

# Αλληλεπίδραση ρύπων – εδάφους

## Παρουσίαση 3 από 4

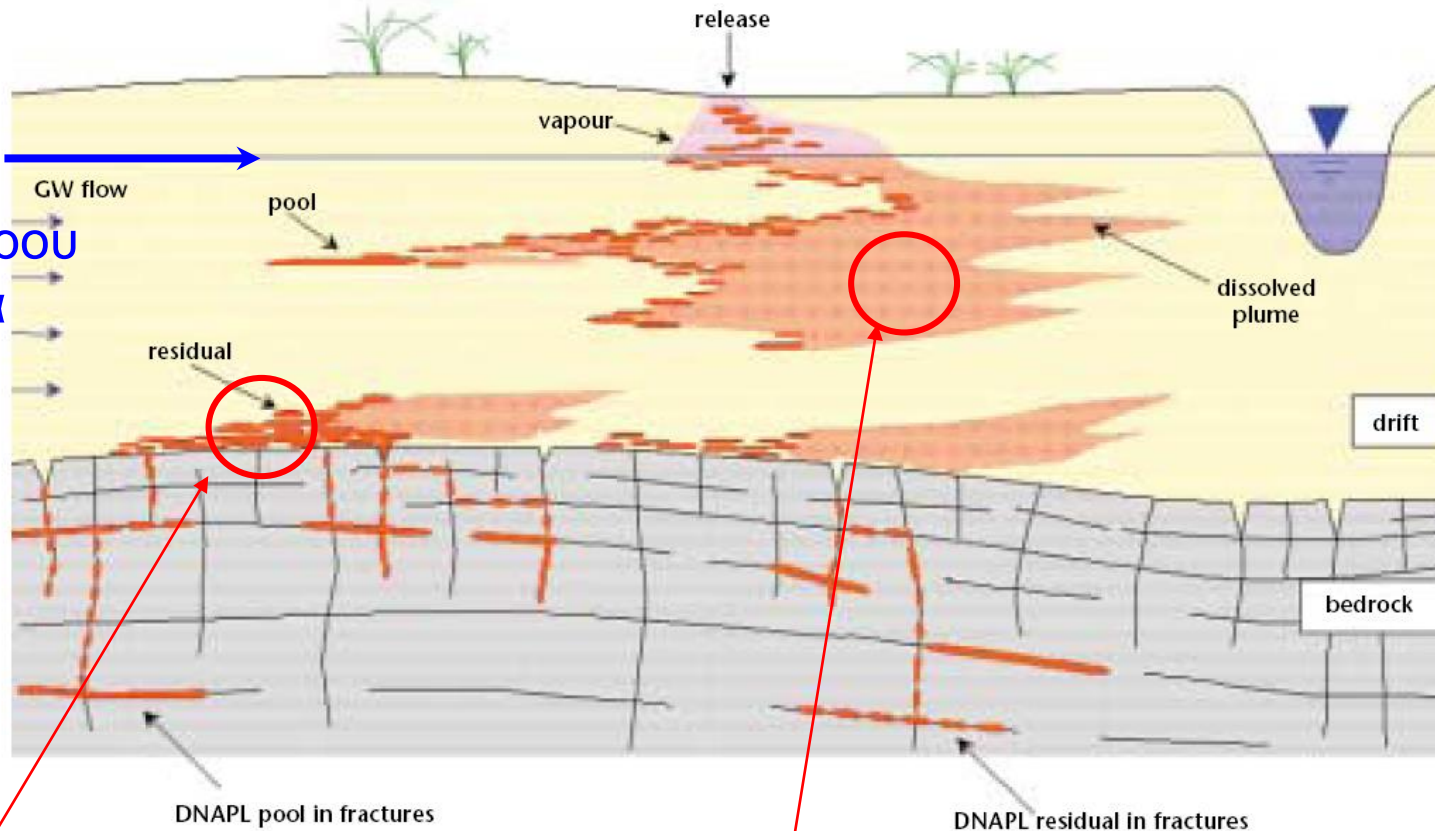
### Περιεχόμενα

Αλληλεπίδραση φάσεων στην κορεσμένη ζώνη  
(εννοείται οι ίδιες σχέσεις ισχύουν και στην ακόρεστη ζώνη!)

