

Παράδειγμα υπολογισμού συνολικής μάζας ρύπου στο υπέδαφος

Στην ακόρεστη ζώνη ενός υδροφορέα, εντοπίζεται τριχλωροαιθένιο (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 τριχλωροαιθένιου είναι $K_p = 1 \text{ l/kg}$ (αν δεν δινόταν αυτή η πληροφορία, πώς θα βρίσκατε τον συντελεστή K_p ;). 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,

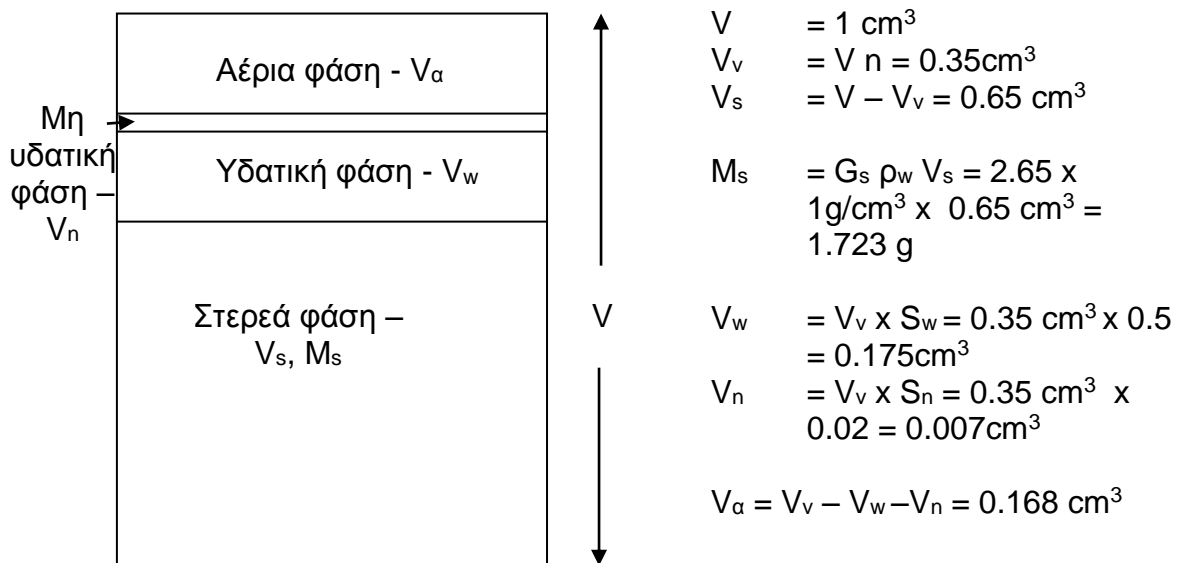
(α) Υπολογίστε την κατανομή της μάζας του τριχλωροαιθένιου μεταξύ της αέριας, της υδατικής, της μη υδατικής και της στερεάς φάσης. Για τον υπολογισμό, θεωρήστε έναν όγκο αναφοράς εδαφικού δείγματος ίσο με 1 cm^3 . Σχολιάστε τη σχετική συνεισφορά των τεσσάρων φάσεων στην ολική μάζα του τριχλωροαιθένιου 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 τριχλωροαιθένιου $C_{A\chi\omega\mu\alpha}$ (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:** έχουμε ξαναδεί ότι 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).

Βρίσκω από τους Davis & Cornwell (1991) την ειδική πυκνότητα: $TCE = d_{TCE} = 1.476$ και από τους LaGrega et al. (1994) την τάση ατμών: $TCE = 60 \text{ mmHg}$ σε 20°C και την διαλυτότητα: $TCE = 1100 \text{ mg/l}$ σε 25°C

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

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

Για να βρούμε τη συγκέντρωση στην αέρια φάση, θα χρησιμοποιήσουμε τον νόμο των ιδανικών αερίων, που μετατρέπει πίεση σε συγκέντρωση. Όπως ακριβώς στο μικρό παράδειγμα εξάσκησης No 1:

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

Μοριακό βάρος τριχλωροαιθενίου:

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

Συγκέντρωση τριχλωροαιθενίου 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 μικρό παράδειγμα εξάσκησης No 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 τού τριχλωροαιθενίου στις κατάλληλες μονάδες:

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

Ο νόμος του Henry δίνει:

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

Και εφαρμόζοντας τον νόμο των ιδανικών αερίων προσδιορίζουμε το ζητούμενο,

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

$$\rightarrow C_{TCE\alpha} = (n_{TCE} / V) \times MB_{TCE} = 3.1 \text{ mol/m}^3 \times 131.4 \text{ g/mol} \rightarrow C_{TCE\alpha} = 408 \text{ g/m}^3$$

Θεωρητικά θα έπρεπε να βρούμε την ίδια απάντηση (δηλ. 438 g/m³). 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 μικρού παραδείγματος εξάσκησης Νο 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 τριχλωροαιθέριου 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 τριχλωροαιθέριου 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 τριχλωροαιθέριου 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 τριχλωροαιθέριου 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 τριχλωροαιθέριου 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)

$$\begin{aligned} \text{Άρα, } C_{TCE,\text{εδαφος}} \text{ (mg/kg)} &= M_{TCE} / M_s = (M_1 + M_2 + M_3 + M_4) / M_s = 12.16 \text{ mg} / 1.723 \text{ g} \\ &= 7.06 \text{ mg/g} = \underline{7060 \text{ mg/kg}} \end{aligned}$$

Επιπλέον ερώτημα: τι θα αλλάξει στην λύση και στο αποτέλεσμα αν ο παραμένων βαθμός κορεσμού είναι 4% αντί για 2%;

Βιβλιογραφικές αναφορές

- Davis, M.L. and D.A. Cornwell (1991). Introduction to Environmental Engineering, McGraw-Hill.
- LaGrega, M., 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, 10:4:1175-1199.