



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΘΕΟΦΡΑΣΤΕΙΟ Π.Μ.Σ.

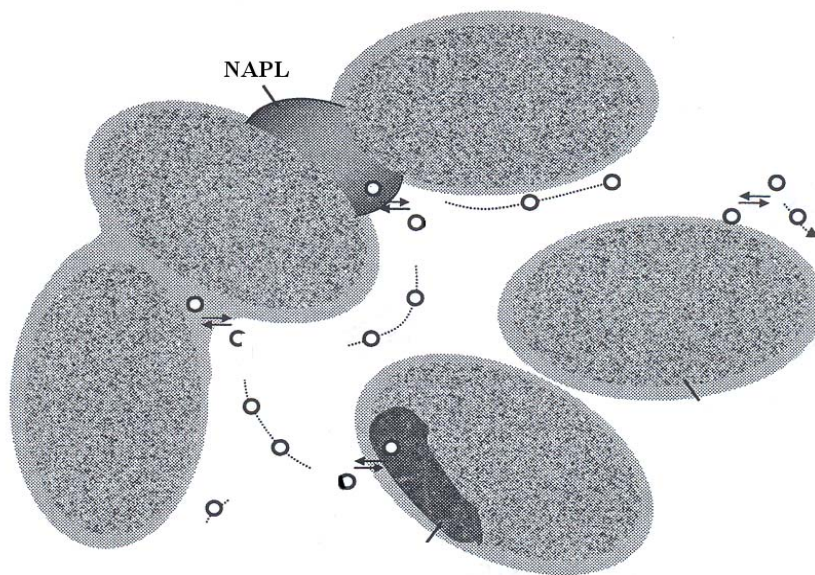
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ

ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΚΟΡΕΣΤΗ ΖΩΝΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ

ΕΠΙΤΟΠΙΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ

ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ



Επιβλέπων καθηγητής: Γαγάνης Πέτρος

Υπεύθυνοι εργασίας: Γαγάνης Πέτρος

Καραπαναγιώτη Χρυσή

Επιμέλεια εργασίας :Κουτσοβέλα Δήμητρα

Χονδροπούλου Κυριακή

Μυτιλήνη 2005

Ευχαριστίες

Καταρχήν θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κ. Γαγάνη Πέτρο και την κ. Καραπαναγιώτη Χρυσή για την ανάθεση , επίβλεψη και διόρθωση της Μεταπτυχιακής μας Διατριβής. Πρέπει να τονίσουμε ότι χωρίς τη βοήθεια και την υπομονή τους θα ήταν δύσκολη η ολοκλήρωσή της.

Επιπλέον, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κ. Θεμιστοκλή Λέκκα για την συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή αξιολόγησης της συγκεκριμένης εργασίας.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κ. David Werner και τον κ.Hohener Patrick για τη συμβολή τους στην εκπόνηση της εργασίας, με την διάθεση των πειραματικών δεδομένων.

Τέλος , θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τους φίλους μας Ευγενία, Αντώνη, Γιώργο, Μαρία, Στρατή και Κική για τη συμπαράσταση τους κατά τη διάρκεια της προσπάθειάς μας.

Πίνακας Περιεχομένων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1 NAPL.....	3
1.1 Οι γενικές αρχές κίνησης του NAPL στην ακόρεστη ζώνη.....	3
1.2 Κατανομή στις διάφορες φάσεις.....	4
1.3 Παράμετροι που επηρεάζουν τη μεταφορά του LNAPL.....	5
1.4 Η τύχη του LNAPL στο υπέδαφος.....	8
2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΙΣ ΠΗΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΚΟΡΕΣΤΗ ΖΩΝΗ.....	11
2.1 Συναγωγή.....	11
2.2 Διάχυση.....	11
2.3 Κατανομή.....	14
3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ R-UNSAT.....	17
3.1 Ανάπτυξη του μοντέλου μεταφοράς.....	19
3.1.1 Εξίσωση μεταφοράς.....	19
3.1.2 Οριακές και αρχικές συνθήκες για τις αριθμητικές λύσεις.....	21
3.1.2.1 Οριακή συνθήκη πηγής.....	21
3.1.2.2 Η κατώτατη οριακή συνθήκη.....	22
3.1.2.3 Η ανώτατη οριακή συνθήκη.....	22
3.1.2.4 Εσωτερική ακτινική οριακή συνθήκη.....	23
3.1.2.5 Εξωτερική ακτινική οριακή συνθήκη.....	23
3.1.2.6 Αρχική συνθήκη.....	23
3.1.3 Οι μαθηματικές σχέσεις που αφορούν τα στοιχεία.....	24
3.1.3.1 Ο νόμος του Fick και οι περιορισμοί του.....	24
3.1.3.2 Δαιδαλώδες.....	24
3.1.3.3 Συντελεστής αέριας διάχυσης.....	25
3.1.3.4 Συντελεστής διάχυσης στην υγρή φάση.....	25
3.1.3.5 Σχέσεις ισορροπίας.....	25
4 ΜΕΛΕΤΗ της ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ της ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΥ ΚΟΡΕΣΜΟΥ της ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ NAPL ΣΤΗΝ ΑΚΟΡΕΣΤΗ ΖΩΝΗ.....	27
4.1 Εισαγωγή.....	27
4.1.1 Δειγματοληψία πυρήνων.....	28
4.1.2 Κωνικό Πενετρομετρο.....	28
4.1.3 Παρακολούθηση του αέρα του εδάφους.....	29
4.1.4 Η μέθοδος των αέριων ιχνηθετών.....	31
4.1.5 Η Μέθοδος ΡΙΤΤ.....	32
4.1.6 Η μέθοδος ΔΡΤΤ.....	33
4.1.6.1 Ισορροπίες κατανομής.....	33
4.1.7 Ετερογενής χωρική κατανομή της ποσότητας του NAPL.....	35
4.1.8 Στόχος.....	35
4.2 Θεωρία.....	36
4.3 Μέθοδοι και υλικά.....	40
4.3.1 Οι αέριοι ιχνηθέτες.....	40
4.3.2 Λυσίμετρο.....	42
4.3.3 Πειραματική διαδικασία.....	44
4.4 Μοντελοποίηση των δεδομένων.....	47
4.5 Αποτελέσματα.....	52

4.5.1	Πειράματα L1 και L2	52
4.5.2	Πείραμα Ζωνών	67
4.5.3	Γενικά Συμπεράσματα	73
5	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΠΙΤΟΠΙΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	74
5.1.1	Προσροφηση	74
5.1.1.1	Ισόθερμη προσροφήσεως	75
5.1.1.2	Σταθερά προσρόφησης k_s μεταξύ αέρα και στερεού	76
5.1.1.3	Οι δυνάμεις που αφορούν στην προσρόφηση του νερού και των οργανικών αερίων σε στερεό.	77
5.1.2	Στοχος	78
5.2	Θεωρια	79
5.2.1	Υπολογισμός σταθεράς Henry και K_d σε θερμοκρασία T	79
5.2.2	Υπολογισμός μάζας του διαλύματος εισαγωγής (σύριγγα)	80
5.2.3	Αέρια συγκέντρωση εισαγωγής στο μοντέλο (που δε λαμβάνει υπόψη την προσρόφηση)	80
5.2.4	Υπολογισμός της συγκέντρωσης C_0 (συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε στην αρχική συνθήκη του μοντέλου)	80
5.2.5	Υπολογισμος σχετικης συγκεντρωσης C_r	81
5.3	Υλικά και μεθοδοι	82
5.3.1	Υδρογονανθρακες	82
5.3.1.1	Βενζόλιο	82
5.3.1.2	Τολουόλιο	82
5.3.1.3	Εξάνιο	83
5.3.1.4	Κυκλοπεντάνιο	84
5.3.2	αεριοι ιχνηθετες	85
5.3.2.1	SF ₆	85
5.3.2.2	CFCs	86
5.3.3	Πεδιο ερευνας (field site)	87
5.3.3.1	Πειραματική διαδικασία πεδίου έρευνας	88
5.3.4	Λυσιμετρο	91
5.3.4.1	Πειραματική διαδικασία λυσίμετρου	92
5.3.5	Εκτιμηση σφαλματος	94
5.4	Μοντελοποιηση των δεδομενων	95
5.5	Αποτελεσματα	100
5.5.1	μοντελοποιηση πειραματος πεδίου	100
5.5.1.1	Τολουόλιο	100
5.5.1.2	Βενζόλιο	103
5.5.1.3	Κυκλοπεντάνιο	105
5.5.1.4	Εξάνιο	107
5.5.1.5	Συμπεράσματα της μοντελοποίησης του πειράματος πεδίου	109
5.5.2	Μοντελοποιηση πειραματος λυσιμετρου	110
5.5.2.1	CFC11	110
5.5.2.2	CFC12	113
5.5.2.3	SF ₆	116
5.5.2.4	Συμπεράσματα της μοντελοποίησης του πειράματος με λυσίμετρο	119

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, η ρύπανση από οργανικά χημικά, που οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα για την ποιότητα τόσο των εδαφών όσο και των υπογείων υδάτων. Οι διαταραχές στο υπέδαφος προκαλούνται είτε από την εισαγωγή ουσιών, που είναι θερμοδυναμικά ασταθείς, όπως είναι τα εντομοκτόνα, τα λιπάσματα και τα πετρελαϊκά προϊόντα ή από τη διατάραξη της οξειδωτικής κατάστασης του υπεδάφους, εξαιτίας μεταλλευτικών δραστηριοτήτων και εκσκαφών.[1]

Οι οργανικές χημικές ουσίες εισέρχονται στο υπέδαφος από διάφορες πηγές, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν διαρροές επιφανειακές, αλλά και υπεδάφειες από δεξαμενές αποθήκευσης και αγωγούς καυσίμων. Τα πιο σοβαρά προβλήματα ρύπανσης (εκτός από ατυχήματα που προκαλούνται από πετρελαιοφόρα), οφείλονται σε σημειακές πηγές, που συχνά εμπεριέχουν οργανικούς διαλύτες (χλωριωμένους $C_1 - C_2$ υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες -NAPLs...), βενζίνη και λιπαντικά γενικότερα, λιθανθρακόπισσα (προερχόμενη από παραγωγές μονάδων αερίου) κ.λ.π. Μη σημειακές πηγές, οι οποίες προκαλούν γενικότερα πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις ρύπων από τις σημειακές πηγές, προέρχονται από την εφαρμογή ψεκασμάτων στην γεωργία ή τις ατμοσφαιρικές εναποθέσεις διαφόρων ανθρωπογενών συστατικών.[1]

Η ρύπανση μπορεί να μεταφερθεί στον άνθρωπο άμεσα με το πόσιμο νερό, την κατάποση χώματος, την αναπνοή και δερματική επαφή, ή έμμεσα από την κατανάλωση γεωργικών και κτηνοτροφικών προϊόντων. Επειδή πολλοί ρυπαντές ενδέχεται να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου (τοξικές, καρκινογόνες) η κοινοτική και εθνική νομοθεσία επιβάλλουν την αξιολόγηση του βαθμού ρυπάνσεως και την εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών και περιοχών. Γενικά, για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και περιοχών, απαιτείται πρώτα η απομάκρυνση και καταστροφή της πηγής ρύπανσης και στη συνέχεια ακολουθεί η επεξεργασία του εδάφους, που έχει ρυπανθεί λόγω μεταφοράς ρυπαντών από την πηγή. Η τεχνολογία, που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία του εδάφους είναι συνάρτηση της συγκεντρώσεως και ταυτότητας των ρυπαντών και της γεωλογίας και υδρολογίας της περιοχής.[2]

Η τύχη των οργανικών χημικών στο περιβάλλον εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους όπως είναι η τάση ατμών, η διαλυτότητα στο νερό, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης- νερού, ο οποίος είναι ιδιαίτερα σημαντικός για υδρόφοβα

οργανικά συστατικά. Αφού εισέλθουν στο υπέδαφος η περαιτέρω μεταφορά τους εξαρτάται από τους ρυθμούς των διεργασιών μεταφοράς μάζας, όπως είναι η συναγωγή, η διάχυση κ.λ.π. Στα στρώματα χαμηλής διαπερατότητας, η διάχυση είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός μεταφοράς μάζας μαζί με την μεταφορά μάζας σε διεπιφάνειες μεταξύ εδάφους, αέρα και υπογείου ύδατος.[2]

Έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς διάφορες μέθοδοι για τη διερεύνηση της ακόρεστης ζώνης και τη μεταφορά των ρύπων μέσα σε αυτή. Τα τελευταία χρόνια επικρατεί η τάση να εφαρμόζονται μέθοδοι που κάνουν χρήση μοντέλων, προκειμένου να διερευνηθούν οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ακόρεστη ζώνη. Ο λόγος που παρατηρείται το φαινόμενο αυτό είναι ότι τόσο οι δοκιμές πεδίου όσο και οι εργαστηριακές δοκιμές είναι χρονοβόρες και δαπανηρές. Αν και η εξέλιξη των μοντέλων δεν είναι τόσο ραγδαία, ώστε να αντικαταστήσουν τις υπόλοιπες μεθόδους, είναι γεγονός ότι η συνδυασμένη χρήση τους επιφέρει αξιόλογα αποτελέσματα.

Τα μοντέλα που μελετούν την ακόρεστη ζώνη πλέον είναι πολλά σε αριθμό και χρησιμοποιούνται για διάφορους σκοπούς. Ο στόχος της συγκεκριμένης εργασίας που βασίζεται στη χρήση ενός μοντέλου μεταφοράς των πτητικών οργανικών ουσιών στην ακόρεστη ζώνη είναι διττός και αφορά στα εξής:

- Μελέτη της επίδρασης της ετερογένειας στην εκτίμηση του υπολειμματικού κορεσμού της οργανικής φάσης του NAPL στην ακόρεστη ζώνη.
- Εκτίμηση της σταθεράς ρόφησης για πτητικές οργανικές ενώσεις μέσω προσομοίωσης επιτόπιων μετρήσεων.

1 NAPL

Τα NAPL (nonaqueous phase liquids) είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι όταν βρίσκονται σε επαφή με το νερό ή με τον αέρα, σχηματίζουν μία ξεχωριστή φάση και δεν αναμιγνύονται με αυτά. Οι διαφορές που υπάρχουν στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του νερού και του NAPL έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας φυσικής διεπιφάνειας μεταξύ των ρευστών, που εμποδίζει την ανάμιξη τους.

Τα NAPLs κατατάσσονται σε DNAPLs, τα οποία έχουν πυκνότητες μεγαλύτερες του νερού και σε LNAPLs με πυκνότητες μικρότερες από αυτές του νερού.

Τα LNAPLs δημιουργούν συχνά προβλήματα ρύπανσης, που σχετίζονται με την έκλυση διαφόρων πετρελαιοειδών στο έδαφος, στο υπέδαφος και στα υπόγεια νερά. Τα προϊόντα αυτά είναι συνήθως σύνθετα μίγματα οργανικών ενώσεων, οι οποίες έχουν διαφορετικές διαλυτότητες στο νερό. Ορισμένα συστατικά (π.χ. αιθέρες, αλκοόλες) χαρακτηρίζονται από υψηλές διαλυτότητες, ενώ άλλα (π.χ. βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο) από χαμηλές διαλυτότητες.

Σε γενικές γραμμές τα LNAPLs αντιπροσωπεύουν μία σημαντική αιτία μακροπρόθεσμης ρύπανσης των υπογείων νερών σε πολλά πεδία.[3]

1.1 ΟΙ ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΙΝΗΣΗΣ ΤΟΥ NAPL ΣΤΗΝ ΑΚΟΡΕΣΤΗ ΖΩΝΗ.

Η κίνηση των LNAPLs στο υπέδαφος ρυθμίζεται από διάφορες διαδικασίες. Με την έκλυση του NAPL στην επιφάνεια του εδάφους, είτε αυτό είναι LNAPL ή DNAPL, αρχίζει η κίνηση του προς τα κάτω υπό την επιρροή των βαρυτικών δυνάμεων. Στην περίπτωση που η ποσότητα, που εκλύεται είναι μικρή, το NAPL θα κινηθεί μέσα στην ακόρεστη ζώνη, όπου ένα κλάσμα του θα συγκρατηθεί στους πόρους του εδάφους με τη μορφή γαγγλίων από τριχοειδείς δυνάμεις. Με τον τρόπο αυτό, μειώνεται συνεχώς η ποσότητα του NAPL μέχρι να σταματήσει εντελώς η κίνηση του. Στην περίπτωση, που η ποσότητα του NAPL είναι άφθονη, η κίνηση του θα συνεχιστεί ώσπου να συναντήσει κάποιο φυσικό εμπόδιο (π.χ. ένα αδιαπέρατο στρώμα), ή να επηρεαστεί από τις δυνάμεις άνωσης κοντά στον υδροφόρο ορίζοντα. Όταν φτάσει στη ζώνη τριχοειδούς ανύψωσης (capillary fringe) το LNAPL αρχίζει να κινείται οριζόντια, ως μία οριζόντια ανεξάρτητη φάση κατά μήκος του ανώτερου ορίου της κορεσμένης ζώνης, που είναι αποτέλεσμα της κίνησης του υπόγειου νερού στην κορεσμένη ζώνη. Παρόλο που η

κύρια κατεύθυνση κίνησης του συνήθως είναι προς την κατεύθυνση της υδραυλικής βαθμίδας, είναι δυνατό το NAPL να κινείται ταυτόχρονα και προς άλλες κατευθύνσεις. Άλλωστε μία μεγάλη συνεχής μάζα μπορεί να προκαλέσει καταβίβαση του υδροφόρου ορίζοντα και της ζώνης τριχοειδούς ανύψωσης (capillary fringe). Από τη στιγμή που θα απομακρυνθεί η πηγή ρύπανσης το LNAPL κινείται οριζόντια, η υδροστατική πίεση του μειώνεται και σταδιακά ο υδροφόρος ορίζοντας ανακάμπτει. Αλλά κατά την κατείδυση και την επαφή με το υπόγειο νερό θα διαλυθούν τα διαλυτά συστατικά του LNAPL και θα σχηματιστεί ρύπανση, που βρίσκεται στην υδατική φάση. Τέλος, είναι πολύ σημαντικό να τονισθεί ότι εξαιτίας της εξάτμισης θα παρατηρηθεί επιπλέον ρύπανση είτε στο νερό, που βρίσκεται εγκλωβισμένο στους πόρους του εδάφους ή στον υδροφόρο ορίζοντα.[3]

1.2 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΦΑΣΕΙΣ

Το LNAPL είναι δυνατό να υφίσταται σε οποιαδήποτε από τις τέσσερις φάσεις μέσα στο υπέδαφος. Δηλαδή, οι ρυπαντικές ουσίες κατανέμονται ανάμεσα στην υδατική, στην αέρια, στην οργανική και στην στερεά φάση (π.χ. υλικά του εδάφους και του υδροφορέα). Στην ακόρεστη ζώνη οι ρυπαντικές ουσίες υφίστανται και στις τέσσερις φάσεις. Ενώ στην κορεσμένη ζώνη συναντώνται στην υδατική φάση, στη στερεά και στην καθαρή συμπυκνωμένη φάση του NAPL. Τα συστατικά του NAPL μπορούν να κατανέμονται, αλλά και να μετακινούνται από τη μία φάση στην άλλη, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της μετατροπής είναι η διάλυση των διαλυτών συστατικών στο υπόγειο νερό. Το ίδιο μόριο είναι δυνατό να προσροφάται σε μία στερεή επιφάνεια και στη συνέχεια να εκροφάται και να ελευθερώνεται στα υπόγεια ύδατα.[3] Η τάση, που παρουσιάζει μία ουσία (ρυπαντής) να κατανέμεται στις διάφορες φάσεις περιγράφεται από σταθερές κατανομής, όπως είναι η σταθερά του Henry H για την κατανομή μεταξύ του νερού και του αέρα, η σταθερά K_n για την κατανομή μεταξύ του αέρα και του NAPL, η σταθερά K_d για την κατανομή μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης. Αυτές οι εμπειρικές σταθερές εξαρτώνται από τις ιδιότητες του εδάφους και του NAPL. [4]

1.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ LNAPL

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη μεταφορά του LNAPL, τόσο σε επίπεδο πόρων όσο και σε επίπεδο πεδίου, έχουν άμεση σχέση με τις ιδιότητες των υλικών του υπεδάφους. Σε επίπεδο πεδίου είναι πολύ πιο δύσκολο να προβλεφθεί η μετακίνηση του LNAPL, γεγονός που οφείλεται στην πολυπλοκότητα των παραγόντων που την επηρεάζουν, όπως είναι η ανομοιογένεια των χαρακτηριστικών του υπεδάφους. Ωστόσο, σε επίπεδο πόρων, που αποτελεί πιο απλοποιημένη περίπτωση οι παράμετροι που επηρεάζουν τη μεταφορά και την κατανομή του NAPL είναι οι εξής:

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ [3]

Ορίζεται ως η μάζα μίας ουσίας ανά μονάδα όγκου. Ένας κοινός τρόπος έκφρασης της πυκνότητας είναι η ειδική πυκνότητα, η οποία είναι ο λόγος της μάζας ανά ορισμένο όγκο σε μία ορισμένη θερμοκρασία. Η πυκνότητα των περισσότερων ρευστών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, δεν επηρεάζει μόνο την άνωση ενός ρευστού, αλλά και την κινητικότητα στο υπέδαφος.

ΙΞΩΔΕΣ [3]

Το ιξώδες είναι ένα μέτρο της αντίστασης ενός ρευστού κατά τη ροή. Και το ιξώδες εξαρτάται από τη θερμοκρασία, έτσι μειώνεται με την αύξησή της. Όσο πιο μικρό είναι το ιξώδες τόσο λιγότερη είναι η ενέργεια που απαιτείται για τη ροή ενός ρευστού με σε ένα πορώδες μέσο.

ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ [3]

Όταν δύο ρευστά, τα οποία δεν είναι δυνατό να αναμιχθούν, βρίσκονται σε επαφή αναπτύσσεται μεταξύ τους μία διεπιφανειακή ενέργεια, που οδηγεί τελικά στη δημιουργία μίας φυσικής διεπιφάνειας. Η διεπιφανειακή τάση είναι η επιφανειακή ενέργεια πάνω στη διεπιφάνεια, που προκύπτει ως αποτέλεσμα των διαφορετικών δυνάμεων μοριακής έλξης μέσα στα ρευστά και στη διεπιφάνεια. Εκφράζεται σε μονάδες ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο πιο σταθερή είναι η διεπιφάνεια μεταξύ των υγρών. Επίσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

ΔΙΑΒΡΕΞΙΜΟΤΗΤΑ [3]

Ορίζεται ως η γενική τάση ενός ρευστού να εξαπλώνεται και να επικαλύπτει σε μία στερεή επιφάνεια (προτίμηση) κατά την παρουσία ενός δεύτερου υγρού με το οποίο όμως δεν είναι αναμίξιμο.

Σε ένα πολυφασικό σύστημα, το διαβρέχον ρευστό θα καλύψει τις στερεές επιφάνειες καταλαμβάνοντας τους μικρότερους πόρους, ενώ το μη διαβρέχον ρευστό θα περιοριστεί στους μεγαλύτερους πόρους. Στην ακόρεστη ζώνη, όπου συνυπάρχουν αέρας, νερό και NAPL, τα υγρά και κυρίως το νερό θα καταλάβει τις στερεές επιφάνειες. Παρόλα αυτά κάτω από συνθήκες, στις οποίες υπάρχουν μόνο αέρας και NAPL, το NAPL είναι εκείνο που θα επικαλύψει τις ορυκτές επιφάνειες, αντικαθιστώντας τον αέρα.

Στην κορεσμένη ζώνη, όπου συνυπάρχουν μόνο το νερό και το NAPL, το νερό θα αποτελεί το διαβρέχον υγρό, εκτοπίζοντας το LNAPL από τους πόρους.

Εξαρτάται από παράγοντες όπως είναι η σύνθεση του NAPL και της υδατικής φάσης, η παρουσία οργανικής ύλης, η ορυκτολογία και το ιστορικό κορεσμού του πορώδους μέσου.

ΤΡΙΧΟΕΙΔΗΣ ΠΙΕΣΗ [3]

Η τριχοειδής πίεση είναι η διαφορά πίεσης κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ του διαβρέχοντος και του μη διαβρέχοντος υγρού και συχνά εκφράζεται με το ύψος της αντίστοιχης στήλης νερού. Καθορίζει το μέγεθος των πόρων στους οποίους είναι δυνατό να υφίσταται μία διεπιφάνεια. Είναι ένα μέτρο της σχετικής έλξης των μορίων ενός υγρού (συνοχή) μεταξύ τους καθώς και με μία στερεή επιφάνεια. Η τριχοειδής πίεση εκφράζει την τάση ενός πορώδους μέσου να έλκει το διαβρέχον υγρό και να απωθεί το μη διαβρέχον υγρό. Επιπλέον, η τριχοειδής πίεση των μεγαλύτερων πόρων πρέπει να ξεπεραστεί, ώστε να μπορεί το μη διαβρέχον υγρό να εισέλθει στους πόρους αυτούς.

Η τριχοειδής πίεση αυξάνει καθώς οι πόροι μικραίνουν, καθώς η υγρασία μειώνεται και όταν η διεπιφανειακή τάση αυξάνεται. Γενικά, μπορεί να πει κανείς ότι οι τριχοειδείς συνθήκες καθορίζουν σε σημαντικό ποσοστό τη διαμόρφωση και το μέγεθος του υπολειμματικού NAPL που βρίσκεται παγιδευμένο στους πόρους του εδάφους. Πολλές

παρατηρήσεις στο πεδίο οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η κίνηση του LNAPL γίνεται κυρίως μέσα από τους μεγαλύτερους πόρους ενός πορώδους μέσου και όχι διαμέσου των μικρότερων πόρων.

ΚΟΡΕΣΜΟΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΣ ΚΟΡΕΣΜΟΣ [3]

Ο κορεσμός είναι το σχετικό κλάσμα του συνολικού χώρου των πόρων, που περιέχουν ένα υγρό (π.χ. NAPL) προς τον αντίστοιχο όγκο των κενών του πορώδους μέσου.

Η κινητικότητα του LNAPL σχετίζεται άμεσα με τον κορεσμό στο πορώδες μέσο. Το σημείο εκείνο, στο οποίο ένα συνεχές LNAPL γίνεται ασυνεχές και ακινητοποιείται από τις τριχοειδείς δυνάμεις ονομάζεται υπολειμματικός κορεσμός. Ο υπολειμματικός κορεσμός αντιπροσωπεύει μία πιθανή πηγή συνεχούς ρύπανσης για το υπέδαφος και τα υπόγεια ύδατα, η οποία συγκρατείται με ισχυρές δυνάμεις στους πόρους του εδάφους και δεν είναι δυνατό να αφαιρεθεί με τις σύγχρονες μεθόδους αποκατάστασης του εδάφους.

Το μέγεθος του υπολειμματικού κορεσμού εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι τα διαφορετικά μεγέθη των πόρων, οι ιδιότητες της διαβρεξιμότητας των ρευστών και των στερεών του εδάφους, οι υδραυλικές βαθμίδες, η διεπιφανειακή τάση, οι λόγοι των ιξώδων και των πυκνοτήτων των ρευστών, η βαρύτητα, οι δυνάμεις άνωσης, τα ποσοστά ροής.

ΣΧΕΤΙΚΗ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ [3]

Η σχετική διαπερατότητα είναι ο λόγος της φαινόμενης διαπερατότητας ενός μέσου σε ένα ρευστό για ένα συγκεκριμένο επίπεδο κορεσμού προς τη διαπερατότητα του μέσου στο ρευστό για 100% κορεσμό. Οι τιμές της σχετικής διαπερατότητας κυμαίνονται μεταξύ του 0 και του 1.

Θεωρώντας ένα υποθετικό σύστημα νερό/ LNAPL, παρατηρείται ότι τα δύο υγρά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους έτσι ώστε να μειωθεί η κινητικότητα και των δύο.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι υπάρχει ένα ελάχιστο επίπεδο κορεσμού, το οποίο πρέπει να επιτευχθεί ώστε η διαπερατότητα σε ένα υγρό να μην είναι μηδενική. Το όριο αυτό στην τιμή του κορεσμού ονομάζεται υπολειμματικός κορεσμός.

Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ DARCY [3]

Ο νόμος του Darcy χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις για να περιγράψει την κίνηση ρευστών σε πορώδες μέσο. Έτσι χρησιμοποιείται και για να περιγράψει την κίνηση του LNAPL στην περίπτωση που ο κορεσμός είναι κάτω από 100%:

$$v = -(k\rho g/\mu) (dh/dl) \quad (1)$$

Όπου:

v = ταχύτητα Darcy L/T

k = διαπερατότητα L^2

ρ = πυκνότητα του NAPL M/ L^3

g = επιτάχυνση της βαρύτητας L/T^2

μ = δυναμικό (απόλυτο) ιξώδες M/ LT

dh/dl = υδραυλική κλίση L/ L

1.4 Η ΤΥΧΗ ΤΟΥ LNAPL ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ

Γενικά, τα LNAPLs στο υπέδαφος υφίστανται διάφορες βιοτικές και αβιοτικές διεργασίες (διαλυτοποίηση και εξάτμιση), οι οποίες μπορούν να διαφοροποιήσουν την αρχική σύστασή τους. Οι διεργασίες αυτές μπορούν να τροποποιήσουν τις ιδιότητες του LNAPL και να αυξήσουν για παράδειγμα το ιξώδες, οπότε να επηρεαστεί και η κινητικότητα του LNAPL.

Η τύχη των διάφορων χημικών ουσιών που απαρτίζουν τα LNAPL και κατανέμονται ανάμεσα στις τέσσερις φάσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως (αέρας, νερό, στερεά και οργανικά) καθορίζεται από την εξάτμιση, τη διαλυτοποίηση, την ρόφηση, και την αποδόμηση.

ΕΞΑΤΜΙΣΗ [3]

Η εξάτμιση των οργανικών ουσιών πραγματοποιείται με δύο τρόπους:

α) εξάτμιση από το νερό

β) εξάτμιση από το LNAPL

Η σταθερά του Henry περιγράφει την κατανομή μίας οργανικής ουσίας μεταξύ των

αέριων και των υδατικών φάσεων. Για σχετικά αραιά διαλύματα, ισχύει ότι η τάση των μορίων να φεύγουν από τη διαλυτή φάση και να περνούν στην αέρια είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωσή τους στο νερό. Η σχέση αυτή υποθέτει ότι υπάρχει ισορροπία μεταξύ του νερού και του αέρα και είναι χρήσιμη για τον υπολογισμό του δυναμικού για μεταφορά των χημικών ουσιών από το νερό στον αέρα και από τους ατμούς υδρογονανθράκων στο νερό.

Για πιο πυκνά διαλύματα ή για την καθαρή οργανική φάση η εξάτμιση περιγράφεται καλύτερα από τον νόμο του Raoult, σύμφωνα με τον οποίο η πίεση των ατμών πάνω από ένα διάλυμα είναι ίση με το διαλυτό μοριακό κλάσμα επί την πίεση των ατμών του ρευστού στην καθαρή φάση.

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι τόσο ο νόμος του Henry όσο και ο νόμος του Raoult λαμβάνουν ως προϋπόθεση το γεγονός ότι το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία.

ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ [3]

Το NAPL που βρίσκεται σε φυσική επαφή με το υπόγειο νερό θα διαλυθεί και θα εισέλθει στην υδατική φάση. Η διαλυτότητα ενός οργανικού συστατικού είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του συστατικού σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση, η οποία αντικατοπτρίζει τη μέγιστη συγκέντρωση του συστατικού στο νερό. Όμως, είναι φυσικό ότι οι διαλυτότητες των συστατικών του NAPL είναι διαφορετικές και για το σκοπό αυτό οι συγκεντρώσεις ισορροπίας στη διαλυτή φάση υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τη διαλυτότητα του καθαρού υγρού και το μοριακό του κλάσμα στο NAPL (νόμος του Raoult).

Αρκετές από τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διαλυτότητα είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η συνδιαλυτοποίηση με άλλα συστατικά, ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας, τα διαλυμένα ανόργανα συστατικά, το pH.

Όμως ειδικότερα για το μίγμα NAPL (το οποίο αποτελείται από διάφορα συστατικά και επομένως είναι μία πιο περίπλοκη περίπτωση) οι υψηλοί ρυθμοί διαλυτοποίησης μπορούν να συνδυαστούν με υψηλές ταχύτητες του υπογείου νερού, υψηλά επίπεδα κορεσμού, μεγάλη περιοχή φυσικής επαφής του με το νερό και σημαντικό κλάσμα διαλυτών ουσιών.

ΡΟΦΗΣΗ [3]

Η ρόφηση ορίζεται ως η αλληλεπίδραση μίας ρυπαντικής ουσίας με το έδαφος. Στα υλικά του εδάφους ή του υδροφορέα που είναι ρυπασμένα με NAPL ορισμένες ουσίες από το μίγμα που συνιστά το NAPL θα κατανεμηθούν στη στερεή φάση των υλικών. Ο κυριότερος δρόμος που οδηγεί στη διαδικασία αυτή είναι μέσω της υδατικής φάσης. Με άλλα λόγια αν εκλυθεί NAPL στο υπέδαφος, αυτό αρχικά θα διαλυθεί στην υδατική φάση και στη συνέχεια θα κατανεμηθεί στη στερεή φάση των συστατικών του εδάφους.

Είναι ποικίλες οι παράμετροι που επηρεάζουν τη ρόφηση σε πεδία που έχουν ρυπανθεί με επικίνδυνα απόβλητα και ορισμένες από αυτές είναι η διαλυτότητα, η πολικότητα, η ιοντική φόρτιση, το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, η σταθερά κατανομής οκτανόλης-νερού.

Γενικά, η στερεή φάση (προσροφημένο) NAPL είναι συνήθως ένα μικρό κλάσμα της συνολικής μάζας του ρυπαντή στο έδαφος ή στον υδροφορέα, όπου υπάρχει NAPL συνεχούς φάσης ή υπολειμματικό. Το σημαντικότερο κομμάτι της μάζας βρίσκεται στην οργανική φάση.

Η εκρόφηση του ρυπαντή είναι κάποιες φορές η κυρίως υπεύθυνη για την ύπαρξη ουράς στην κατανομή της συγκέντρωσης ρύπων, που παρατηρείται σε συστήματα αποκατάστασης του εδάφους μέσω άντλησης.

ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ [3]

Πολλά από τα συστατικά του NAPL υφίστανται βιολογική αποδόμηση όταν βρίσκονται στην υδατική φάση από μικροοργανισμούς, που βρίσκονται στο υπέδαφος. Η βιοαποδόμηση, όμως της καθαρής φάσης του NAPL δεν έχει παρατηρηθεί ποτέ, εφόσον οι μικροοργανισμοί δεν δύνανται να επιβιώσουν μες σε αυτή.

2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΙΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΚΟΡΕΣΤΗ ΖΩΝΗ

Υπάρχουν δύο κυρίαρχοι φυσικοί μηχανισμοί με τους οποίους οι ρύποι μεταφέρονται στην αέρια φάση στην ακόρεστη ζώνη: συναγωγή, και αέρια διάχυση. Ο δε μηχανισμός της διάχυσης επηρεάζεται από διαλυτοποίηση και από την προσρόφηση στα στερεά.

2.1 ΣΥΝΑΓΩΓΗ

Ο μηχανισμός της συναγωγής αναφέρεται στην κίνηση ενός μορίου με την κίνηση της κύριας μάζας του ρευστού μέσα στο οποίο βρίσκεται. Κατά την μεταφορά μάζας λόγω συναγωγής όλα τα μόρια ενός αερίου παρασύρονται από την κίνηση του. Οι μηχανισμοί μεταφοράς λόγω συναγωγής παίζουν σημαντικό ρόλο στην κίνηση των αερίων στο έδαφος. Το γεγονός αυτό ενισχύεται στην περίπτωση που τα αέρια είναι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, όπου υφίστανται ατμοσφαιρικές διακυμάνσεις ή κοντά σε κτίρια που δημιουργούν βαθμίδες πίεσης εξαιτίας θερμοκρασιακών διαφορών ή διαφορών πυκνότητας

Λόγω της ετερογένειας των γεωλογικών υλικών, η μεταφορά μάζας λόγω συναγωγής μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά μέτωπα μεταφοράς ενός ρύπου στα διάφορα γεωλογικά στρώματα.

Στη συγκεκριμένη εργασία δε λαμβάνεται υπόψη η συναγωγή στην αέρια φάση, διότι δεν υπάρχουν σημαντικές βαθμίδες πίεσης.[5]

2.2 ΔΙΑΧΥΣΗ

Μοριακή διάχυση είναι το φαινόμενο μεταφοράς μάζας που οφείλεται στην κινητική ενέργεια των μορίων. Δηλαδή περιγράφει την μεταφορά μάζας εξαιτίας της τυχαίας θερμικής κίνησης των ατόμων και των μορίων, που είναι μία διαδικασία γνωστή και ως κίνηση Brown. Η διάχυση προκαλεί ροή μάζας που οφείλεται σε βαθμίδες συγκέντρωσης και συγκεκριμένα από σημεία υψηλής συγκέντρωσης σε σημεία χαμηλής συγκέντρωσης. Η τυχαία κατανομή των μορίων προκαλεί αυξημένη εντροπία. Η ροή μάζας εξαρτάται από την βαθμίδα συγκέντρωσης και εκφράζεται με τους νόμους του Fick.

$$F = -Dm \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = Dm \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

Όπου:

C = συγκέντρωση της ουσίας, M/L^3

D_m = συντελεστής μοριακής διάχυσης, L^2/t

x = απόσταση, L

t = χρόνος, t

F = μαζική ροή, M/L^3t

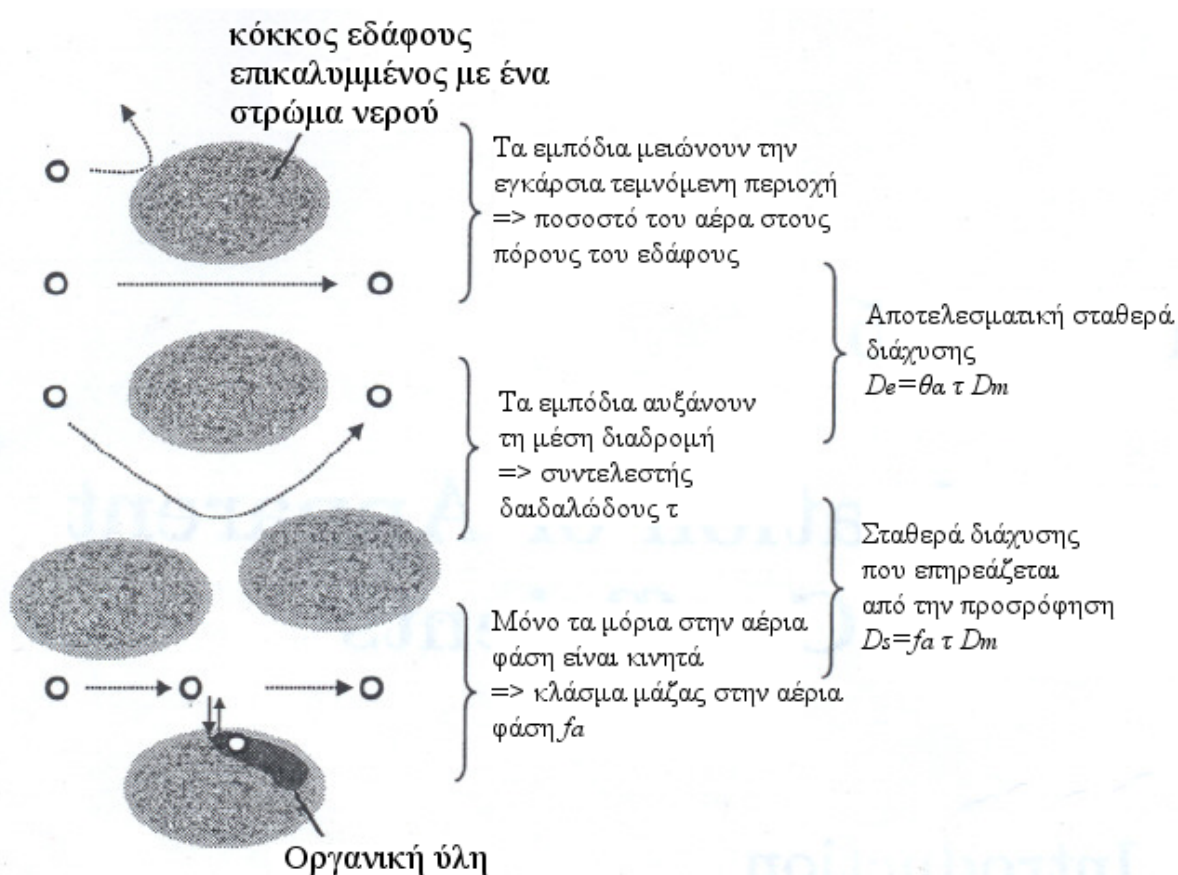
Οι ανωτέρω εξισώσεις ισχύουν και σε τρισδιάστατο χώρο και μόνο ενδεικτικά έχουν γραφτεί ως προς την συντεταγμένη x .

