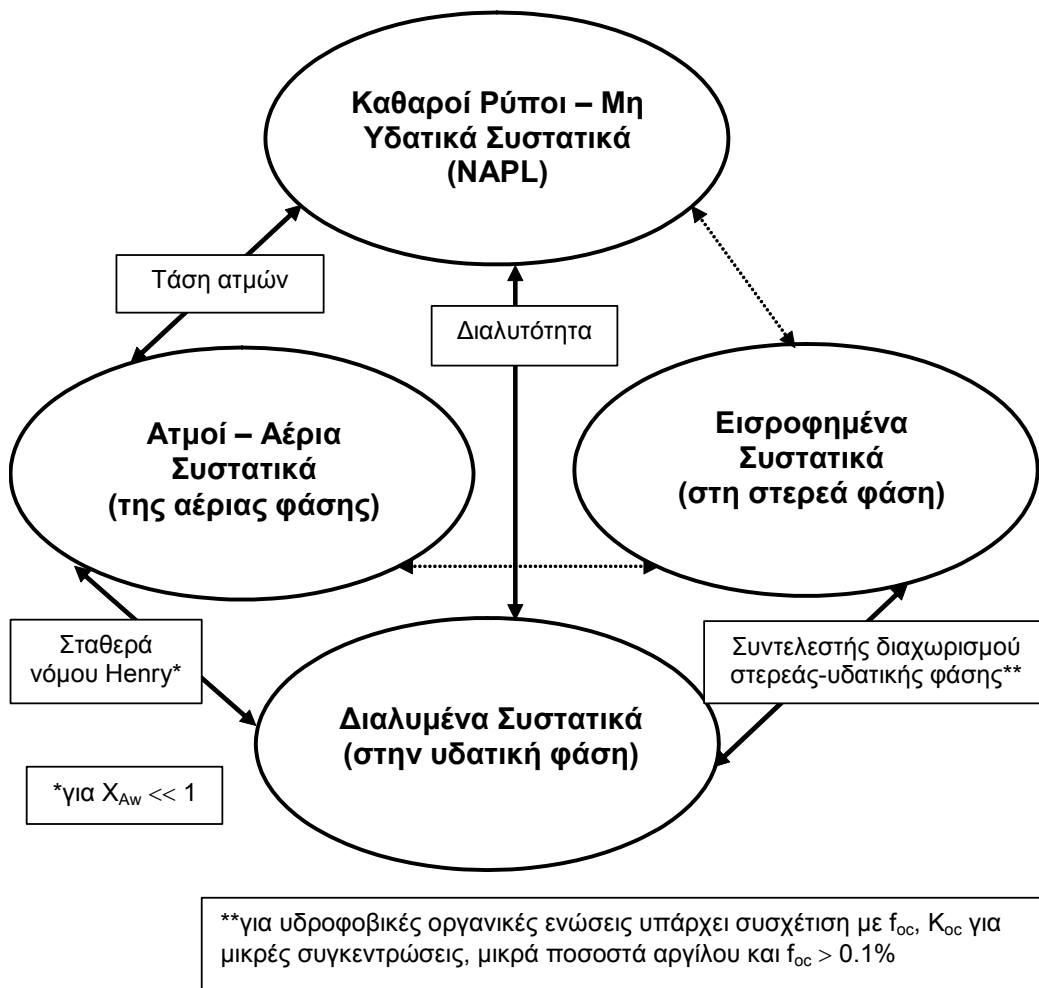
Σχόλιο: Βλέπουμε ότι σε περίπτωση ύπαρξης μη υδατικής φάσης η συμβολή της στη συνολική μάζα είναι η πιο σημαντική σε σύγκριση με τη συμβολή των άλλων τριών, ακόμα και για ένα πολύ μικρό βαθμό κορεσμού, όπως σ' αυτό το παράδειγμα.