- 1) Μη υδατική φάση – υδατική φάση
- 2) Στερεά φάση – υδατική φάση

# Πού εστιάζω σ' αυτήν την παρουσίαση;

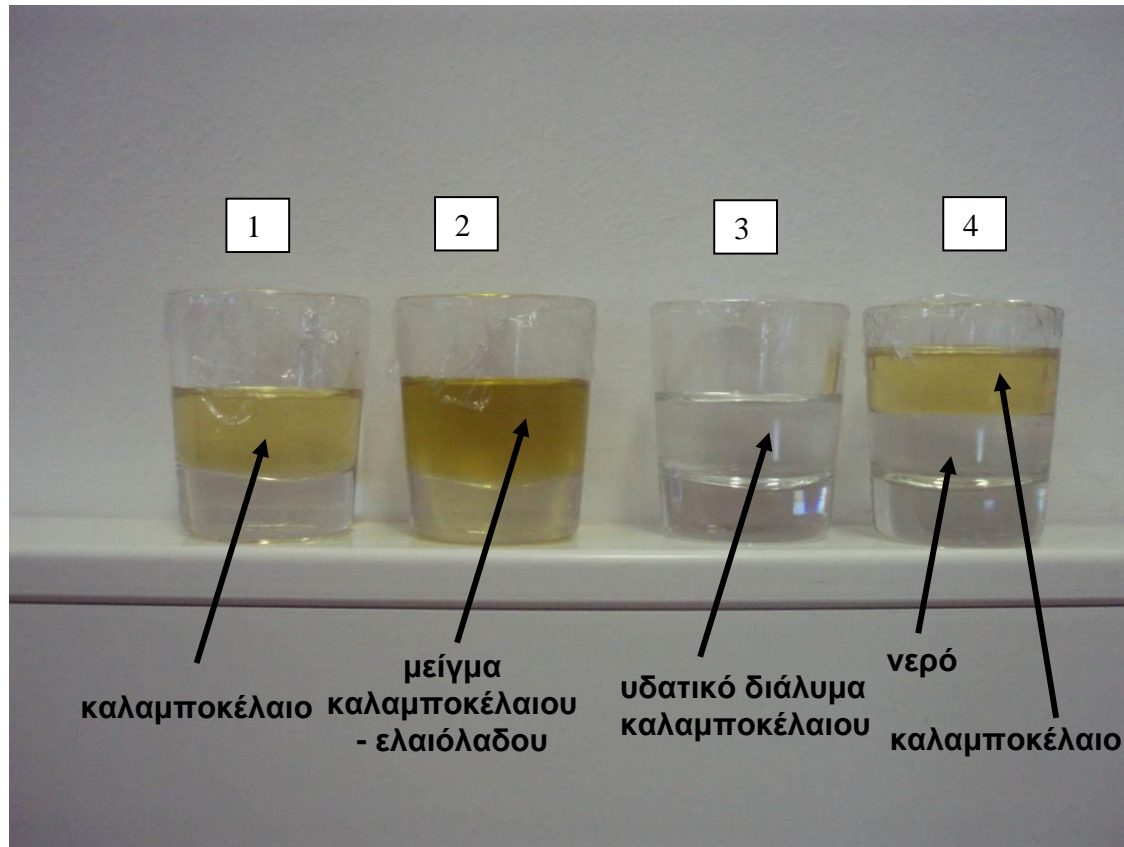
στάθμη  
υδροφόρου  
ορίζοντα



Ζευγάρι NAPL – υδατική φάση

Ζευγάρι υδατική φάση – στερεά φάση

# Στερεά φάση?



Ναι! Το γυαλί! Αντίστοιχα για το έδαφος τα **εδαφικά στερεά** = **εδαφικοί κόκκοι** (κυρίως) + **στερεές οργανικές ουσίες** (ή οργανικό κλάσμα του εδάφους, μεγαλύτερο κοντά στην επιφάνεια του εδάφους)