Αποτέλεσμα της διάχυσης είναι η εξάπλωση του ρύπου από το σημείο εισαγωγής του σε ένα πορώδες μέσο, ακόμη και στην περίπτωση που δεν υπάρχει ροή υπογείου ύδατος. Στην ακόρεστη ζώνη υπό φυσιολογικές συνθήκες υπάρχουν πολύ μικρές βαθμίδες πίεσης. Επομένως η μεταφορά μάζας των αερίων συστατικών βασίζεται στη διάχυση στην αέρια φάση, που αποτελεί και τον κυρίαρχο μηχανισμό μεταφοράς των πτητικών οργανικών αερίων στην ακόρεστη ζώνη. Επειδή οι σταθερές διάχυσης στα αέρια είναι πολύ υψηλότερες από ότι στα υγρά, η ροή διάχυσης στην ακόρεστη ζώνη εξαρτάται κυρίως από τα κενά των πόρων, που εμπεριέχουν αέρα, τα οποία με τη σειρά τους εξαρτώνται από το περιεχόμενο νερό των πόρων.[1],[2]

Η διάχυση στην αέρια φάση στην ακόρεστη ζώνη διαφέρει από τη διάχυση στον ελεύθερο αέρα. Τα στερεά και υγρά εμπόδια μειώνουν την εγκάρσια τεμνόμενη επιφάνεια και αυξάνουν τη μέση διαδρομή για στοιχεία που διαχέονται στο έδαφος. Κάτω από μεταβατικές συνθήκες, η διάχυση στην αέρια φάση, στην ακόρεστη ζώνη επηρεάζεται από την κατανομή του ρύπου στο νερό των πόρων, στη διεπιφάνεια νερού – αέρα και στα στερεά. Οι ουσίες που έχουν ένα μικρό κλάσμα της μάζας τους στην αέρια φάση θα μετακινούνται πιο αργά από ό,τι τα συντηρητικά αέρια. Η δε μετακίνηση τους στο έδαφος θα εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους και τις χημικές ιδιότητες της ουσίας που διαχέεται.[6]

Για τον υπολογισμό της ροής διάχυσης των αερίων στην ακόρεστη ζώνη

χρησιμοποιούνται οι φαινόμενες σταθερές διάχυσης. Οι φαινόμενες σταθερές διάχυσης υπολογίζονται με παράγοντες αναλογίας, (proportionality factor) που λαμβάνουν υπόψη την επιρροή της φυσικής εξασθένησης και της κατανομής στις διάφορες φάσεις. Οι φαινόμενες σταθερές διάχυσης (D_e) σχετίζονται με τη μειωμένη εγκάρσια τεμνόμενη επιφάνεια και την αυξημένη διαδρομή και χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό ροών αερίων από τον πρώτο νόμο του Fick ή για την ερμηνεία σταθερών προφίλ αέριων συγκεντρώσεων. Οι σταθερές διάχυσης (D_s) που επηρεάζονται από τη ρόφιση λαμβάνουν υπόψη την αυξημένη διαδρομή και την κατανομή στις φάσεις, όπως είναι η υδατική φάση ή η στερεή. Περιγράφουν μεταβατικές συνθήκες όπως η μεταβολή των προφίλ συγκέντρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο. Όλα τα παραπάνω φαίνονται στο σχήμα 1.[7]



Σχήμα 1: Τα διάφορα χαρακτηριστικά του εδάφους επηρεάζουν τις σταθερές διάχυσης των πτητικών ενώσεων.[7]

Φαινόμενες σταθερές διάχυσης:

$$D_e = \theta_a \tau D_m \quad (4)$$

Σταθερές διάχυσης που επηρεάζονται από τη ρόφηση:

$$D_s = f_a \tau D_m \quad (5)$$

Όπου:

θ_a = αέριο πορώδες

τ = συντελεστής δαιδαλώδους (tortuosity)

f_a = κλάσμα της μάζας που βρίσκεται σε αέρια φάση

Παρατηρείται ότι στα πορώδη μέσα, όπου χρησιμοποιούνται οι νόμοι του Fick, υπεισέρχεται στον συντελεστή D και ο συντελεστής δαιδαλώδους τ (tortuosity). Η τιμή του τ είναι πάντοτε μικρότερη της μονάδας και δύναται να προσδιορισθεί με πειράματα διαχύσεως.

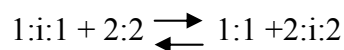
Σε σύγκριση με τη συναγωγή, η διάχυση αποτελεί μία βραδεία διαδικασία μεταφοράς μάζας. [7]

2.3 ΚΑΤΑΝΟΜΗ

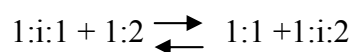
Εξαιτίας των διαφορετικών μοριακών δομών των οργανικών ενώσεων, αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων διαφορετικές διαμοριακές αντιδράσεις. Αυτές οι διαφορετικές διαμοριακές αντιδράσεις ελέγχουν την κατανομή των οργανικών ενώσεων στις διάφορες φάσεις.

Έστω i μία οργανική ένωση και έστω οι φάσεις 1 και 2.

Η κατανομή στο εσωτερικό φάσεων περιγράφεται με την παρακάτω αντίδραση:



Ενώ η κατανομή σε μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων ως εξής:



Πώς θα κατανεμηθεί τελικά η οργανική ένωση εξαρτάται από:

- Τις χαρακτηριστικές ομάδες (π.χ. $-OH$) της οργανικής ένωσης, αλλά και του υλικού, που αποτελεί την κάθε φάση.
- Τις διαμοριακές αντιδράσεις, δηλαδή την ισχύ των δεσμών, που σπάνε ή δημιουργούνται
- Τον αριθμό των αντιδράσεων
- Τα σημεία επαφής των μορίων

Μεταξύ των μορίων οργανικών ενώσεων δημιουργούνται γενικές και ειδικές αντιδράσεις. Οι γενικές αντιδράσεις μεταξύ μορίων είναι ανεξάρτητες του συντακτικού τύπου και ονομάζονται δυνάμεις Van der Waals. Είναι διαμοριακές δυνάμεις, που αναπτύσσονται όταν τα μόρια έρχονται πολύ κοντά, γεγονός που παρατηρείται κατά τη διάρκεια συγκρούσεων. Οι δυνάμεις Van der Waals είναι πιο ασθενείς από τους χημικούς δεσμούς, ενώ είναι δυνατόν να διασπαστούν από τη θερμική κίνηση σε θερμοκρασία δωματίου. Υπάρχουν:

- Οι δυνάμεις London, που είναι μεταβαλλόμενες με τον χρόνο και οφείλονται σε τυχαία ανισοκατανομή των ηλεκτρονίων μέσα στην ένωση
- Οι δυνάμεις Debye, που είναι δυνάμεις μεταξύ διπόλου και ασθενούς διπόλου
- Οι δυνάμεις Keesom, που είναι μεταξύ διπόλου και άλλου διπόλου και πρόκειται για ετερόνυμες έλξεις.[8]

Η διαφορά μεταξύ των υπολοίπων δυνάμεων και των δυνάμεων London δεν έγκειται μόνο στο γεγονός ότι παρουσιάζονται σε όλες τις περιπτώσεις έλξης μεταξύ μορίων, αλλά και ότι αποτελούν τις ισχυρότερες δυνάμεις μεταξύ μορίων. Εν αντιθέσει, οι δυνάμεις Debye και οι δυνάμεις Keesom εμφανίζονται στις περιπτώσεις όπου τα μόρια συνίστανται από μόνιμα δίπολα. Ειδικότερα οι δυνάμεις London προέρχονται από τη διαρκή κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα στο μόριο, η οποία συνεπάγεται τη δημιουργία προσωρινών και μεταβαλλόμενων διπόλων. Το προσωρινό αυτό δίπολο με τη σειρά του, έλκει τα μη πολικά μόρια μετατρέποντας τα σε νέα προσωρινά (επαγωγικά) δίπολα. Η πολικότητα και των δύο μορίων είναι δυνατόν να αντιστραφεί, παρόλο που η έλξη μεταξύ τους διατηρείται. Καθόσον τα μόρια βρίσκονται σε μικρή απόσταση, οι πολικότητες και των δύο θα συνεχίσουν να μεταβάλλονται, αλλά σε συγχρονισμό, ώστε

να διατηρείται η έλξη. [9],[10]

Οι ειδικές αντιδράσεις δημιουργούνται εξαιτίας ειδικών μοριακών δομών. Πρόκειται για δυνατές τοπικές έλξεις μεταξύ σημείων, που είναι είτε φτωχές σε ηλεκτρόνια (δέκτες ηλεκτρονίων) ή πλούσιες σε ηλεκτρόνια (δότες ηλεκτρονίων). Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο δεσμός υδρογόνου.

Οι γενικές αντιδράσεις εμφανίζονται μεταξύ μη πολικών οργανικών ενώσεων, δηλαδή πρόκειται για οργανικές ενώσεις:

(α) Άπολες (αλκάνια, χλωριωμένο βενζόλιο, όπου εμφανίζονται μόνο δυνάμεις Van der Waals

(β) Μονόπολες (ενώσεις με χαρακτηριστικές ομάδες $-C-O-C-$ ή $>C=O$)

Ειδικές αντιδράσεις εμφανίζονται μεταξύ πολικών οργανικών ενώσεων, δηλαδή διπόλων (ενώσεις με χαρακτηριστικές ομάδες $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$).[8]

Τα οργανικά πτητικά αέρια VOCs, που είναι μη πολικές οργανικές ενώσεις, εμφανίζουν κατά κύριο λόγο τις δυνάμεις Van der Waals κατά την κατανομή τους στις διάφορες φάσεις της ακόρεστης ζώνης. Οι φάσεις στις οποίες κατανέμονται είναι οι εξής:

(α) υδατική φάση των πόρων

(β) η διεπιφάνεια μεταξύ του νερού και του αέρα

(γ) τα ανόργανα και τα οργανικά συστατικά του εδάφους πάνω στα οποία προσροφάται το αέριο.

(δ) η τριχοειδής συμύκνωση εντός ενδομοριακού μικροπορώδους, για υψηλές τιμές πιέσεων εξάτμισης (όχι περιοχή Henry)[11]

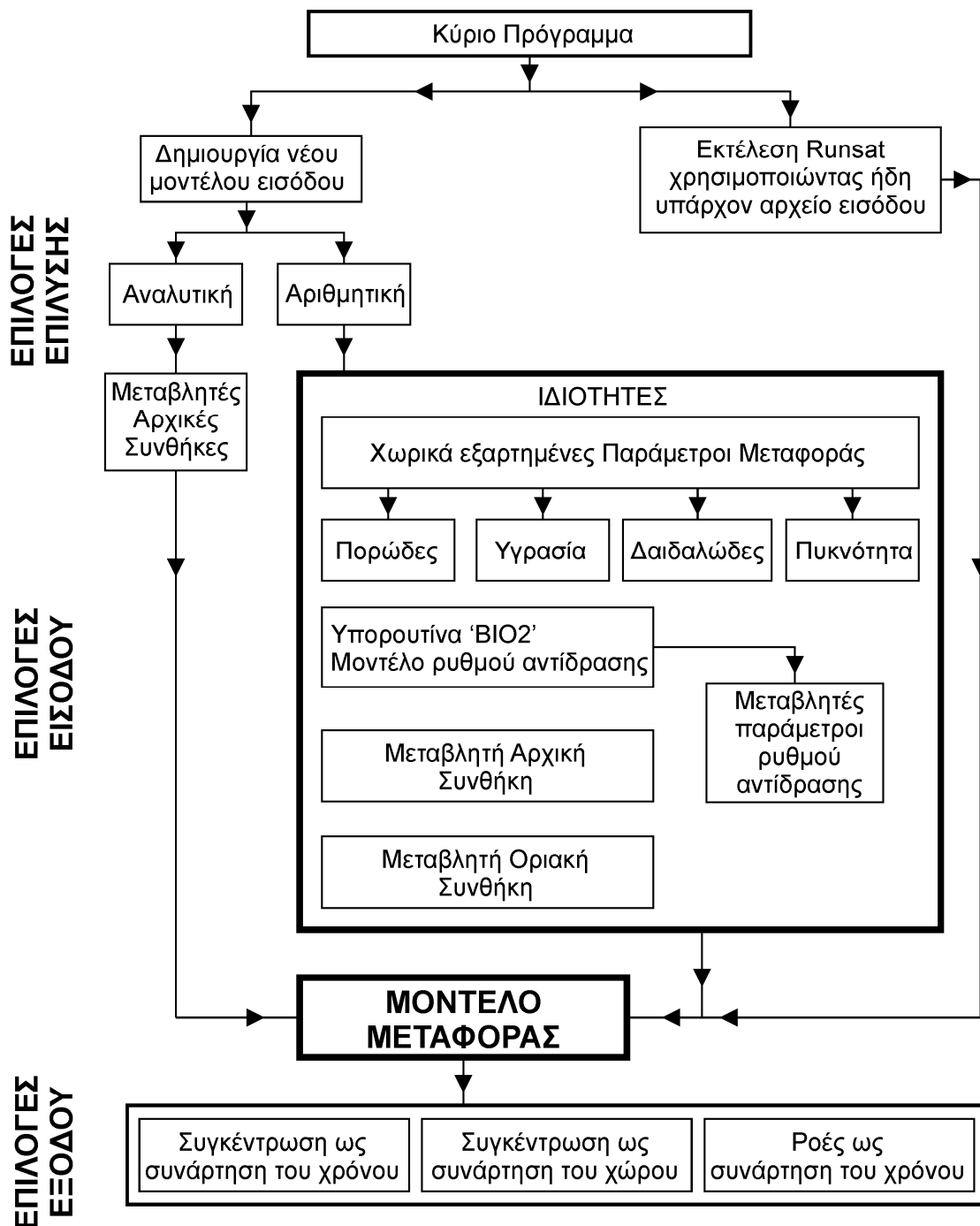
3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ R-UNSAT

Το R-UNSAT μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της τύχης και μεταφοράς πολλαπλών ουσιών – όπως είναι οι υδρογονάνθρακες, τα εδαφοβελτιωτικά κ.τ.λ. – ταυτόχρονα, για τον σχεδιασμό στεγανών στρωμάτων επικάλυψης ή σε χώρους ταφής απορριμμάτων, για τον υπολογισμό των εκπομπών ραδονίου, ή για την εκτίμηση της ραδιονουκλιδικής μεταφοράς από χώρους απόθεσης ραδιενεργών απορριμμάτων. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ το R-UNSAT προσφέρει τη δυνατότητα διαχείρισης πολλών συστατικών ταυτόχρονα, στη συγκεκριμένη εργασία εφαρμόζεται για ένα συστατικό κάθε φορά.[12]

Το R-UNSAT είναι ένα πρόγραμμα (κώδικας Fortran), το οποίο προσομοιώνει τη μεταφορά διαφόρων ουσιών στην ακόρεστη ζώνη. Μπορεί να ρυθμιστεί ώστε να υπολογίζει συνεχείς ροές ή συγκεντρώσεις ως συνάρτηση του χρόνου και του χώρου. Το πρόγραμμα δίνει τη δυνατότητα επιλογής μεταξύ δύο επιλύσεων (αναλυτική και αριθμητική), ανάλογα με την πολυπλοκότητα του προβλήματος, που αντιμετωπίζει ο χρήστης. Η αριθμητική επίλυση εφαρμόζει έναν αλγόριθμο πεπερασμένων διαφορών σε δύο διαστάσεις (r,z), που είναι συμμετρικός ως προς άξονα και εμπεριέχει τις αντιδράσεις καταστροφής και προσθήκης μάζας και τη διαστρωμάτωση. Οι αριθμητικές λύσεις είναι σχεδιασμένες για δισδιάστατα μοντέλα που αφορούν στη μεταφορά πολλών συστατικών σε ετερογενή ακόρεστη ζώνη. Επιπλέον το R-UNSAT εφαρμόζει μονοδιάστατες επιλύσεις για την προσομοίωση κατακόρυφης μεταφοράς μη αντιδρώντων συστατικών σε σχετικά ομογενή ιζήματα της ακόρεστης ζώνης (βλέπε σχήμα 1).[12]

Και οι δύο λύσεις χρησιμοποιούν τον νόμο του Fick για τον ορισμό της ροής αερίου και υποθέτουν ότι επικρατεί ισορροπία στην κατανομή μεταξύ του αέρα, του νερού, του στερεού και της οργανικής φάσης NAPL.[12]

Το μοντέλο αναπτύχθηκε από τον Baehr (1987), και τροποποιήθηκε από τον Lahvis (1993)



Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής του μοντέλου R-UNSAT.[12]

Είναι δυνατόν, ρυθμίζοντας τις οριακές συνθήκες, που θα επιλέξει ο χρήστης, να δώσει τα κατάλληλα χαρακτηριστικά στην πηγή. Ανάλογα με την επίλυση που θα επιλεγεί, η πηγή μοντελοποιείται ως μία οριακή συνθήκη χρονικά μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης, ή μία οριακή συνθήκη συγκεκριμένης παροχής ή συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Οι οριακές συνθήκες, που αφορούν τις υπόλοιπες παραμέτρους του μοντέλου, ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες ροής που πρόκειται να προσομοιωθούν. Επομένως, είναι

αυτή η μεγάλη ποικιλία οριακών συνθηκών που παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής και προσαρμογής του R-UNSAT σε ένα ευρύ πεδίο προβλημάτων μεταφοράς ουσιών στην ακόρεστη ζώνη.[12]

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2, ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να δημιουργήσει καινούρια αρχεία εισόδου, ή να εκτελέσει τα ήδη υπάρχοντα (στο παράρτημα παρατίθενται ενδεικτικά ορισμένα αρχεία εισόδου, που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία). Γενικά οι αριθμητικές λύσεις απαιτούν περισσότερα δεδομένα για τον σχηματισμό των νέων αρχείων εισόδου σε σχέση με τις αναλυτικές λύσεις, εξαιτίας της δυνατότητας τους να προσομοιώνουν τη μεταφορά πολλαπλών συστατικών σε ετερογενείς ακόρεστες ζώνες. Για παράδειγμα, οι αριθμητικές λύσεις μπορούν να συμπεριλάβουν χωρικά εξαρτώμενα δεδομένα μεταφοράς και μεταβλητές οριακές και αρχικές συνθήκες. Στη συγκεκριμένη εργασία γίνεται χρήση των αριθμητικών λύσεων για όλους τους παραπάνω λόγους. Τα στοιχεία και η συνολική ροή του μοντέλου μεταφοράς του R-UNSAT απεικονίζεται στο Σχήμα 3.[12]

Το R-UNSAT έχει γραφεί σε κώδικα FORTRAN 77 και τρέχει στους περισσότερους υπολογιστές, που διαθέτουν FORTRAN μεταφραστή (compiler). Με τον προγραμματισμό δημιουργούνται αρχεία εισαγωγής input τα οποία μπορούν να προσαρμόζονται για επόμενες εφαρμογές.[12]

3.1 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

3.1.1 ΕΞΙΣΩΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Το μοντέλο μεταφοράς στηρίζεται σε μία εξίσωση διατήρησης μάζας, που εφαρμόζεται σε κάθε συστατικό.[12]

$$\frac{\partial}{\partial t} [G \cdot \theta_a + C \cdot \theta_w + S \cdot r_b] + \nabla [J_w + J_a] = R \quad (6)$$

Όπου:

G= συγκέντρωση του συστατικού στην αέρια φάση (gr/cm³)

C= συγκέντρωση του συστατικού στην υγρή φάση (gr/cm³)

S= μάζα του συστατικού, που προσροφάται ανά μάζα του πορώδους μέσου (gr/gr)

θ_a = το ποσοστό του συστατικού στην αέρια φάση

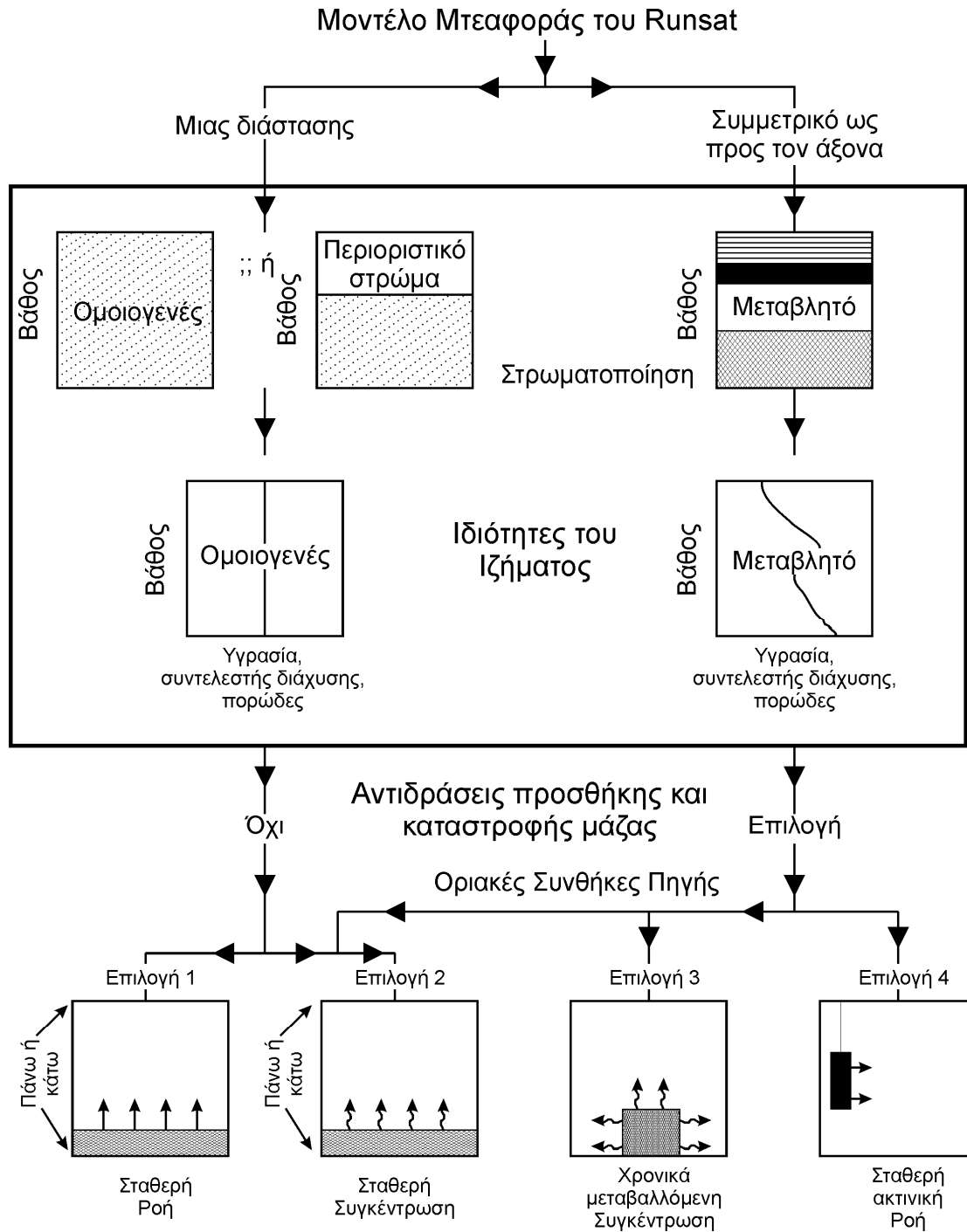
θ_w = το ποσοστό του συστατικού στην υγρή φάση

r_b = πυκνότητα κύριας μάζας (g/cm^3)

J_a = διάνυσμα της ροής στην αέρια φάση ($g/cm^2 \cdot sec$)

J_w = διάνυσμα της ροής στην υγρή φάση ($g/cm^2 \cdot sec$)

R = ρυθμός αντιδράσεων καταστροφής ή προσθήκης μάζας ($g/cm^3 \cdot sec$)



Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής του λογισμικού του μοντέλου R-UNSAT.[12]

Η ροή μάζας στην αέρια φάση συνδέεται με τη βαθμίδα συγκέντρωσης σύμφωνα με τον νόμο του Fick. Ο νόμος του Fick θεωρεί ότι η συναγωγή είναι αμελητέα στην αέρια φάση. Η υπόθεση αυτή ευσταθεί γενικά στην περίπτωση, που δεν υπάρχει άντληση ή ένας ταχέως μεταβαλλόμενος υδροφόρος ορίζοντας. [13]

$$J_a = -D_{ka} \cdot \nabla G \quad (7)$$

Όπου:

D_{ka} = αποτελεσματική σταθερά διάχυσης στην αέρια φάση (cm^2/sec)

G = συγκέντρωση του συστατικού στην αέρια φάση (gr/cm^3)

$$D_{ka} = d_{ka} \cdot \theta_a \cdot \tau_a \quad (8)$$

d_{ka} = σταθερά μοριακής διάχυσης στην αέρια φάση (cm^2/sec)

τ_a = συντελεστής δαιδαλώδους στην αέρια φάση (tortuosity)

Η ροή μάζας στην υγρή φάση J_w καθορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση συναγωγής – διασποράς:

$$J_w = q_w \cdot C - (d + D_{kw}) \cdot \nabla C \quad (9)$$

Όπου:

q_w = διάνυσμα ειδικής εκφόρτισης για την αέρια φάση (cm/sec)

d = συντελεστής μηχανικής διασποράς (cm^2/sec)

D_{kw} = συντελεστής αποτελεσματικής διάχυσης στην υγρή φάση (cm^2/sec)

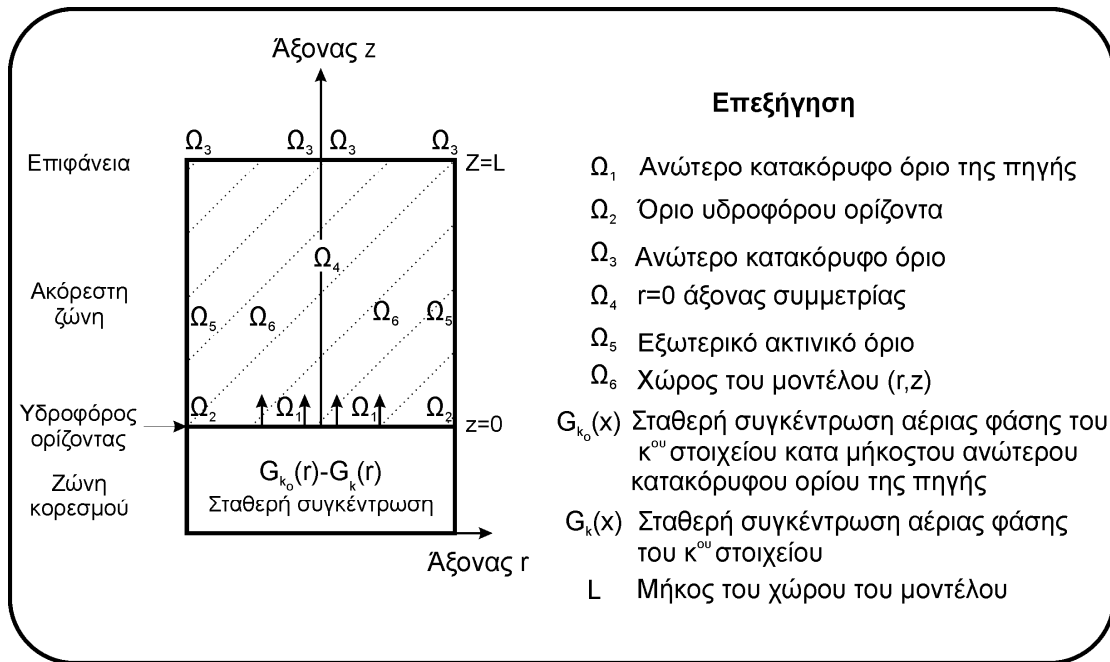
Στη συγκεκριμένη εργασία, όμως, δε λαμβάνεται υπόψη αυτός ο όρος.

3.1.2 ΟΡΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΡΧΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΕΣ ΛΥΣΕΙΣ

Στο σχήμα 4 απεικονίζεται η περιοχή του μοντέλου σε συνδυασμό με τις αρχικές και οριακές συνθήκες.

3.1.2.1 Οριακή συνθήκη πηγής

Η οριακή συνθήκη πηγής χρησιμοποιείται μόνο όταν υπάρχει NAPL, και όχι στη συγκεκριμένη περίπτωση.



Σχήμα 4: Διάγραμμα απεικόνισης της περιοχής του μοντέλου και των οριακών συνθηκών.[12]

3.1.2.2 Η κατώτατη οριακή συνθήκη

Η κατώτατη οριακή συνθήκη προσομοιώνεται από μία τρίτου τύπου οριακή συνθήκη (Cauchy)

$$(1 - \lambda_2) \cdot \Delta z \cdot \frac{dG(r, t)}{dz} + \lambda_2 \cdot G(r, t) = G_{atm} \text{ για } t=0 \text{ στο όριο } \Omega_2 \quad (10)$$

Όπου $0 < \lambda_2 < 1$.

Θέτοντας το $\lambda_2 = 0$, υποδηλώνεται ότι δεν υπάρχει ροή στο όριο Ω_2 , το οποίο είναι χαρακτηριστικό ενός υδροφόρου ορίζοντα αδιαπέρατου στη μεταφορά αερίου. Θέτοντας το $\lambda_2 = 1$, υποδηλώνεται η συνθήκη μέγιστης απώλειας μάζας, η οποία είναι κατάλληλη για τη μοντελοποίηση πολύ διαλυτών συστατικών που υφίστανται στιγμιαία ανάμιξη και διαλυτοποίηση στον υδροφόρο ορίζοντα. Επίσης ενδείκνυται για τη μοντελοποίηση της μεταφοράς σε πολύ βαθιές ακόρεστες ζώνες. Το μήκος, πάνω στο οποίο εφαρμόζεται το λ_2 , μπορεί να ποικίλει κατά μήκος του Ω_2 . [12]

3.1.2.3 Η ανώτατη οριακή συνθήκη

Προσομοιώνεται κατά όμοιο τρόπο:

$$(1 - \lambda_3) \cdot \Delta z \cdot \frac{dG(r, t)}{dz} + \lambda_3 \cdot G(r, t) = G_{atm} \text{ για } t=0 \text{ στο όριο } \Omega_3 \quad (11)$$

Όπου $0 < \lambda_3 < 1$

Θέτοντας το $\lambda_3 = 0$ υποδηλώνεται ότι δεν υπάρχει ροή στο όριο Ω_3 το οποίο είναι χαρακτηριστικό μίας εδαφικής επιφάνειας αδιαπέρατης στην κάθετη μεταφορά αερίου. Εν αντιθέσει, θέτοντας $\lambda_3=1$ υποδηλώνεται η ύπαρξη μίας οριακής συνθήκης σταθερής συγκέντρωσης ανοιχτής στην ατμόσφαιρα, όπου το συστατικό υφίσταται στιγμιαία ανάμιξη και διαλυτοποίηση. Παρομοίως το μήκος πάνω στο οποίο εφαρμόζεται το λ_3 μπορεί να ποικίλει κατά μήκος του ορίου Ω_3 . [12]

3.1.2.4 Εσωτερική ακτινική οριακή συνθήκη

Έχει αναπτυχθεί, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ακτινική συμμετρία στον χώρο του μοντέλου

$$\frac{dG}{dr} = 0 \text{ στο όριο } \Omega_4. \quad (12)$$

3.1.2.5 Εξωτερική ακτινική οριακή συνθήκη

Χρησιμοποιείται πάλι μία τρίτου τύπου (Cauchy) οριακή συνθήκη

$$(1 - \lambda_5) \cdot \Delta z \cdot \frac{dG(z,t)}{dz} + \lambda_5 \cdot G(z,t) = G_{atm} \text{ για } t=0 \text{ στο όριο } \Omega_5 \quad (13)$$

όπου $0 < \lambda_5 < 1$.

Θέτοντας $\lambda_5 = 0$ υποδηλώνεται ότι δεν υπάρχει ροή στην ακτινική οριακή συνθήκη, το οποίο είναι χαρακτηριστικό μίας αδιαπέρατης διάταξης. Ενώ θέτοντας $\lambda_5 = 1$ υποδηλώνεται η ύπαρξη μίας ακτινικής οριακής συνθήκης ανοιχτής στην ακόρεστη ζώνη. Και σε αυτή την περίπτωση το μήκος πάνω στο οποίο εφαρμόζεται το λ_5 είναι δυνατόν να ποικίλει κατά μήκος του ορίου Ω_5 . [12]

3.1.2.6 Αρχική συνθήκη

Ορίζεται είτε ως μία σταθερή συγκέντρωση είτε ως μία χωρικά μεταβαλλόμενη συγκέντρωση.

$$G(r, z, t) = A(r, z) \text{ για } (r, z) \text{ και } t = 0 \text{ πάνω στο όριο } \Omega_6. \quad (14)$$

3.1.3 ΟΙ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.

3.1.3.1 Ο νόμος του Fick και οι περιορισμοί του.

Οι μαθηματικές επιλύσεις του R-UNSAT βασίζονται στον νόμο του Fick για τη διάχυση αερίων. Επομένως, η χρήση του προγράμματος μπορεί να αποδειχθεί εσφαλμένη σε ορισμένες εφαρμογές μεταφοράς αερίου, όπου η συναγωγή στην αέρια φάση είναι σημαντική. Το μοντέλο δηλαδή δε λαμβάνει υπόψη την συναγωγή στην αέρια φάση, που προκαλείται από διακυμάνσεις στην ατμοσφαιρική πίεση. Η υπόθεση αυτή ευσταθεί, διότι η ατμοσφαιρικά προκαλούμενη συναγωγή είναι σημαντική μόνο όταν η πίεση υφίσταται σοβαρές διακυμάνσεις [14]. Για τον λόγο αυτό, οι διακυμάνσεις της ατμοσφαιρικής πίεσης θα είχαν μικρή επιρροή στην αξιοπιστία των δεδομένων της αέριας συγκέντρωσης, που συλλέχθηκαν σε αρκετούς βαρομετρικούς κύκλους.[12]

Η συναγωγή στην αέρια φάση είναι δυνατό να προκληθεί, εξάλλου, από τις βιοχημικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στην ακόρεστη ζώνη. Το φαινόμενο, όμως, αυτό παρατηρείται κατά την έλλειψη μετρήσιμης βαθμίδας συγκέντρωσης.

Σε πολλές από τις βιοχημικές αντιδράσεις στο υπέδαφος παράγονται και παράλληλα καταναλώνονται αέρια. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών είναι οι αντιδράσεις αερόβιας βιοαποδόμησης, όπου παρατηρείται παραγωγή CO₂ και χρήση του O₂. Η σχεδόν ισομοριακή παραγωγή και κατανάλωση των αερίων αυτών εμποδίζει την εμφάνιση σημαντικών βαθμίδων πίεσης.[12] Ο νόμος του Fick έχει αποδειχθεί ότι ισχύει για αυτές τις περιπτώσεις.

Για να εκτιμηθεί η πληρότητα του νόμου του Fick εισάγεται ένα σχετικό σφάλμα, ώστε να ορισθεί επαρκώς η πραγματική ροή .[15]

3.1.3.2 Δαιδαλώδες

Ο παράγοντας δαιδαλώδους (tortuosity) είναι μία συνάρτηση του κορεσμού στην υγρή φάση και μπορεί να έχει εύρος αρκετές τάξεις μεγέθους σε ιζήματα της ακόρεστης ζώνης. Ωστόσο, δεν υπάρχουν καθολικές σχέσεις που να ορίζουν την παράμετρο αυτή, εξαιτίας της πολυπλοκότητας, που εμφανίζουν τα φυσικά ιζήματα. Το R-UNSAT δίνει τη δυνατότητα είτε να ορισθεί από τον χρήστη ή να υπολογισθεί με βάση το μοντέλο του Millington.[16]

$$\tau = \frac{\theta_f^{7/3}}{\theta_i^2} \quad (15)$$

Όπου:

θ_f = ποσοστό του πορώδους που εμπεριέχει υγρό

θ_i = ολικό πορώδες

3.1.3.3 Συντελεστής αέριας διάχυσης

Ο συντελεστής αέριας διάχυσης υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση που έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως:

$$D_{ka} = d_{ka} \cdot \theta_a \cdot \tau_a \quad (8)$$

Όπου:

D_{ka} = συντελεστής αέριας διάχυσης (cm²/sec)

d_{ka} = συντελεστής αέριας μοριακής διάχυσης (cm²/sec)

τ = παράγοντας δαιδαλώδους(tortuosity)

θ_a = το ποσοστό του συστατικού στην αέρια φάση

3.1.3.4 Συντελεστής διάχυσης στην υγρή φάση

Η διάχυση στη υγρή φάση είναι περίπου 4 με 5 τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή στην αέρια φάση και επομένως είναι μία παράμετρος d_{kw} σχετικά ασήμαντη, εκτός αν το ίζημα είναι σχεδόν κορεσμένο. Το R-UNSAT μοντελοποιεί το d_{kw} ως μία σταθερά με ίση με 1.0E-05 cm²/s.[12]

3.1.3.5 Σχέσεις ισορροπίας

Ο νόμος του Henry χρησιμοποιείται για να περιγράψει την κατανομή μεταξύ της αέριας φάσης και της υδατικής. Μπορεί να πει κανείς ότι περιγράφει ικανοποιητικά την κατανομή αέρα /νερού για ελαφρώς διαλυτά, μη ηλεκτρολυτικά στοιχεία με μερικές πιέσεις μέχρι 1 bar, υποθέτοντας ότι υπάρχει μία ιδεατή υδατική φάση.[17]

Η κατανομή ισορροπίας μεταξύ της υδατικής και της στερεής φάσης μοντελοποιείται με την υπόθεση μίας γραμμικής ισόθερμης σχέσης.

$$S = K \cdot C \quad (16)$$

Όπου:

K = συντελεστής ισόθερμης προσρόφησης (cm^3/gr)

Επειδή η σχετική υγρασία της κυρίως μάζας της αέριας φάσης γενικά κυμαίνεται από 98 έως 100%, η απευθείας κατανομή μεταξύ της αέριας φάσης και της στερεής θεωρείται αμελητέα.[18] Η κατανομή αέρα/ νερού σε αυτήν την περίπτωση εκφράζεται με μία σχέση που συμπεριλαμβάνει τον νόμο του Henry και τη γραμμική ισόθερμη:

$$S = K \cdot \frac{G}{H} \quad (17)$$

4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΥ ΚΟΡΕΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ NAPL ΣΤΗΝ ΑΚΟΡΕΣΤΗ ΖΩΝΗ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των NAPLs, είναι απαραίτητος για την διαχείριση και την αποκατάσταση των ρυπασμένων περιοχών. Κατά την διάρκεια της κατερχόμενης κίνησης των NAPLs, διαμέσου του εδάφους, εξαιτίας ατυχηματικής απελευθέρωσης ή απόρριψης, ένα συγκεκριμένο ποσό υγρού(κλάσμα) συγκρατείται στο διάκενο των πόρων από τριχοειδείς δυνάμεις. Αυτό το κλάσμα καλείται υπολειμματικός κορεσμός και καταλαμβάνει περίπου το 2-20% του διαθέσιμου κενού των πόρων. Σε πεδία που έχουν ρυπανθεί με μικρές ποσότητες NAPL και χαρακτηρίζονται από βαθείς υδροφόρους ορίζοντες όλο το NAPL είναι δυνατόν να βρίσκεται στην ακόρεστη ζώνη με την μορφή του υπολειμματικού κορεσμού. Η παρουσία των NAPLs καθορίζει την ζώνη, που είναι πηγή της ρύπανσης, μέσα στην οποία δημιουργείται το ρυπασμένο πλούμιο υδατικής και αέριας μορφής. Η πλήρης περιγραφή της πηγής ρύπανσης, αποτελεί την διαδικασία κλειδί για τις ρυπασμένες από NAPL περιοχές.

Οι περιοχές, που αποκαλούνται ζώνες, πηγή της ρύπανσης NAPL, είναι εκείνα τα πεδία στο υπέδαφος που περιέχουν την ακίνητη φάση του υπολειμματικού NAPL ή την πιθανή ελεύθερη, κινητή φάση. Οι ζώνες αυτές, όπως ορίζονται εδώ, συμπεριλαμβάνουν την τοποθεσία έκλυσης του ρύπου καθώς και όλη την περιοχή, στην οποία έχει μεταφερθεί το NAPL. Η μάζα του ρύπου, που βρίσκεται στη ζώνη αυτή, είναι ως επί των πλείστων πολύ μεγαλύτερη από τη διαλυμένη φάση στο υπόγειο νερό, που βρίσκεται κάτω από την πηγή της ρύπανσης. Για τον λόγο αυτό, αποτελεί και μία μακροπρόθεσμη πηγή πιθανής ρύπανσης των υπογείων υδάτων.