(β) Συγκέντρωση ρύπου A σε εδαφικό δείγμα
 = (Μάζα A διαλυμένη στο νερό του δείγματος + Ατμοί A στην αέρια φάση + Μάζα A εισροφημένη στη στερεά φάση + Μη υδατική φάση A) / (Μάζα ξηρού εδάφους)

$$\text{Αρα, } C_{\text{TCE}\omega\mu\alpha} \text{ (mg/kg)} = M_{\text{TCE}} / M_s = (M_1 + M_2 + M_3 + M_4) / M_s = 12.16 \text{ mg} / 1.723 \text{ g} \\ = 7.06 \text{ mg/g} = \underline{7060 \text{ mg/kg}}$$

4.8 Περίληψη

Εξετάζοντας την αλληλεπίδραση των ρύπων με το έδαφος, πρέπει να μελετήσουμε ξεχωριστά την κάθε φάση: την υδατική, τη στερεά, την αέρια και, στην περίπτωση οργανικών ρύπων χαμηλής διαλυτότητας που έχουν διαρρεύσει ως ξεχωριστή φάση, τη μη υδατική φάση. Συχνά, σκοπός μας είναι να προσδιορίσουμε τα συστατικά του ρύπου στην κάθε φάση, όπως αυτά φαίνονται στο Σχήμα 4.11. Αυτό το πετυχαίνουμε θεωρώντας αλληλεπίδραση μεταξύ φάσεων ανά δύο και χρησιμοποιώντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ρύπου που αντιπροσωπεύουν συντελεστές διαχωρισμού μεταξύ φάσεων σε κατάσταση ισορροπίας. Στην περίπτωση ύπαρξης μη υδατικής φάσης, θεωρώντας ισορροπία με την υδατική φάση βρίσκουμε τη συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα, που είναι ίση με τη διαλυτότητά



Σχήμα 4.11 Η ανά ζεύγη ισορροπία μεταξύ των φάσεων του εδάφους και των ρύπων.

του. Θεωρώντας ισορροπία της μη υδατικής φάσης με την αέρια φάση και χρησιμοποιώντας την τάση ατμών, βρίσκουμε τη συγκέντρωση των ατμών του ρύπου. Σε περίπτωση διαρροής διαλύματος, θεωρώντας ισορροπία της υδατικής φάσης με την αέρια φάση και χρησιμοποιώντας τη σταθερά του νόμου Henry, βρίσκουμε τη συγκέντρωση των ατμών του ρύπου. Η συγκέντρωση στη στερεά φάση βρίσκεται θεωρώντας ισορροπία με την υδατική φάση και χρησιμοποιώντας το συντελεστή διαχωρισμού στερεάς-υδατικής φάσης. Για τη σχέση μεταξύ των φάσεων που σημειώνεται με διακεκομμένο βέλος στο Σχήμα 4.11 υπάρχουν λιγότερα στοιχεία, αλλά ευτυχώς δεν είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό της συνολικής μάζας!

Κάποιοι από τους συντελεστές διαχωρισμού βρίσκονται στη βιβλιογραφία, όπως η τάση ατμών, η διαλυτότητα και η σταθερά του νόμου του Henry. Ο συντελεστής διαχωρισμού υδατικής-στερεάς φάσης μπορεί να υπολογιστεί υπό προϋποθέσεις μέσω συσχετίσεων ή να προσδιοριστεί πειραματικά.