# Όροι, σύμβολα & δείκτες

- **ΦΑΣΗ**

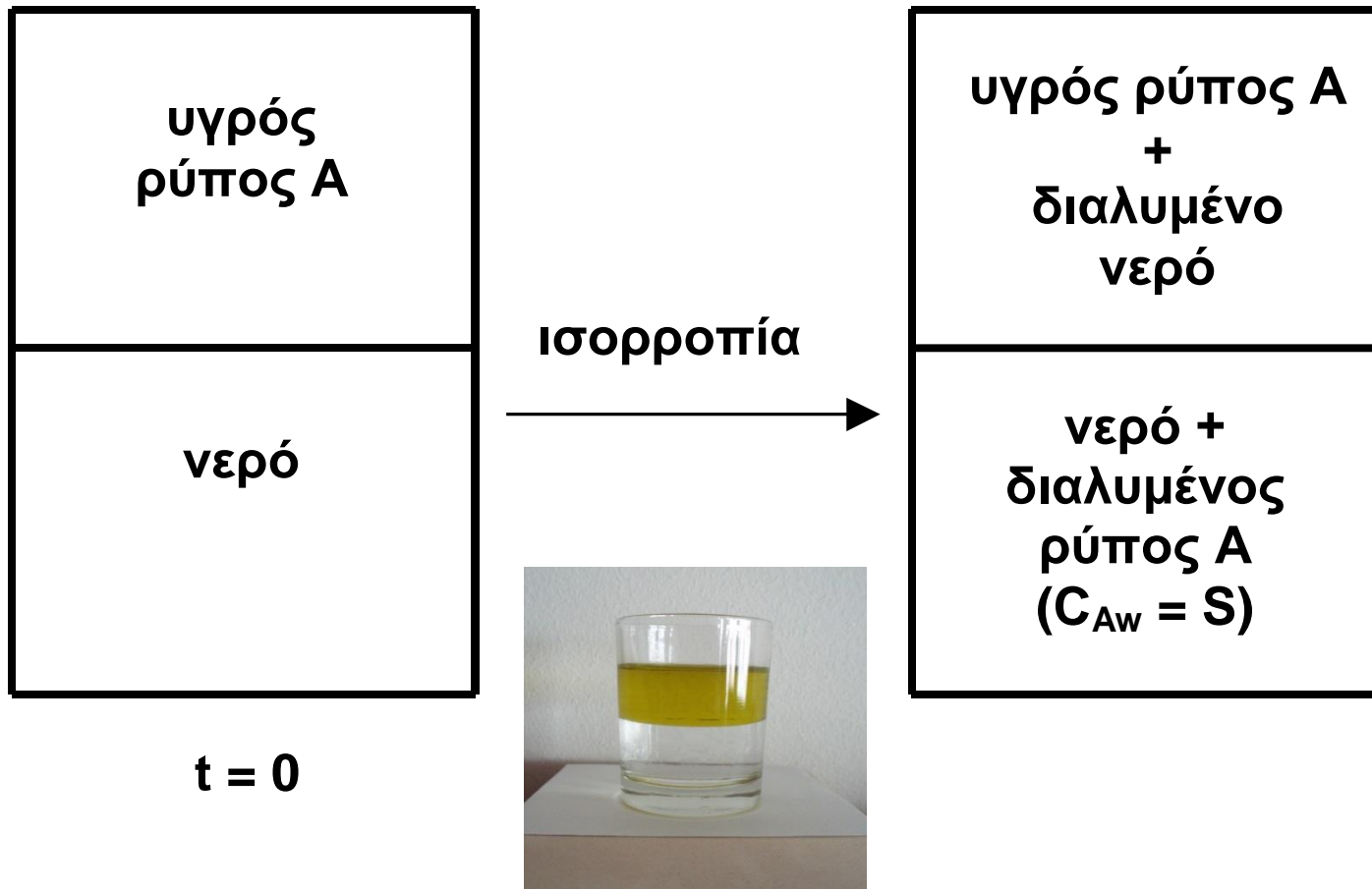
- Υδατική (w)
- Στερεά (s)
- Μη Υδατική Υγρή (ο ή n): οργανικοί ρύποι μικρής διαλυτότητας, ο = oil, n = NAPL

- **ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ –**

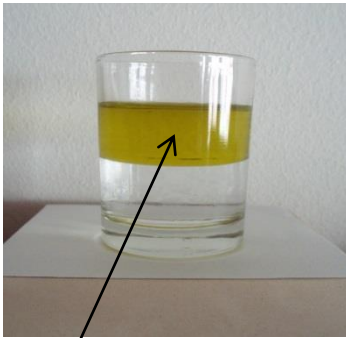
συγκέντρωση C ή ποσότητα ρύπου A

- Διαλυμένος -  $C_{Aw}$
- Ροφημένος -  $C_{As}$
- Καθαρός ρύπος (ή μείγμα περισσότερων από μία καθαρών οργανικών ενώσεων) -  $\rho_A$  (πυκνότητα)

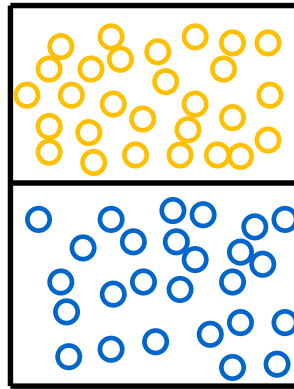
# Ισορροπία Υδατικής Φάσης-Μη Υδατικής Υγρής Φάσης: Σχηματικός Ορισμός Διαλυτότητας, $S$



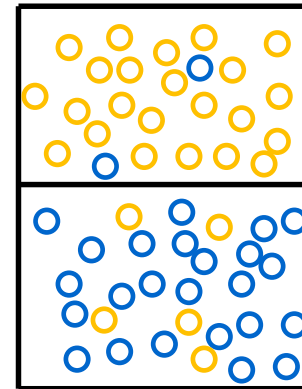
# Διαλυτότητα



“βενζόλιο”