Η χρήση παραδοσιακών μεθόδων, για την περιγραφή της πηγής ρύπανσης στην ακόρεστη ζώνη, όπως η δειγματοληψία πυρήνων εδάφους και η μέθοδος του κωνικού πενετρόμετρου, παρουσιάζουν σημαντικές δυσκολίες και μεγάλα κόστη.[4] Επίσης, η παρακολούθηση των αερίων του εδάφους χρησιμοποιείται συχνά ως μέθοδος διερεύνησης πεδίων, όπου η ακόρεστη ζώνη έχει ρυπανθεί με πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs). Παρακάτω, αναλύονται όλες οι μέθοδοι για την μέτρηση του NAPL , ενώ στο

σχήμα 5 απεικονίζονται διαγραμματικά.

4.1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΠΥΡΗΝΩΝ

Η μέθοδος της δειγματοληψίας πυρήνων περιλαμβάνει τη συλλογή, διαχείριση, αποθήκευση (με στόχο την διατήρηση της ακεραιότητας του δείγματος) και μεταφορά του στο εργαστήριο όπου πραγματοποιείται χημική ανάλυση του δείγματος. Θεωρείται απαραίτητη για κάθε έρευνα, που αφορά ρυπασμένα εδαφικά περιβάλλοντα. Συνήθως, ο σκοπός, για τον οποίο διεξάγεται, είναι ο καθορισμός των ακολούθων ιδιοτήτων της ζώνης πηγής της ρύπανσης:

- η ύπαρξη ρυπαντών
- η κάθετη και οριζόντια διασπορά της ζώνης πηγής της ρύπανσης
- η παρουσία NAPL
- η χωρική κατανομή του NAPL με τη μορφή είτε υπολειμματικού κορεσμού ή δεξαμενών (pools) της κινητής φάσης του NAPL.
- η μάζα των ρυπαντών
- η συμβατότητα μεταξύ των στόχων της εξυγίανσης του συγκεκριμένου εδαφικού περιβάλλοντος και των γενικών κανόνων ποιότητας των εδαφών.

Το πιο σημαντικό ζήτημα, που τίθεται στη δειγματοληψία και ανάλυση πυρήνων, είναι η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος ως προς τις ιδιότητες (φυσικές και χημικές) του εδάφους, από το οποίο λαμβάνεται το δείγμα. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος πρέπει να γίνεται προσεκτική επιλογή της τοποθεσίας δειγματοληψίας. Επιπλέον, κατά τη μέθοδο αυτή, απαιτείται μεγάλη προσοχή όσον αφορά την διαχείριση του δείγματος, όταν αυτό περιέχει πτητικούς οργανικούς ρύπους —όπως είναι τα NAPL. Τα VOCs είναι δυνατόν να εξατμιστούν κατά την συλλογή, διαχείριση και αποθήκευση του δείγματος πριν την ανάλυσή του στο εργαστήριο.[19]

4.1.2 ΚΩΝΙΚΟ ΠΕΝΕΤΡΟΜΕΤΡΟ

Το κωνικό πενετρόμετρο είναι μια διάταξη, που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό ρυπασμένων πεδίων. Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι πενετρόμετρου, οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές εφαρμογές. Τα κωνικά πενετρόμετρα που χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση της ρύπανσης του υπεδάφους, που οφείλεται σε οργανικές πτητικές ουσίες (VOCs), βασίζονται στη μέθοδο της φασματογραφίας

μάζας (mass spectrometry). Το πενετρόμετρο εισέρχεται στο υπέδαφος και με τους αισθητήρες, που βρίσκονται στο κατώτερο μέρος της διάταξης, είναι δυνατόν να δώσει πληροφορίες για την κατάσταση και την κατηγοριοποίηση του υπεδάφους (soil classification sensors). Παράλληλα, μέσα από μια μεμβράνη, που είναι διαπερατή σε αέρια αλλά αδιαπέρατη σε υγρά, συλλέγεται ένα δείγμα του αέρα που βρίσκεται στο έδαφος. Αυτό το δείγμα του αέρα διέρχεται μέσα από ένα φασματογράφο μάζας, με τη βοήθεια του οποίου εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητα και την ποσότητα των αέριων συστατικών του δείγματος.

Στο σχήμα 6 φαίνεται ένα τυπικό κωνικό πενετρόμετρο με την προσθήκη μιας μεμβράνης για την συλλογή δείγματος αέρα του εδάφους.[20],[21]

4.1.3 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ

Οι έρευνες, που πραγματοποιούνται για την παρακολούθηση του αέρα του εδάφους, περιλαμβάνουν τη συλλογή, ανάλυση και ερμηνεία των δεδομένων, που αφορούν τα αέρια συστατικά του υπεδάφους. Επομένως, δίνουν τη δυνατότητα εκτίμησης της παρουσίας, της ποσότητας, της χωρικής κατανομής και της σύνθεσης της ρύπανσης στο υπέδαφος και ειδικότερα στην ακόρεστη ζώνη.

Τα προφίλ των αέριων συγκεντρώσεων χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των πηγών ζώνης και για την περιγραφή της κάθετης και οριζόντιας έκτασης των αέριων ρυπασμένων πλουμιών

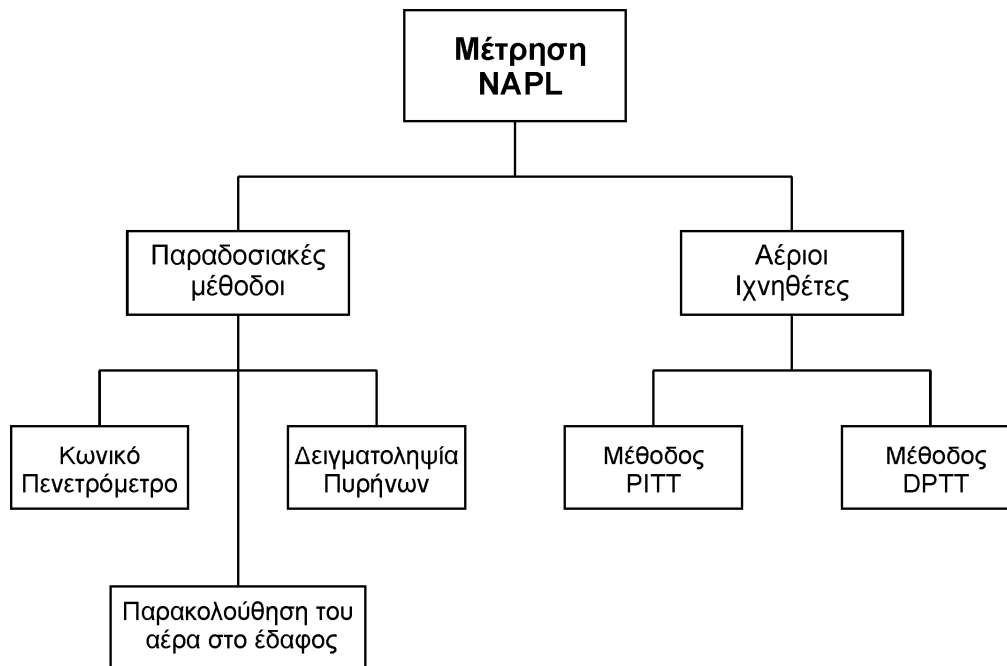
Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι τέτοιου είδους ερευνών:

Ενεργός έρευνα του εδαφικού αέρα (active soil-gas survey), κατά την οποία αντλείται μία συγκεκριμένη ποσότητα (όγκος) εδαφικού αέρα και τοποθετείται σε μία δειγματοληπτική συσκευή, ώστε να αναλυθεί στη συνέχεια στο εργαστήριο.

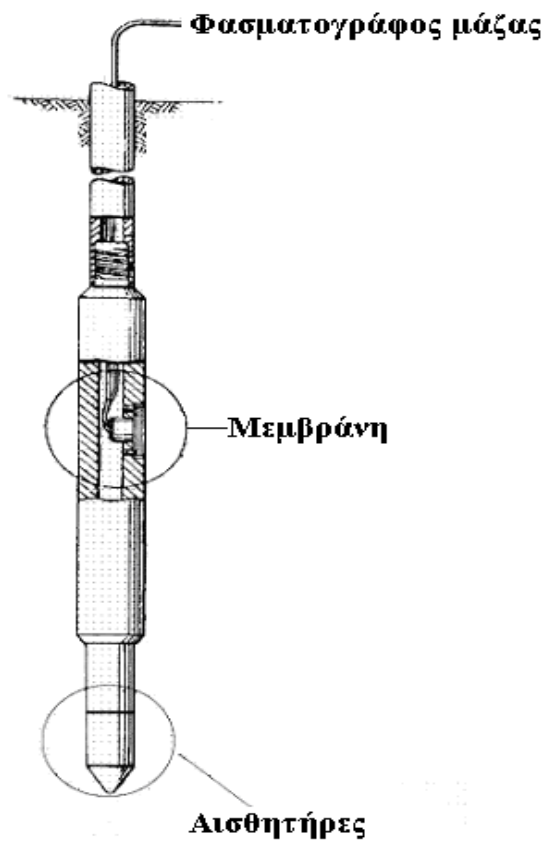
Παθητική έρευνα του εδαφικού αέρα (passive soil-gas survey), κατά την οποία τοποθετείται ένα προσροφητικό υλικό στο έδαφος, έτσι ώστε οι αέριοι ρυπαντές επιλεκτικά να προσροφηθούν πάνω σε αυτό.

Οι ενεργοί έρευνες απαιτούν πολύ λιγότερο χρόνο για την εξαγωγή αποτελεσμάτων και είναι εκείνες, που χρησιμοποιούνται συνήθως για τους πτητικούς οργανικούς ρύπους. Οι παθητικές έρευνες μπορεί να διαρκέσουν μέρες ή και βδομάδες και χρησιμοποιούνται για ημιπτητικούς οργανικούς ρύπους ή σε περιπτώσεις, όπου το

έδαφος δεν ενδείκνυται για τη άντληση ικανής ποσότητας αέρα, που να δίνει αποτελέσματα σε μία ενεργό έρευνα.[22],[23]



Σχήμα 5: Μέθοδοι για την μέτρηση του NAPL.



Σχήμα 6: Κωνικό πενετρόμετρο.[20]

4.1.4 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΙΧΝΗΘΕΤΩΝ

Οι παραπάνω μέθοδοι δεν μπορούν να δώσουν ακριβείς ενδείξεις της ποσότητας του υπολειμματικού NAPL, που βρίσκεται στην πηγή ζώνης. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων προτάθηκαν πρωτοποριακές μέθοδοι που βασίζονται στην χρήση αερίων ιχνηθετών και εκτιμήθηκαν σε εργαστηριακές συνθήκες, αλλά και σε συνθήκες πεδίου, τόσο για την κορεσμένη όσο και για την ακόρεστη ζώνη. Οι μέθοδοι αυτές παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν εύκολα να συνδυαστούν με τις συμβατικές μεθόδους της παρακολούθησης των αερίων του εδάφους.[4]

Η μέθοδος των αερίων ιχνηθετών στηρίζεται στην εισαγωγή ενός μίγματος αέριων συστατικών στο υπέδαφος, τα οποία ονομάζονται ιχνηθέτες. Στη συνέχεια, από τη συμπεριφορά των αερίων ιχνηθετών είναι δυνατόν να ληφθούν συμπεράσματα, που αφορούν την ποσότητα του υπολειμματικού NAPL που βρίσκεται στην υπό εξέταση ζώνη του υπεδάφους. Οι αέριοι ιχνηθέτες κατανέμονται σε διαφορετικό βαθμό στις οργανικές φάσεις του NAPL και στις φάσεις του εδάφους, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν διαφοροποιήσεις ως προς τη συμπεριφορά τους. Συνεπώς, η διαφορετική κατανομή ιχνηθετών και η μεταβολή που προκύπτει κατά τη μετακίνηση αυτών, χρησιμεύουν για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση των φάσεων ενδιαφέροντος.[24]

Οι ιχνηθέτες που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι αέρια, που έχουν προκύψει με φυσικούς τρόπους στο έδαφος, όπως είναι το ραδόνιο ^{222}Rn ή είναι διάφορες ακίνδυνες οργανικές χημικές ουσίες με ανόμοιες συγγένειες προς το NAPL. Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικότερα οι μέθοδοι PITT και DPPT, που χρησιμοποιούν τους αέριους ιχνηθέτες.

4.1.5 Η ΜΕΘΟΔΟΣ PITT

Η μέθοδος PITT είναι μια περιβαλλοντική εφαρμογή της χρωματογραφίας. Η χρωματογραφία είναι ο διαχωρισμός διαφόρων συστατικών με την εισαγωγή του μείγματος των συγκεκριμένων συστατικών σε ένα ρεύμα, που βρίσκεται σε αέρια ή υγρή φάση (carrier stream) και το οποίο ρέει μέσα από μια στατική φάση. Τα συστατικά κατανέμονται στην ακίνητη φάση σε διαφορετικό βαθμό, γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την γρηγορότερη μετακίνηση των συστατικών εκείνων που παρουσιάζουν χαμηλότερη προτίμηση για την στατική φάση. Στην ακόρεστη ζώνη το ρεύμα που μεταφέρει τα συστατικά (κινητή φάση) είναι συνήθως ο αέρας, ενώ η στατική φάση είναι το υπολειμματικό NAPL.

Η μέθοδος PITT ξεκινάει με την εισαγωγή και εξαγωγή αέρα (στα αντίστοιχα φρεάτια εισαγωγής και εξαγωγής) στα αντίθετα άκρα μιας πειραματικής ζώνης στο υπέδαφος, δημιουργώντας έτσι ένα πεδίο ροής συναγωγής. Όταν η ροή μεταξύ των φρεατίων σταθεροποιηθεί, προστίθεται ένα μείγμα ιχνηθετών για ένα σύντομο χρονικό διάστημα, το οποίο ακολουθείται από συνεχείς εισαγωγές και εξαγωγές αέρα. Οι ιχνηθέτες που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες.

- Ιχνηθέτες που κατανέμονται στην στατική φάση (μη συντηρητικοί)
- Ιχνηθέτες που δεν κατανέμονται στην στατική φάση (συντηρητικοί)

Κατά την διάρκεια του πειράματος παρακολουθούνται οι συγκεντρώσεις των ιχνηθετών στα φρεάτια εξαγωγής, καθώς επίσης και σε άλλα σημεία παρακολούθησης. Με τον τρόπο αυτό, προκύπτουν για τον κάθε ιχνηθέτη διαγράμματα συγκεντρώσεων μεταβαλλόμενων με τον χρόνο. Τα διαγράμματα αυτά καταδεικνύουν την διαφορετική κίνηση των ιχνηθετών (συντηρητικών και μη) στην ακόρεστη ζώνη, η οποία εξαρτάται από τον βαθμό κατανομής των διαφόρων ιχνηθετών στην στατική φάση του NAPL. Τελικά, με την δημιουργία ενός πεδίου ροής συναγωγής και από τις πληροφορίες που αφορούν την χρονική και χωρική μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιχνηθετών, εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την τοποθεσία και την ποσότητα των φάσεων του NAPL στην ζώνη που μελετάται.[25]

4.1.6 Η ΜΕΘΟΔΟΣ DPTT

Μια εξέλιξη της μεθόδου PITT είναι η μέθοδος DPTT, η οποία αναπτύχθηκε για να αντιμετωπίσει τα προβλήματα, τα οποία προέκυπταν, από την εφαρμογή της μεθόδου PITT. Τα προβλήματα αυτά σχετίζονται με την λανθασμένη ερμηνεία των αποτελεσμάτων για ετερογενή ακόρεστη ζώνη και με τους μικρούς χρόνους παραμονής των ιχνηθετών όσον αφορά την κινητική της κατανομής.

Η μέθοδος DPTT χρησιμοποιεί όπως και η μέθοδος PITT τους ιχνηθέτες κατανομής για την διερεύνηση της ακόρεστης ζώνης. Σε αντίθεση όμως με την μέθοδο PITT, η οποία βασίζεται στην συναγωγή, η μέθοδος DPTT βασίζεται στην διάχυση. Η μέθοδος χρησιμοποιεί δύο ή περισσότερους αέριους ιχνηθέτες με γνωστή συμπεριφορά κατανομής στις στατικές φάσεις. Η διερεύνηση της ακόρεστης ζώνης γίνεται με την μελέτη της μεταβολής των συγκεντρώσεων των ιχνηθετών, καθώς αυτοί διαχέονται στην περιοχή που μελετάται.[7]

Το πείραμα πραγματοποιείται με εξοπλισμό παρόμοιο με εκείνον που χρησιμοποιείται στην έρευνα των αερίων του εδάφους. Το μείγμα των ιχνηθετών εισάγεται με μια σύριγγα (soil gas profiler) δημιουργώντας μια σημειακή πηγή στο έδαφος. Στη συνέχεια οι ιχνηθέτες διαχέονται σε μια ευρύτερη σφαιρική ζώνη. Οι αργοί ρυθμοί διάχυσης των ιχνηθετών εκείνων που κατανέμονται στο NAPL υποδεικνύουν την ύπαρξη NAPL στην ζώνη που εξετάζεται. [26]

4.1.6.1 Ισορροπίες κατανομής

Η κατανομή των πτητικών οργανικών συστατικών (VOCs) μεταξύ του νερού των πόρων, των στερεών, της φάσης του NAPL και του αέρα των πόρων είναι το κύριο χαρακτηριστικό της συμπεριφοράς των χημικών αυτών ουσιών στο υπέδαφος. Στη συνέχεια, παρατίθενται οι ισορροπίες κατανομής στις διάφορες φάσεις, που επηρεάζουν τη μεταφορά των ιχνηθετών στην ακόρεστη ζώνη .

Ισορροπία κατανομής μεταξύ αέρα και νερού

Η κατανομή ενός συστατικού μεταξύ του αέρα του εδάφους και της φάσης του νερού του εδάφους περιγράφεται από την σταθερά του Henry H , ο οποίος είναι ο συντελεστής κατανομής μεταξύ του αέρα και του νερού. Ο συντελεστής αυτός εξαρτάται από την θερμοκρασία και οι τιμές του για τα διάφορα πτητικά οργανικά συστατικά μπορούν να

εκτιμηθούν με βάση την σχετική βιβλιογραφία.

Ισορροπία κατανομής μεταξύ αέρα και στερεού

Σε εδάφη με μεγάλη σχετική υγρασία οι επιφάνειες των στερεών καλύπτονται πλήρως με νερό, με αποτέλεσμα να μην υφίσταται άμεση επαφή μεταξύ του αέρα του εδάφους και της επιφάνειας του στερεού. Υποθέτοντας ότι υπάρχει ισορροπία στην κατανομή του αέρα του εδάφους, του νερού του εδάφους και των στερεών που είναι καλυμμένα με νερό είναι δυνατόν να οριστεί μια σταθερά κατανομής μεταξύ του αέρα και του στερεού k_s , η οποία ισούται με τον λόγο της σταθεράς του Henry H προς τον συντελεστή κατανομής νερού στερεού k_d . Πάντως, στη μελέτη αυτή δεν λαμβάνεται υπόψη ο μηχανισμός αυτός και επομένως και η σταθερά k_s .

Ισορροπία κατανομής στην διεπιφάνεια αέρα νερού

Η προσρόφηση στην διεπιφάνεια αέρα νερού θεωρείται σημαντική για τα υδρόφοβα συστατικά των εδαφών με χαμηλό ογκομετρικό περιεχόμενο σε νερό, με μεγάλη διεπιφάνεια μεταξύ αέρα και νερού και χαμηλό οργανικό περιεχόμενο (f_{OM}). Η προσρόφηση στην διεπιφάνεια αέρα νερού εξαρτάται από την συγκέντρωση. Σε υψηλές συγκεντρώσεις χαρακτηρίζεται από συνεργιστική δράση μεταξύ των διαλυμένων ουσιών, αλλά σε χαμηλές συγκεντρώσεις προκύπτουν γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η επίδραση του μηχανισμού προσρόφησης σε εδάφη με χαμηλό οργανικό περιεχόμενο είναι αμφισβητούμενη. Πάντως, στην μελέτη αυτή δεν λαμβάνεται υπόψη ο μηχανισμός αυτός.

Ισορροπία κατανομής μεταξύ αέρα και NAPL

Η παρουσία NAPL στο υπέδαφος ρυπασμένων περιοχών έχει σημαντική επίδραση στην συμπεριφορά κατανομής των μη πολικών οργανικών συστατικών. Παρόλο που η σύνθεση των διαφόρων τύπων NAPL μπορεί να ποικίλει σημαντικά, κατά κανόνα τα NAPL παρέχουν ένα περιβάλλον παρόμοιο με την καθαρή υγρή φάση αυτών των μη πολικών συστατικών. Η συγγένεια δε των διαφόρων συστατικών προς το NAPL εξαρτάται κυρίως από την πτητικότητα τους και είναι υψηλή για συστατικά με χαμηλή τάση ατμών και αντίστροφα. Η ισορροπία κατανομής περιγράφεται με τη σταθερά k_n . [7]

Όλες οι σταθερές κατανομής φαίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Σταθερές κατανομής

Σταθερές κατανομής	Μονάδες μέτρησης
Η σταθερά του Henry H περιγράφει την κατανομή μεταξύ νερού και αέρα.	$mol \cdot cm^{-3} (αέρα) / mol \cdot cm^{-3} (νερού)$
Η σταθερά k_s περιγράφει την κατανομή μεταξύ αέρα και στερεού.	$mol \cdot cm^{-3} (αέρα) / mol \cdot cm^{-3} (στερεού)$
Η σταθερά k_n περιγράφει την κατανομή μεταξύ αέρα και NAPL.	$mol \cdot cm^{-3} (αέρα) / mol \cdot cm^{-3} (NAPL)$
Η σταθερά k_d περιγράφει την κατανομή μεταξύ νερού και στερεού.	$mol \cdot cm^{-3} (νερού) / mol \cdot cm^{-3} (στερεού)$

4.1.7 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΧΩΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ NAPL

Η χωρική κατανομή του NAPL στην ακόρεστη ζώνη είναι πολύ πιθανό να παρουσιάζει μεγάλη ετερογένεια, με αποτέλεσμα να υπάρχουν μη ρυπασμένες περιοχές της ακόρεστης ζώνης, στις οποίες, όμως, εμφανίζονται τοπικά σημεία υψηλού υπολειμματικού κορεσμού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην προτίμηση που δείχνει το NAPL σε ορισμένα στρώματα υψηλής διαπερατότητας. Η ετερογένεια στην κατανομή του NAPL καθιστά τις έρευνες πεδίου πολύ δύσκολες. Οι παραδοσιακές μέθοδοι, που προαναφέρθηκαν, δεν μπορούν να παρέχουν σημαντική βοήθεια σε ετερογενή περιβάλλοντα, ενώ η παρεμβολή μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας οδηγεί σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Οι μέθοδοι PITT και DPTT ήταν οι πρώτες αποτελεσματικές απόπειρες για τη διερεύνηση ετερογενών ακόρεστων ζωνών. Εξάλλου, διευρύνοντας τις εφαρμογές του DPTT, είναι δυνατό με τη βοήθεια της μεθόδου να υπολογιστεί ο υπολειμματικός κορεσμός και επομένως η ποσότητα του NAPL, που εμφανίζεται στην εξεταζόμενη περιοχή.[7]

4.1.8 ΣΤΟΧΟΣ

Στη μελέτη αυτή, χρησιμοποιείται ένα μοντέλο προσομοίωσης ενός πειράματος – εφαρμογή της μεθόδου DPTT σε λυσίμετρο, το οποίο βασίζεται στον κώδικα R-UNSAT και έχει ήδη πιστοποιηθεί σε προηγούμενες εργασίες [27]. Ο στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι η πραγματοποίηση μίας ανάλυσης ευαισθησίας του μοντέλου με τη χρήση τριών αέριων ιχνηθετών: του SF6, του CFC11, και του CFC12, ώστε να διερευνηθεί η συμπεριφορά του μοντέλου σε ετερογενείς ακόρεστες ζώνες (ως

προς την ποσότητα του NAPL που εμφανίζεται σε αυτές). Η ανάλυση ευαισθησίας χωρίζεται σε δύο κομμάτια:

- Το πρώτο κομμάτι αφορά στην έρευνα της μεταφοράς των τριών ιχνηθετών μέσα σε έδαφος, στο οποίο βρίσκεται μία ρυπασμένη με NAPL ζώνη. Διερευνάται η επίδραση της κατακόρυφης μεταφοράς του σημείου εισαγωγής των αέριων ιχνηθετών καθώς και των σημείων δειγματοληψίας μέσα στην υπό εξέταση περιοχή του υπεδάφους (τόσο μέσα στη ρυπασμένη ζώνη όσο και εκτός αυτής).
- Το δεύτερο κομμάτι αφορά στην έρευνα της μεταφοράς των τριών ιχνηθετών μέσα σε έδαφος, στο οποίο εκτός από τη ρυπασμένη με NAPL ζώνη, που χρησιμοποιήθηκε στο πρώτο κομμάτι, προστίθεται και μία δεύτερη. Η δεύτερη ζώνη μεταφέρεται κατακόρυφα στην υπό εξέταση περιοχή (τόσο πάνω από τη ρυπασμένη ζώνη, όσο και κάτω από αυτή.)

Και στα δύο κομμάτια υπολογίζεται το κλάσμα του ιχνηθέτη στην αέρια φάση και κατ' επέκταση και ο κορεσμός του εδάφους σε NAPL.

4.2 ΘΕΩΡΙΑ

Οι πόροι του εδάφους θεωρούνται ως ένα ομογενές τριφασικό σύστημα, το οποίο περιέχει αέρα, νερό, και NAPL. Οι ιδιότητες του εδάφους είναι σταθερές για το χρονικό και χωρικό διάστημα που διερευνάται. Υποτίθεται ότι υπάρχει μία στιγμιαία αντιστρέψιμη και γραμμική ισορροπία μεταξύ των τριών φάσεων και του στερεού. Η κατανομή των αερίων ιχνηθετών μεταξύ των τριών φάσεων, που βρίσκονται στους πόρους, και της στερεάς φάσης των υλικών του εδάφους περιγράφεται με τις σταθερές κατανομής που φαίνονται στον πίνακα 1.

Η θεωρία για το DPTT αναπτύσσεται για το λυσιμέτρο με τη βοήθεια δύο ιχνηθετών (1 και 2). Μία μικρή ποσότητα αερίου εισάγεται σε διάφορα σημεία του λυσιμέτρου, τα οποία συνιστούν στιγμιαίες σημειακές πηγές. Οι αέριες συγκεντρώσεις C_a καθώς μεταβάλλονται με τον χρόνο κανονικοποιούνται, διότι διαιρούνται με τη συγκέντρωση εισαγωγής που δίνεται από τη σχέση:

$$C_{in} = \frac{m_o}{V_{in}} \quad (18)$$

Όπου:

C_{in} = συγκέντρωση εισαγωγής του αέριου ιχνηθέτη (gr/cm^3)

m_o = μάζα εισαγωγής του αέριου ιχνηθέτη (gr)

V_{in} = όγκος εισαγωγής του αέριου ιχνηθέτη (cm^3)

ώστε να προκύψει η σχετική συγκέντρωση C_r :

$$C_r = \frac{C_a}{C_{in}} \text{ (εξίσωση σχετικής συγκέντρωσης)} \quad (19)$$

Το κλάσμα του κάθε αέριου ιχνηθέτη f_a , που βρίσκεται στην αέρια φάση στο έδαφος, μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση

$$f_a = \frac{1}{1 + \frac{\rho_s \cdot (1 - \theta_t)}{K_s \theta_a} + \frac{\theta_w}{H \theta_a} + \frac{\theta_n}{K_n \theta_a}} \quad (20)$$

Όπου:

θ_a = το ποσοστό του συστατικού στην αέρια φάση

θ_w = το ποσοστό του συστατικού στην υδατική φάση

θ_n = το ποσοστό του συστατικού που έχει προσροφηθεί από τη φάση του NAPL

θ_t =το συνολικό πορώδες

ρ_s = πυκνότητα του στερεού

Οι λοιποί συντελεστές, που βρίσκονται στον τύπο, έχουν επεξηγηθεί προηγουμένως. Η σταθερά κατανομής K_S εκφράζεται με τον λόγο της σταθεράς του Henry H προς την σταθερά κατανομής K_d μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Η παράμετρος $1/f_a$ είναι ίση με την σταθερά καθυστέρησης:

$$R = (f_a)^{-1} \quad (21)$$

Η σταθερά καθυστέρησης R είναι μια παράμετρος, που χρησιμοποιείται για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της μεθόδου PITT.

Για την απλοποίηση της εξίσωσης (20) παραλείπεται ο δεύτερος όρος ο οποίος αντιπροσωπεύει την προσρόφηση στα στερεά καθώς επίσης και ο όρος που αντιστοιχεί στην κατανομή στην υδάτινη φάση. Επομένως, θεωρώντας τους δύο αέριους ιχνηθέτες

η εξίσωση (1) μπορεί να γραφτεί ως εξής.

$$\frac{f_{a,1}}{f_{a,2}} \approx \frac{1 + \frac{\theta_n}{K_{n,2}\theta_a}}{1 + \frac{\theta_n}{K_{n,1}\theta_a}} \quad (22)$$

Με την μετατροπή της εξίσωσης (20) μπορεί κανείς να υπολογίσει τον κορεσμό S_n σε NAPL.

$$S_n = \frac{\theta_n}{\theta_t} \quad (23)$$

$$S_n \approx \frac{\frac{f_{a,1}}{f_{a,2}} - 1}{\frac{1}{K_{n,2}} - \frac{f_{a,1}}{f_{a,2}} \cdot \frac{1}{K_{n,1}}} \cdot \frac{\theta_a}{\theta_t} \quad (24)$$

Θεωρώντας ότι λαμβάνεται υπόψη μόνο η διάχυση σε αέρια φάση, η γενική εξίσωση που εκφράζει την μεταφορά με διάχυση σε ένα ομογενές πορώδες μέσο είναι η εξής (τροποποιημένος νόμος του Fick):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)C_a = (f_a \tau D_m \nabla)C_a \quad (25)$$

Όπου:

∇ = ταυστής Laplace

D_m = συντελεστής αέριας μοριακής διάχυσης (cm^2/sec)

τ = παράγοντας δαιδαλώδους (tortuosity)

C_a = αέρια συγκέντρωση του ιχνηθέτη στο έδαφος (gr/cm^3).

Ο παράγοντας $f_a \tau D_m$ ονομάζεται όπως έχει προαναφερθεί αποτελεσματική σταθερά διάχυσης (De).

Έχουν βρεθεί ποικίλες αναλυτικές λύσεις για διαφορετικές αρχικές και οριακές συνθήκες για την εξίσωση (25). Η παρακάτω εξίσωση (26) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την μέθοδο DPTT για μια στιγμιαία σημειακή πηγή στο λυσίμετρο:

$$C_a(r, t) = \frac{m_0 f_a}{8\theta_a (f_a D_m \tau \pi t)^{1.5}} \exp\left(\frac{-r^2}{4f_a D_m \tau t}\right) \quad (26)$$

Η συγκέντρωση για $r=0$ δίνεται από την εξίσωση

$$C_a(0,t) = \frac{m_0 f_a}{8\theta_a (f_a D_m \tau \pi)^{1.5}} \times \frac{1}{t^{1.5}} \quad (27)$$

Από την εξίσωση (26) και θεωρώντας ότι $C_r = C_a V_{in}/m_0$ εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο λόγος $f_{a,1}/f_{a,2}$ δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\frac{f_{a,1}}{f_{a,2}} = \left(\frac{C_{r,2}(0,t)}{C_{r,1}(0,t)} \right)^2 \left(\frac{D_{m,2}}{D_{m,1}} \right)^3 \quad (28)$$

Η εξίσωση αυτή, φυσικά, ισχύει για την περίπτωση όπου $r=0$, δηλαδή ισχύει μόνο στο σημείο εισαγωγής του αερίου ιχνηθέτη. Σε απόσταση r από το σημείο εισαγωγής ο λόγος είναι ίσος με

$$\frac{f_{a,1}}{f_{a,2}} = \frac{t_{\max,2} D_{m,2}}{t_{\max,1} D_{m,1}} \quad (29)$$

Οι τιμές t_{\max} αντιστοιχούν στις χρονικές στιγμές που παρατηρείται η μέγιστη συγκέντρωση του ιχνηθέτη στην απόσταση r .

Ο λόγος, όπως φαίνεται από τα παραπάνω είναι ανεξάρτητος της απόστασης r από το σημείο εισαγωγής και επομένως δεν είναι απαραίτητο να υπολογιστεί με ακρίβεια η απόσταση αυτή. Πάντως με τον υπολογισμό των καμπύλων διάχυσης (breakthrough) μπορεί να γίνει η εκτίμηση του κορεσμού S_n από την εξίσωση (24) ακόμη και αν η απόσταση r δεν είναι ακριβώς γνωστή.[7],[26]

4.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

4.3.1 ΟΙ ΑΕΡΙΟΙ ΙΧΝΗΘΕΤΕΣ

SF₆

Το εξαφθορο-σουλφίδιο είναι ένα αέριο (στις συνήθεις θερμοκρασίες), που αποτελείται από ένα άτομο θείου και έξι άτομα φθορίου. Είναι άχρωμο, μη τοξικό, μη εύφλεκτο και διαλυτό στο νερό καθώς και σε άλλα ρευστά. Σε συνήθεις θερμοκρασίες είναι μη διαβρωτικό και σχετικά αδρανές, αλλά σε θερμοκρασίες πάνω από 500°C αποσυντίθεται και τα προϊόντα αποσύνθεσης (φθόριο) αντιδρούν με πάρα πολλές ενώσεις, ιδιαίτερος με ατμούς. Χρησιμοποιείται ως μονωτικό κυρίως στην κατασκευή αγωγών, ημιαγωγών και μετασχηματιστών. Η μοριακή του δομή είναι η εξής:



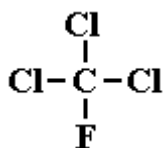
Εξαιτίας του γεγονότος ότι το SF₆ δεν είναι οργανικό αέριο, παρουσιάζει τη μικρότερη κατανομή στο έδαφος αποτελώντας τον περισσότερο συντηρητικό ιχνηθέτη.[28],[29],[30]

CFCs

Οι χλωρο-φθοράνθρακες είναι ανθρωπογενή αέρια, που αποτελούνται από άνθρακα, χλώριο και φθόριο, όπως φαίνεται και από την ονομασία τους. Προκύπτουν από τα αλκάνια με αντικατάσταση ενός ή περισσοτέρων υδρογόνων από αλογόνα, δηλαδή φθόριο και χλώριο. Είναι άχρωμα, αδρανή, αδιάλυτα στο νερό, μη τοξικά και μη εύφλεκτα και για όλους τους παραπάνω λόγους χρησιμοποιούνται ως αέριοι ιχνηθέτες. Γενικά, είναι άοσμα, ωστόσο σε υψηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζουν μία ελαφριά αιθέρια οσμή. Η ευρεία εφαρμογή τους στο παρελθόν, κυρίως ως ψυκτικά αέρια, σταμάτησε το 1996, λόγω της εξαιρετικά επιβλαβούς δράσης τους στο στρώμα του όζοντος. Τα CFCs που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι το CFC11 και CFC12.[31]

CFC11 (CCl₃F)

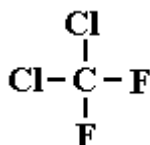
Το CFC11 ή αλλιώς τριχλωροφθορομεθάνιο έχει την εξής μοριακή δομή:



Εξαιτίας της σχετικά υψηλής σταθεράς κατανομής μεταξύ της οκτανόλης και του νερού (log kow=2.53) το CFC11 αναμένεται να παρουσιάζει σημαντική προσρόφηση στα στερεά, πράγμα που το καθιστά το λιγότερο συντηρητικό συστατικό της προσομοίωσης. Η βιοαποδομησιμότητα του συστατικού είναι σχεδόν αμελητέα.

CFC12 (CCl₂F₂)

Το CFC12 ή αλλιώς διχλωροδιφθορομεθάνιο έχει την εξής μοριακή δομή:



Εξαιτίας της μικρότερης σταθεράς κατανομής μεταξύ της οκτανόλης και του νερού (log kow=2.16), το CFC12 αναμένεται να προσροφάται από το έδαφος, αλλά όχι σε τόσο μεγάλο βαθμό, όπως το CFC11. Η βιοαποδομησιμότητα και αυτού του συστατικού είναι σχεδόν αμελητέα.[28],[29],[31],[32]

Στον πίνακα 2 που ακολουθεί φαίνονται οι κύριες ιδιότητες των αερίων ιχνηθετών.

Πίνακας 2: Κύριες ιδιότητες των ιχνηθετών

Ιδιότητες	SF ₆	CFC12	CFC11
Μοριακό βάρος	146.05 gr/mol	120.93 gr/mol	137.7 gr/mol
Πυκνότητα (αέριο)	6.27 kg/m ³ (1 bar, 15°C)	5.11 kg/m ³ (1 bar, 15 °C)	5.04 kg/m ³ (25°C)
Ιξώδες (αέριο)	1.61E-4 poise (25 °C)	1.16E-4 poise (0°C)	0.0105 mPa. (24 °C)
Σημείο βρασμού	-63 °C	-29.8°C	23.8 C
Τάση ατμών	10.62 bar (20 °C)	4.850 mm Hg (25 °C)	1.03 bar (25 °C)

4.3.2 ΛΥΣΙΜΕΤΡΟ

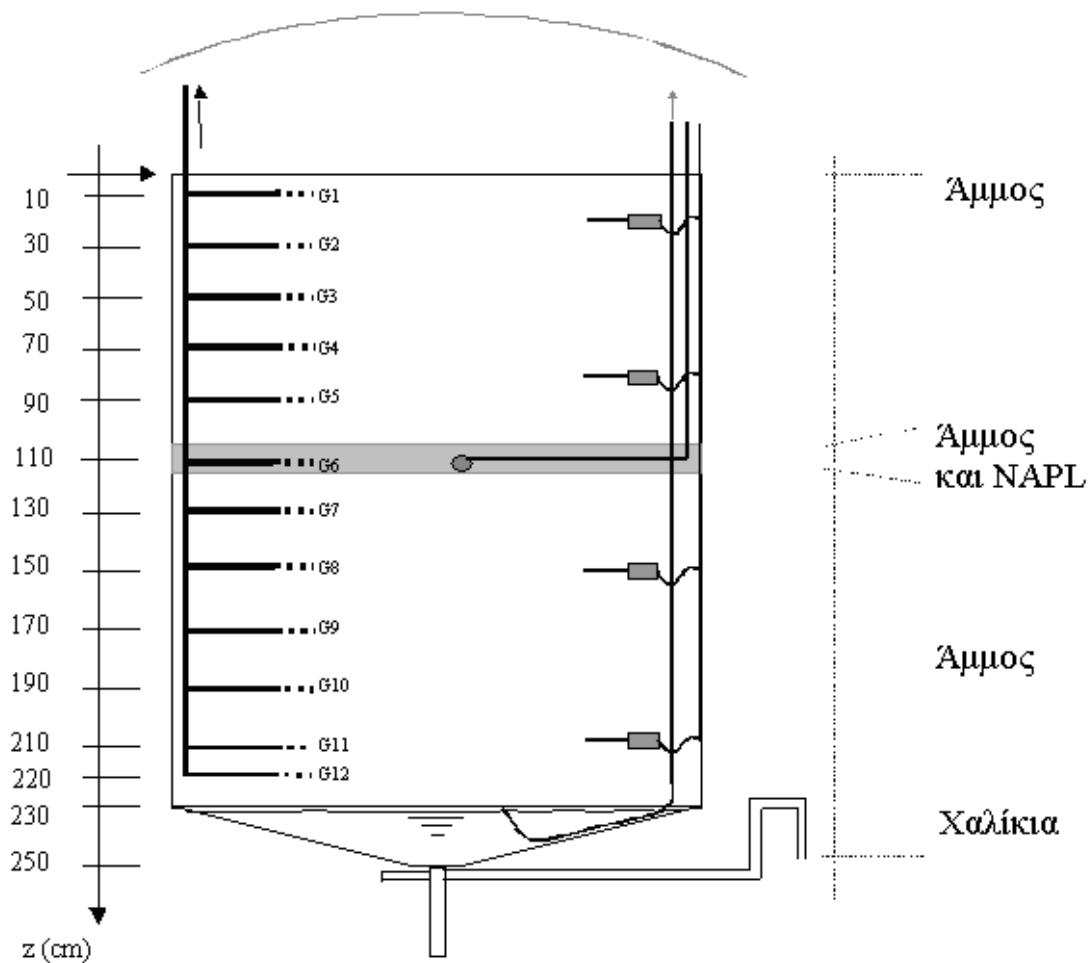
Τα δεδομένα, που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία, προήλθαν από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ένα κυλινδρικό λυσίμετρο μεγάλων διαστάσεων, με διάμετρο 1.2 m και βάθος 2.5 m. Το λυσίμετρο πληρώθηκε με χονδρόκοκκη αλλουβιακή άμμο, προερχόμενη από το δέλτα του ποταμού Rhone, της λίμνης της Γένοβας. Το προκύπτον ολικό πορώδες ήταν ίσο με 0.41. Η άμμος είχε οργανικό περιεχόμενο σε άνθρακα f_{oc} της τάξης $0.2 \pm 0.1\%$ και την ακόλουθη κοκκομετρική διαβάθμιση: < 4 mm: 99% του βάρους, < 2 mm: 89.7%, < 1 mm: 78.5%, < 0.5 mm: 50.2%, < 0.25 mm: 19.1%, < 0.1 mm: 2.5%. Σε βάθη μεταξύ 1.0 και 1.2 m, προστέθηκαν 0.226 m³ της ίδιας άμμου ρυπασμένης με ένα τεχνητό μίγμα NAPL. Το NAPL και η άμμος αναμίχθηκαν σε έναν αναμικτήρα για σκυρόδεμα, ώστε να επιτευχθεί ένας υπολειμματικός κορεσμός S_n για το NAPL κατά προσέγγιση ίσος με 2.8% του ολικού πορώδους. Το λυσίμετρο ήταν ανοιχτό στην ατμόσφαιρα, ενώ για λόγους προστασίας από τις διάφορες καιρικές συνθήκες, καλύφθηκε το πάνω μέρος του, με ένα είδος οροφής. Ένας τριχοειδής σωλήνας μήκους 1.5 m από ανοξείδωτο χάλυβα (1 / 16 in.) τοποθετήθηκε, με σκοπό τη δημιουργία σημείου εισαγωγής σε βάθος 1.1 m στο κέντρο της ρυπασμένης ζώνης. (σωλήνας A). Ένας πανομοιότυπος σωλήνας τοποθετήθηκε με στόχο την αφαίρεση δειγμάτων. Ο ακριβής όγκος των σωλήνων ήταν 0.7mL. Συμπληρωματικά ζεύγη σωλήνων τοποθετήθηκαν με σκοπό την εισαγωγή ή την δειγματοληψία σε βάθος 0.8 m στο κέντρο του λυσίμετρου (σωλήνας B), αλλά και σε

βάθος 1.1 m σε απόσταση όμως 30 cm από το κέντρο του λυσιμέτρου (σωλήνας C). Αρκετοί αισθητήρες (reflectometry probes) και θερμομέτρα ενσωματώθηκαν σε διαφορετικά βάθη για τη μέτρηση του ποσοστού του νερού θ_w και της θερμοκρασίας T. Οι τιμές που προέκυψαν είναι 0.06 και 10°C αντίστοιχα. Στον πίνακα 3 φαίνονται περιληπτικά οι φυσικές παράμετροι του πειράματος, όπως αυτές προσομοιώνονται στο μοντέλο.[7]

Στο σχήμα 7 απεικονίζεται σχηματικά η διάταξη του λυσιμέτρου.