4.9 Βιβλιογραφικές αναφορές

- Daniel, D.E. (1993). *Geotechnical Practice for Waste Disposal*, Chapman and Hall.
- Denbigh, K. (1981). *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press.
- Foreman, D.E. and D.E. Daniel (1986). Permeation of Compacted Clay with Organic Chemicals, ASCE, JGED, Vol 112, No 6, pp 669-681.
- Karickhoff, S.W., D.S. Brown and T.A. Scott (1979). Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments, *Water Research*, Vol 13, pp 241-248.
- Korfiatis, G.P., A.C. Demetropoulos and J.R. Schuring (1986). Laboratory Testing for Permeability and Dispersivity of Cohesive Soils, *Int. Symp. on Environmental Geotechnology*, Vol 1, pp 363-369 (H.Y. Fang Editor).
- LaGrega, M.D., P.L. Buckingham and J.C. Evans (1994). *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill.
- Mackay, D. and W.Y. Shiu (1981). Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol 10, No 4, pp 1175-1199.
- Metcalf & Eddy Inc (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 3rd edition, revised by G. Tchobanoglous and F.L. Burton, McGraw-Hill.
- Novotny, V. and H. Olem (1994). *Water Quality: Prevention, Identification and Management of Diffuse Pollution*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Pankow, J.F. and J.A. Cherry (1996). *Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater: History, Behavior and Remediation*, Waterloo Press.
- Sawyer, C.N., P.L. McCarty and G.F. Parkin (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*. 4th edition, McGraw-Hill.
- Shaw, D.J. (1966). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth.
- Stumm, W. and J.J. Morgan (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd edition, Environmental Science and Technology, Wiley-Interscience.
- Tchobanoglous, G. and E.D. Schroeder (1985). *Water Quality: Characteristics, Modeling, Modification*. Addison Wesley.
- USEPA/530-SW-86-007 (1986) *Design, Construction and Evaluation of Clay Liners for Waste Management Facilities*, U.S. Environmental Protection Agency Publication.

Χρήσιμοι Τύποι

1. Σχέση μεταξύ πίεσης και συγκέντρωσης

Νόμος των ιδανικών αερίων: $PV = nRT$

P = πίεση του αερίου, V = όγκος του αερίου, n = αριθμός moles
 R = σταθερά = $8.314 \text{ Pa m}^3 / \text{K mol}$, T = θερμοκρασία σε βαθμούς K

$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$, $0^\circ \text{C} = 273^\circ \text{K}$

- Ο ίδιος νόμος εκφρασμένος με συγκεντρώσεις

$C_A = n_A / V = P_A / R T$

- Ο νόμος ισχύει για κάθε συστατικό αερίου μείγματος ξεχωριστά όπως και για όλο το μείγμα

2. Σχέση μεταξύ όγκου και μάζας

1 mol αερίου καταλαμβάνει 22.4 λίτρα υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ($0^\circ \text{C} - 1 \text{ atm}$)

3. Η έννοια της μερικής πίεσης

Ορίζουμε μερική πίεση για κάθε συστατικό της αέριας φάσης P_A , P_B , P_C
 Συνολική πίεση της αέριας φάσης $P_t = P_A + P_B + P_C$

4. Μονάδες πίεσης $1 \text{ kPa} = 9.8717 \times 10^{-3} \text{ atm} = 7.3833 \text{ mm Hg}$

Για ένα μείγμα δύο αερίων A, B:

n_A = αριθμός moles του συστατικού A

n_B = αριθμός moles του συστατικού B

n_t = συνολικός αριθμός moles μείγματος $n_t = n_A + n_B$

5. Ορίζουμε το μοριακό κλάσμα ως:

$x_A = n_A / n_t$ και $x_B = n_B / n_t$

6. Σχέσεις από Εδαφομηχανική

Πορώδες

Πυκνότητα του εδάφους

Ξηρή Πυκνότητα του εδάφους

Πυκνότητα των εδαφικών κόκκων

$n = V_v / V = (\text{όγκος κενών} / \text{ολικός όγκος})$

$\rho_b = M_s + M_w / V$

= (ολική εδαφική μάζα = νερό + κόκκοι) / (ολικός όγκος εδαφικού δείγματος)

$\rho_d = M_s / V$

= (μάζα κόκκων) / (ολικός όγκος)

$\rho_s = M_s / V_s$

= (μάζα κόκκων) / (όγκος κόκκων) = $G_s \rho_w$

$G_s = 2.6 - 2.75$ (ειδική πυκνότητα)

7. Συγκεντρώσεις από επί τόπου δειγματοληψία

Συγκέντρωση ρύπου A σε δείγμα υπόγειου νερού

= (Μάζα A διαλυμένη στο νερό) / (Όγκος του υδατικού διαλύματος) = C_{Aw}

Συγκέντρωση ρύπου A σε εδαφικό δείγμα

= (Μάζα A διαλυμένη στο νερό του δείγματος + Ατμοί A στην αέρια φάση + Μάζα A εισροφημένη στη στερεά φάση + Μη υδατική φάση A) / (Μάζα ξηρού εδάφους)