$t = 0$



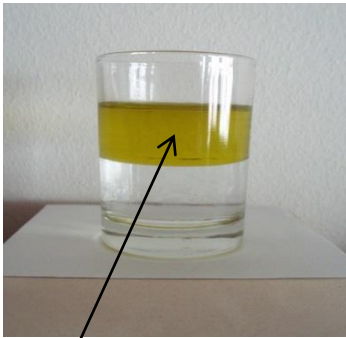
$t > t$  ισορροπίας

○ = μόριο  
βενζολίου

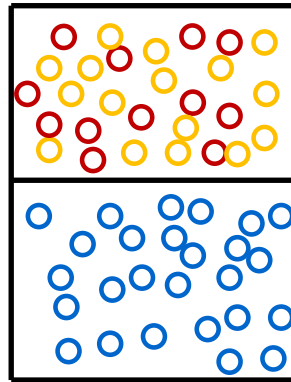
○ = μόριο  
νερού

**Διαλυτότητα** = η συγκέντρωση στην κατάσταση ισορροπίας (μέγιστη), την αναζητούμε στην βιβλιογραφία (συνάρτηση της θερμοκρασίας)

# Ενεργός διαλυτότητα

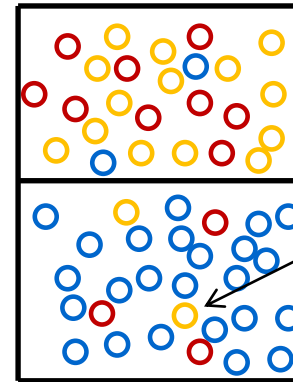


μείγμα  
“βενζολίου-  
τολουολίου”



$t = 0$

○ = μόριο  
βενζολίου



$t > t$  ισορροπίας

○ = μόριο  
νερού

○ = μόριο  
τολουολίου

μείγμα:  
λιγότερα  
μόρια  
“βενζολίου”

# Ισορροπία Υδατικής Φάσης – Μη Υδατικής Υγρής Φάσης

- Καθαρός ρύπος A → διαλυτότητα (S)
  - Εκφράζει το άνω όριο της μάζας της ουσίας A που μπορεί να διαλυθεί στο νερό. Ως συγκέντρωση, έχει μονάδες  $\text{g/m}^3 = \text{mg/l}$  (ppm) [ $1 \text{ l} = 1 \text{ kg} = 1 \text{ million mg}$ ] ή  $\mu\text{g/l}$  (ppb)

- Μείγμα A, B, ... → ενεργή διαλυτότητα ( $S_e^i$ )

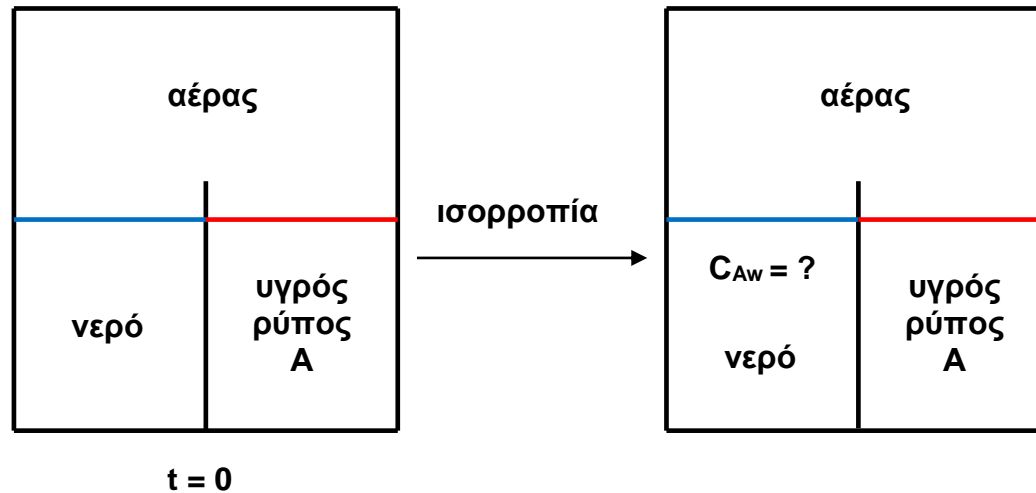
$$S_e^i = S_i X_{in} \quad i = A, B, \dots$$