Πίνακας 3: Φυσικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται κατά την προσομοίωση

Ακτίνα του λυσιμέτρου (cm)	60
Βάθος (cm)	250
Θερμοκρασία ακόρεστης ζώνης (°C)	10
Πίεση ακόρεστης ζώνης (mm Hg)	760
Ρυθμός επαναφόρτισης (cm/yr)	0
Πορώδες (-)	0.41
Ποσοστό νερού στην ακόρεστη ζώνη (-)	0.06
Συντελεστής δαιδαλώδους αέριας φάσης (-)	0.5136
Πυκνότητα κύριας μάζας ρυπασμένης ζώνης (gr/cm ³)	1



Σχήμα 7: Πειραματική διάταξη του λυσιμέτρου

4.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι αέριοι ιχνηθέτες εισήχθησαν στο λυσίμετρο με τη βοήθεια μίας σύριγγας στην οποία η συγκέντρωση του καθενός ήταν 1500 ppmv για το SF₆, 2000 ppmv για το CFC12 και 500 ppmv για το CFC11.

Το πρώτο κομμάτι της ανάλυσης ευαισθησίας, που αφορά στη μεταφορά του σημείου εισαγωγής διακρίνεται σε δύο ειδών πειράματα: τα πειράματα L1 και τα L2.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ L1: οι ιχνηθέτες εισάγονται μέσα στη ρυπασμένη ζώνη. Τα διάφορα σημεία εισαγωγής και δειγματοληψίας φαίνονται στον πίνακα 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ L2: οι ιχνηθέτες εισάγονται εκτός της ρυπασμένης ζώνης. Τα διάφορα

σημεία εισαγωγής και δειγματοληψίας φαίνονται στον πίνακα 4

Στο δεύτερο κομμάτι γίνεται προσθήκη μιας δεύτερης ζώνης NAPL, η οποία μεταφέρεται άνω και κάτω της αρχικής ζώνης. Τα σημεία εισαγωγής και δειγματοληψίας για το δεύτερο κομμάτι της ανάλυσης ευαισθησίας, που αφορά στη μεταφορά της ρυπασμένης ζώνης, φαίνονται στον πίνακα 5. Επιπλέον, στον ίδιο πίνακα φαίνονται και τα βάθη, όπου έχουν τοποθετηθεί οι ρυπασμένες ζώνες.

Τόσο για σημεία εισαγωγής όσο και για τα σημεία δειγματοληψίας, ορίζονται οι συντεταγμένες (z, r). Ορίζεται, δηλαδή, η οριζόντια απόσταση από το κέντρο ($r=0$) του λυσιμέτρου και η κάθετη απόσταση (βάθος) από την επιφάνεια ($z=0$) του εδάφους.

Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων L1 και L2

Μεταφορά σημείου εισαγωγής	Σημείο (z, r) δειγματοληψίας A	Σημείο (z, r) εισαγωγής B	Σημείο (z, r) δειγματοληψίας C
ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ L2	70, 30	70, 0	110, 0
	90, 30	90, 0	110, 0
ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ L1	100, 30	100, 0	110, 0
	110, 30	110, 0	110, 0
	115, 30	115, 0	110, 0
	120, 30	120, 0	110, 0
ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ L2	160, 30	160, 0	110, 0
	200, 30	200, 0	110, 0

Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας του πειράματος των ζωνών

Μεταφορά ρυπασμένης ζώνης	Τοποθεσία (βάθος) ρυπασμένης ζώνης	Σημείο (z, r) εισαγωγής A	Σημείο (z, r) δειγματοληψίας B	Σημείο (z, r) δειγματοληψίας C	S_n
ZΩNH 1	80-120cm	110, 0	110, 30	80, 0	2.8
ZΩNH 2	100-140cm	110, 0	110, 30	80, 0	2.8
ZΩNH 3	100-120 & 40-60cm	110, 0	110, 30	80, 0	2.8
ZΩNH4	100-120 & 175-195cm	110, 0	110, 30	80, 0	2.8
ZΩNH 5	100-120cm	110, 0	110, 30	80, 0	2.8
ZΩNH 6	100-120cm (ρ _b =2)	110, 0	110, 30	80, 0	5.6

4.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Κατά τη μοντελοποίηση των δεδομένων, θεωρήθηκε ότι οι μηχανισμοί, που λαμβάνονται υπόψη, είναι η διάχυση στην αέρια και στην υγρή φάση, καθώς και η προσρόφηση στην οργανική φάση του NAPL και στην υδατική φάση των πόρων. Εδώ, πρέπει να σημειωθεί ότι η διάχυση στην υγρή φάση είναι κατά 4-5 τάξεις μεγέθους μικρότερη από τη διάχυση στην αέρια φάση και για τον λόγο αυτό η σταθερά της διάχυσης στην υγρή φάση λαμβάνεται (για λόγους απλοποίησης) ίση με $1 \cdot 10^{-5}$ (cm²/sec).

Η εξίσωση που επιλύει το μοντέλο δε λαμβάνει υπόψη τη βιοαποδόμηση και την προσρόφηση στο στερεό, με αποτέλεσμα η εξίσωση μεταφοράς που επιλύεται (για ένα μόνο συστατικό, ενώ το R-UNSAT δίνει τη δυνατότητα για σύγχρονη επίλυση πολλαπλών συστατικών) να παίρνει την εξής μορφή για τη συγκεκριμένη εφαρμογή:

$$A * \frac{\partial C_g}{\partial t} - \nabla \cdot (D \nabla C_g) = 0 \quad (30)$$

$$A = f_a + (f_w / H) + (k_n \cdot \rho_b / H) \quad (31)$$

$$D = D_{ge} + (D_{we} / H) \quad (32)$$

$$D_{ge} = D_m \theta_a \tau \quad (33)$$

Όπου:

f_a = κλάσμα της μάζας του αερίου συστατικού στην αέρια φάση

f_w = κλάσμα της μάζας του αερίου συστατικού στην υγρή φάση

H = σταθερά του Henry

K_n = σταθερά κατανομής του αερίου συστατικού στην οργανική φάση του NAPL

ρ_b = Πυκνότητα κύριας μάζας (gr/cm³)

D_{ge} = συντελεστής αέριας διάχυσης (cm²/sec)

D_{we} = συντελεστής διάχυσης στην υγρή φάση (cm²/sec)

D_m = συντελεστής αέριας μοριακής διάχυσης (cm²/sec)

τ = παράγοντας δαιδαλώδους (tortuosity)

θ_a = το ποσοστό του συστατικού στην αέρια φάση

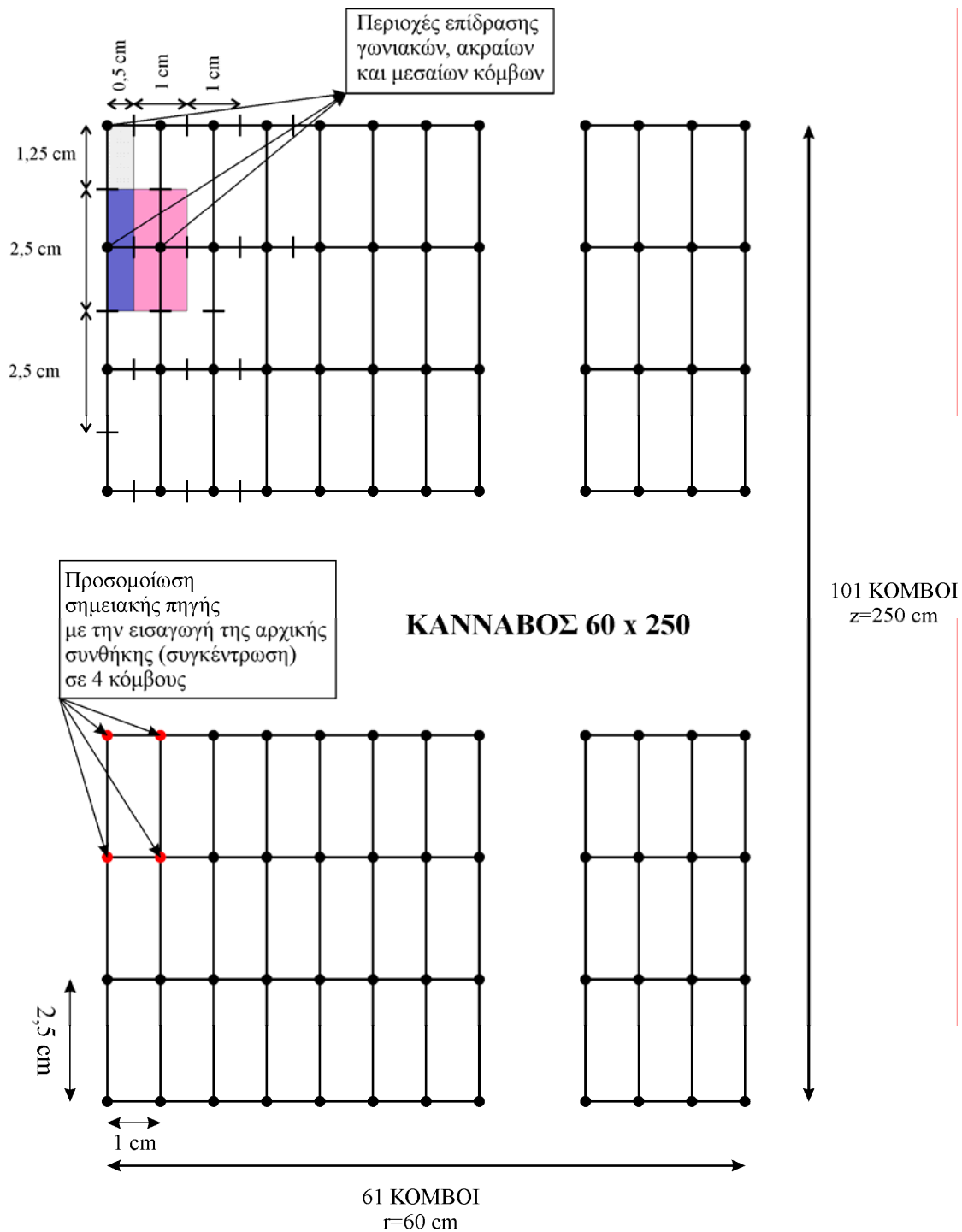
Η μοντελοποίηση του λυσιμέτρου έγινε σε κυκλικές συντεταγμένες (r,z), ώστε να προσομοιωθεί το πραγματικό σχήμα του. Επειδή το μοντέλο θεωρεί ότι υπάρχει

συμμετρία με άξονα την ευθεία, που περνάει από το κέντρο του λυσιμέτρου, εξετάζει μόνο μία ορθογωνική τομή του λυσιμέτρου με πλάτος την ακτίνα (r) του λυσιμέτρου και μήκος το βάθος (z) του λυσιμέτρου. Οι τιμές της συγκέντρωσης σε όλα τα υπόλοιπα σημεία του λυσιμέτρου είναι συμμετρικές προς αυτές, που υπολογίζονται για την ορθογωνική τομή. (στο κεφάλαιο 3.1.2 εμφανίζεται το σχήμα 4 της περιοχής του μοντέλου). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η περιοχή του καννάβου του μοντέλου ορίστηκε με $r=60$ cm και $z=250$ cm και στη συνέχεια χωρίστηκε σε 61 και 101 κόμβους οριζόντια και κατακόρυφα αντίστοιχα. Επομένως, η οριζόντια απόσταση μεταξύ των κόμβων είναι 1cm και η κατακόρυφη 2.5 cm. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ο κάθε κόμβος περιέχει πληροφορία, που καλύπτει τη μισή απόσταση (0,5 cm οριζόντια και 1,25 cm κατακόρυφα) τόσο από τη μία όσο και από την άλλη μεριά του κόμβου.

Η διάχυση στον ελεύθερο αέρα στην επιφάνεια του εδάφους θεωρήθηκε ότι είναι αρκετά γρήγορη, ώστε να δικαιολογεί την ανώτατη οριακή συνθήκη $C_g=0$. Το κατώτατο όριο και τα τοιχώματα του λυσιμέτρου είναι αδιαπέρατα και για τον λόγο αυτό ορίστηκαν ως οριακές συνθήκες $dC_g/dz=0$, $dC_g/dr=0$. Η αρχική συνθήκη ορίστηκε από τη γνωστή συγκέντρωση εισαγωγής του αερίου ιχνηθέτη σε ένα συγκεκριμένο σημείο. Ουσιαστικά, έγινε προσομοίωση μίας στιγμιαίας σημειακής πηγής με την εισαγωγή της γνωστής αέριας συγκέντρωσης σε τέσσερις γειτονικούς κόμβους, όπου $r=0$ (οι κόμβοι σχηματίζουν έναν μικρό κύλινδρο). Από τους τέσσερις κόμβους, οι δύο βρίσκονται στο σημείο ($z_1=1.1$ m), όπου θεωρείται ότι βρίσκεται η σημειακή πηγή και οι άλλοι δύο στο αμέσως επόμενο ($z_2=1.125$ m). Στο σχήμα 8 απεικονίζεται η περιοχή του μοντέλου (κάνναβος) συμπεριλαμβανομένων και των κόμβων εισαγωγής. Εδώ, πρέπει να επισημανθεί ότι το μοντέλο μετρά τις κατακόρυφες αποστάσεις (z) από το κατώτερο σημείο (βλ. Σχήμα 4).

Η προσομοίωση της ρυπασμένης με NAPL ζώνης πραγματοποιήθηκε με την χρήση της επιλογής της στρωματοποιημένης ακόρεστης ζώνης, που δίνεται από το μοντέλο.

Το μοντέλο για τις περισσότερες περιπτώσεις έτρεξε για 8 ώρες με χρονικό βήμα 0.05 ώρες. Ωστόσο, υπήρχαν και ορισμένες περιπτώσεις, στις οποίες κατέστη απαραίτητο να τρέξει για περισσότερο, διότι δεν είχε παρουσιαστεί μέγιστη συγκέντρωση των αέριων συστατικών μέσα στο διάστημα των 8 ωρών. Η χρονική στιγμή, στην οποία μεγιστοποιείται η συγκέντρωση εισέρχεται στην εξίσωση (10) για τον υπολογισμό του υπολειμματικού κορεσμού στα σημεία δειγματοληψίας ($r \neq 0$). [7], [33]



Σχήμα 8: Περιοχή του μοντέλου (κάνναβος 60*250)

Τόσο στα πειράματα L1 της μεταφοράς του σημείου εισαγωγής, όσο και κατά τη μεταφορά της ρυπασμένης ζώνης, για την προσομοίωση των συγκεντρώσεων των αέριων ιχνηθετών στην σύριγγα σε αέριες συγκεντρώσεις εισαγωγής στο μοντέλο εφαρμόζονται οι παρακάτω εξισώσεις:

$$Ca = a * \frac{m_{in}}{(V_{kan} \cdot \theta_a)} \quad (34)$$

$$a = \frac{k_n \cdot \theta_n}{(k_n \cdot \theta_n + \theta_a)} \quad (35)$$

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot d \quad (36)$$

Στο κομμάτι της μεταφοράς του σημείου εισαγωγής και ειδικότερα στα πειράματα L2, για την προσομοίωση των συγκεντρώσεων των αέριων ιχνηθετών στην σύριγγα σε αέριες συγκεντρώσεις εισαγωγής στο μοντέλο, εφαρμόζεται η παρακάτω εξίσωση (που προκύπτει από τις παραπάνω για $k_n=0$, εφόσον η εισαγωγή του ιχνηθέτη πραγματοποιείται σε ένα σημείο εκτός της ρυπασμένης ζώνης):

$$Ca = \frac{m_{in}}{(V_{καν} \cdot \theta_a)} \quad (37)$$

Όπου:

C_a = αέρια συγκέντρωση εισαγωγής στο μοντέλο (gr/cm³)

m_{in} = μάζα αέριου ιχνηθέτη στη σύριγγα (gr)

$V_{καν}$ = όγκος του καννάβου, που σχηματίζεται από τους τέσσερις κόμβους στο σημείο εισαγωγής (cm³)

θ_a = το ποσοστό του ιχνηθέτη στην αέρια φάση

θ_n = το ποσοστό του ιχνηθέτη που έχει προσροφηθεί από τη φάση του NAPL

k_n = σταθερά κατανομής μεταξύ αέρα

r = ακτίνα του καννάβου, που σχηματίζεται από τους τέσσερις κόμβους στο σημείο εισαγωγής (cm)

d = ύψος του καννάβου, που σχηματίζεται από τους τέσσερις κόμβους στο σημείο εισαγωγής (cm)

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, είναι φανερό ότι οι τιμές των r και d , που χρησιμοποιούνται σε όλες τις περιπτώσεις είναι οι εξής:

$r=1.5$ cm

$d=2.5$ cm

Οι τελικές συγκεντρώσεις εισαγωγής στο μοντέλο εμφανίζονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 6: Τελικές συγκεντρώσεις εισαγωγής στο μοντέλο

Συγκεντρώσεις εισαγωγής μοντέλου (gr/cm ³)			
ΠΕΙΡΑΜΑ	SF6	CFC11	CFC12
L1 και ΖΩΝΕΣ(1,2,3,4,5)	6.07 E-04	2.09E-05	4.33E-04
ΖΩΝΗ 6	6.02 E-04	1.06E-05	2.77E-04
L2	6.07 E-04	2.02 E-04	8.09E-04

4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ L1 ΚΑΙ L2

Και για τα δύο πειράματα L1 και L2 στα οποία το σημείο εισαγωγής μεταφέρεται εντός και εκτός της ρυπασμένης ζώνης, δημιουργήθηκαν διαγράμματα (σχήματα 9-16) που απεικονίζουν τη μεταβολή της σχετικής συγκέντρωσης από την εξίσωση (19) των τριών ιχνηθετών σε συνάρτηση με τον χρόνο για κάθε σημείο δειγματοληψίας (A, B, C συμπεριλαμβανομένου και του σημείου εισαγωγής).

Στον τίτλο του κάθε διαγράμματος π.χ. “L1, ID=100cm, Σημείο C” αρχικά εμφανίζεται το πείραμα (L1), στη συνέχεια το βάθος εισαγωγής (Injection Depth, ID=100cm) και τέλος το σημείο (Σημείο C) στο οποίο αναφέρονται οι σχετικές συγκεντρώσεις του διαγράμματος.

Για το πείραμα L1, στα διαγράμματα που αφορούν τα σημεία A και C, ο πιο συντηρητικός ιχνηθέτης SF6 εμφανίζει πρώτος μέγιστο και ακολουθούν ο CFC12 και τελικά ο CFC11, που είναι οι μη συντηρητικοί ιχνηθέτες. Η μορφή των διαγραμμάτων εξηγείται από την ιδιότητα των λιγότερο συντηρητικών ιχνηθετών να προσροφώνται στην οργανική φάση του NAPL, με αποτέλεσμα να καθυστερείται η μεταφορά τους μες στη ρυπασμένη ζώνη. Όσο λιγότερο συντηρητικός είναι ο ιχνηθέτης τόσο πιο έντονο είναι το φαινόμενο της προσρόφησης και επομένως μεγαλύτερη η καθυστέρηση στη μεταφορά του ιχνηθέτη.

Επίσης στο πείραμα L1, από τα διαγράμματα στο σημείο A, φαίνεται ότι όταν το σημείο εισαγωγής βρίσκεται στο άνω κομμάτι της ρυπασμένης ζώνης (σε βάθος ID=110 cm και ID=100 cm), ο ιχνηθέτης SF6 εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης, έπειτα ο CFC12 και τελικά τις μικρότερες τιμές τις εμφανίζει CFC11. Στην περίπτωση που ο ιχνηθέτης εισάγεται στο κατώτερο κομμάτι της ρυπασμένης ζώνης (σε βάθος μεγαλύτερο των 110 cm), τα διαγράμματα είναι πιο πολύπλοκα και ενώ στην αρχή εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα ID=110 cm και ID=100 cm, μετά το πέρας της πρώτης ώρας ο CFC11 παίρνει τις μεγαλύτερες τιμές, και έπονται ο CFC12 και ο SF6. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα της προσρόφησης και της σταδιακής εκρόφησης με τον χρόνο.

Στο σημείο C όλα τα διαγράμματα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά και ίδια με

εκείνη των διαγραμμάτων του σημείου A με σημεία εισαγωγής σε βάθος ID=110 και ID=d100 cm.

Τέλος, στο σημείο εισαγωγής B, φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του SF6 μειώνονται με τους γρηγορότερους ρυθμούς, ενώ του CFC12 και του CFC11 με πιο αργούς ρυθμούς. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, εξαιτίας της προσρόφησης στο NAPL των λιγότερο συντηρητικών ιχνηθετών.

Για το πείραμα L2, στα διαγράμματα που αφορούν τα σημεία A, ο πιο συντηρητικός ιχνηθέτης SF6 εμφανίζει πρώτος μέγιστο και ακολουθούν ο CFC12 και τελικά CFC11, που είναι οι μη συντηρητικοί ιχνηθέτες. Η μορφή αυτή των διαγραμμάτων εξηγείται από την ιδιότητα των λιγότερο συντηρητικών ιχνηθετών να προσροφώνται στην οργανική φάση του NAPL. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί και για το πείραμα L1.

Στο πείραμα L2, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (για τα σημεία A) των αερίων ιχνηθετών εμφανίζονται στην περίπτωση, που το σημείο εισαγωγής είναι το ID=90 cm. Το σημείο αυτό είναι το κοντινότερο ως προς τη ρυπασμένη ζώνη. Παρατηρείται, επίσης, ότι καθώς το σημείο εισαγωγής του ιχνηθέτη απομακρύνεται από τη ρυπασμένη με NAPL ζώνη, τόσο μειώνονται οι σχετικές συγκεντρώσεις. Άρα, για να είναι σε θέση το μοντέλο να δώσει αποτελέσματα, θα πρέπει οι ιχνηθέτες να βρίσκονται όσο το δυνατόν πλησίον της ζώνης NAPL.

Από τα διαγράμματα στο σημείο εισαγωγής B και στο σημείο C, φαίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ιχνηθετών, πράγμα που σημαίνει ότι σε αντίθεση με το σημείο A, δεν αναγνωρίζεται η ύπαρξη NAPL στο έδαφος που μελετάται. Εξαιρέση, ίσως, να μπορούσε να αποτελέσει το σημείο εισαγωγής ID=90 cm, το οποίο παρουσιάζει μία ελαφριά διαφοροποίηση.

Επιπλέον, τόσο για το πείραμα L1 όσο και για το L2 έγιναν ορισμένα διαγράμματα (σχήματα 17-20), όπου ομαδοποιείται η συνολική συμπεριφορά του κάθε ιχνηθέτη σε όλα τα σημεία (A, B, C).

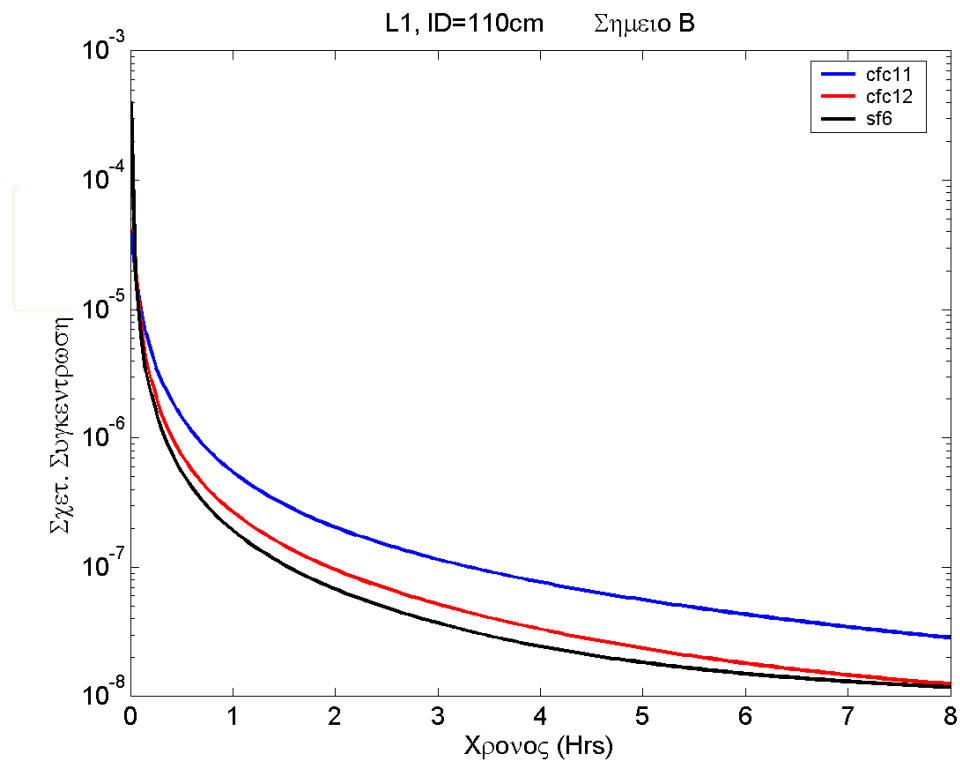
Ειδικότερα, στα σχήματα που αφορούν το πείραμα L1 (σχήματα 17-18) διαφαίνεται ότι στο σημείο C παρατηρούνται οι μικρότερες συγκεντρώσεις των ιχνηθετών και οι διαφορές μεταξύ αυτών και των συγκεντρώσεων των λοιπών σημείων μπορεί να φτάσει και τις 5 τάξεις μεγέθους. Επομένως, οι ιχνηθέτες μεταφέρονται κυρίως κατά την οριζόντια διεύθυνση και σε μικρότερο ποσοστό στην κατακόρυφη. Εξάλλου, τις

μικρότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζει ο λιγότερο συντηρητικός ιχνηθέτης, το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη NAPL και κατά τον κατακόρυφο άξονα.

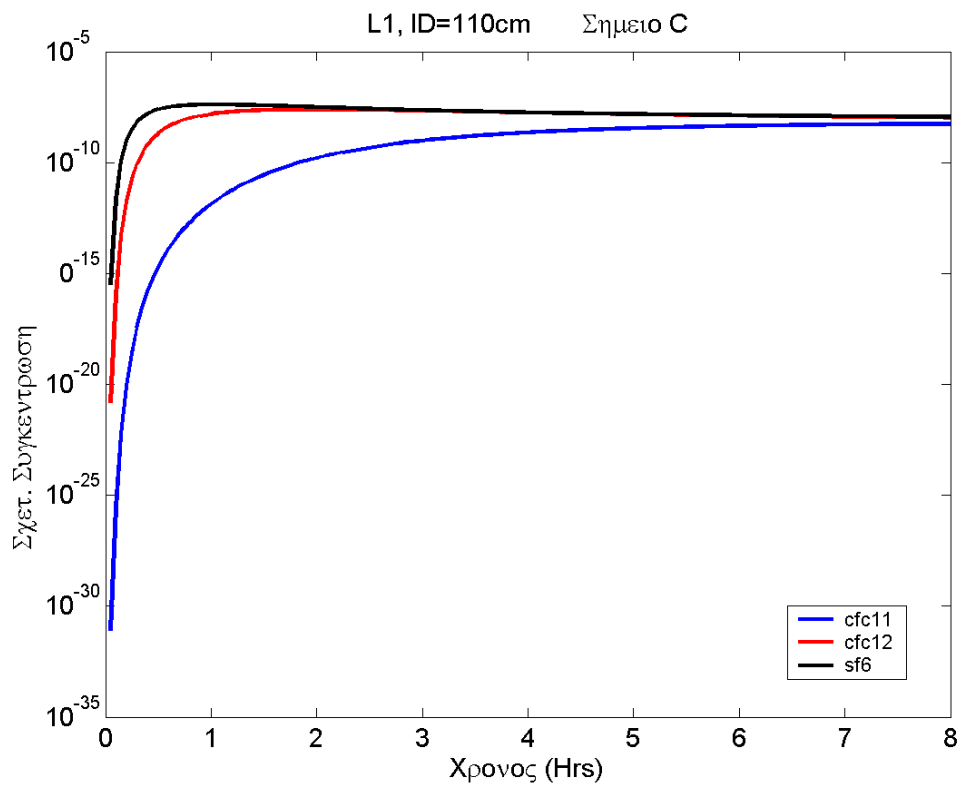
Επιπλέον, στα σχήματα αυτά, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η συντηρητική συμπεριφορά του SF₆, που δεν επηρεάζεται καθόλου από την οργανική φάση. Για τον λόγο αυτό, οι συγκεντρώσεις του παραμένουν σχεδόν ίδιες, ανεξάρτητα από το σημείο εισαγωγής του ιχνηθέτη, σε αντίθεση με τους μη συντηρητικούς ιχνηθέτες.

Από τα διαγράμματα που αφορούν το πείραμα L2 (σχήματα 19-20), διαφαίνεται ότι στα σημεία B και C οι σχετικές συγκεντρώσεις δεν υφίστανται αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις ανάλογα με την τοποθέτηση του σημείου εισαγωγής, παρά μόνο στο A.

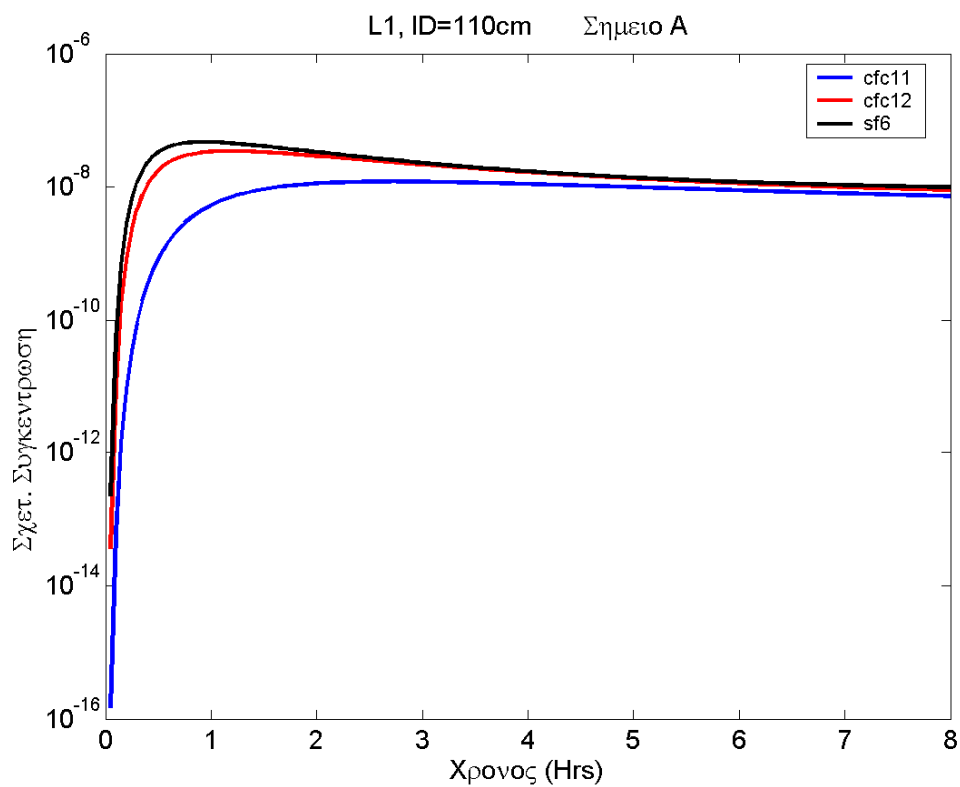
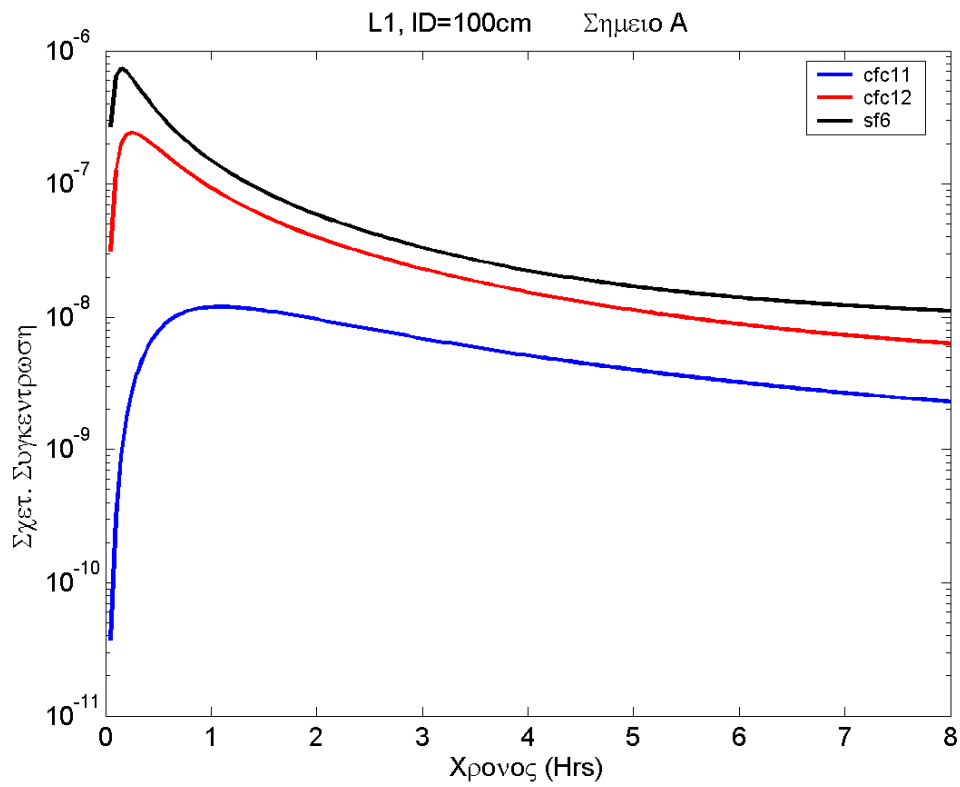
Τέλος, οι μικρότερες συγκεντρώσεις των ιχνηθετών παρατηρούνται στο σημείο A, όπου παρουσιάζονται και οι διαφοροποιήσεις, ενώ τη μικρότερη συγκέντρωση την εμφανίζει πάντα η περίπτωση ID=200 cm και έπονται οι ID=160 cm, ID=70 cm, και ID=90 cm.



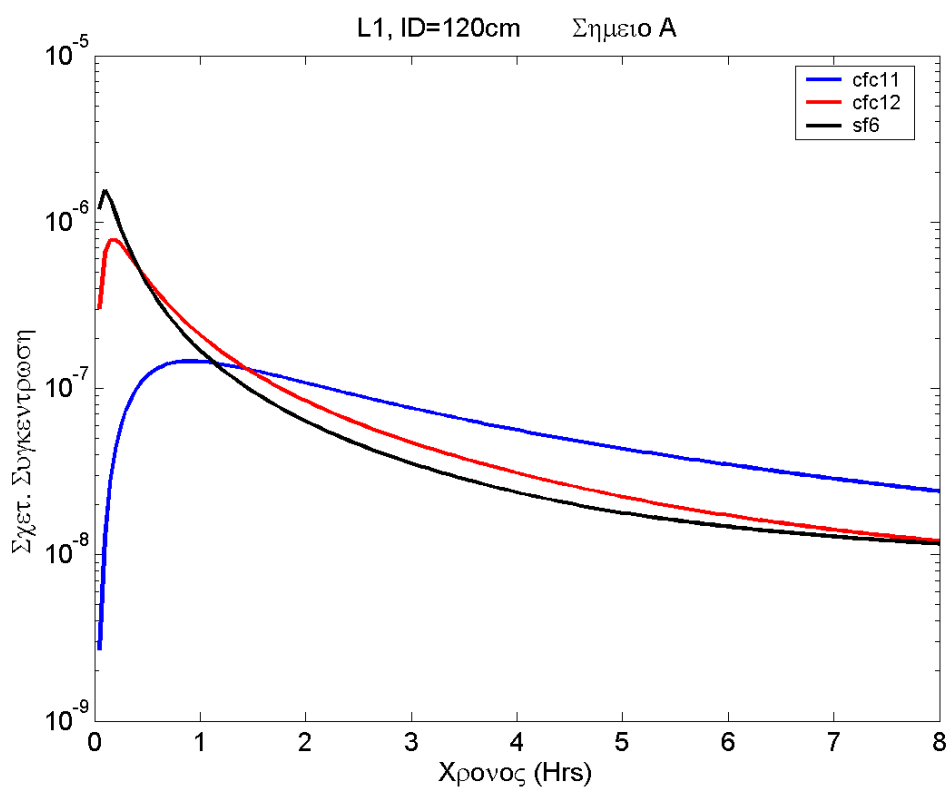
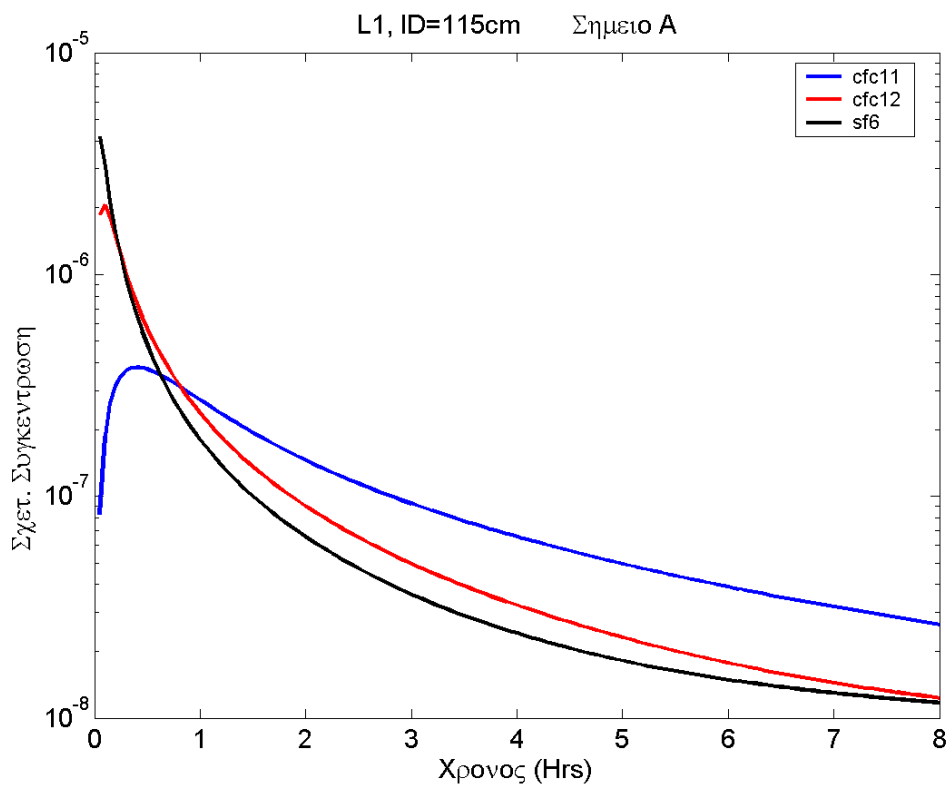
Σχήμα 9: Χαρακτηριστικό παράδειγμα μεταβολής των σχετικών συγκεντρώσεων των τριών ιζηθετών στο σημείο εισαγωγής B, για το πείραμα L1.



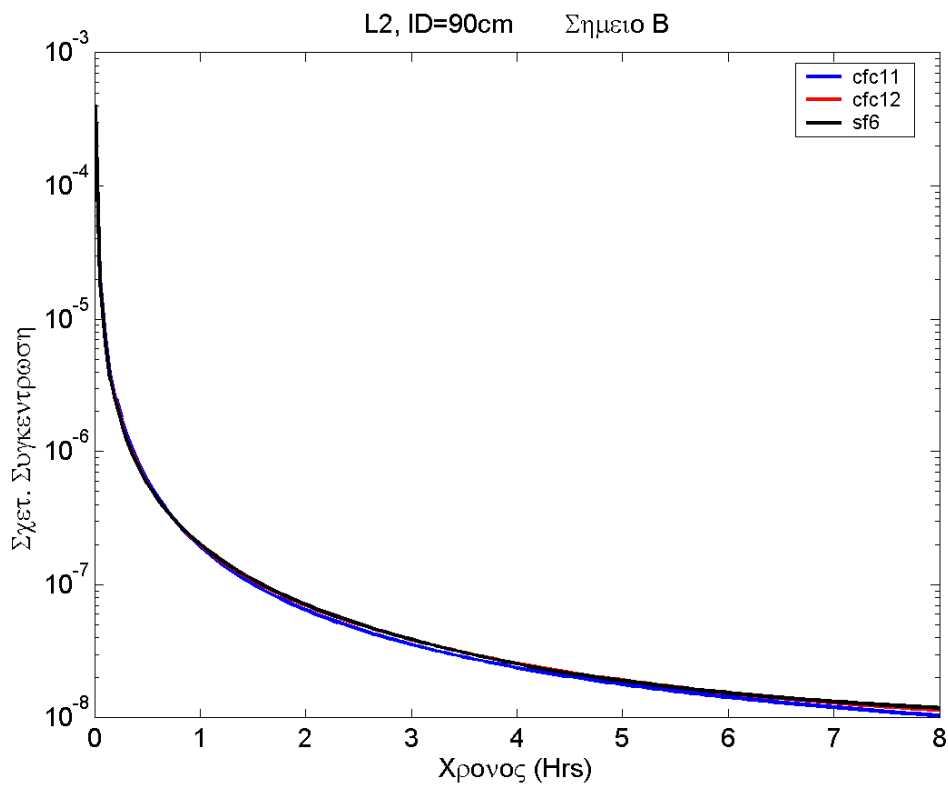
Σχήμα10: Χαρακτηριστικό παράδειγμα μεταβολής των σχετικών συγκεντρώσεων των ιζηθετών στο σημείο C, για το πείραμα L1.



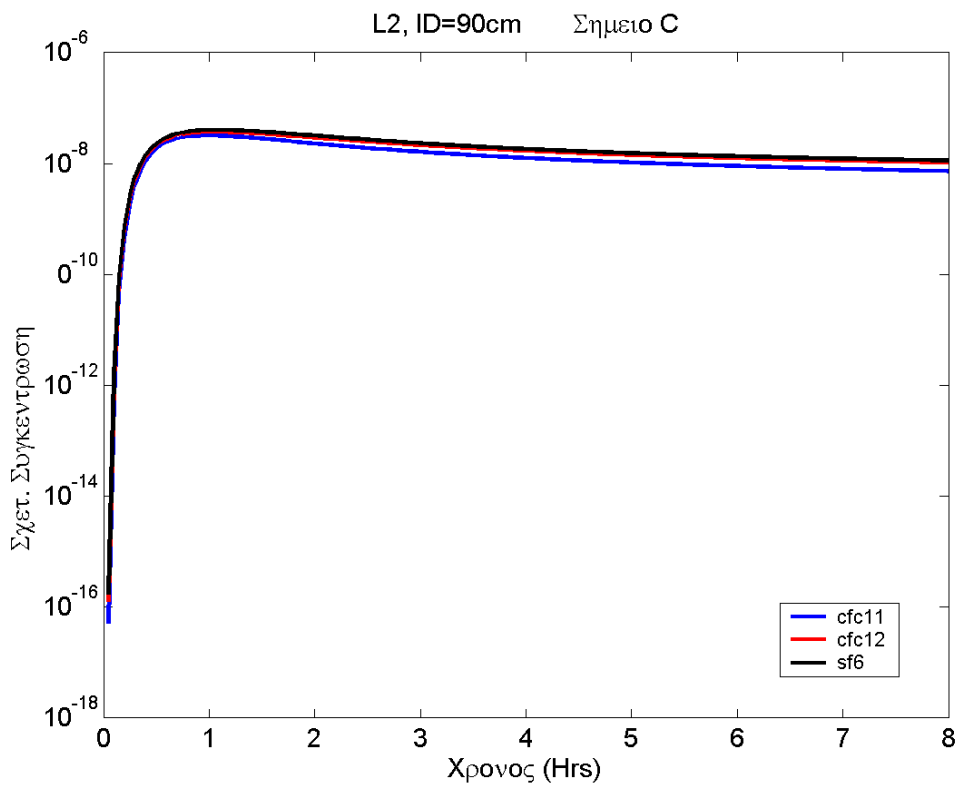
Σχήμα 11: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων των ιχνηθετών στο σημείο A για βάθη ID=100 cm και ID=110 cm, για το πείραμα L1.



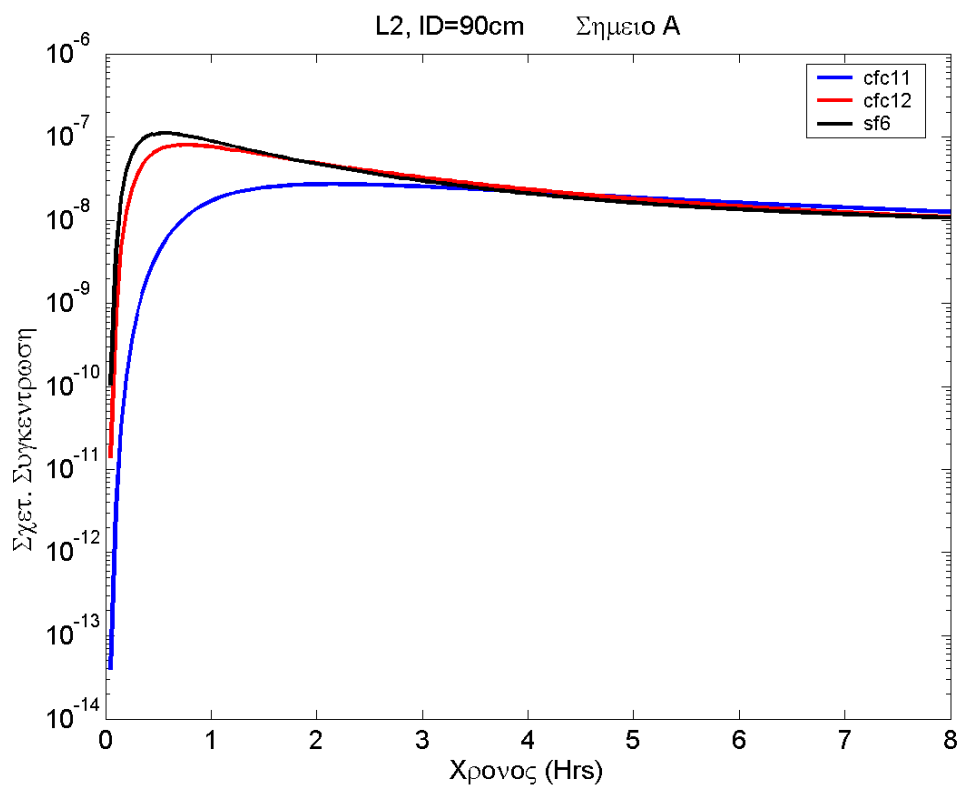
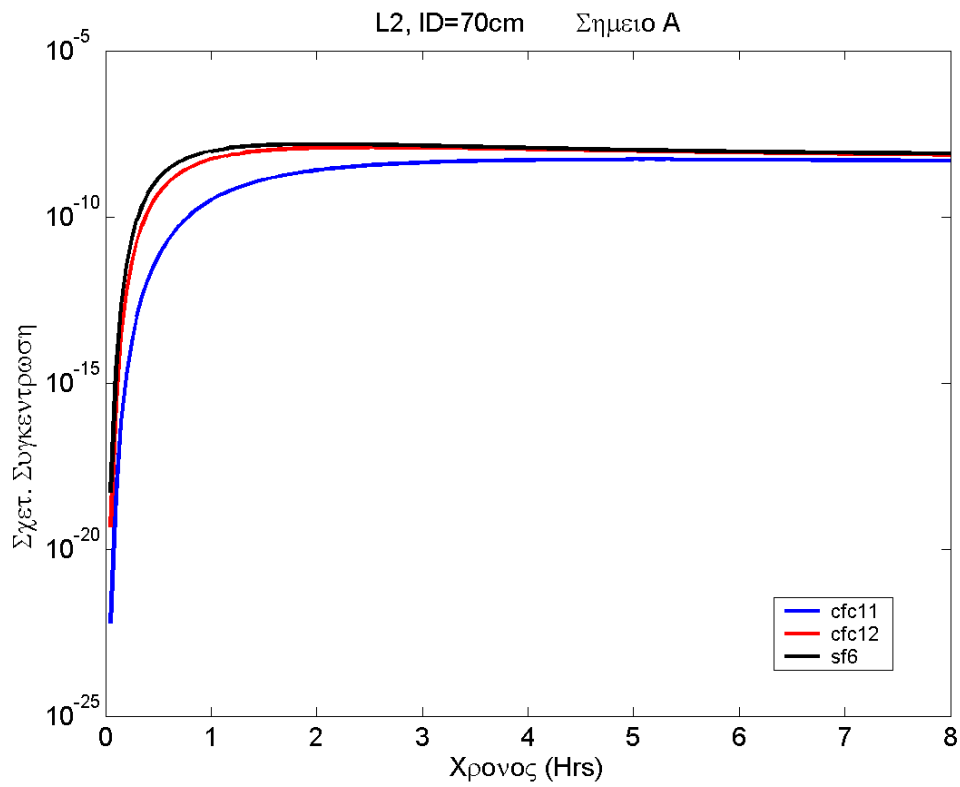
Σχήμα 12: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων των ιχνηθετών στο σημείο A για βάθη ID=115 cm και ID=120 cm, για το πείραμα L1.



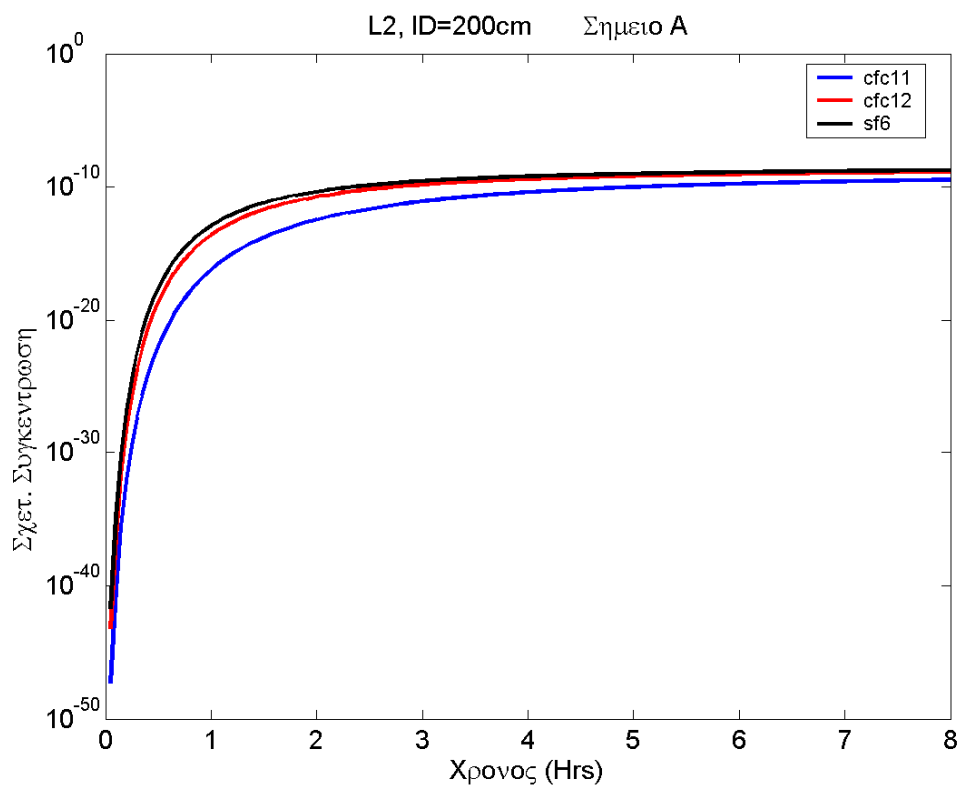
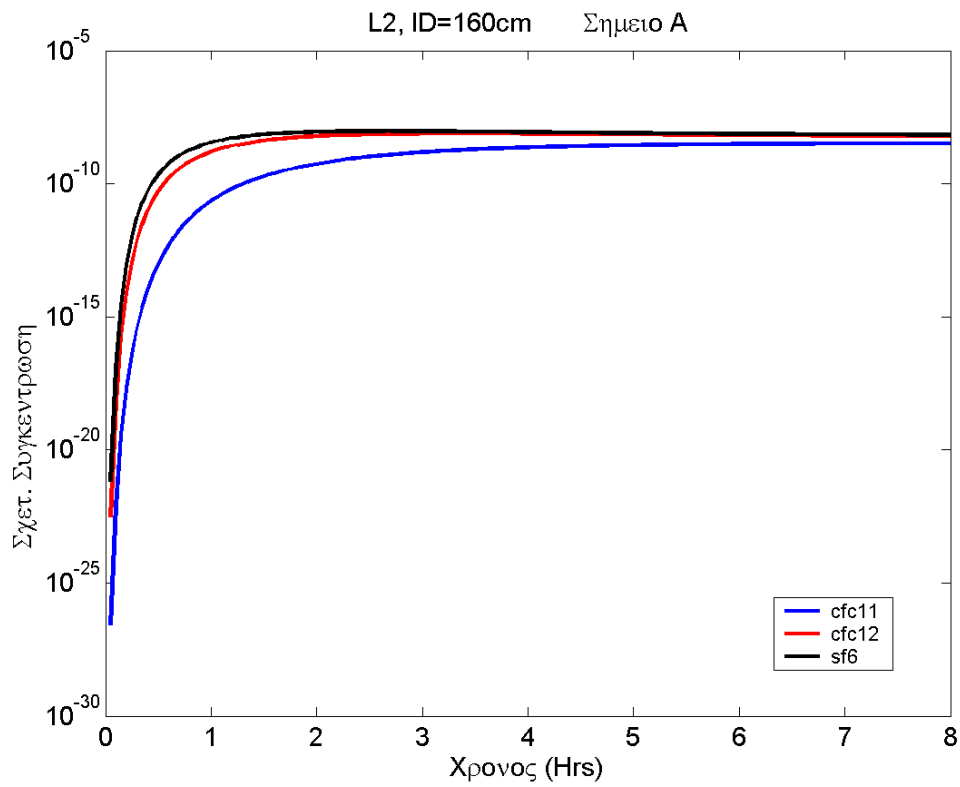
Σχήμα 13: Χαρακτηριστικό παράδειγμα μεταβολής των σχετικών συγκεντρώσεων των τριών ιχνηθετών στο σημείο εισαγωγής Β, για το πείραμα L2.



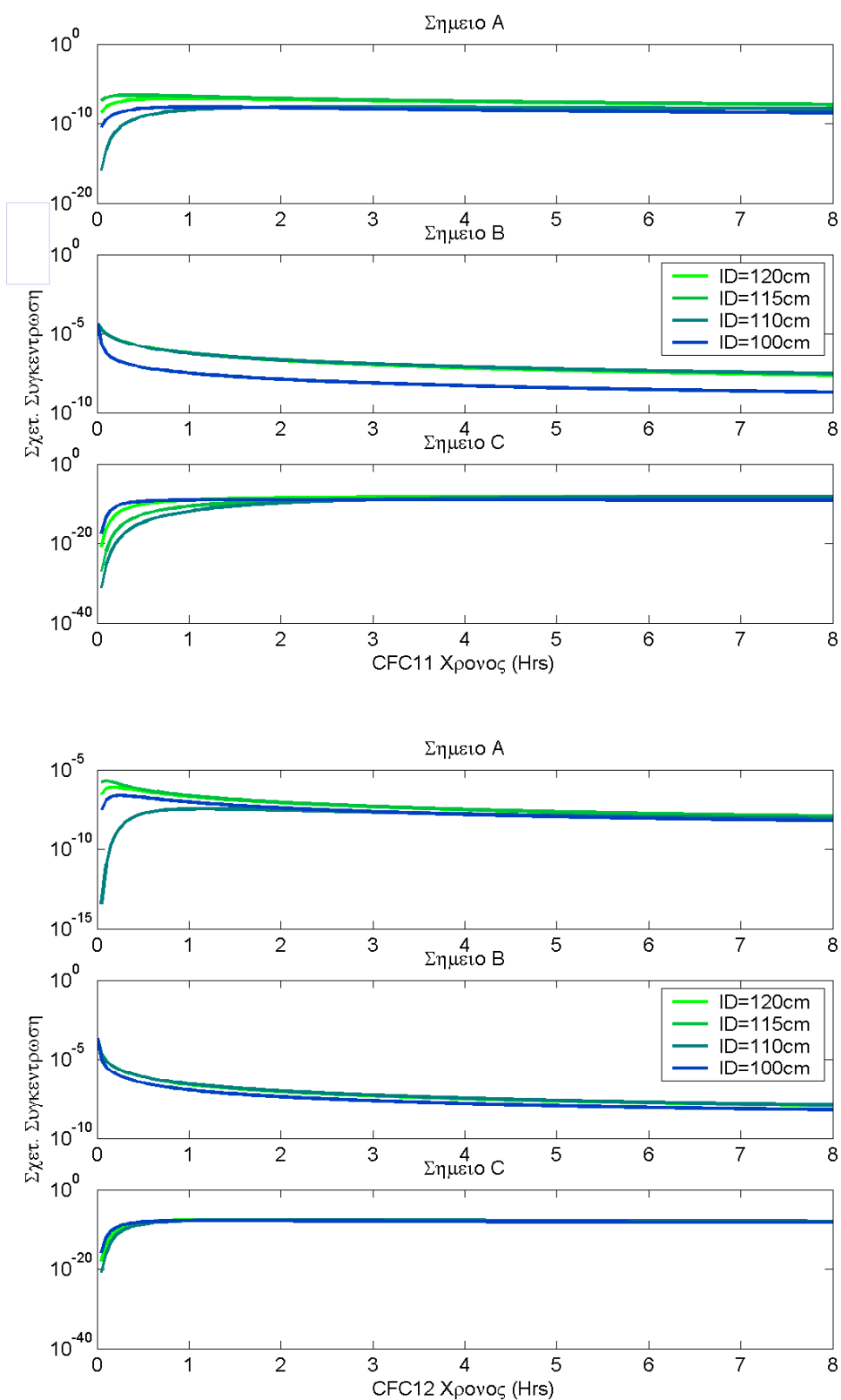
Σχήμα 14: Χαρακτηριστικό παράδειγμα μεταβολής των σχετικών συγκεντρώσεων των ιχνηθετών στο σημείο C, για το πείραμα L2.



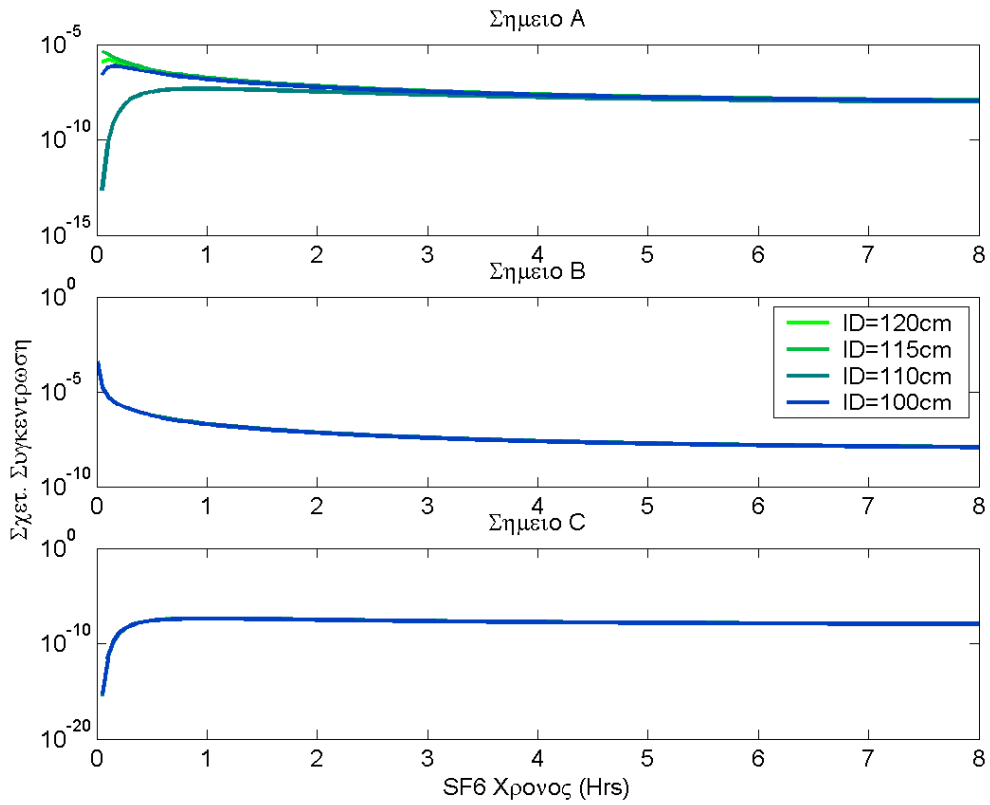
Σχήμα 15: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων των ιχνηθετών στο σημείο A για βάθη ID=70 cm και ID=90 cm, για το πείραμα L2.



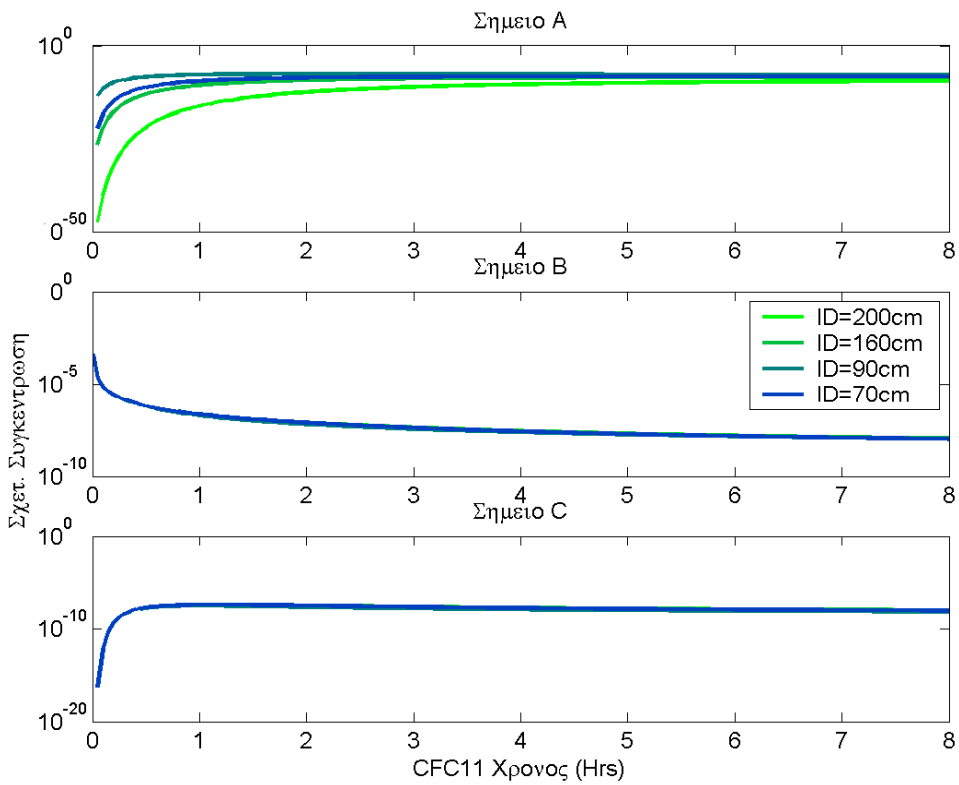
Σχήμα 16: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων των ιχνηθετών στο σημείο A για βάθη ID=160 cm και ID=200 cm, για το πείραμα L2.



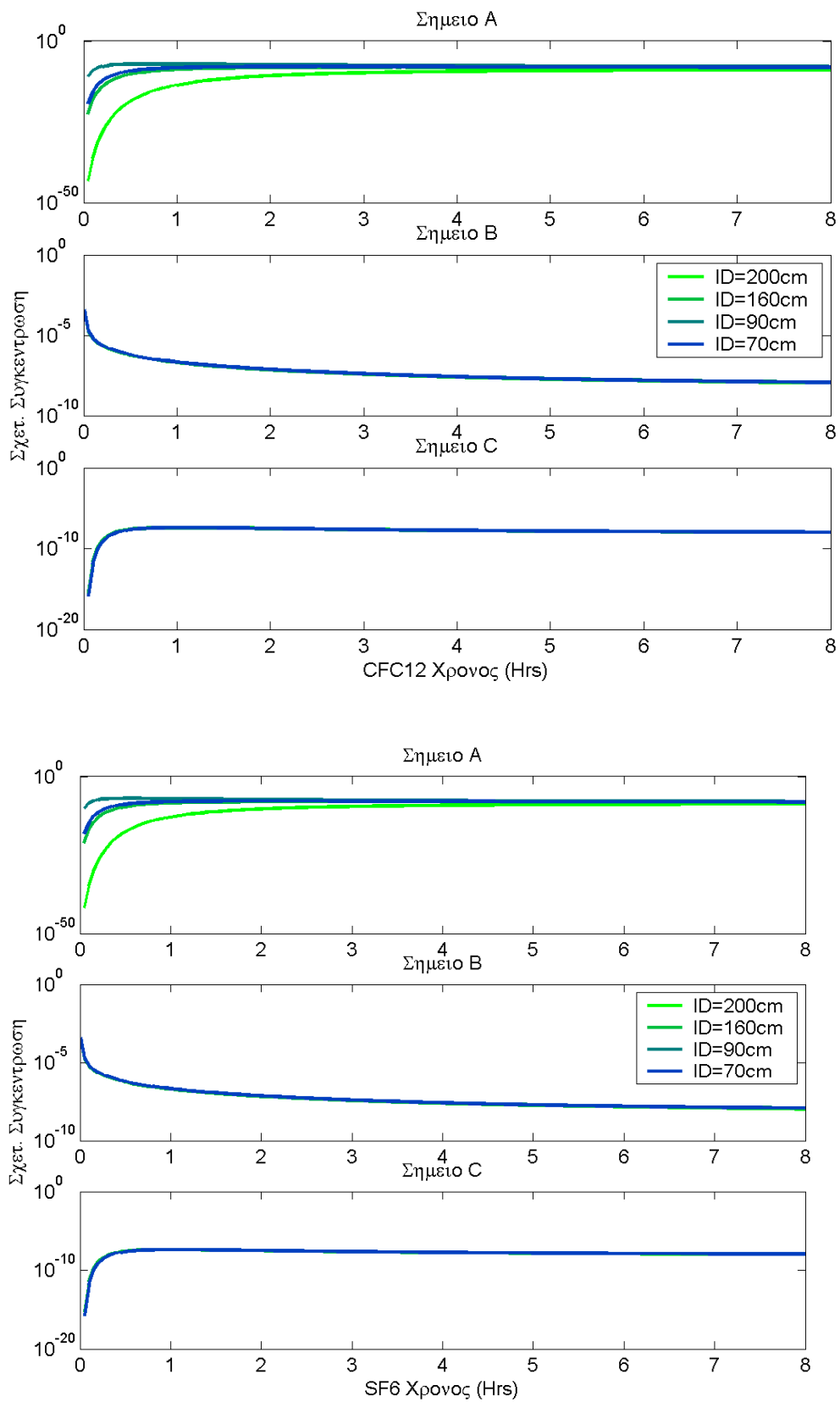
Σχήμα 17: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων του CFC11 και CFC12 σε όλα τα σημεία (A, B, C) για το πείραμα L1.



Σχήμα 18: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων του SF6 σε όλα τα σημεία (A, B, C) για το πείραμα L1.



Σχήμα 19: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων του CFC11 σε όλα τα σημεία (A, B, C) για το πείραμα L2.



Σχήμα 20: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων του CFC12 και SF6 σε όλα τα σημεία (A, B, C) για το πείραμα L2

ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΣ ΚΟΡΕΣΜΟΣ

Ο υπολογισμός του υπολειμματικού κορεσμού S_n στα διάφορα σημεία έγινε με βάση τους τύπους (22), (24) και (28), που αναπτύσσονται στο κεφάλαιο της θεωρίας. Με τον τρόπο αυτό, προέκυψε ο πίνακας 7, όπου για τα διάφορα σημεία εισαγωγής των αερίων ιχνηθετών αναφέρονται οι υπολειμματικοί κορεσμοί, που βρέθηκαν με τους παραπάνω τύπους και συγκρίνονται με τον υπολειμματικό κορεσμό, που εισάγεται στο μοντέλο (και γνωρίζουμε από τα πειραματικά δεδομένα).

Για το πείραμα L1, από τον πίνακα 7, φαίνεται ότι οι τύποι δίνουν καλή προσέγγιση του κορεσμού μόνο στα σημεία A, που απέχουν 30 cm από το σημείο εισαγωγής (B). Αλλά, ακόμη και για τα σημεία A, όταν αυτά βρίσκονται πάνω στα όρια της ρυπασμένης ζώνης, η προσέγγιση δεν είναι και τόσο καλή. Στα σημεία B για SF6/CFC-11, εμφανίζονται παύλες, διότι οι τύποι έδιναν υπολειμματικούς κορεσμούς άνω του 100%, γεγονός που ερμηνεύεται ως περιορισμός της μεθόδου. Στο σημείο C, δεν αναγνωρίζεται η ζώνη του NAPL και οι τιμές που δίνονται είναι πολύ μικρές. Σε γενικές γραμμές πάντως, το συμπέρασμα που μπορεί να καταλήξει κανείς κοιτώντας τον πίνακα 7 είναι σχετικά ακριβές και ως προς την ύπαρξη, αλλά και ως προς την ποσότητα της οργανικής φάσης, που περιέχεται στην υπό εξέταση περιοχή.

Για το πείραμα L2, από τον πίνακα 7, φαίνεται ότι σε κανένα σημείο δεν υποδεικνύεται η ύπαρξη NAPL. Όσον αφορά στα σημεία εισαγωγής B και στα σημεία A, οι τιμές αυτές είναι αναμενόμενες. Ωστόσο, για το σημείο C, που βρίσκεται μες στη ρυπασμένη ζώνη, θα έπρεπε να υπολογίζεται η τιμή του κορεσμού που έχει εισαχθεί στο μοντέλο (2.8). Σε γενικές γραμμές πάντως, το συμπέρασμα από τον πίνακα 7 είναι ότι το μοντέλο δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη του NAPL στο κέντρο του λυσιμέτρου και εμφανίζει σε όλα τα σημεία πολύ μικρές τιμές υπολειμματικού κορεσμού.

Γενικά τα συμπεράσματα που εξάγονται από τον πίνακα 7 του υπολειμματικού κορεσμού στα πειράματα L1 και L2 είναι τα εξής:

- Όταν το σημείο εισαγωγής βρίσκεται μέσα στη ζώνη του NAPL, τότε οι εκτιμήσεις για τον υπολειμματικό κορεσμό είναι πολύ κοντά στην πραγματική τιμή για το σημείο εισαγωγής.
- Όταν το σημείο εισαγωγής βρίσκεται έξω από την ζώνη του NAPL τότε οι τιμές των εκτιμήσεων για το S_n σε όλα τα σημεία είναι κοντά στο μηδέν ακόμα και αν

ένα σημείο παρατήρησης βρίσκεται μέσα στην ζώνη του NAPL (το σημείο C).

- Όταν το σημείο εισαγωγής βρίσκεται στο επάνω όριο της ζώνης του NAPL, τότε οι εκτιμήσεις είναι κοντά στο μηδέν αλλά αυτό μπορεί να οφείλεται στις οριακές συνθήκες που χρησιμοποιεί το μοντέλο μεταξύ των ζωνών.
- Όσο το σημείο εισαγωγής κατεβαίνει προς τα κάτω μέσα στην ζώνη του NAPL, τόσο μικραίνουν οι εκτιμήσεις στο σημείο παρακολούθησης (σημείο A) που βρίσκεται 30 cm μακριά από το σημείο εισαγωγής αλλά στο ίδιο βάθος.

Πίνακας 7: Υπολειμματικός κορεσμός

Σημείο Εισαγωγής (φυσικό βάθος)	Πείραμα L2		Πείραμα L1				Πείραμα L2	
	70 cm	90 cm	100 cm	110 cm	115 cm	120 cm	160 cm	200 cm
A, SF6/CFC-11	0	0.05	0.3	2.6	2.4	1.5	0.02	0
A, CFC-12/CFC-11	0	0	0.2	2.5	2.2	1.4	0	0
B, SF6/CFC-11	0	0.09	0.7	-	-	-	0.07	0
B, CFC-12/CFC-11	0.06	0.1	0.5	3	3	3.1	0.05	0.02
C, SF6/CFC-11	0.4	0.8	1.9	-	2	0.3	0.7	0.2
C, CFC-12/CFC-11	0.4	0.7	1.7	3	1.4	3.7	0.6	0.2
S _n περιοχής μοντέλου	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8

- Το σημείο A είναι το σημείο δειγματοληψίας, που βρίσκεται στο ίδιο βάθος με το σημείο εισαγωγής (B), αλλά απέχει από αυτό σε οριζόντια απόσταση 30 cm.
- Το σημείο B είναι το σημείο εισαγωγής
- Το σημείο C είναι το σημείο δειγματοληψίας στο [0, 110] cm.
- Η ρυπασμένη με NAPL ζώνη βρίσκεται σε βάθος 100-120 cm.

4.5.2 ΠΕΙΡΑΜΑ ΖΩΝΩΝ

Όπως συνέβη και στα προηγούμενα πειράματα, έτσι και για το πείραμα ζωνών, στο οποίο μία δεύτερη ρυπασμένη ζώνη μεταφέρεται άνωθεν και κάτωθεν της αρχικής ζώνης, δημιουργήθηκαν διαγράμματα που απεικονίζουν τη μεταβολή της σχετικής συγκέντρωσης όλων των ιχνηθετών στα διάφορα σημεία (A, B, C).

Στα διαγράμματα των σημείων B και C, ο πιο συντηρητικός ιχνηθέτης SF6 εμφανίζει πρώτος τη μέγιστη συγκέντρωση και ακολουθούν ο CFC12 και τελικά CFC11, που είναι οι μη συντηρητικοί ιχνηθέτες, εξαιτίας της προσρόφησης τους στην οργανική φάση του NAPL. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί σε όλα τα πειράματα.

Από τα διαγράμματα στα σημεία B και C, φαίνεται ότι ο ιχνηθέτης SF6 εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης, έπεται ο CFC12 και τελικά τις μικρότερες τιμές τις εμφανίζει CFC11.

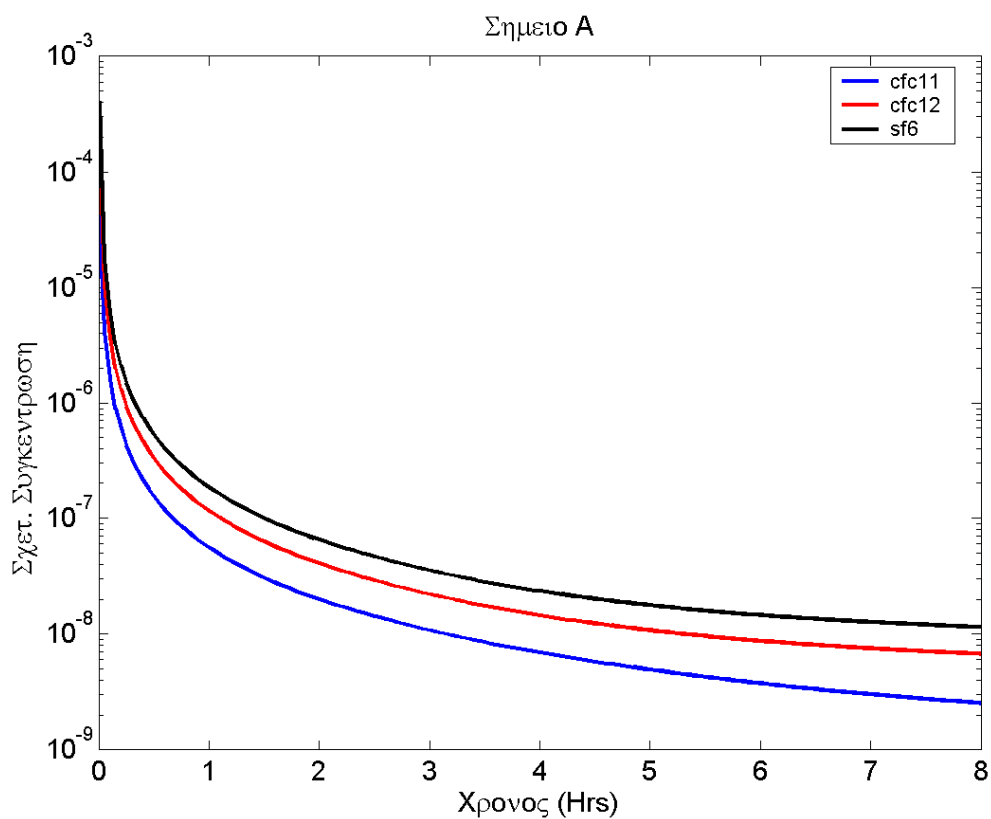
Στο σημείο εισαγωγής, φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του SF6 μειώνονται με τους γρηγορότερους ρυθμούς, ενώ του CFC12 και του CFC11 με πιο αργούς ρυθμούς. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, εξαιτίας της προσρόφησης στην οργανική φάση NAPL των λιγότερο συντηρητικών ιχνηθετών (εκτός της ζώνης 4 βλ. σχήμα 21).

Όλα τα παραπάνω φαίνονται στα σχήματα 21-22.