$S_i$  = διαλυτότητα της καθαρής ουσίας i

$X_{in}$  = μοριακό κλάσμα της ουσίας i στο μη υδατικό (n) υγρό μείγμα



# Ερώτηση για περαιτέρω διερεύνηση



- Αφού επιτευχθεί ισορροπία (πχ για  $t = 1$  ημέρα), πιστεύετε ότι η  $C_{Aw}$  θα είναι:

μηδέν

ίση με την διαλυτότητα

πολύ μικρή

κάτι ανάμεσα σε μηδέν και διαλυτότητα

# Ερώτηση κατανόησης

- Η διαλυτότητα του τριχλωροαιθυλένιου (ΤCE) είναι 1100 mg/l. Παίρνω δείγμα νερού από γεώτρηση (εννοείται στην κορεσμένη ζώνη), αναλύω για ΤCE, βρίσκω  $C_{TCEw}=10\text{mg/l}$ . Μπορώ να βγάλω κάποιο συμπέρασμα σχετικά με το αν έχω μη υδατική φάση ή όχι;

Ναι

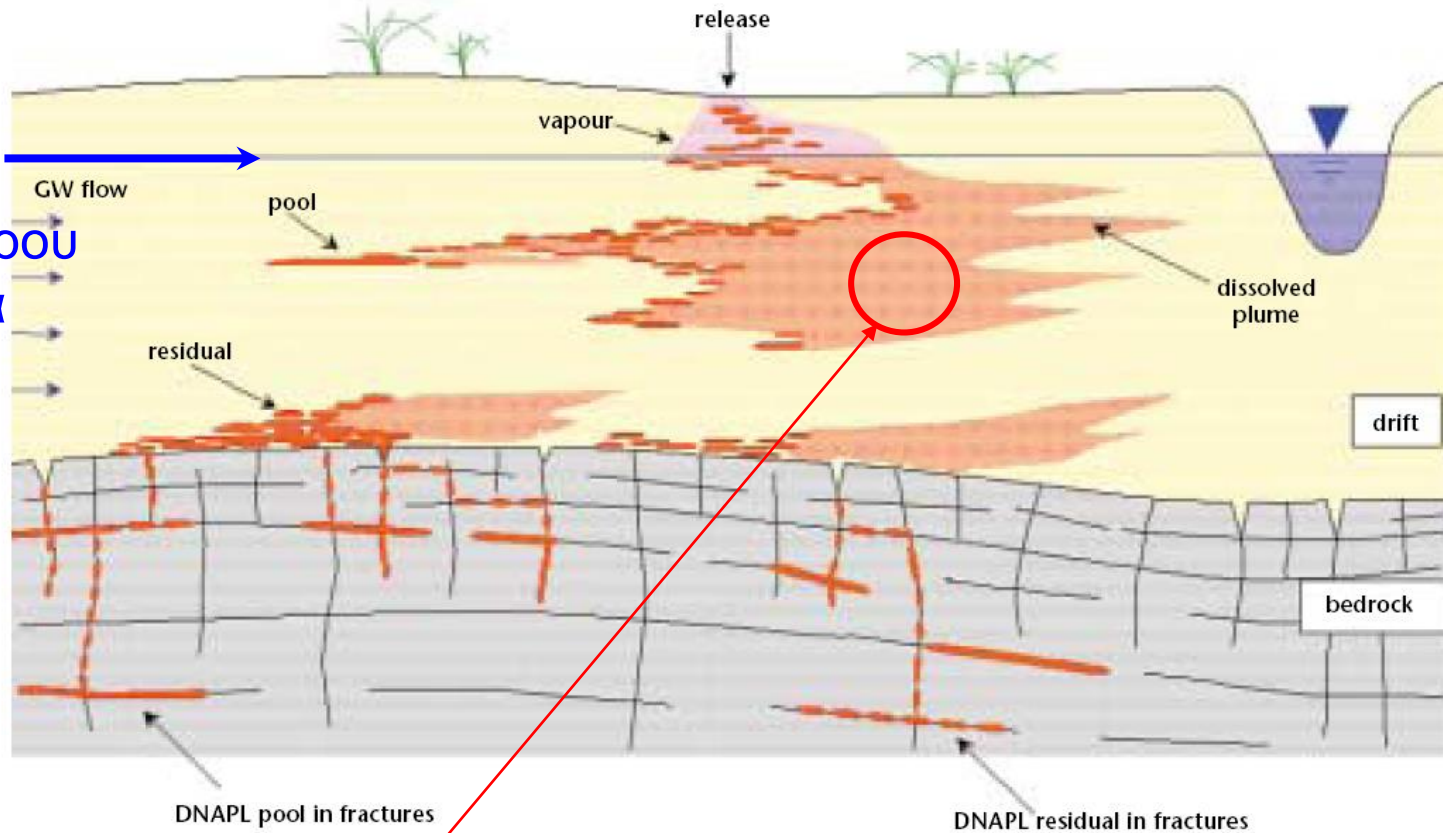
Όχι

# Υπενθύμιση από περίληψη NAPL (βοήθεια για προηγούμενη ερώτηση κατανόησης)

- “Στις περισσότερες περιπτώσεις συνάγεται η ύπαρξη των DNAPL παρά εντοπίζεται
  - Εμπειρικός κανόνας: πιθανή η ύπαρξη DNAPL αν η συγκέντρωση υπερβαίνει το 1% της διαλυτότητας”
- Πώς μπορώ με τις γνώσεις αυτής της παρουσίασης να τεκμηριώσω καλύτερα τον παραπάνω εμπειρικό κανόνα;

# Εναλλακτική διατύπωση ερώτησης κατανόησης

στάθμη  
υδροφόρου  
ορίζοντα



Μπορεί εδώ η συγκέντρωση του TCE να είναι ίση με 10mg/l;

# Ισορροπία Υδατικής-Στερεάς Φάσης

- Ο μηχανισμός της ρόφησης (sorption) περιγράφει τη μετάβαση μιας διαλυμένης ουσίας Α από την υδατική φάση στη στερεά φάση. Ο αντίστροφος μηχανισμός λέγεται εκρόφηση (desorption).
- Η ρόφηση περιλαμβάνει την απορρόφηση (absorption), όπου η Α διαχέεται στο εσωτερικό της στερεάς φάσης, και την προσρόφηση (adsorption), όπου η Α συγκεντρώνεται στην επιφάνεια της στερεάς φάσης