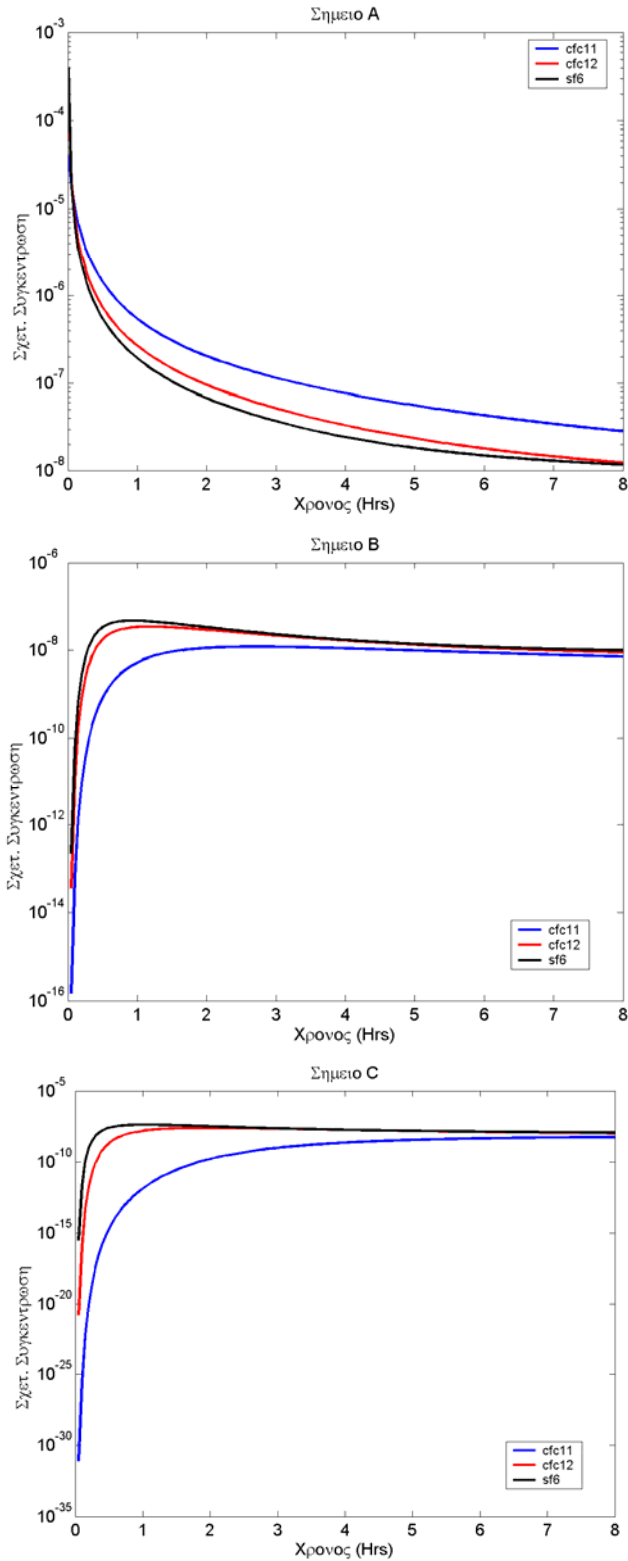
Εξάλλου, για το πείραμα των ζωνών έγιναν διαγράμματα (σχήμα 23), όπου ομαδοποιείται η συνολική συμπεριφορά του κάθε ιχνηθέτη σε όλα τα σημεία (A, B, C). Από τα διαγράμματα αυτά, διαφαίνεται ότι ο συντηρητικός ιχνηθέτης SF6 δεν παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ανάλογα με τις ζώνες που προστίθενται και επομένως η συμπεριφορά του δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη των ρυπασμένων ζωνών. Όσον αφορά στους μη συντηρητικούς ιχνηθέτες επηρεάζονται, όπως είναι αναμενόμενο, από την ύπαρξη του NAPL και τις διάφορες ζώνες που σχηματίζονται. Τη μεγαλύτερη διαφοροποίηση ανάλογα με τις ζώνες την εμφανίζει το σημείο C και ο λιγότερο συντηρητικός ιχνηθέτης CFC11, αφού προσροφάται στο NAPL περισσότερο από τους υπόλοιπους .

Επίσης, αξιοσημείωτη είναι η συμπεριφορά των λιγότερο συντηρητικών ιχνηθετών στο σημείο εισαγωγής, όπου ξεχωρίζει μόνο η ζώνη 4,. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να

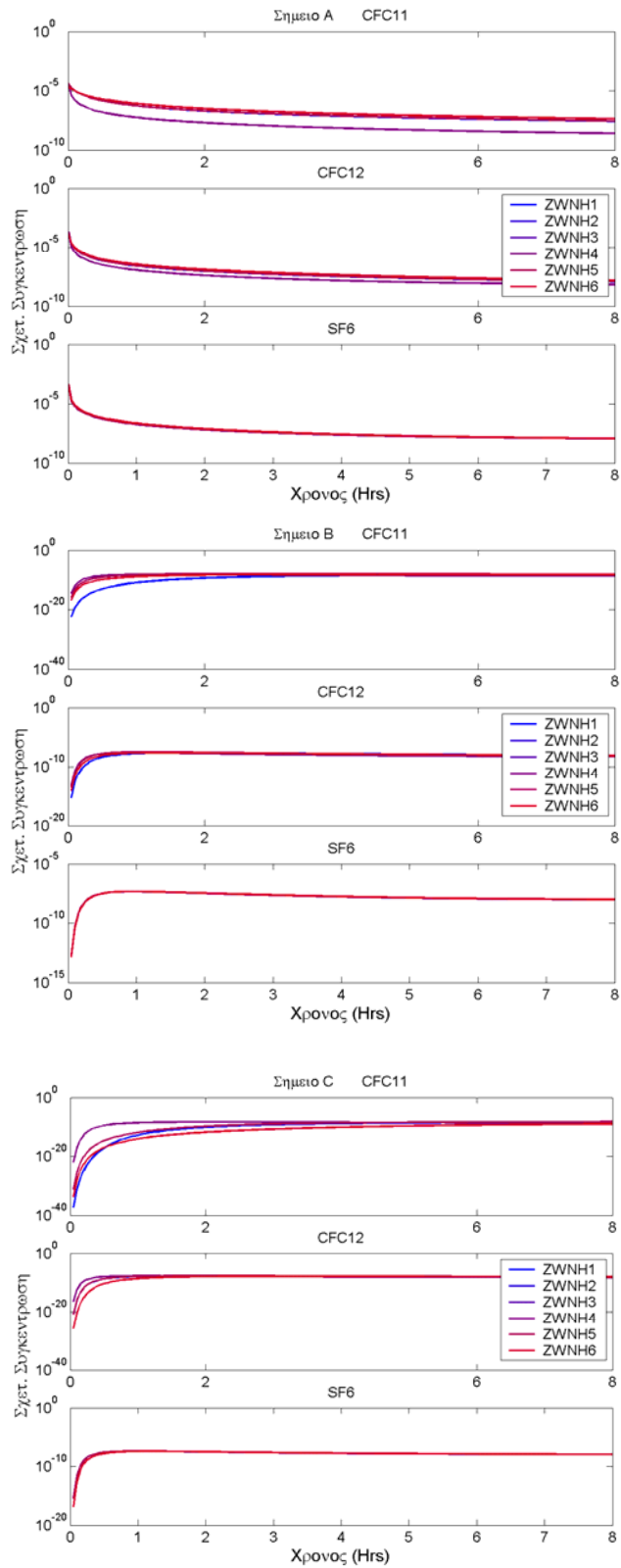
ερμηνευθεί με την παραδοχή ότι όταν η δεύτερη ζώνη βρίσκεται σε μεγαλύτερο βάθος (πείραμα ΖΩΝΗΣ 4) επηρεάζει ελαφρώς τη συμπεριφορά των μη συντηρητικών ιχνηθετών στο σημείο εισαγωγής.



Σχήμα 21: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων των ιχνηθετών στο σημείο A, στο πείραμα ζώνης 4 (προβληματικό)



Σχήμα 22: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων των ιχνηθετών στα διάφορα σημεία (Α, Β, Γ) στο πείραμα ζώνης 3



Σχήμα 23: Μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων των ιγνηθетών σε όλα τα σημεία (A, B, C) για όλες τις ζώνες.

ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΣ ΚΟΡΕΣΜΟΣ

Ο υπολογισμός του υπολειμματικού κορεσμού S_n στα διάφορα σημεία έγινε με βάση τους τύπους (22), (24) και (28), που αναπτύσσονται στο κεφάλαιο της θεωρίας. Με τον τρόπο αυτό, προέκυψε ο πίνακας 8, όπου για τα διάφορα πειράματα εισαγωγής ρυπασμένων ζωνών, αναφέρονται οι υπολειμματικοί κορεσμοί, που βρέθηκαν και συγκρίνονται με τον υπολειμματικό κορεσμό, που εισάγεται στο μοντέλο (και γνωρίζουμε από τα πειραματικά δεδομένα).

Από τον πίνακα 8, φαίνεται ότι στο σημείο εισαγωγής A, κατά τον υπολογισμό του κορεσμού SF6/CFC11 σε πολλές περιπτώσεις το μοντέλο δε δίνει στοιχεία για τον υπολειμματικό κορεσμό. Για τον λόγο αυτό, εμφανίζεται η παύλα (-), η οποία ερμηνεύεται ως λάθος του προγράμματος.

Επιπλέον, στις ζώνες 2,3,4,5 κατά τον υπολογισμό του S_n SF6/CFC11, CFC-12/CFC11 στο σημείο B, οι τιμές που προκύπτουν είναι πολύ μικρές. Επομένως, δεν αναγνωρίζεται η ύπαρξη της ζώνης NAPL.

Η ζώνη 6 αποτελεί ξεχωριστή περίπτωση, δε δίνει καλά αποτελέσματα.

Η ύπαρξη μιας επιπλέον ζώνης NAPL δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την εκτίμηση του υπολειμματικού κορεσμού. Όπως και στην προηγούμενη ανάλυση ευαισθησίας, όταν ένα σημείο παρατήρησης είναι εκτός ζώνης NAPL, ή ακριβώς στο όριο, τότε δεν προκύπτουν σωστές εκτιμήσεις για τον υπολειμματικό κορεσμό.

Όταν το πραγματικό S_n αυξήθηκε, το σημείο παρατήρησης μέσα στην ζώνη του NAPL (σημείο C) εκτίμησε το S_n με παραπλήσιες τιμές. Ωστόσο, το σημείο εισαγωγής (σημείο A) έδωσε παράξενες τιμές οι οποίες δεν μπορούν να δικαιολογηθούν και το σημείο παρατήρησης εκτός ζώνης NAPL (σημείο B) φαίνεται να δίνει υψηλότερες από τις προηγούμενες περιπτώσεις, αλλά όχι κοντινές στην τιμή του πραγματικού S_n .

Τέλος, οι εκτιμώμενες τιμές για την ζώνη 4 στο σημείο C δεν μπορούν να εξηγηθούν και ίσως οφείλονται σε κάποιο υπολογιστικό λάθος.

Πίνακας 8: Υπολειμματικός κορεσμός

ΠΕΙΡΑΜΑ ΖΩΝΗΣ	1	2	3	4	5	6
Βάθος Ζώνης	80-120cm	100-140cm	100-120 & 40-60cm	100-120 & 175-195cm	100-120cm	100-120cm
A, SF6/CFC11	-	-	-	2	-	85
A, CFC12/CFC11	3.1	3	3	3.2	3	2.9
B, SF6/CFC11	2.5	0.5	0.5	0.1	0.5	0.9
B, CFC-12/CFC11	2.5	0.5	0.5	0.1	0.5	1.1
C, SF6/CFC-11	2.8	2.4	2.6	0.3	2.6	5.3
C, CFC-12/CFC-11	2.7	2.4	2.5	0.3	2.5	5
S _n περιοχής μοντέλου	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	5.6

- Το σημείο A είναι το σημείο εισαγωγής
- Το σημείο B είναι το σημείο δειγματοληψίας, που βρίσκεται στο ίδιο βάθος με το σημείο εισαγωγής (A), αλλά απέχει από αυτό σε οριζόντια απόσταση 30 cm.
- Το σημείο C είναι το σημείο δειγματοληψίας στο [0, 80] cm.

4.5.3 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα πειράματα L1, L2 και από αυτό των ζωνών καταλήγει κανείς στα εξής γενικά συμπεράσματα:

- Σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας (εκτός του σημείου εισαγωγής) ο πιο συντηρητικός ιχνηθέτης SF6 εμφανίζει πρώτος μέγιστο και ακολουθούν ο CFC12 και τελικά CFC11, που είναι οι μη συντηρητικοί ιχνηθέτες. Η μορφή αυτή των διαγραμμάτων εξηγείται από την ιδιότητα των λιγότερο συντηρητικών ιχνηθετών να προσροφώνται στην οργανική φάση του NAPL.
- Η συμπεριφορά του συντηρητικού ιχνηθέτη SF6 δεν επηρεάζεται ούτε από την μεταφορά του σημείου εισαγωγής (πειράματα L1, L2), αλλά ούτε και από την προσθήκη ρυπασμένης ζώνης (πείραμα ζωνών).
- Σε όλες τις αναλύσεις ευαισθησίας, όταν ένα σημείο παρατήρησης βρίσκεται εκτός της ρυπασμένης ζώνης, ή ακριβώς στο όριο, δεν προκύπτουν σωστές εκτιμήσεις για τον υπολειμματικό κορεσμό.
- Όταν το σημείο εισαγωγής βρίσκεται μέσα στην ρυπασμένη ζώνη οι εκτιμήσεις για τον υπολειμματικό κορεσμό είναι σχετικά κοντά στις πραγματικές τιμές που αφορούν το σημείο εισαγωγής. Εξαιρέση αποτελούν οι ζώνες 4 και 6 στο πείραμα των ζωνών και ειδικότερα για τον υπολειμματικό κορεσμό SF6/CFC11.
- Ο υπολειμματικός κορεσμός SF6/CFC11 υπήρξε σε πολλές περιπτώσεις προβληματικός.

5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΠΙΤΟΠΙΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

5.1.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Προσρόφηση (adsorption) είναι μία φυσική ή και χημική διεργασία, με την οποία μία ουσία συσσωρεύεται σε μία διεπιφάνεια. Οι διεπιφάνειες που ενδιαφέρουν σε προβλήματα εξυγιάνσεως εδαφών και υπογείων υδάτων είναι η διεπιφάνεια στερεού – υγρού, η διεπιφάνεια στερεού – αερίου, η διεπιφάνεια υγρού – αερίου και η διεπιφάνεια υγρού – υγρού. Η ουσία που συσσωρεύεται λέγεται προσρόφημα (adsorbate), ενώ η στερεά φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, λέγεται προσροφητής (adsorbent). Για προβλήματα εξυγιάνσεως εδαφών και υπογείων υδάτων, ο κατ'εξοχήν προσροφητής είναι το έδαφος και τα γεωλογικά υλικά των υδροφορέων.[2]

Η προσρόφηση μπορεί να παριστάνεται με μία χημική αντίδραση:



Όπου:

A= το προσρόφημα

B= ο προσροφητής

AB= η ένωση προσρόφησης

Ενώ η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, η απορρόφηση (absorption) είναι η διεργασία κατά την οποία μία ουσία συσσωρεύεται μέσα σε μία άλλη φάση και, συνεπώς, δεν είναι επιφανειακό φαινόμενο. Ο όρος ρόφηση (sorption), χρησιμοποιείται όταν δεν είναι επακριβώς ποιο από τα δύο ή όταν και τα δύο φαινόμενα επικρατούν. Επίσης, ρόφηση είναι ο γενικός όρος για την διεργασία κατά την οποία ένα συστατικό κινείται από μία φάση για να συγκεντρωθεί σε μία άλλη, ιδίως όταν η δεύτερη φάση είναι στερεά.[34]

Η προσρόφηση επηρεάζει σημαντικά διάφορες διεργασίες, όπως η βιολογική ή μη βιολογική αποδόμηση, κίνηση, εξαέρωση, και, επομένως, είναι καθοριστικής σημασίας για την τύχη των ρυπαντικών ουσιών στο υπέδαφος.

Από θερμοδυναμική άποψη, η προσρόφηση μίας ουσίας λαμβάνει χώρα, επειδή η ελεύθερη ενέργεια της εν λόγω ουσίας είναι χαμηλότερη στην διεπιφάνεια, από ότι στο διάλυμα. Οι διάφοροι μηχανισμοί μέσω των οποίων προχωρεί η προσρόφηση είναι:

1. Αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων και ηλεκτρικής διπλής στιβάδας στην επιφάνεια φυσικών στερεών ευρισκόμενων σε υδατικά διαλύματα.
2. Ανταλλαγή ιόντων
3. Αλληλεπίδραση ιόντος – δίπολου για την περίπτωση ιονισμένης επιφάνειας με μη ιονισμένο προσρόφημα
4. Δεσμός υδρογόνου, όχι ιδιαίτερα σημαντικός για υδρόφοβους ρύπους.
5. Υδρόφοβη αλληλεπίδραση, μεταξύ προσροφητή και προσροφήματος. Αποτελεί τον σημαντικότερο μηχανισμό για υδρόφοβους οργανικούς ρύπους του υπεδάφους.[2]

5.1.1.1 Ισόθερμη προσροφήσεως

Η μαθηματική σχέση μεταξύ της συγκεντρώσεως του προσροφήματος στο διάλυμα και της συγκεντρώσεώς του στον προσροφητή σε σταθερή θερμοκρασία και συνθήκες ισορροπίας λέγεται ισόθερμος προσροφήσεως. Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορες ισόθερμοι προσροφήσεως, όπως:

- Ισόθερμη Gibbs
- Ισόθερμη Langmuir
- Ισόθερμη BET
- Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμος σε προβλήματα εξυγιάνσεως εδαφών και υπογείων υδάτων και έχει την μορφή:

$$q_e = K_{fr} \cdot C_e^N \quad (34)$$

Όπου:

q_e = συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/M

C_e = συγκέντρωση προσροφήματος στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/L³.

K_{fr} = παράμετρος της ισόθερμου Freundlich, ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί, $(M/M)(M/L^3)^{-1/n}$.

N = αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμου Freundlich, ένδειξη της ενέργειας προσροφήσεως.

Με βάση την τιμή N , διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως:

- Εάν $N=0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
- Εάν $N=1$, η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος K_{fr} , συμπίπτει με τον συντελεστή κατανομής K_d , δηλαδή $K_{fr} = K_d$.
- Εάν $N<1$, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή.
- Εάν $N>1$, η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή.

Στις περισσότερες εφαρμογές με προβλήματα εξυγιάνσεως εδαφών και υπογείων υδάτων, η ισόθερμος είναι συνήθως γραμμική. Έχει βρεθεί ότι η ισόθερμος υδρόφοβων οργανικών ρύπων σε εδάφη και ιζήματα είναι γραμμική. Γι αυτό λοιπόν και στην συγκεκριμένη εργασία, γίνεται χρήση της γραμμικής ισόθερμης (για προσρόφηση στη διεπιφάνεια υγρού στερεού), όπου ο συντελεστής K_d , αντικαθιστά την παράμετρο K_{fr} της ισόθερμου Freundlich.[2]

5.1.1.2 Σταθερά προσρόφησης k_s μεταξύ αέρα και στερεού

Αν και στη συγκεκριμένη εργασία η προσρόφηση αφορά στη διεπιφάνεια υγρού – στερεού, υπάρχει η σταθερά προσρόφησης K_S μεταξύ αέρα και στερεού που συνδέεται με την K_d με το λόγο: $K_S=H/ K_d$ (όπου H , η σταθερά του Henry). Η σταθερά αυτή ορίζεται με την παραδοχή ότι υπάρχει ισορροπία στην κατανομή του αέρα του εδάφους, του νερού του εδάφους και των στερεών που είναι καλυμμένα με νερό. Ο συντελεστής αυτός είναι σταθερός και ανεξάρτητος από την συγκέντρωση του συστατικού στην περίπτωση γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης, γεγονός που παρατηρείται για χαμηλές τιμές συγκέντρωσης του συστατικού. Η προσρόφηση σε ένα σύνθετο μέσο, όπως το έδαφος είναι συνήθως το αποτέλεσμα διάφορων μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα παράλληλα. Εφόσον, όμως, καθένας από αυτούς τους μηχανισμούς μπορεί να περιγραφεί με μια γραμμική ισόθερμη προσρόφησης, το συνδυασμένο αποτέλεσμα όλων αυτών των δράσεων εκφράζεται από την σταθερά K_S . Για μικρά και μη πολικά οργανικά συστατικά ο μηχανισμός της ρόφησης αναφέρεται κυρίως στην προσρόφηση στα οργανικά συστατικά. Η ρόφηση σε ανόργανες επιφάνειες είναι σημαντική για

μικρές τιμές σχετικής υγρασίας, ή για υγρά εδάφη με χαμηλό οργανικό περιεχόμενο.[7]

5.1.1.3 Οι δυνάμεις που αφορούν στην προσρόφηση του νερού και των οργανικών αερίων σε στερεό.

Κατά την πρόσληψη του αζώτου από τα στερεά, το αέριο προσροφάται κυρίως μέσω των δυνάμεων London (δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ επαγωγικών διπόλων) ανάμεσα στο αέριο και στο στερεό. Αυτό οφείλεται στη μηδενική διπολική ροπή που εμφανίζει το άζωτο, μολονότι παρουσιάζει ασθενή τετραπολική ροπή που μπορεί να συνεισφέρει σε μία ασθενή πολική αλληλεπίδραση με το στερεό. Εν αντιθέσει, το νερό παρουσιάζει μεγάλη διπολική ροπή και έναν ισχυρό δεσμό υδρογόνου. Κατά συνέπεια η προσρόφηση του νερού στο στερεό εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες στην επιφάνεια του στερεού. Εάν το νερό διεισδύει στο στερεό ή απλώς προσροφηθεί στην επιφάνεια του, το αποτέλεσμα είναι πιο πολύπλοκο. Γενικότερα, ένα πολικό αέριο προσροφάται πιο αποτελεσματικά στην πολική επιφάνεια ενός στερεού από ό,τι στη μη πολική, εξαιτίας της ισχυρής πολικότητας και των αλληλεπιδράσεων των δεσμών υδρογόνου μεταξύ του προσροφήματος και του προσροφητή (στερεό). Η προσρόφηση ενός σχετικά μη πολικού αερίου σε διάφορα στερεά αναμένεται να είναι ανεξάρτητη από την πολικότητα της επιφάνειας, εφόσον η προσρόφηση είναι κυρίως αποτέλεσμα των δυνάμεων διασποράς (London) που αναπτύσσονται μεταξύ των επιφανειών του προσροφήματος και του στερεού.

Σε αντίθεση με το νερό, το βενζόλιο είναι εξαιρετικά μη πολικό, διαθέτοντας έναν πολύ ασθενή δεσμό υδρογόνου. Κατά συνέπεια, η προσρόφηση του βενζολίου στο στερεό είναι αναμενόμενο να μην επηρεάζεται από την πολικότητα του στερεού. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης του βενζολίου αναμένεται να είναι αντιπροσωπευτικά ως προς την προσροφητική συμπεριφορά άλλων μη πολικών οργανικών αερίων.

Συγκρίνοντας τις προσροφημένες μάζες σε ένα συγκεκριμένο στερεό, είναι απαραίτητο να λαμβάνεται υπόψη η διαφορά στην πυκνότητα των συμπυκνωμένων προσροφημάτων, εφόσον το προσρόφημα με υψηλότερη τιμή πυκνότητας, θα οδηγήσει σε μεγαλύτερη προσρόφηση μάζας όταν η επιφάνεια του στερεού είναι πληρωμένη ή όταν οι πόροι είναι κατειλημμένοι. Για αέρια που συμπυκνώνονται σε μία ομαλή επιφάνεια, η μάζα του προσροφήματος είναι ίση περίπου με την τιμή $d_1^{2/3} M^{1/3}$. Όταν τα αέρια υγροποιούνται στο κενό των πόρων, η προσροφημένη μάζα ανά μονάδα

πληρούμενου όγκου, είναι κατά προσέγγιση ανάλογη του d_1 του προσροφήματος. Έτσι, εάν η ελκτική δύναμη μεταξύ του προσροφήματος και του στερεού είναι μεγαλύτερη από τις δυνάμεις συνοχής του προσροφήματος και εάν η έλξη είναι κυρίως αποτέλεσμα των δυνάμεων London, θα αναμενόταν το βενζόλιο να εμφανίσει μεγαλύτερη εισροή μάζας από ότι το νερό σε λεία επιφάνεια. Το αντίθετο ισχύει για την προσρόφηση στο διάκενο των πόρων. [35]

5.1.2 ΣΤΟΧΟΣ

Στην συγκεκριμένη εργασία έγινε χρήση του μοντέλου R-UNSAT με στόχο την εκτίμηση της σταθεράς ρόφησης K_d (στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού) για πτητικές οργανικές ενώσεις μέσω προσομοίωσης επιτόπιων μετρήσεων. Αυτό που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι η εκτίμηση της σταθεράς ρόφησης πραγματοποιήθηκε με δεδομένη τη σταθερά διάχυσης. Η εκτίμηση της σταθεράς ρόφησης πραγματοποιήθηκε για δύο διαφορετικές περιπτώσεις:

- Η πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει την εφαρμογή του κώδικα R-UNSAT σε ένα πείραμα πεδίου που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή Vaerloose της Δανίας. Στο πείραμα αυτό γίνεται εισαγωγή σε συγκεκριμένα σημεία (red, blue) τεσσάρων NAPLs (βενζόλιο, τολουόλιο, κυκλοπεντάνιο και εξάνιο) και στη συνέχεια η διεξαγωγή μετρήσεων τόσο στα σημεία εισαγωγής όσο και σε ένα τρίτο (brown- 30 cm από το σημείο εισαγωγής).
- Η δεύτερη περίπτωση περιλαμβάνει την εφαρμογή του κώδικα R-UNSAT σε ένα πείραμα λυσίμετρου. Το πείραμα λυσίμετρου περιλαμβάνει την εισαγωγή των τριών αέριων ιχνηθετών (SF₆, CFC11 και CFC12) στο σημείο A και στη συνέχεια τη διεξαγωγή διαφόρων μετρήσεων στα σημεία A και B (30cm κατακόρυφη απόσταση από το A). Πρέπει να επισημανθεί ότι η εισαγωγή των αερίων ιχνηθετών γίνεται σε έδαφος μη ρυπασμένο από NAPL

5.2 ΘΕΩΡΙΑ

5.2.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ HENRY ΚΑΙ K_D ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ T .

Στον υπολογισμό της σταθεράς Henry γίνεται χρήση δύο τύπων

$$\log H = \frac{(A - B)}{T} \quad T[\text{K}] \quad (35)$$

Όπου:

H = η σταθερά Henry για $T[\text{K}]$

A, B = σταθερές.

$$\ln H = \ln H_0 - \frac{\Delta H_{\text{henry}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (36)$$

Όπου:

$\Delta H[-]$ = σταθερά Henry σε θερμοκρασία $T[\text{K}]$

$H_0[-]$ = σταθερά Henry σε θερμοκρασία $T_0[\text{K}]$

ΔH_{Henry} = η ενθαλπία της αντίδρασης σε κανονικές συνθήκες (J mol^{-1})

Στην συγκεκριμένη εργασία έγινε χρήση της γραμμικής ισόθερμης, όπου ο συντελεστής K_d , αντικαθιστά την παράμετρο K_{fr} της ισόθερμου Freundlich. Ο συντελεστής K_d , είναι ίσος με το γινόμενο του κλάσματος του οργανικού άνθρακα στο σωματίδιο επί την τάση του οργανικού να φύγει από το νερό και να προσροφηθεί στην οργανική ύλη. Το K_{oc} εκτιμάται από το K_{ow} (Η σταθερά κατανομής οκτανόλης και νερού K_{ow} είναι ένα μέτρο της υδροφοβίας των μη πολικών ενώσεων) ή τη διαλυτότητα.[36]

$$K_d = K_{oc} * f_{oc} \quad (37)$$

Όπου:

$f_{oc} = 0.0003$

$$\log K_{oc} = 1.04 * \log K_{ow} - 0.84 \quad (38)$$

Όπου:

K_d = η σταθερά ρόφησης μεταξύ νερού και στερεού (mol/cm^3 (νερού) / mol/cm^3 (στερεού))

K_{oc} = η τάση του οργανικού να φύγει από το νερό και να προσροφηθεί στην οργανική

ύλη

K_{ow} = η σταθερά κατανομής οκτανόλης και νερού

5.2.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ (ΣΥΡΙΓΓΑ)

$$M = C_{in} * V_{in} \quad (39)$$

Όπου

M= η μάζα του διαλύματος εισαγωγής (gr)

C_{in} =συγκέντρωση του διαλύματος εισαγωγής (gr/m³)

V_{in} =όγκος του διαλύματος που εισάγεται (ml)

5.2.3 ΑΕΡΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΣΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ (ΠΟΥ ΔΕ ΛΑΜΒΑΝΕΙ ΥΠΟΨΗ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ)

$$C_a = \frac{M}{(\theta_a * V_{\text{καννάβου}})} \quad (40)$$

Όπου:

C_a = αέρια συγκέντρωση εισαγωγής στο μοντέλο (που δε λαμβάνει υπόψη την προσρόφιση (gr/ cm³)

M= η μάζα του διαλύματος εισαγωγής (gr)

θ_a = ποσοστό του αέρα στους πόρους του εδάφους

$V_{\text{καννάβου}}$ = ο όγκος του καννάβου (cm³)

Για τον υπολογισμό του όγκου του καννάβου του θεωρήσαμε ότι κάθε κόμβος περιλαμβάνει πληροφορία ως το μέσο της απόστασης μεταξύ δύο κόμβων, με αποτέλεσμα η ακτίνα να είναι 1,5 cm και το ύψος 5 cm. Οπότε $V_{\text{καννάβου}}=3.14*1.5^2*5=35.325 \text{ cm}^3$. [36]

5.2.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ CO (ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΣΤΗΝ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΝΘΗΚΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ)

$$C_o = \frac{(C_a * \theta_a)}{(\theta_a + (1 - \theta_i) \rho_b K_d)} \quad (41)$$

Όπου:

C_o = συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε στην αρχική συνθήκη του μοντέλου (gr/cm³)

C_a = η αέρια συγκέντρωση στο πορώδες μέσο στο σημείο εισαγωγής (gr/cm^3)

θ_a = ποσοστό του αέρα στους πόρους του εδάφους

θ_t = ολικό πορώδες

ρ_b = πυκνότητα κύριας μάζας (gr/cm^3)

K_d = σταθερά κατανομής μεταξύ στερεού και υγρού (mol/cm^3 (νερού) / mol/cm^3 στερεού)).[36]

5.2.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ C_R

Οι αέριες συγκεντρώσεις καθώς μεταβάλλονται με τον χρόνο κανονικοποιούνται, διότι διαιρούνται με τη συγκέντρωση εισαγωγής

$$C_r = \frac{C_o}{C_{in}} \quad (42)$$

Όπου:

C_r =σχετική συγκέντρωση (gr/cm^3)

C_o = συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε στην αρχική συνθήκη του μοντέλου (gr/cm^3)

C_{in} =συγκέντρωση του διαλύματος εισαγωγής (gr/m^3).[36]

5.3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.3.1 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Προέρχονται από τα ορυκτά καύσιμα και εμφανίζονται στο περιβάλλον από ατυχήματα κατά τη μεταφορά των υγρών καυσίμων, και κατά την εξόρυξη. Οι υδρογονάνθρακες με τους οποίους ασχολείται το πείραμα πεδίου, είναι το βενζόλιο, το τολουόλιο, το εξάνιο και το κυκλοπεντάνιο. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί αναφέρονται αναλυτικότερα παρακάτω.

5.3.1.1 Βενζόλιο

Το βενζόλιο ανήκει στην κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων και είναι ένα άχρωμο και εύφλεκτο υγρό με ευχάριστη μυρωδιά. Το βενζόλιο αποτελεί συστατικό της βενζίνης και καρκινογόνος ουσία. Είναι σημαντικό βιομηχανικό διαλυτικό μέσο και χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών, συνθετικών ελαστικών, χρωστικών ουσιών και φαρμακευτικών προϊόντων. Το βενζόλιο αποτελεί το φυσικό συστατικό του αργού πετρελαίου, αλλά συνήθως παράγεται συνθετικά από άλλα συστατικά που βρίσκονται στο πετρέλαιο.

Το βενζόλιο έχει το μοριακό τύπο C_6H_6 . Για να εξηγηθεί ο αρωματικός χαρακτήρας προτάθηκαν διάφοροι συντακτικοί τύποι. Από αυτούς σημαντικότεροι είναι οι τύποι που προτάθηκαν από το Γερμανό χημικό F.A. Kekule και φαίνεται στο σχήμα 24.



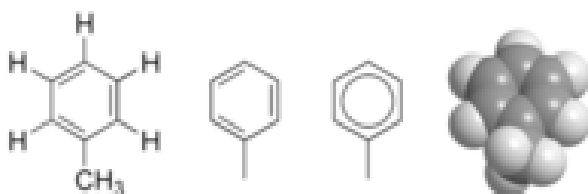
Σχήμα 24: Δομές του Kekule για το Βενζόλιο

Το σημείο βρασμού του βενζολίου είναι σχετικά χαμηλό ($80^{\circ}C$), ενώ το σημείο τήξης είναι υψηλό ($5.5^{\circ}C$), διότι είναι μόριο επίπεδο, συμμετρικό και χωρίς εξοχές. Παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, ενώ λόγω της σταθερότητας του μορίου του μπορεί να συμμετάσχει σε αντιδράσεις αντικατάστασης κάποιου υδρογόνου από άλλη χαρακτηριστική ομάδα.[8],[37],[38]

5.3.1.2 Τολουόλιο

Το τολουόλιο ανήκει στην κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων και είναι ένα άχρωμο υγρό, με έντονη και ευχάριστη μυρωδιά. Είναι εύφλεκτο υλικό και παράγει δηλητηριώδες αέριο σε περίπτωση φωτιάς. Παράγεται κατά τη διύλιση του πετρελαίου και αποτελεί το παραπροϊόν της παραγωγής στυρενίου και της καύσης του οπτάνθρακα. Χρησιμοποιείται ως συμπληρωματικό οκτανίου στην καύσιμη ύλη, ως διαλυτικό μέσο στις χρωστικές ουσίες, στις χημικές αντιδράσεις, στα ελαστικά, απολυμαντικά κ.λ.π. Αν και η έκθεση στο τολουόλιο μπορεί να προκαλέσει παρενέργειες, όπως απώλεια μνήμης, αδυναμία, ναυτία και μερικές φορές ακόμη και θάνατο λόγω αδυναμίας αναπνοής, ωστόσο δεν έχει διαπιστωθεί αν προκαλεί καρκινογένεση.

Το τολουόλιο έχει τον μοριακό τύπο C_7H_8 , ενώ ο συντακτικός του τύπος παρατίθεται παρακάτω στο σχήμα 25.



Σχήμα 25: Συντακτικός τύπος του τολουολίου

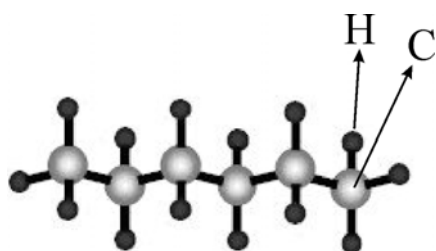
Το σημείο βρασμού του τολουολίου ($111^{\circ}C$) είναι μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό του βενζολίου, διότι το τολουόλιο είναι πιο μεγάλο μόριο και άρα είναι πιο μεγάλες οι διαμοριακές δυνάμεις που το κρατούν, ώστε να προτιμάει να είναι στην υγρή φάση περισσότερο από ότι στην αέρια. Εν αντιθέσει το σημείο τήξης του ($-95^{\circ}C$) είναι μικρότερο από το σημείο τήξης του βενζολίου, διότι διαθέτει μία τετραεδρική χαρακτηριστική ομάδα η οποία δυσκολεύει το πακετάρισμα των μορίων στη στερεή φάση. Παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό, ενώ οι ιδιότητες του μορίου του προέρχονται από (α) το δακτύλιο και (β) το μεθύλιο.[8],[39]

5.3.1.3 Εξάνιο

Το ανόθευτο εξάνιο είναι ένα άχρωμο υγρό με ελαφρώς δυσάρεστη μυρωδιά. Είναι εύφλεκτο υλικό και η εξάτμισή του μπορεί να είναι εκρηκτική. Επιπλέει στο νερό, γι αυτό το νερό παρουσιάζει περιορισμένη δυνατότητα, ώστε να σβήσει φωτιές που περιέχουν αυτό το υλικό. Το αμιγές εξάνιο χρησιμοποιείται στα εργαστήρια. Το εξάνιο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία αναμιγνύεται με παρόμοια χημικά, γνωστά ως διαλυτικά μέσα. Τα διαλυτικά αυτά μέσα είναι γνωστά με τα ονόματα «εμπορικό

εξάνιο», «μικτά εξάνια», « πετρελαϊκοί αιθέρες». Η κυριότερη χρήση των διαλυτικών μέσων που περιέχουν εξάνιο έγκειται στην εξαγωγή λαδιού από καρπούς σόγιας. Χρησιμοποιούνται επίσης ως καθαριστικά μέσα στις βιομηχανίες εκτύπωσης βιβλίων, παραγωγής υφασμάτων, επίπλων και παπουτσιών. Αρκετά καταναλωτικά προϊόντα περιέχουν εξάνιο. Για παράδειγμα, η βενζίνη περιέχει περίπου 1 – 3% εξάνιο. Αν και η έκθεση στο εξάνιο μπορεί να προκαλέσει ζημιά στο νευρικό σύστημα, ωστόσο δεν έχει διαπιστωθεί, εάν αυξάνει την πιθανότητα καρκινογένεσης.

Το εξάνιο έχει τον μοριακό τύπο C_6H_{14} , ενώ ο συντακτικός του τύπος παρατίθεται παρακάτω στο σχήμα 26.



Σχήμα 26: Συντακτικός τύπος του εξανίου

Το σημείο βρασμού του εξανίου είναι σχετικά χαμηλό ($69\text{ }^{\circ}\text{C}$), όπως επίσης και το σημείο τήξης του ($-95\text{ }^{\circ}\text{C}$). Παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό, ενώ εξατμίζεται πολύ εύκολα στον αέρα. Όταν το εξάνιο βρίσκεται στον αέρα, αντιδρά με το οξυγόνο και διασπάται. Το απελευθερωμένο εξάνιο στον αέρα διασπάται σε λίγες μέρες.[40],[41],[42]

5.3.1.4 Κυκλοπεντάνιο

Το κυκλοπεντάνιο είναι ένα άχρωμο υγρό με μυρωδιά πετρελαίου. Είναι εξαιρετικά εύφλεκτο υλικό, προκαλώντας φωτιά σε θερμοκρασία παραπλήσια του ζεστού νερού. Εξαιτίας της υψηλής πίεσης εξάτμισης σε θερμοκρασία δωματίου, είναι πιθανόν να προκληθεί έκρηξη. Το κυκλοπεντάνιο επιπλέει στο νερό, γι αυτό το νερό είναι αναποτελεσματικό όταν πρόκειται να σβήσει τέτοιες φωτιές. Το κυκλοπεντάνιο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία παραγωγής συνθετικών ρητινών και στην παραγωγή συγκολλητικών για τα ελαστικά. Το κυκλοπεντάνιο θεωρείται ναρκωτικό συστατικό. Η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις αυτού, προκαλεί διέγερση, απώλεια της ισορροπίας, χαλύνωση, απώλεια των αισθήσεων και πιο σπάνια αναπνευστικά προβλήματα.

Το κυκλοπεντάνιο έχει τον μοριακό τύπο C_5H_{10} . Το σημείο βρασμού του εξανίου είναι

σχετικά χαμηλό (49 °C), όπως επίσης και το σημείο τήξης του (-94 °C). Είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες.[43],[44],[45]

Στον πίνακα 9 παρατίθενται συνολικά οι ιδιότητες των υδρογονανθράκων

Πίνακας 9: Ιδιότητες των υδρογονανθράκων

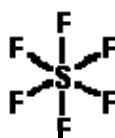
Ιδιότητες	βενζόλιο C ₆ H ₆	τολουόλιο C ₇ H ₈	κυκλο- πεντάνιο C ₅ H ₁₀	εξάνιο C ₆ H ₁₄
Μοριακό βάρος	78.11	92.14	70.13	86.17
Πυκνότητα	0.8786 g/cm ³	0.8669 g/cm ³	0.74 g/cm ³	0.66 g/cm ³
Σημείο βρασμού	80°C	111 °C	49° C	69°C
Log kow	2.13	2.73	3.00	4.11
Διαλυτότητα (νερό)	χαμηλή	χαμηλή	αδιάλυτο	χαμηλή

5.3.2 ΑΕΡΙΟΙ ΙΧΝΗΘΕΤΕΣ

Οι αέριοι ιχνηθέτες που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία είναι το εξαφθορο-σουλφίδιο (SF₆) και οι χλωρο-φθοράνθρακες CFCs.