- Οι μηχανισμοί ρόφησης για τις ανόργανες ουσίες εξαρτώνται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά της κάθε ουσίας και της στερεάς φάσης – σε αντίθεση με τις οργανικές ενώσεις που μπορούν να ομαδοποιηθούν

# Μηχανισμοί Προσρόφησης/Απορρόφησης

- **Προσρόφηση** (γίνεται πιο σημαντική όσο μεγαλώνει η ειδική επιφάνεια των εδαφικών κόκκων)
  - Φυσική (οφείλεται σε ασθενείς ελκτικές δυνάμεις)
  - Χημική (σπάνια αντιστρέψιμη)
  - Προσρόφηση ανταλλαγής ιόντων: σημαντική για αργίλους, π.χ. [Άργιλος-Na] + K<sup>+</sup> → [Άργιλος-K] + Na<sup>+</sup>
- **Απορρόφηση**
  - Διάχυση σε πορώδεις εδαφικούς κόκκους
  - Διάχυση στο οργανικό κλάσμα του εδάφους (ιδιαίτερα σημαντική για οργανικούς ρύπους)

# Ερώτηση κατανόησης

- Συμφωνείτε με την πρόταση «όλοι οι ρύποι μπορούν να ροφηθούν (στο έδαφος)»;

Ναι

Όχι

# Μοντέλα Προσρόφησης/Απορρόφησης

- Ισόθερμες καμπύλες (αν προσδιοριστούν πειραματικά δεν χρειάζεται να ξεχωρίσουμε τον τύπο ρόφησης)
  - Συνδέουν την υδατική συγκέντρωση  $C_{Aw}$  (μάζα A / όγκος διαλύματος) με τη συγκέντρωση στη στερεά φάση  $C_{As}$  (μάζα A / μάζα στερεάς φάσης)
  - Πιο συχνά: γραμμική ισόθερμη, καλή προσέγγιση για τα αραιά διαλύματα που ενδιαφέρουν την Περιβαλλοντική Γεωτεχνική (άλλες σχέσεις: Langmuir, Freundlich)



# Γραμμική Ισόθερμη

- $C_{As} \text{ (mg/kg )} = K_p C_{Aw} \text{ (mg/l)}$
- $K_p$  = συντελεστής διαχωρισμού μεταξύ στερεάς και υδατικής φάσης (l/kg) (Partition ή Distribution Coefficient)
- $K_p$  = μετριέται πειραματικά: προσθέτουμε γνωστή ποσότητα ρύπου σε μείγμα εδάφους (γνωστής μάζας) – νερού (γνωστού όγκου), περιμένουμε να επέλθει ισορροπία και μετράμε πώς μοιράστηκε η γνωστή ποσότητα στις δύο φάσεις

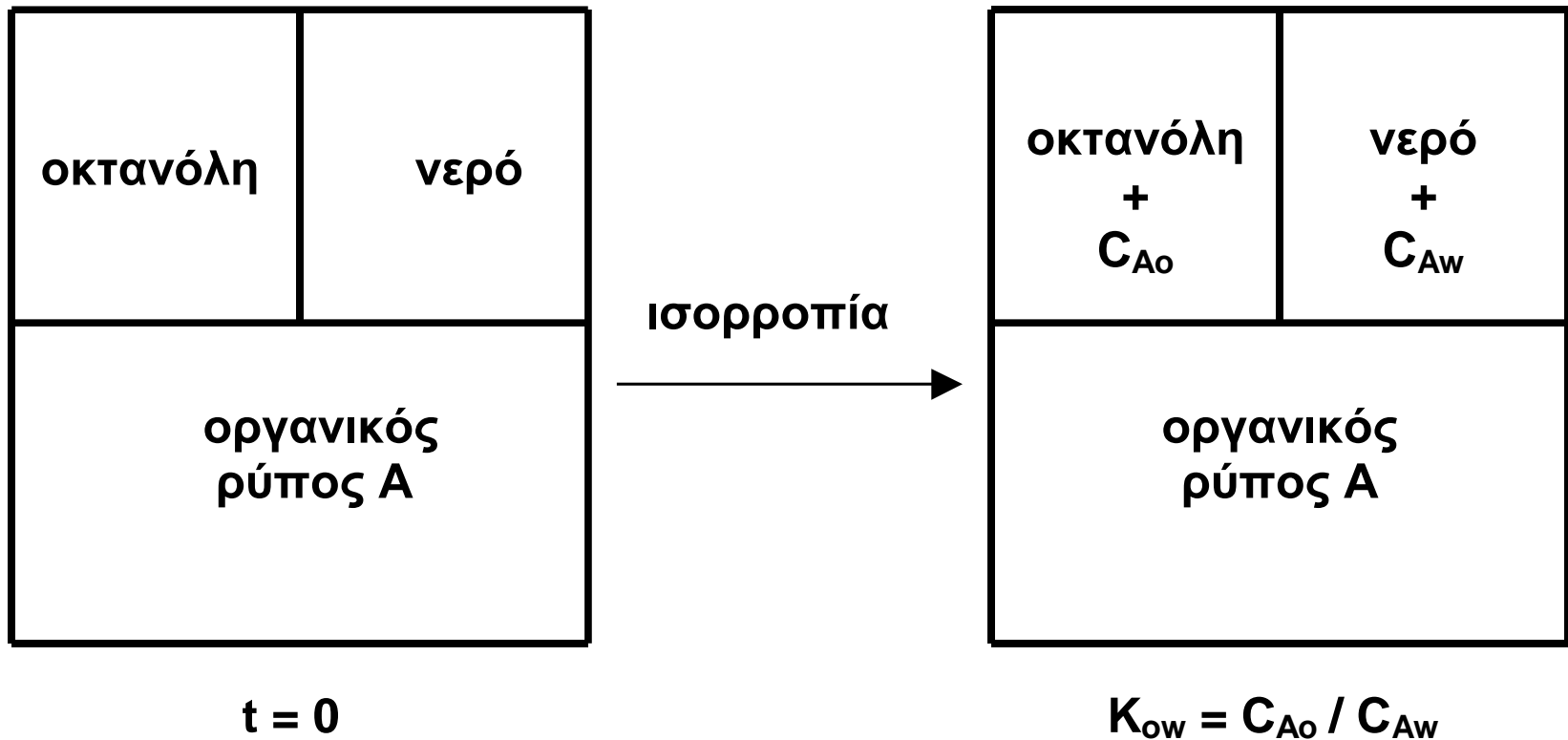
# Ερώτηση κατανόησης

- Η διαλυτότητα του τριχλωροαιθυλενίου (TCE) είναι 1100 mg/l. Χημική ανάλυση υδατικού δείγματος (από γεώτρηση) δίνει συγκέντρωση > 1100 mg/l. Τι μπορεί να συμβαίνει;
  - Λάθος μέτρηση (αδύνατη τιμή)
  - Στη γεώτρηση υπάρχει TCE σε μη υδατική φάση
  - Η άντληση από τη γεώτρηση συμπαρέσυρε επιπλέον ρύπο από τη στερεά φάση

# Συντελεστής Διαχωρισμού: Μέτρηση ή Εκτίμηση;

- Ο συντελεστής διαχωρισμού  $K_p$  μπορεί πάντα να μετρηθεί πειραματικά
- Επίσης μπορεί να εκτιμηθεί για υδροφοβικούς οργανικούς ρύπους (μέσω συσχετίσεων που ισχύουν για ομάδες οργανικών ενώσεων) όταν ο κύριος μηχανισμός ρόφησης είναι η απορρόφηση στο οργανικό εδαφικό κλάσμα
  - για υδροφοβικούς οργανικούς ρύπους, μπορώ να υποθέσω ότι η απορρόφηση είναι ο κύριος μηχανισμός ρόφησης όταν έχω σημαντικό οργανικό εδαφικό κλάσμα, και με πιο μεγάλη σιγουριά αν το έδαφος δεν είναι αργιλικό (δηλ. δεν έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και, άρα, δεν αναμένεται η προσρόφηση να είναι σημαντική)