5.3.2.1 SF₆

Το εξαφθορο-σουλφίδιο είναι ένα αέριο (στις συνήθεις θερμοκρασίες), που αποτελείται από ένα άτομο θείου και έξι άτομα φθορίου. Είναι άχρωμο, μη τοξικό, μη εύφλεκτο και διαλυτό στο νερό καθώς και σε άλλα ρευστά. Σε συνήθεις θερμοκρασίες είναι μη διαβρωτικό και σχετικά αδρανές, αλλά σε θερμοκρασίες πάνω από 500°C αποσυντίθεται και τα προϊόντα αποσύνθεσης (φθόριο) αντιδρούν με πάρα πολλές ενώσεις, ιδιαίτερος με ατμούς. Χρησιμοποιείται ως μονωτικό κυρίως στην κατασκευή αγωγών, ημιαγωγών και μετασχηματιστών. Η μοριακή του δομή είναι η εξής:



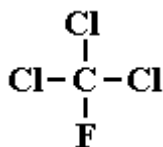
Εξαιτίας του γεγονότος ότι το SF₆ δεν είναι οργανικό αέριο, παρουσιάζει τη μικρότερη κατανομή στο έδαφος αποτελώντας τον περισσότερο συντηρητικό ιχνηθέτη.[28],[29],[30]

5.3.2.2 CFCs

Οι χλωρο-φθοράνθρακες είναι ανθρωπογενή αέρια, που αποτελούνται από άνθρακα, χλώριο και φθόριο, όπως φαίνεται και από την ονομασία τους. Προκύπτουν από τα αλκάνια με αντικατάσταση ενός ή περισσοτέρων υδρογόνων από αλογόνα, δηλαδή φθόριο και χλώριο. Είναι άχρωμα, αδρανή, αδιάλυτα στο νερό, μη τοξικά και μη εύφλεκτα και για όλους τους παραπάνω λόγους χρησιμοποιούνται ως αέριοι ιχνηθέτες. Γενικά, είναι άοσμα, ωστόσο σε υψηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζουν μία ελαφριά αιθέρια οσμή. Η ευρεία εφαρμογή τους στο παρελθόν, κυρίως ως ψυκτικά αέρια, σταμάτησε το 1996, λόγω της εξαιρετικά επιβλαβούς δράσης τους στο στρώμα του όζοντος. Τα CFCs που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι το CFC11 και CFC12.[31]

CFC11 (CCl₃F)

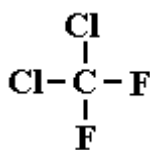
Το CFC11 ή αλλιώς τριχλωροφθορομεθάνιο έχει την εξής μοριακή δομή:



Εξαιτίας της σχετικά υψηλής σταθεράς κατανομής μεταξύ της οκτανόλης και του νερού (log k_{ow}=2.53) το CFC11 αναμένεται να παρουσιάζει σημαντική προσρόφηση στα στερεά, πράγμα που το καθιστά το λιγότερο συντηρητικό συστατικό της προσομοίωσης. Η βιοαποδομησιμότητα του συστατικού είναι σχεδόν αμελητέα.

CFC12 (CCl₂F₂)

Το CFC12 ή αλλιώς διχλωροδιφθορομεθάνιο έχει την εξής μοριακή δομή:



Εξαιτίας της μικρότερης σταθεράς κατανομής μεταξύ της οκτανόλης και του νερού ($\log K_{ow}=2.16$), το CFC12 αναμένεται να προσροφάται από το έδαφος, αλλά όχι σε τόσο μεγάλο βαθμό, όπως το CFC11. Η βιοαποδομησιμότητα και αυτού του συστατικού είναι σχεδόν αμελητέα. [28],[29],[31],[32]

Στον πίνακα 10 που ακολουθεί φαίνονται οι κύριες ιδιότητες των αερίων ιχνηθετών.

Πίνακας 10: Κύριες ιδιότητες αερίων ιχνηθετών

Ιδιότητες	SF ₆	CFC12	CFC11
Μοριακό βάρος	146.05 gr/mol	120.93 gr/mol	137.7 gr/mol
Πυκνότητα (αέριο)	6.27 kg/m ³	5.11 kg/m ³	5.04 kg/m ³
Ιξώδες (αέριο)	1.61E-4 poise	1.16E-4 poise	0.0105 mPa.
Σημείο βρασμού	-63 °C	-29.8°C	23.8 C
Τάση ατμών	10.62 bar	4.850 mm Hg	1.03 bar

5.3.3 ΠΕΔΙΟ ΕΡΕΥΝΑΣ (FIELD SITE)

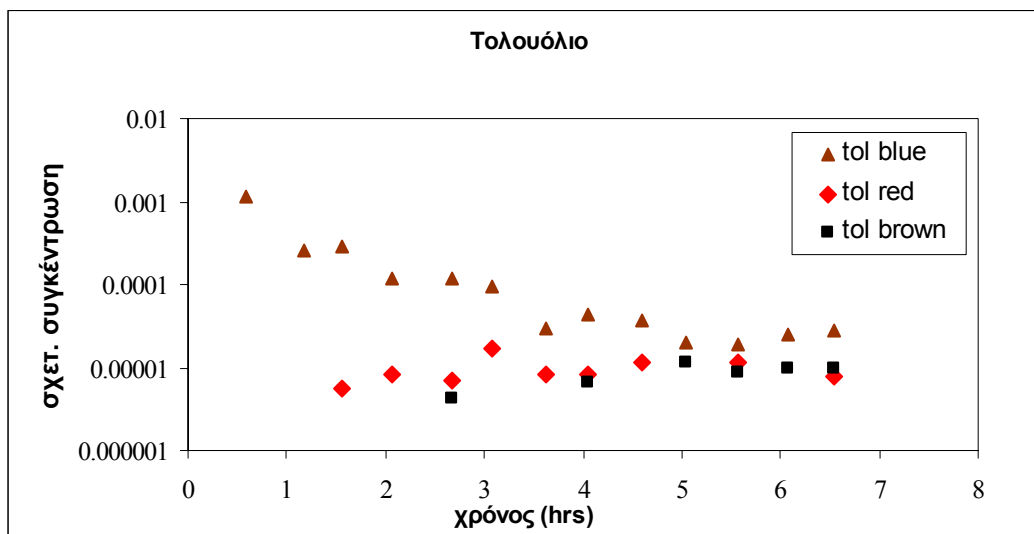
Τα δεδομένα, που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο κομμάτι αυτής της εργασίας, προήλθαν από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αμμώδες έδαφος κοντά στην περιοχή Lyngby της Δανίας. Η επιφανειακή βλάστηση, αποτελούνταν από γρασίδι. Το καστανωπό επιφανειακό έδαφος (30cm), το διαδεχόταν μία μεταβατική ζώνη πηλώδους εδάφους πορτοκαλί χρώματος (30cm), η οποία με τη σειρά της ακολουθούσαν από ένα στρώμα άμμου. Το προκύπτον ολικό πορώδες της άμμου ήταν ίσο με $\theta_i=0.37$, ενώ το πορώδες του νερού ήταν ίσο με $\theta_w=0.09$. Η άμμος είχε οργανικό περιεχόμενο σε άνθρακα f_{oc} της τάξης $0.04 \pm 0.02\%$ και την ακόλουθη κοκκομετρική διαβάθμιση: < 5 mm: 98% του βάρους, < 2 mm: 97%, < 1 mm: 96%, < 0.5 mm: 90%, < 0.2 mm: 59%, < 0.1 mm: 2.5%.<0.05 mm: 4%. Η εισαγωγή του τολουολίου και του εξανίου έγινε μέσω σύριγγας σε ένα σημείο μπλε (blue), ενώ η εισαγωγή του κυκλοπεντανίου και του βενζολίου έγινε σε ένα σημείο κόκκινο (red). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν όχι μόνο στα σημεία εισαγωγής, αλλά και σε ένα τρίτο σημείο δειγματοληψίας, καφέ (brown). Η θερμοκρασία του πειράματος μετρήθηκε και βρέθηκε 14.5°C.[7] Οι φυσικές παράμετροι, που χρησιμοποιήθηκαν κατά την προσομοίωση φαίνονται στον πίνακα 11.

Πίνακας 11: Φυσικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται κατά την προσομοίωση

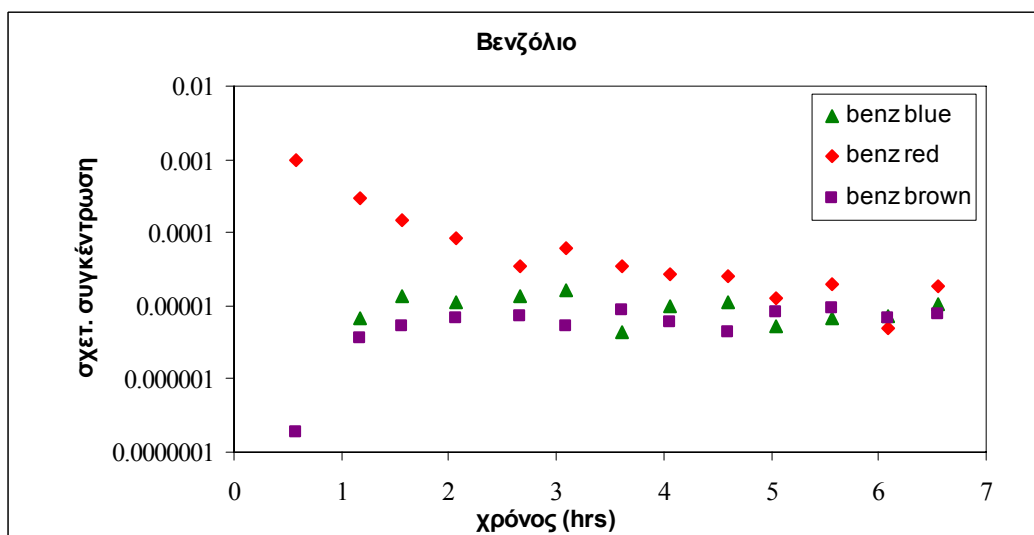
Ακτίνα (cm)	60
Βάθος (cm)	250
Θερμοκρασία ακόρεστης ζώνης (°C)	14.5
Πίεση ακόρεστης ζώνης (mm Hg)	760
Ρυθμός επαναφόρτισης (cm/yr)	0
Πορώδες (-)	0.37
Ποσοστό νερού στην ακόρεστη ζώνη (-)	0.09
Συντελεστής δαιδαλώδους αέριας φάσης (-)	0.3747
Πυκνότητα κύριας μάζας (gr/cm ³)	1.74

5.3.3.1 Πειραματική διαδικασία πεδίου έρευνας

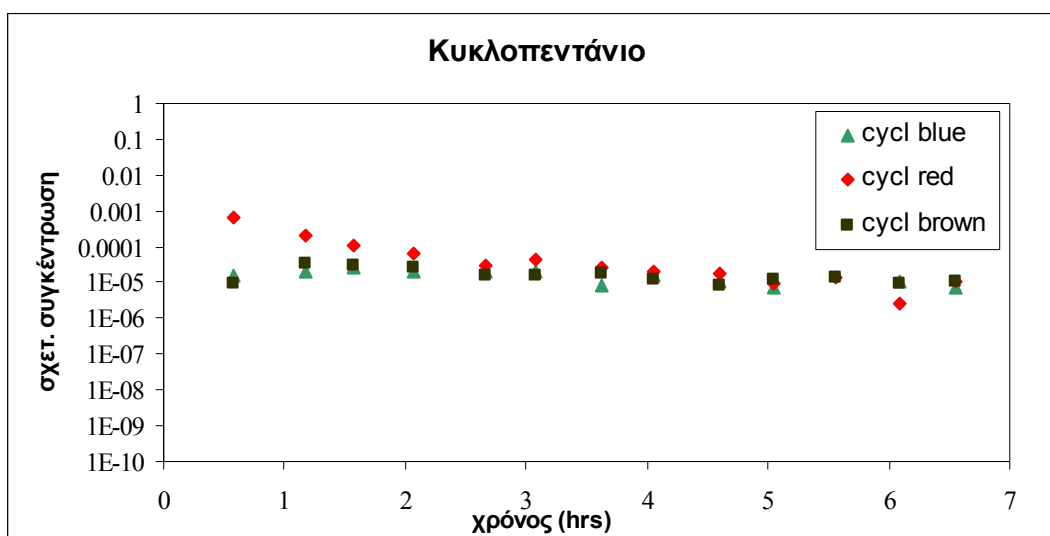
Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την εισαγωγή 4ml εξανίου (40 g/m³) και τολουολίου (60 g/m³) σε ένα σημείο μπλε και την εισαγωγή 5 ml κυκλοπεντανίου (80 g/m³) και βενζολίου (180 g/m³) σε ένα σημείο κόκκινο. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τρία σημεία (μπλε, κόκκινο, καφέ). Τα τρία σημεία εγκαταστάθηκαν σε βάθος 120 cm, ενώ η διάταξη τους είχε τη μορφή ισόπλευρου τριγώνου πλευράς 30 cm. Οι μετρήσεις και στα τρία σημεία διεξήχθησαν σε τακτά χρονικά διαστήματα και τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (27-30).



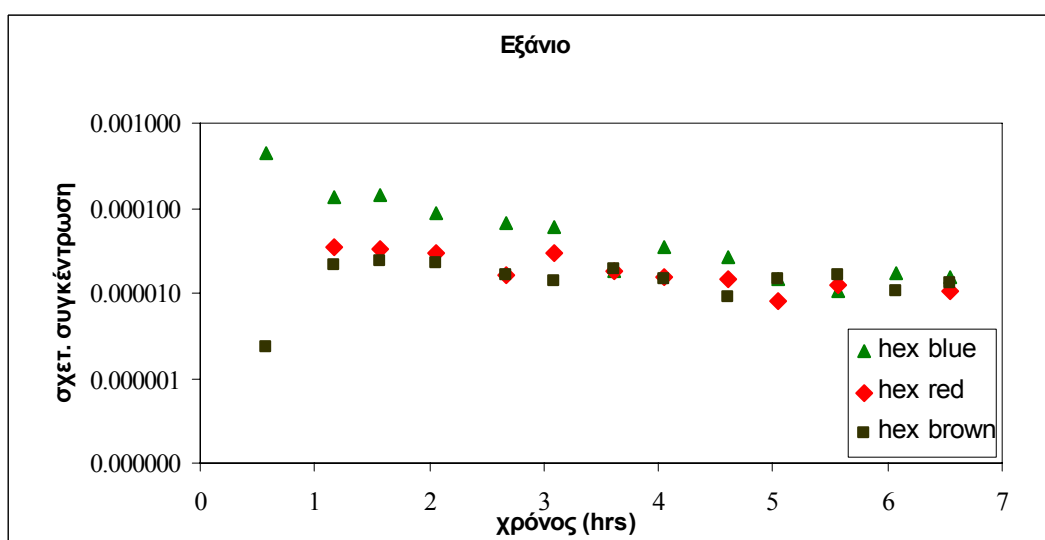
Σχήμα 27: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του τολουολίου, σε σχέση με τον χρόνο, (tol blue, red, brown: συγκεντρωσή τολουολίου στο πεδίο στα σημεία μπλε (εισαγωγής), κόκκινο και καφέ).



Σχήμα 28: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του βενζολίου, σε σχέση με τον χρόνο, (benz blue, red, brown: συγκεντρωσή βενζολίου στο πεδίο στα σημεία μπλε, κόκκινο(εισαγωγής) και καφέ).



Σχήμα 29: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του κυκλοπεντανίου, σε σχέση με τον χρόνο, (cycl blue, red, brown: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου στο πεδίο στα σημεία μπλε, κόκκινο(εισαγωγής) και καφέ).



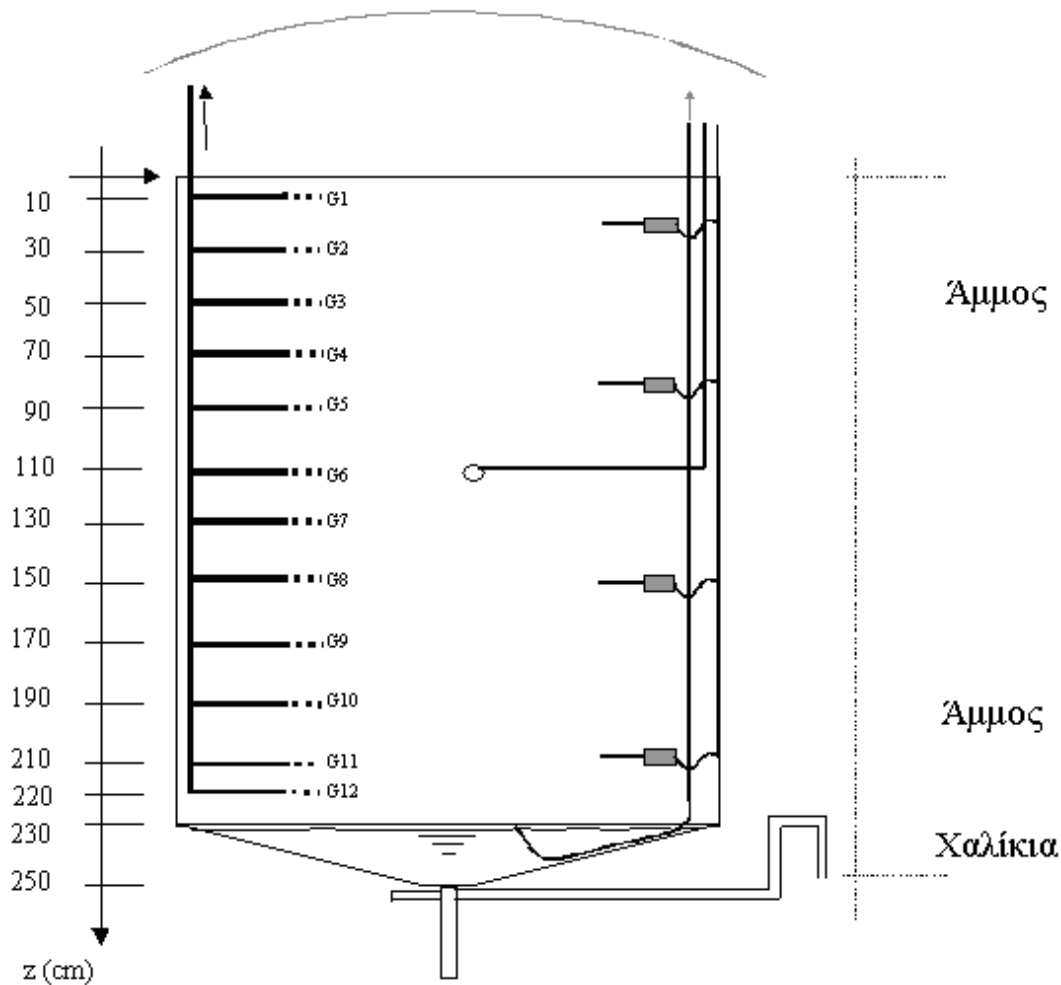
Σχήμα 30: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του εξανίου, σε σχέση με τον χρόνο, (hex blue, red, brown: συγκέντρωση εξανίου στο πεδίο στα σημεία μπλε (εισαγωγής), κόκκινο και καφέ).

5.3.4 ΑΥΣΙΜΕΤΡΟ

Τα δεδομένα, που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο κομμάτι αυτής της εργασίας, προήλθαν από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ένα κυλινδρικό λυσίμετρο μεγάλων διαστάσεων, με διάμετρο 1.2 m και βάθος 2.5 m (Σχήμα 31). Το λυσίμετρο πληρώθηκε με χονδρόκοκκη αλλουβιακή άμμο, προερχόμενη από το δέλτα του ποταμού Rhone, της λίμνης της Γένοβας. Το προκύπτον ολικό πορώδες ήταν ίσο με 0.4. Η άμμος είχε οργανικό περιεχόμενο σε άνθρακα f_{oc} της τάξης $0.2 \pm 0.1\%$ και την ακόλουθη κοκκομετρική διαβάθμιση: < 4 mm: 99% του βάρους, < 2 mm: 89.7%, < 1 mm: 78.5%, < 0.5 mm: 50.2%, < 0.25 mm: 19.1%, < 0.1 mm: 2.5%. Το λυσίμετρο ήταν ανοιχτό στην ατμόσφαιρα, ενώ για λόγους προστασίας από τις διάφορες καιρικές συνθήκες, καλύφθηκε το πάνω μέρος του, με ένα είδος οροφής. Ένας τριχοειδής σωλήνας μήκους 1.5 m από ανοξείδωτο χάλυβα (1 / 16 in.) τοποθετήθηκε, με σκοπό τη δημιουργία σημείου εισαγωγής σε βάθος 1.1 m στο κέντρο λυσίμετρου (σωλήνας Α). Ένας πανομοιότυπος σωλήνας τοποθετήθηκε με στόχο την αφαίρεση δειγμάτων. Ο ακριβής όγκος των σωλήνων ήταν 0.7mL. Συμπληρωματικός σωλήνας τοποθετήθηκε με στόχο τη δειγματοληψία σε βάθος 0.8 m στο κέντρο του λυσίμετρου (σωλήνας Β). Αρκετοί αισθητήρες και θερμομέτρα ενσωματώθηκαν σε διαφορετικά βάθη για τη μέτρηση του ποσοστού του νερού θ_w και της θερμοκρασίας T. Οι τιμές που προέκυψαν είναι 0.05 και 10°C αντίστοιχα.[7] Στον πίνακα 12 φαίνονται περιληπτικά οι φυσικές παράμετροι του πειράματος, όπως αυτές προσομοιώνονται στο μοντέλο.

Πίνακας 12: Φυσικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται κατά την προσομοίωση

Ακτίνα του λυσίμετρου (cm)	60
Βάθος (cm)	250
Θερμοκρασία ακόρεστης ζώνης (°C)	10
Πίεση ακόρεστης ζώνης (mm Hg)	760
Ρυθμός επαναφόρτισης (cm/yr)	0
Πορώδες (-)	0.4
Ποσοστό νερού στην ακόρεστη ζώνη (-)	0.05
Συντελεστής δαιδαλώδους αέριας φάσης (-)	0.5396
Πυκνότητα κύριας μάζας (gr/cm ³)	1.64

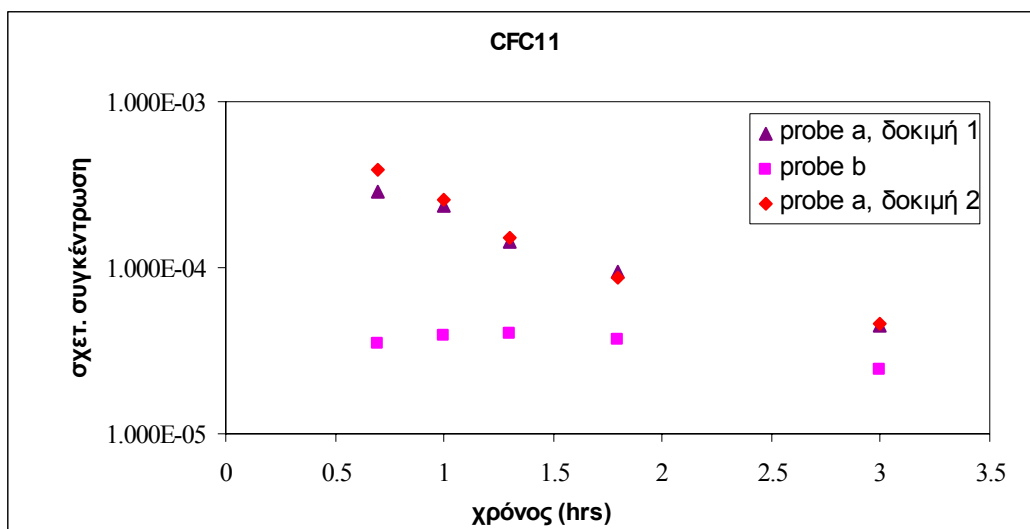


Σχήμα 31: Διάταξη λυσιμέτρου

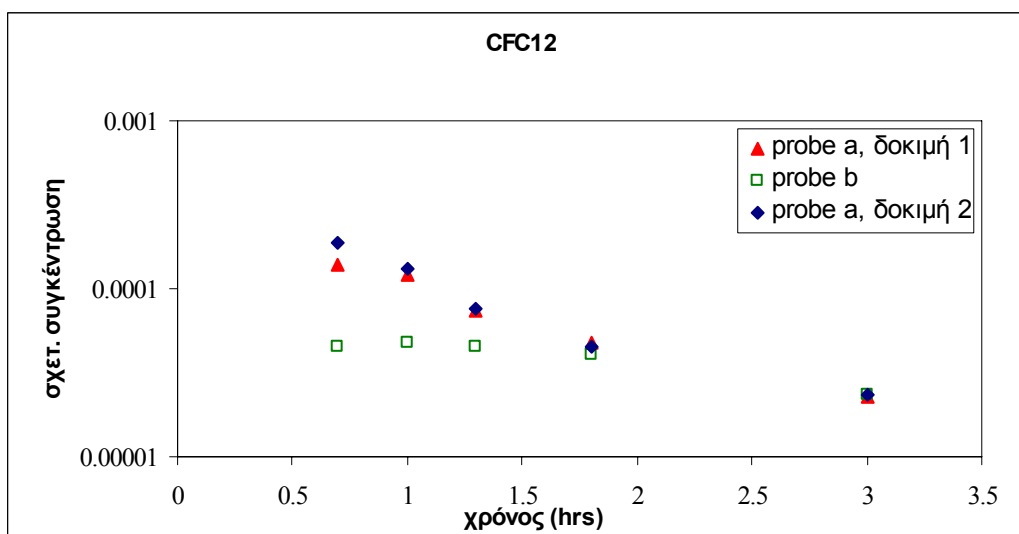
5.3.4.1 Πειραματική διαδικασία λυσιμέτρου

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την εισαγωγή 5 ml μίγματος αέριων ιχνηθετών (CFC-11, CFC-12 και SF6) στο σημείο A, το οποίο βρίσκεται στο κέντρο του λυσιμέτρου ($r=0$) και σε κατακόρυφη απόσταση $z=140$ cm από το κατώτερο σημείο του. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο στο σημείο A όσο και στο σημείο B, το οποίο βρίσκεται στο κέντρο του λυσιμέτρου και σε κατακόρυφη απόσταση 170 cm από το κατώτερο σημείο του. Η εισαγωγή των αερίων ιχνηθετών έγινε σε έδαφος μη ρυπασμένο από NAPL και πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός τριχοειδούς σωλήνα. Οι μετρήσεις στο σημείο A διεξήχθησαν έπειτα από 40, 53, 80, 110, 180 min, ενώ στο σημείο B έπειτα από 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 min. Αξίζει να σημειωθεί ότι για στο σημείο A πραγματοποιήθηκε και επαναληπτική μέτρηση για τους ίδιους

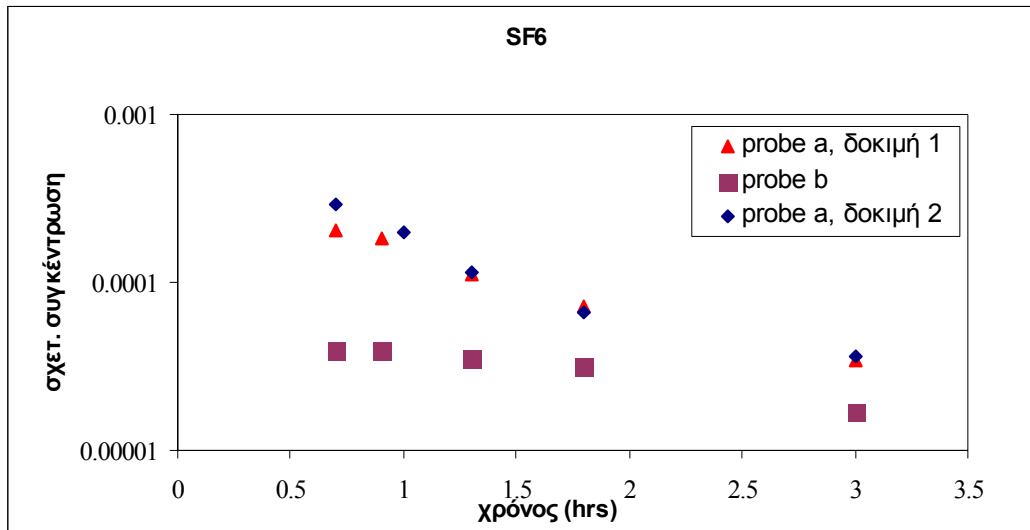
χρόνους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται αναλυτικά στα παρακάτω σχήματα (32-34).



Σχήμα 32: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του CFC11, σε σχέση με τον χρόνο, (probe a, δοκιμή 1: συγκέντρωση CFC11 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για την πρώτη δοκιμή, probe b: συγκέντρωση CFC11 στο λυσίμετρο στο σημείο (0,170), probe a, δοκιμή 2: συγκέντρωση CFC11 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για τη δεύτερη δοκιμή)



Σχήμα 33: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του CFC12, σε σχέση με τον χρόνο, (probe a, δοκιμή 1: συγκέντρωση CFC12 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για την πρώτη δοκιμή, probe b: συγκέντρωση CFC12 στο λυσίμετρο στο σημείο (0,170), probe a, δοκιμή 2: συγκέντρωση CFC12 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για τη δεύτερη δοκιμή).



Σχήμα 34: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του SF6, σε σχέση με τον χρόνο, (probe a, δοκιμή 1: συγκέντρωση SF6 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για την πρώτη δοκιμή, probe b: συγκέντρωση SF6 στο λυσίμετρο στο σημείο (0,170), probe a, δοκιμή 2: συγκέντρωση SF6 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για τη δεύτερη δοκιμή).

5.3.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ

Κατά τη μοντελοποίηση τόσο του λυσίμετρου όσο και του πεδίου έρευνας έγινε εκτίμηση του παράγοντα σφάλματος, που προέκυψε από τη χρήση του μοντέλου. Ο υπολογισμός του σφάλματος πραγματοποιήθηκε με την αφαίρεση των συγκεντρώσεων, που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο λυσίμετρο και στο πεδίο, από τις σχετικές συγκεντρώσεις, που προέκυψαν από το μοντέλο.

Σφάλμα = σχετική συγκέντρωση μοντέλου – σχετική μέτρηση συγκέντρωσης (πεδίου ή λυσίμετρου)

Στη συνέχεια με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, υπολογίστηκε το σφάλμα στο τετράγωνο και για τη μικρότερη τιμή αυτού, εκτιμήθηκε η σταθερά προσρόφησης που έδωσε την καλύτερη προσομοίωση. Αξίζει να σημειωθεί διευκρινιστικά ότι οι σχετικές συγκεντρώσεις δεν προκύπτουν άμεσα από το μοντέλο, αλλά έμμεσα διαιρώντας κάθε φορά τις συγκεντρώσεις του μοντέλου με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος στη σύριγγα. Στο παράρτημα, παρατίθενται ενδεικτικά ο υπολογισμός εκτίμησης του σφάλματος για το τολουόλιο.

5.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Κατά τη μοντελοποίηση των δεδομένων, θεωρήθηκε ότι οι μηχανισμοί, που λαμβάνονται υπόψη, είναι η διάχυση στην αέρια και στην υγρή φάση, καθώς και η προσρόφηση στο στερεό και στην υδατική φάση των πόρων. Εδώ, πρέπει να σημειωθεί ότι η διάχυση στην υγρή φάση είναι κατά 4-5 τάξεις μεγέθους μικρότερη από τη διάχυση στην αέρια φάση και για τον λόγο αυτό η σταθερά της διάχυσης στην υγρή φάση λαμβάνεται (για λόγους απλοποίησης) ίση με $1 \cdot 10^{-5}$ (cm²/sec).

Η εξίσωση που επιλύει το μοντέλο δε λαμβάνει υπόψη τη βιοαποδόμηση, με αποτέλεσμα η εξίσωση μεταφοράς που επιλύεται (για ένα μόνο συστατικό, ενώ το R-UNSAT δίνει τη δυνατότητα για σύγχρονη επίλυση πολλαπλών συστατικών) να παίρνει την εξής μορφή για τη συγκεκριμένη εφαρμογή:

$$A^* \frac{\partial C_g}{\partial t} - \nabla \cdot (D \nabla C_g) = 0 \quad (43)$$

$$A = f_a + (f_w / H) + (Kd \cdot \rho_b / H) \quad (44)$$

$$D = D_{ge} + (D_{we} / H) \quad (45)$$

$$D_{ge} = D_m \theta_a \tau \quad (46)$$

Όπου:

f_a = κλάσμα της μάζας του αερίου συστατικού στην αέρια φάση

f_w = κλάσμα της μάζας του αερίου συστατικού στην υγρή φάση

H= σταθερά του Henry

K_d = η σταθερά ρόφησης μεταξύ νερού και στερεού mol/cm³ (νερού) /mol/cm³ (στερεού)

ρ_b = Πυκνότητα κύριας μάζας (gr/cm³)

D_{ge} = συντελεστής αέριας διάχυσης (cm²/sec)

D_{we} = συντελεστής διάχυσης στην υγρή φάση (cm²/sec)

D_m = συντελεστής αέριας μοριακής διάχυσης (cm²/sec)

τ = παράγοντας δαιδαλώδους (tortuosity)

θ_a = το ποσοστό του συστατικού στην αέρια φάση

Η μοντελοποίηση του λυσίμετρου έγινε σε κυκλικές συντεταγμένες (z,r), ώστε να προσομοιωθεί το πραγματικό σχήμα του. Επειδή το μοντέλο θεωρεί ότι υπάρχει

συμμετρία με άξονα την ευθεία, που περνάει από το κέντρο του λυσίμετρου, εξετάζει μόνο μία ορθογωνική τομή του λυσίμετρου με πλάτος την ακτίνα (r) του λυσίμετρου και μήκος το βάθος (z) του λυσίμετρου. Οι τιμές της συγκέντρωσης σε όλα τα υπόλοιπα σημεία του λυσίμετρου είναι συμμετρικές προς αυτές, που υπολογίζονται για την ορθογωνική τομή (στο κεφάλαιο 3.1.2). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η περιοχή του καννάβου του μοντέλου ορίστηκε με $r=60$ cm και $z=250$ cm και στη συνέχεια χωρίστηκε σε 61 και 101 κόμβους οριζόντια και κατακόρυφα αντίστοιχα. Επομένως, η οριζόντια απόσταση μεταξύ των κόμβων είναι 1cm και η κατακόρυφη 2.5 cm. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ο κάθε κόμβος περιέχει πληροφορία, που καλύπτει τη μισή απόσταση (0,5 cm οριζόντια και 1,25 cm κατακόρυφα) τόσο από τη μία όσο και από την άλλη μεριά του κόμβου.

Η διάχυση στον ελεύθερο αέρα στην επιφάνεια του εδάφους θεωρήθηκε ότι είναι αρκετά γρήγορη, ώστε να δικαιολογεί την ανώτατη οριακή συνθήκη $C_g=0$. Το κατώτατο όριο και τα τοιχώματα του λυσίμετρου είναι αδιαπέρατα και για τον λόγο αυτό ορίστηκαν ως οριακές συνθήκες $dC_g/dz=0$, $dC_g/dr=0$. Η αρχική συνθήκη ορίστηκε από τη γνωστή συγκέντρωση εισαγωγής του αερίου ιχνηθέτη σε ένα συγκεκριμένο σημείο.[7],[33] Ουσιαστικά, έγινε προσομοίωση μίας στιγμιαίας σημειακής πηγής με την εισαγωγή της γνωστής αέριας συγκέντρωσης σε τέσσερις γειτονικούς κόμβους, όπου $r=0$ (οι κόμβοι σχηματίζουν έναν μικρό κύλινδρο). Από τους τέσσερις κόμβους, οι δύο βρίσκονται στο σημείο ($z_1=1.1$ m), όπου θεωρείται ότι βρίσκεται η σημειακή πηγή και οι άλλοι δύο στο αμέσως επόμενο ($z_2=1.125$ m). Στο σχήμα 35 απεικονίζεται η περιοχή του μοντέλου (κάνναβος) συμπεριλαμβανομένων και των κόμβων εισαγωγής.

Η προσομοίωση τόσο του λυσίμετρου, όσο και του πεδίου έρευνας πραγματοποιήθηκε με την χρήση της επιλογής της ομογενοποιημένης ακόρεστης ζώνης, που δίνεται από το μοντέλο.

Το μοντέλο για την περίπτωση του πεδίου έτρεξε για 8 ώρες με χρονικό βήμα 0.5 ώρες, ενώ στην περίπτωση του λυσίμετρου έτρεξε για 3 ώρες με χρονικό βήμα 0.1 ώρες. Το χρονικό βήμα του αλγόριθμου είναι ίσο με 0.005 ώρες.

Τόσο στο πείραμα πεδίου, όσο και στο πείραμα του λυσίμετρου για την προσομοίωση των συγκεντρώσεων του τολουολίου, του βενζολίου, του εξανίου, του κυκλοπεντανίου, αλλά και των αέριων ιχνηθετών στη σύριγγα, σε αέριες συγκεντρώσεις εισαγωγής στο

μοντέλο εφαρμόζονται οι παρακάτω εξισώσεις:

- Αέρια συγκέντρωση C_a εισαγωγής στο μοντέλο (που δε λαμβάνει υπόψη την προσρόφηση)

$$C_a = \frac{M}{(\theta_a * V_{\text{καννάβου}})} \quad (40)$$

$$V_{\text{καννάβου}} = \pi \cdot r^2 \cdot d$$

- Συγκέντρωση C_o (συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε στην αρχική συνθήκη του μοντέλου)

$$C_o = \frac{(C_a * \theta_a)}{(\theta_a + (1 - \theta) \rho_b K_d)} \quad (41)$$

Η εξίσωση της συγκέντρωσης C_a , προκύπτει από την εξίσωση της συγκέντρωσης C_o , για $K_d=0$

Όπου:

C_a = αέρια συγκέντρωση εισαγωγής στο μοντέλο (gr/cm^3)

M = μάζα αερίου ιχνηθέτη στη σύριγγα (gr)

$V_{\text{καννάβου}}$ = όγκος του καννάβου, που σχηματίζεται από τους τέσσερις κόμβους στο σημείο εισαγωγής (cm^3)

θ_a = το ποσοστό του ιχνηθέτη στην αέρια φάση

K_d = σταθερά κατανομής μεταξύ στερεού και υγρού

r = ακτίνα του καννάβου, που σχηματίζεται από τους τέσσερις κόμβους στο σημείο εισαγωγής (cm)

d = ύψος του καννάβου, που σχηματίζεται από τους τέσσερις κόμβους στο σημείο εισαγωγής (cm)

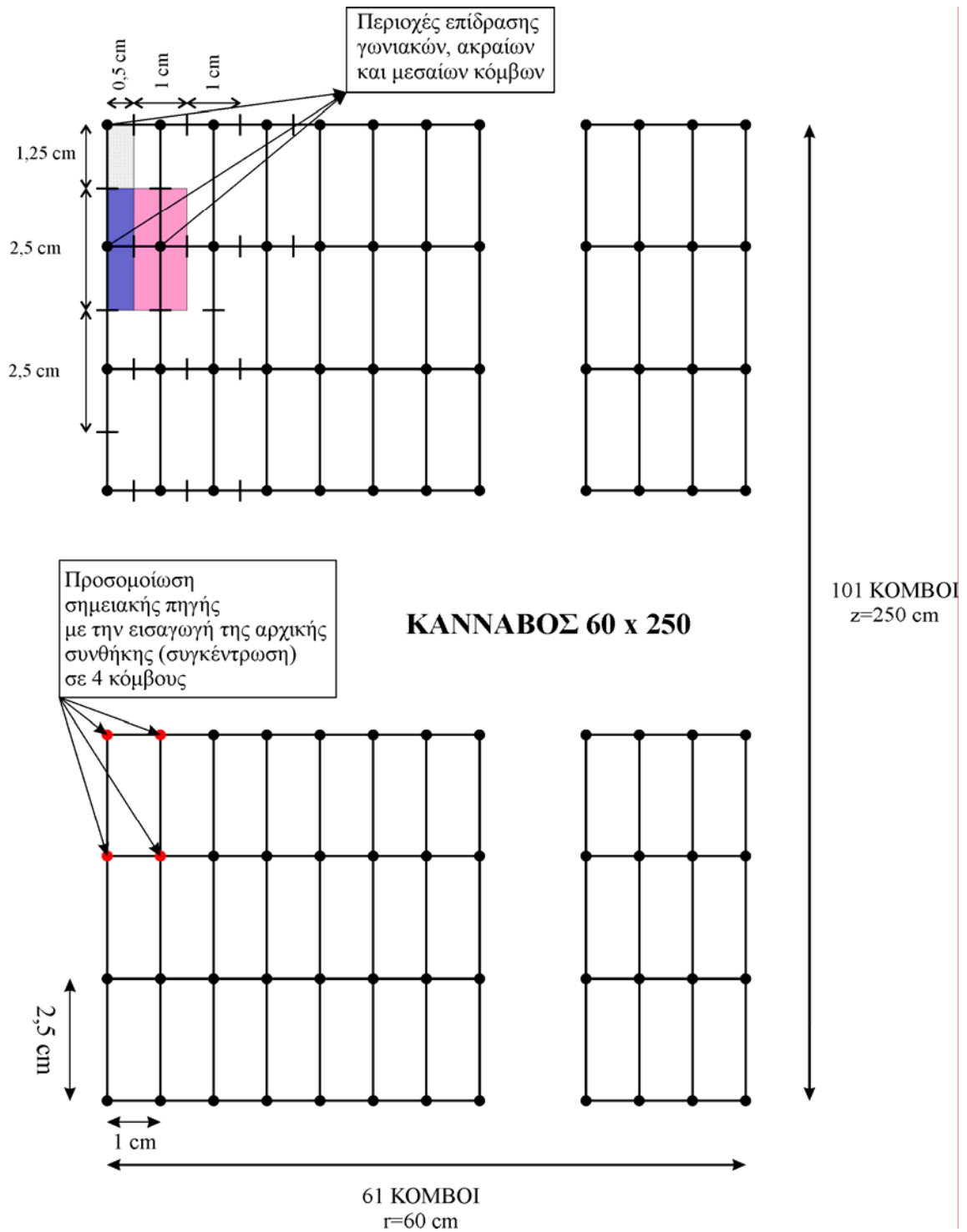
Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, είναι φανερό ότι οι τιμές των r και d , που χρησιμοποιούνται σε όλες τις περιπτώσεις είναι οι εξής:

$$r=1.5 \text{ cm}$$

$$d=2.5 \text{ cm}$$

Οι τελικές συγκεντρώσεις εισαγωγής στο μοντέλο, για τα αντίστοιχα K_d εμφανίζονται

στον πίνακα 13.