# Μέτρο Υδροφοβίας: Συντελεστής Διαχωρισμού μεταξύ Νερού-Οκτανόλης, $K_{ow}$



$K_{ow} < 10$ : υδροφιλικός ρύπος 20

# Εκτίμηση Συντελεστή Διαχωρισμού, $K_p$

- Για υδροφοβικούς οργανικούς ρύπους
  - $K_p = K_{OC} f_{oc}$  προϋπόθεση:  $f_{oc} > 0.1\%$
  - $K_{OC}$  = συντελεστής διαχωρισμού μεταξύ οργανικού άνθρακα και νερού, ιδιότητα του ρύπου, περιγράφει τη συγγένεια του ρύπου προς το οργανικό κλάσμα τους εδάφους
    - Ο άνθρακας είναι το κύριο συστατικό του οργανικού κλάσματος
  - $f_{oc}$  = ποσοστό οργανικού άνθρακα στο έδαφος = (μάζα οργανικού άνθρακα / μάζα ξηρού εδάφους), εύρος  $f_{oc} = 0-15\%$ , συνήθεις τιμές  $< 1-5\%$
- Για μια σειρά από πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις και αλογονοπαράγωγα
  - $K_{OC} = 0.63 K_{OW}$ ,  $K_{OW}$  = συντελεστής διαχωρισμού μεταξύ νερού και οκτανόλης

# Ερώτηση κατανόησης

- Τσεκάρετε όλες τις προτάσεις με τις οποίες συμφωνείτε και συμπληρώστε όποια άλλη σωστή μπορείτε να σκεφτείτε

η σχέση  $C_{As} = K_p C_{Aw}$  είναι εμπειρική

η σχέση  $C_{As} = K_p C_{Aw}$  είναι ένα μοντέλο

η σχέση  $C_{As} = K_p C_{Aw}$  ισχύει μόνο για οργανικές ενώσεις

η σχέση  $C_{As} = K_p C_{Aw}$  ισχύει μόνο για οργανικές υδροφοβικές ενώσεις

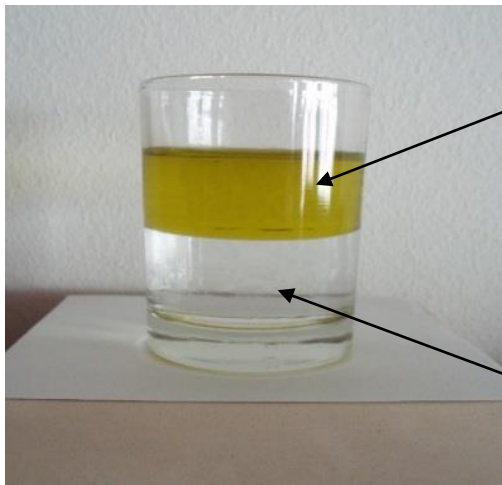
η σχέση  $C_{As} = K_p C_{Aw}$  δεν ισχύει για αργίλους

η σχέση  $C_{As} = K_p C_{Aw}$  δεν ισχύει για έδαφος με χαμηλό ποσοστό οργανικού άνθρακα

κάτι άλλο

# Ερώτηση επανάληψης

- Τι γίνεται στο νερό; Πώς θα σκεφτώ/υπολογίσω τι και πόσο υπάρχει στο νερό;



Ελαιόλαδο

Νερό

# Πηγές σχημάτων

**Σημείωση:** το μη πρωτογενές υλικό αυτής της παρουσίασης ή έχει αναρτηθεί στο διαδίκτυο με άδεια Creative Commons, ή είναι διαθέσιμο στο διαδίκτυο (πχ πρακτική των ΗΠΑ για μελέτες κλπ δημόσιων οργανισμών) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με κατάλληλη αναφορά (attribution), ή συνοδεύεται από άδεια από τον εκδότη.

**Διαφάνειες 2 και 12.** Environment Agency, UK, 2003, An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface, R&D Publication 133, [https://cluin.org/conf/itrc/dnaplpa/dnapl\\_handbook\\_final.pdf](https://cluin.org/conf/itrc/dnaplpa/dnapl_handbook_final.pdf) (Ημερομηνία πρόσβασης 16-10-2015)