Σχήμα 35: Περιοχή του μοντέλου (κάνναβος 60*250)

Πίνακας 13: Τελικές συγκεντρώσεις εισαγωγής στο μοντέλο, για τα αντίστοιχα K_d

Τολουόλιο	K_d (σταθερά προσρόφησης)	C_o (g/cm ³)
	0	0.0000243
	0.03 (14.5°C)	0.0000206
	0.004	0.0000237
Βενζόλιο	K_d (σταθερά προσρόφησης)	C_o (g/cm ³)
	0	0.000091
	0.0071 (14.5°C)	0.0000873
	0.0001	0.0000909
Κυκλοπεντάνιο	K_d (σταθερά προσρόφησης)	C_o (g/cm ³)
	0	0.0000404
	0.057 (14.5°C)	0.0000302
	0.28	0.0000151
Εξάνιο	K_d (σταθερά προσρόφησης)	C_o (g/cm ³)
	0	0.0000162
	0.816 (14.5°C)	0.00000276
	0.225	0.00000691
CFC11	K_d (σταθερά προσρόφησης)	C_o (g/cm ³)
	0	0.0000205
	0.001	0.0000201
CFC12	K_d (σταθερά προσρόφησης)	C_o (g/cm ³)
	0	0.0000809
	0.1	0.0000532
SF6	K_d (σταθερά προσρόφησης)	C_o (g/cm ³)
	0	0.0000607
	0.01	0.0000581

5.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.5.1 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΠΕΔΙΟΥ

Όσον αφορά στο πείραμα πεδίου, για τα τέσσερα διαφορετικά συστατικά (τολουόλιο, βενζόλιο, κυκλοπεντάνιο, εξάνιο), από τις συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το μοντέλο και την αναγωγή τους σε σχετικές συγκεντρώσεις, εκτιμήθηκε το σφάλμα που προέκυψε από τις μετρήσεις στο πεδίο. Στη συνέχεια δημιουργήθηκαν διαγράμματα που απεικονίζουν τόσο τις σχετικές συγκεντρώσεις του κάθε συστατικού (στο σημείο εισαγωγής και σε απόσταση 30cm), όσο και τις συγκεντρώσεις που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο πεδίο σε σχέση με τον χρόνο. Αξίζει να επισημανθεί ότι οι συγκεντρώσεις στα διαγράμματα εμφανίζονται σε λογαριθμική κλίμακα, επιδιώκοντας μεγαλύτερη ακρίβεια για τις μικρότερες τιμές αυτών. Επιπλέον έγινε και σύγκριση των αποτελεσμάτων κάθε φορά, με τις τιμές που προέκυψαν από το μοντέλο στην περίπτωση της παραδοχής ότι η σταθερά προσρόφησης μεταξύ υγρού και στερεού είναι μηδέν ($K_d=0$). Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν για κάθε συστατικό ξεχωριστά.

5.5.1.1 Τολουόλιο

Όσον αφορά στο τολουόλιο, η καλύτερη προσομοίωση της σταθεράς K_d με τις δοκιμές πεδίου, παρατηρήθηκε για την τιμή $K_d=0.03$ (έπειτα από πολλές δοκιμές που προηγήθηκαν), που αντιστοιχεί και στην τιμή της σταθεράς στους 14.5°C , όταν λαμβάνουμε υπόψη την προσρόφηση στον οργανικό άνθρακα, ενώ η επόμενη καλύτερη προσομοίωση παρατηρήθηκε για την τιμή $K_d=0.004$. Αξίζει να επισημανθεί ότι το σφάλμα που εκτιμήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι της τάξης του 10^{-6} , γεγονός που επισημαίνει ότι το μοντέλο στην περίπτωση του τολουολίου δεν παρουσίασε πολύ καλή προσομοίωση με τις μετρήσεις του πεδίου. Στον πίνακα 14 παρατίθεται η εκτίμηση του σφάλματος για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης.

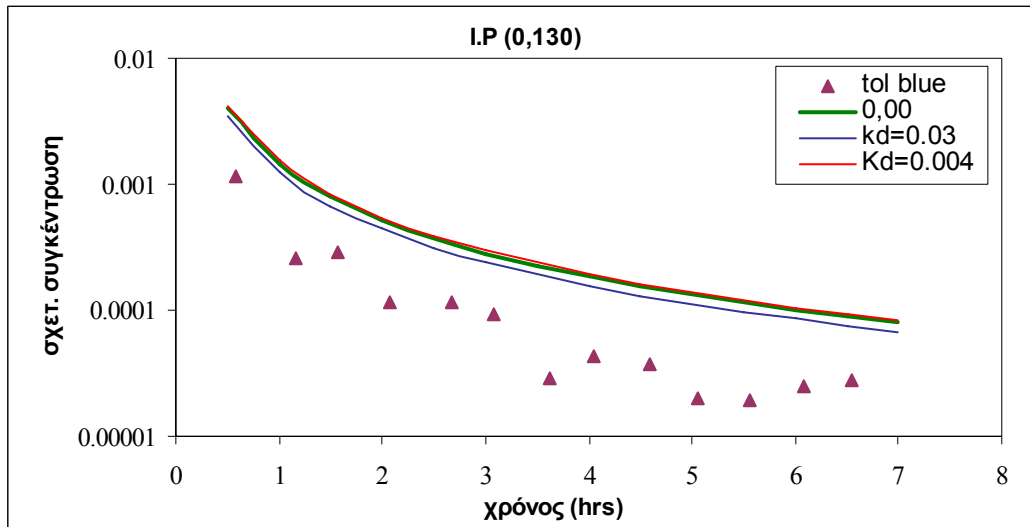
Στα διαγράμματα 36-37, που ακολουθούν παρατίθενται οι σχετικές συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το μοντέλο, αλλά και οι συγκεντρώσεις των μετρήσεων πεδίου του κάθε συστατικού σε σχέση με το χρόνο. Στα διαγράμματα φαίνονται επίσης οι τιμές των σχετικών συγκεντρώσεων που προέκυψαν από το μοντέλο για $K_d=0$, ώστε να παρατηρηθεί η σύγκλιση ή η απόκλιση που υπάρχει σε σχέση με τις μετρήσεις πεδίου, αλλά και με τις σχετικές συγκεντρώσεις του συστατικού για την εκτιμώμενη K_d .

Στα σχήματα ο συμβολισμός I.P (0,130), αναφέρεται στο σημείο εισαγωγής, ενώ ο συμβολισμός P (30,130), αναφέρεται στο σημείο, το οποίο βρίσκεται σε απόσταση 30cm από το σημείο εισαγωγής.

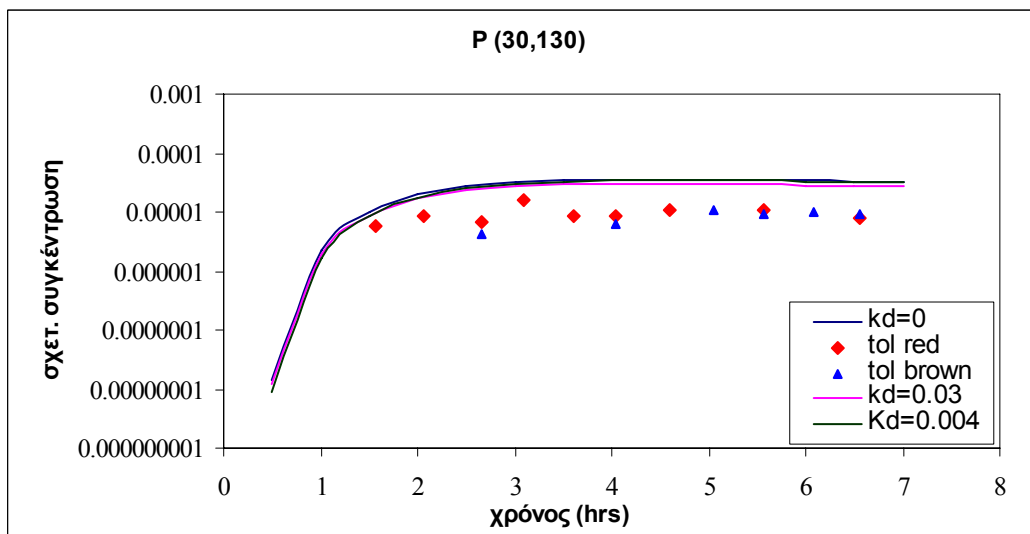
Και από τα διαγράμματα 36-37 γίνεται φανερό ότι η εκτιμώμενη σταθερά ρόφησης δεν παρουσιάζει ικανοποιητική σύγκλιση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο πεδίο. Ακόμη και στην περίπτωση που δε λαμβάνεται υπόψη η προσρόφηση τα αποτελέσματα παρουσιάζουν τα ίδια χαρακτηριστικά.

Πίνακας 14: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το τολουόλιο, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

K_d	C_o (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο εισαγωγής	Σφάλμα ² στο σημείο (30,130)	Συνολικό σφάλμα ²
0	2.430E-05	1.022E-05	1.429E-08	1.023E-05
0.004	2.370E-05	1.159E-05	1.312E-08	1.160E-05
0.03	2.060E-05	6.366E-06	9.537E-09	6.376E-06
0.04	1.960E-05	2.671E-05	5.768E-09	2.671E-05
0.5	6.090E-06	2.107E-04	1.306E-09	2.107E-04



Σχήμα 36: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του τολουολίου στο σημείο εισαγωγής (0,130), σε σχέση με τον χρόνο (tol blue: συγκέντρωση τολουολίου στο σημείο μπλε (εισαγωγής) του πεδίου, 0,00: συγκέντρωση τολουολίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.03: συγκέντρωση τολουολίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.03, Kd=0.004: συγκέντρωση τολουολίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.004).



Σχήμα 37: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του τολουολίου στο σημείο (30, 130) ,σε σχέση με τον χρόνο (tol red: συγκέντρωση τολουολίου στο σημείο κόκκινο του πεδίου, tol brown: συγκέντρωση τολουολίου στο σημείο καφέ του πεδίου, Kd=0: συγκέντρωση τολουολίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.03: συγκέντρωση τολουολίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.03 Kd=0.004: συγκέντρωση τολουολίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.004).

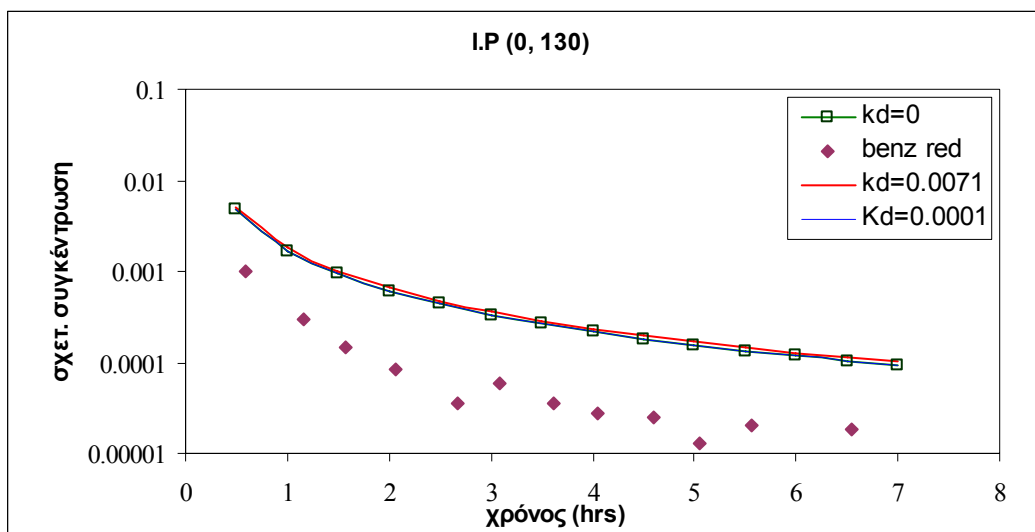
5.5.1.2 Βενζόλιο

Όσον αφορά στο βενζόλιο, η καλύτερη προσομοίωση της σταθεράς K_d με τις δοκιμές πεδίου, παρατηρήθηκε για την τιμή $K_d=0.0001$. Στο μοντέλο έγινε προσομοίωση και για τη σταθερά που αντιστοιχεί στους 14.5°C ($K_d=0.071$). Αξίζει να επισημανθεί ότι το σφάλμα που εκτιμήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι της τάξης του 10^{-5} , γεγονός που επισημαίνει ότι το μοντέλο και στην περίπτωση του βενζολίου δεν παρουσίασε πολύ καλή προσομοίωση με τις μετρήσεις του πεδίου. Επίσης πρέπει να επισημανθεί ότι η σταθερά K_d για την οποία επιτεύχθηκε η καλύτερη προσομοίωση είναι μεταξύ της τιμής 0 και 0.071 και η τιμή της είναι σχετικά μικρή. Στον πίνακα 15 παρατίθεται η εκτίμηση του σφάλματος για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης.

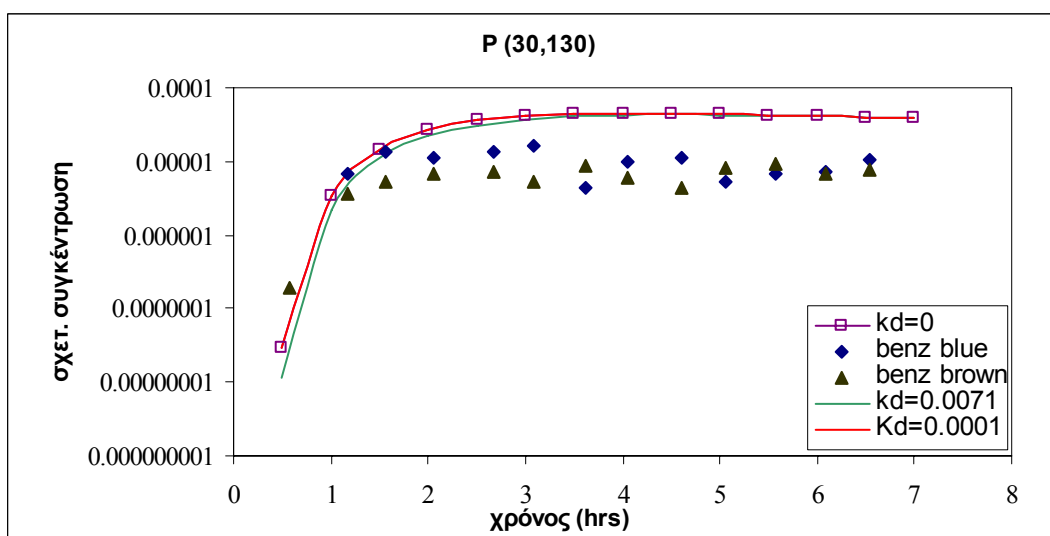
Πίνακας 15: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το βενζόλιο, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

K_d	C_o (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο εισαγωγής	Σφάλμα ² στο σημείο (30,130)	Συνολικό σφάλμα ²
0	9.100E-05	1.718E-05	2.187E-08	1.720E-05
0.0001	9.090E-05	1.722E-05	2.180E-08	1.724E-05
0.0041	8.880E-05	1.945E-05	2.027E-08	1.947E-05
0.0071	8.730E-05	2.120E-05	1.916E-08	2.122E-05
0.0091	8.630E-05	2.239E-05	1.843E-08	2.241E-05

Στα διαγράμματα 38-39, που ακολουθούν, παρατίθενται οι σχετικές συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το μοντέλο, αλλά και οι συγκεντρώσεις των μετρήσεων πεδίου του κάθε συστατικού σε σχέση με το χρόνο. Στα διαγράμματα φαίνονται επίσης οι τιμές των σχετικών συγκεντρώσεων που προέκυψαν από το μοντέλο για $K_d=0$, ώστε να παρατηρηθεί η σύγκλιση ή η απόκλιση που υπάρχει σε σχέση με τις μετρήσεις πεδίου, αλλά και με τις σχετικές συγκεντρώσεις του συστατικού για την εκτιμώμενη K_d . Στα σχήματα ο συμβολισμός I.P (0,130), αναφέρεται στο σημείο εισαγωγής, ενώ ο συμβολισμός P (30,130), αναφέρεται στο σημείο, το οποίο βρίσκεται σε απόσταση 30cm από το σημείο εισαγωγής.



Σχήμα 38: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του βενζολίου στο σημείο εισαγωγής (0,130), σε σχέση με τον χρόνο (benz red: συγκέντρωση βενζολίου στο σημείο κόκκινο (εισαγωγής) του πεδίου, $K_d=0$: συγκέντρωση βενζολίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0, $K_d=0.0071$: συγκέντρωση βενζολίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.0071, $K_d=0.0001$: συγκέντρωση βενζολίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.0001).



Σχήμα 39: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του βενζολίου στο σημείο (30,130), σε σχέση με τον χρόνο (benz blue: συγκέντρωση βενζολίου στο σημείο μπλε του πεδίου, benz brown: συγκέντρωση βενζολίου στο σημείο καφέ του πεδίου, $K_d=0$: συγκέντρωση βενζολίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0, $K_d=0.0071$: συγκέντρωση βενζολίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.0071, $K_d=0.0001$: συγκέντρωση βενζολίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.0001).

Και από τα παραπάνω διαγράμματα 38-39 γίνεται φανερό ότι η εκτιμώμενη σταθερά ρόφησης δεν παρουσιάζει ικανοποιητική σύγκλιση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο πεδίο. Ακόμη και στην περίπτωση που δε λαμβάνεται υπόψη η προσρόφηση τα αποτελέσματα παρουσιάζουν τα ίδια χαρακτηριστικά. Αξίζει επίσης να επισημανθεί, ότι για δοκιμές που γίνανε για $K_d < 0.0001$, τα αποτελέσματα ήταν πανομοιότυπα με την περίπτωση του $K_d = 0.0001$.

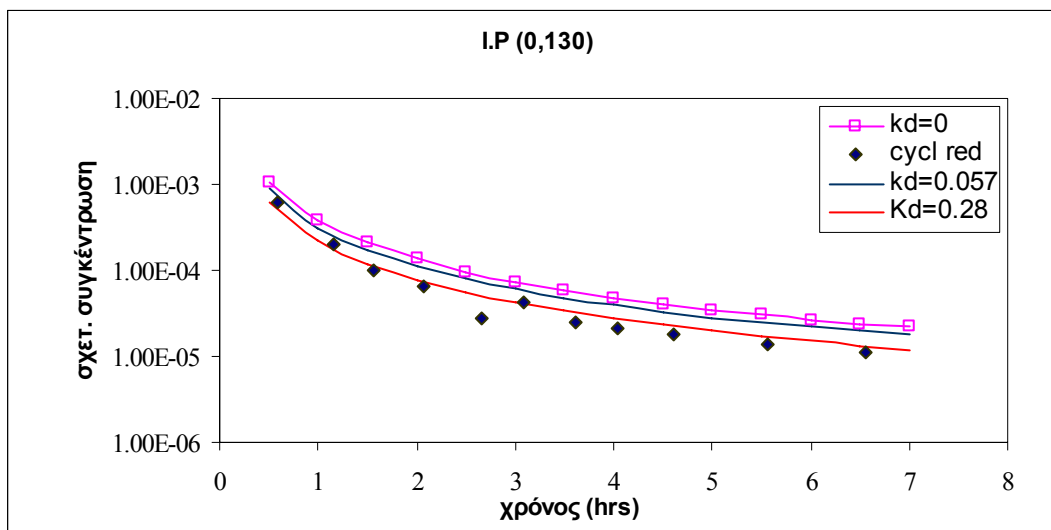
5.5.1.3 Κυκλοπεντάνιο

Όσον αφορά στο κυκλοπεντάνιο, η καλύτερη προσομοίωση της σταθεράς K_d με τις δοκιμές πεδίου, παρατηρήθηκε για την τιμή $K_d = 0.28$. Στο μοντέλο έγινε προσομοίωση και για την σταθερά που αντιστοιχεί στους 14.5°C ($K_d = 0.057$). Αξίζει να επισημανθεί ότι το σφάλμα που εκτιμήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι της τάξης του 10^{-9} , γεγονός που επισημαίνει ότι το μοντέλο, σε αντίθεση με την περίπτωση του βενζολίου και του τολουολίου παρουσίασε πολύ καλή προσομοίωση με τις μετρήσεις του πεδίου. Στον παρακάτω πίνακα 16 παρατίθεται η εκτίμηση του σφάλματος για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης.

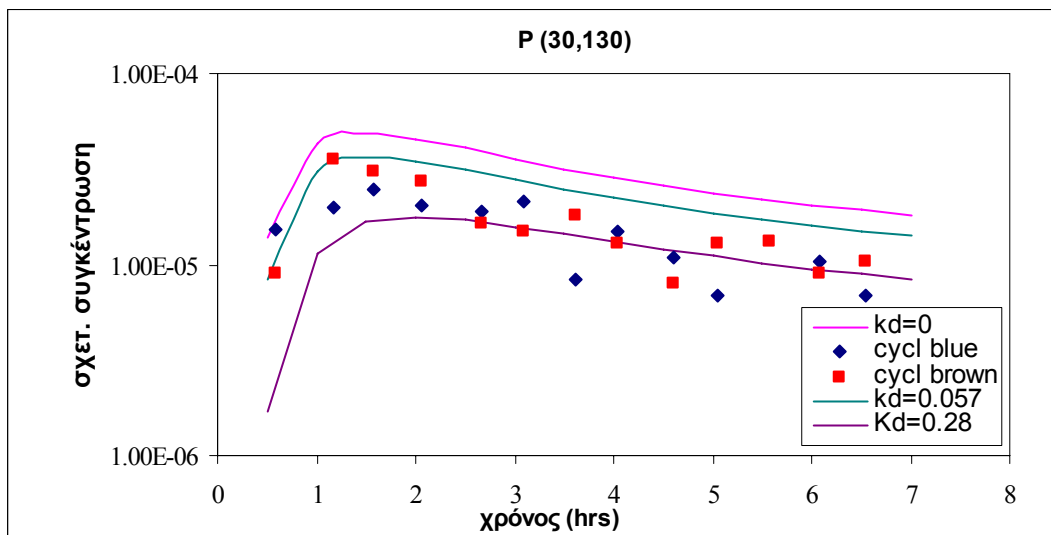
Πίνακας 16: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το κυκλοπεντάνιο, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

K_d	C_0 (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο	Σφάλμα ² στο σημείο (30,130)	Συνολικό σφάλμα ²
0	4.040E-05	2.606E-07	7.141E-09	2.678E-07
0.057	3.020E-05	9.229E-08	2.424E-09	9.471E-08
0.25	1.620E-05	2.643E-09	1.249E-09	3.892E-09
0.28	1.510E-05	2.111E-09	1.427E-09	3.538E-09
0.3	1.450E-05	2.158E-09	1.546E-09	3.704E-09

Στα διαγράμματα 40-41, που ακολουθούν, παρατίθενται οι σχετικές συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το μοντέλο, αλλά και οι συγκεντρώσεις των μετρήσεων πεδίου του κάθε συστατικού σε σχέση με το χρόνο. Φαίνονται επίσης οι τιμές των σχετικών συγκεντρώσεων που προέκυψαν από το μοντέλο για $K_d = 0$, ώστε να παρατηρηθεί η σύγκλιση ή η απόκλιση που υπάρχει σε σχέση με τις μετρήσεις πεδίου, αλλά και με τις σχετικές συγκεντρώσεις του συστατικού για την εκτιμώμενη K_d .



Σχήμα 40: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του κυκλοπεντανίου στο σημείο εισαγωγής (0,130), σε σχέση με τον χρόνο (cycl red: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου στο σημείο κόκκινο (εισαγωγής) του πεδίου, Kd=0: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.057: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.057, Kd=0.28: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.28)



Σχήμα 41: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του κυκλοπεντανίου στο σημείο (30,130), σε σχέση με τον χρόνο (cycl blue: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου στο σημείο μπλε του πεδίου, cycl brown: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου στο σημείο καφέ του πεδίου, Kd=0: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.057: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.057, Kd=0.28: συγκέντρωση κυκλοπεντανίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.28).

Και από τα παραπάνω διαγράμματα 40-41 γίνεται φανερό ότι η εκτιμώμενη σταθερά ρόφησης παρουσιάζει ικανοποιητική σύγκλιση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο πεδίο. Αξίζει επίσης να επισημανθεί, ότι στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για $0.25 < K_d < 0.29$, τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά, με εκτιμώμενο σφάλμα της τάξης του 10^{-9} .

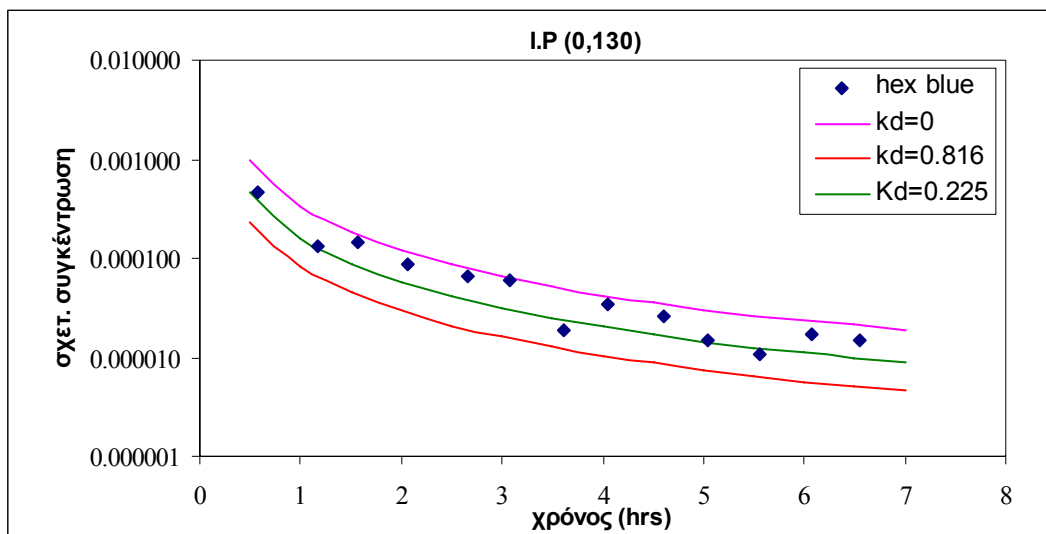
5.5.1.4 Εξάνιο

Όσον αφορά στο εξάνιο, η καλύτερη προσομοίωση της σταθεράς K_d με τις δοκιμές πεδίου, παρατηρήθηκε για την τιμή $K_d=0.225$. Στο μοντέλο έγινε προσομοίωση και για την σταθερά που αντιστοιχεί στους 14.5°C ($K_d=0.816$). Αξίζει να επισημανθεί ότι το σφάλμα που εκτιμήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι της τάξης του 10^{-9} , γεγονός που επισημαίνει ότι το μοντέλο, και στην περίπτωση του εξανίου, παρουσίασε πολύ καλή προσομοίωση με τις μετρήσεις του πεδίου. Στον πίνακα 17 παρατίθεται η εκτίμηση του σφάλματος για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης.

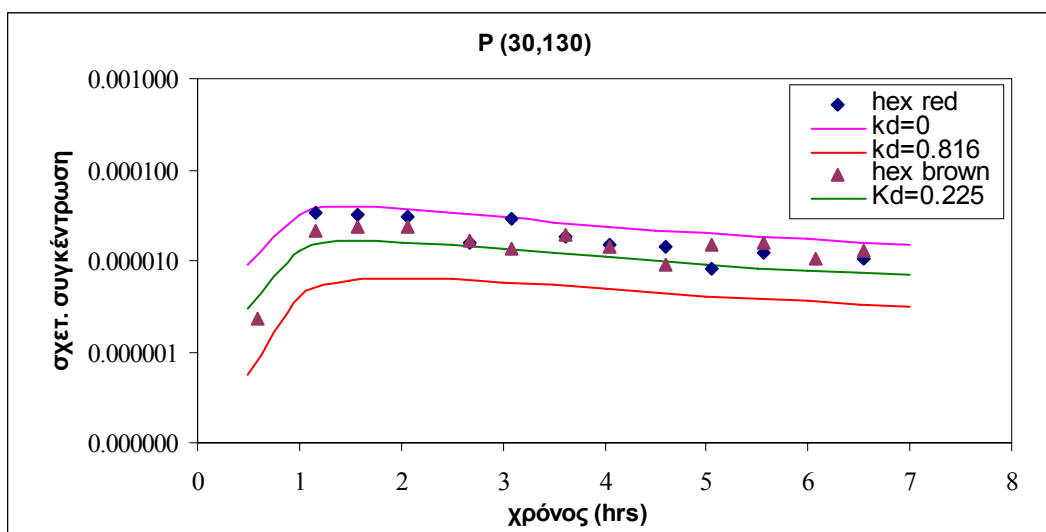
Πίνακας 17: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το εξάνιο, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

K_d	C_o (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο	Σφάλμα ² στο σημείο	Συνολικό σφάλμα ²
0	1.620E-05	2.969E-07	2.704E-09	2.996E-07
0.2	7.380E-06	6.821E-09	1.422E-09	8.243E-09
0.225	6.910E-06	6.599E-09	4.002E-10	7.000E-09
0.23	6.820E-06	6.732E-09	4.156E-10	7.148E-09
0.24	6.650E-06	7.132E-09	4.483E-10	7.581E-09

Στα διαγράμματα 42-43, που ακολουθούν παρατίθενται οι σχετικές συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το μοντέλο, αλλά και οι συγκεντρώσεις των μετρήσεων πεδίου του κάθε συστατικού σε σχέση με το χρόνο. Φαίνονται επίσης οι τιμές των σχετικών συγκεντρώσεων που προέκυψαν από το μοντέλο για $K_d=0$, ώστε να παρατηρηθεί η σύγκλιση ή η απόκλιση που υπάρχει σε σχέση με τις μετρήσεις πεδίου, αλλά και με τις σχετικές συγκεντρώσεις του συστατικού για την εκτιμώμενη K_d .



Σχήμα 42: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του εξανίου στο σημείο εισαγωγής (0,130), σε σχέση με τον χρόνο (hex blue: συγκέντρωση εξανίου στο σημείο μπλε (εισαγωγής) του πεδίου, Kd=0: συγκέντρωση εξανίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.816: συγκέντρωση εξανίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.816, Kd=0.225: συγκέντρωση εξανίου από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.225).



Σχήμα 43: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του εξανίου στο σημείο (30,130), σε σχέση με τον χρόνο (hex red: συγκέντρωση εξανίου στο σημείο κόκκινο του πεδίου, hex brown: συγκέντρωση εξανίου στο σημείο καφέ του πεδίου, Kd=0: συγκέντρωση εξανίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.816: συγκέντρωση εξανίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.816, Kd=0.225: συγκέντρωση εξανίου από το μοντέλο στο σημείο (30,130) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.225).

Και από τα παραπάνω διαγράμματα 42-43 γίνεται φανερό ότι η εκτιμώμενη σταθερά ρόφησης παρουσιάζει ικανοποιητική σύγκλιση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο πεδίο. Αξίζει επίσης να επισημανθεί, ότι στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για $0.2 < K_d < 0.25$, τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά, με εκτιμώμενο σφάλμα της τάξης του 10^{-9} .

5.5.1.5 Συμπεράσματα της μοντελοποίησης του πειράματος πεδίου

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την προσομοίωση του πειράματος πεδίου είναι τα παρακάτω:

- Το βενζόλιο και το τολουόλιο δεν παρουσίασαν ιδιαίτερα καλή προσομοίωση σε αντίθεση με το κυκλοπεντάνιο και το εξάνιο.
- Μία πιθανή ερμηνεία της καλής προσομοίωσης του κυκλοπεντανίου και του εξανίου, σε σχέση με την μέτρια προσομοίωση του τολουολίου και του βενζολίου, είναι το γεγονός ότι δεν λήφθηκε υπόψη η βιοαποδόμηση. Το τολουόλιο και το βενζόλιο είναι συστατικά βιοαποδομήσιμα με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις πεδίου να διαφέρουν από τις συγκεντρώσεις που προκύπτουν από το μοντέλο. Εν αντιθέσει, το κυκλοπεντάνιο και το εξάνιο παρουσιάζουν χαμηλή βιοαποδομησιμότητα, με αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται οι ανωτέρω διαφοροποιήσεις.
- Στο μοντέλο έγινε η παραδοχή της ομογενοποιημένης ακόρεστης ζώνης. Το γεγονός όμως της μη ιδιαίτερα επιτυχούς προσομοίωσης, καθιστά πιθανότατα την παραδοχή αυτή λανθασμένη.
- Ένας τελευταίος παράγοντας της μέτριας προσομοίωσης, οφείλεται και στην επιλογή των οριακών συνθηκών και συγκεκριμένα της ακτίνας (δεν απεικονίζει την πραγματικότητα), που πιθανότατα επιλέχθηκε μικρότερη από την επιθυμητή για μείωση του υπολογιστικού κόστους.
- Μεταξύ κυκλοπεντανίου και εξανίου δεν είναι εύκολο να γίνει σύγκριση, διότι οι τιμές σταθεράς ρόφησης με την καλύτερη προσομοίωση δεν παρουσιάζουν συσχέτιση με τις προβλεπόμενες τιμές (αύξηση ή μείωση). Το γεγονός αυτό πιθανότητα επισημαίνει και την ύπαρξη άλλων μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα, όπως π.χ. την προσρόφηση από την αέρια φάση στην στερεά.

5.5.2 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΛΥΣΙΜΕΤΡΟΥ

Όσον αφορά στην μοντελοποίηση του πειράματος με λυσίμετρο, ακολουθήθηκε η παραπάνω διαδικασία για τους τρεις αέριους ιχνηθέτες (CFC11, CFC12, SF6). Έγινε αναγωγή των συγκεντρώσεων του μοντέλου σε σχετικές συγκεντρώσεις και στη συνέχεια υπολογίστηκε το σφάλμα που προέκυψε από τις μετρήσεις στο πεδίο. Έπειτα, δημιουργήθηκαν διαγράμματα που απεικονίζουν τόσο τις σχετικές συγκεντρώσεις του κάθε συστατικού (στο σημείο εισαγωγής και στην κατακόρυφη απόσταση των 30cm), όσο και τις συγκεντρώσεις που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο πεδίο σε σχέση με τον χρόνο. Οι συγκεντρώσεις στα διαγράμματα εμφανίζονται σε λογαριθμική κλίμακα, επιδιώκοντας μεγαλύτερη ακρίβεια για τις μικρότερες τιμές αυτών. Επιπλέον έγινε και σύγκριση των αποτελεσμάτων κάθε φορά, με τις τιμές που προέκυψαν από το μοντέλο στην περίπτωση της παραδοχής ότι η σταθερά προσρόφησης μεταξύ υγρού και στερεού είναι μηδέν ($K_d=0$). Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν για κάθε συστατικό ξεχωριστά.

5.5.2.1 CFC11

Όσον αφορά στο τριχλωροφθορομεθάνιο (CFC11), η καλύτερη προσομοίωση της σταθεράς K_d με τις δοκιμές πεδίου, παρατηρήθηκε για την τιμή $K_d=0.001$ (έπειτα από πολλές δοκιμές που προηγήθηκαν). Αξίζει να επισημανθεί ότι το σφάλμα που εκτιμήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι της τάξης του 10^{-9} , γεγονός που επισημαίνει ότι το μοντέλο στην περίπτωση του τριχλωροφθορομεθανίου παρουσίασε πολύ καλή προσομοίωση με τις μετρήσεις στο λυσίμετρο. Όπως ήδη προαναφέρθηκε στο σημείο εισαγωγής Α, πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές και για αυτό το λόγο γίνονται δύο εκτιμήσεις σφαλμάτων. Τελικό κριτήριο για την επιλογή της K_d , αποτέλεσε ο μέσος όρος εκτίμησης του σφάλματος για τις δύο δοκιμές, για την κάθε τιμή αυτής. Στους πίνακες 18-19 παρατίθεται η εκτίμηση του σφάλματος για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης.

Στα διαγράμματα 44-45, που ακολουθούν, παρατίθενται οι σχετικές συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το μοντέλο, αλλά και οι συγκεντρώσεις του κάθε ιχνηθέτη στο λυσίμετρο, σε σχέση με το χρόνο. Στα διαγράμματα φαίνονται επίσης οι τιμές των σχετικών συγκεντρώσεων που προέκυψαν από το μοντέλο για $K_d=0$, ώστε να παρατηρηθεί η σύγκλιση ή η απόκλιση που υπάρχει σε σχέση με τις μετρήσεις στο λυσίμετρο, αλλά και με τις σχετικές συγκεντρώσεις του συστατικού για την

εκτιμώμενη K_d . Στα σχήματα ο συμβολισμός I.P (0,140), αναφέρεται στο σημείο εισαγωγής, ενώ ο συμβολισμός P (0,170), αναφέρεται στο σημείο, το οποίο βρίσκεται 30cm κατακόρυφα του σημείου εισαγωγής.

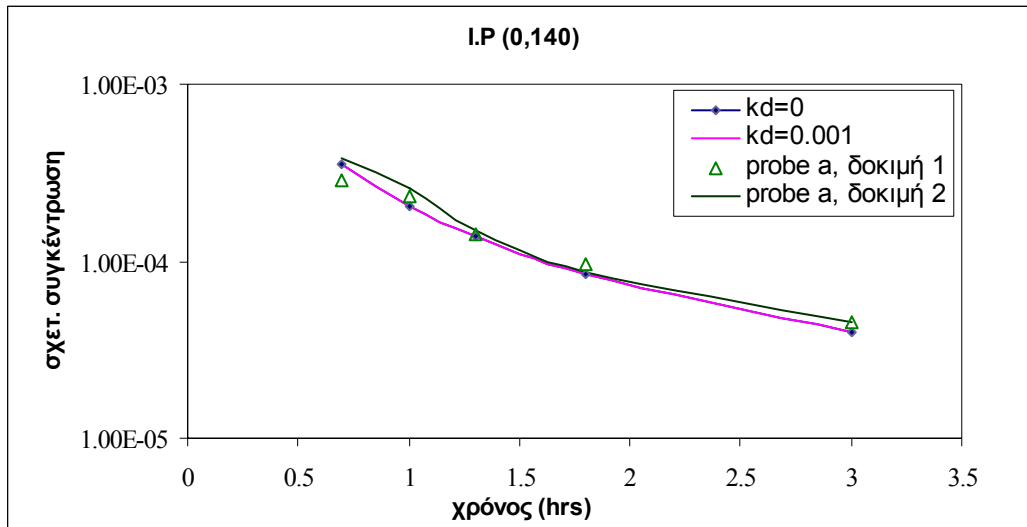
Και από τα διαγράμματα 44-45 γίνεται φανερό ότι η εκτιμώμενη σταθερά ρόφησης παρουσιάζει ικανοποιητική σύγκλιση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο λυσίμετρο.

Πίνακας 18: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το CFC11 και για τη δοκιμή 1, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

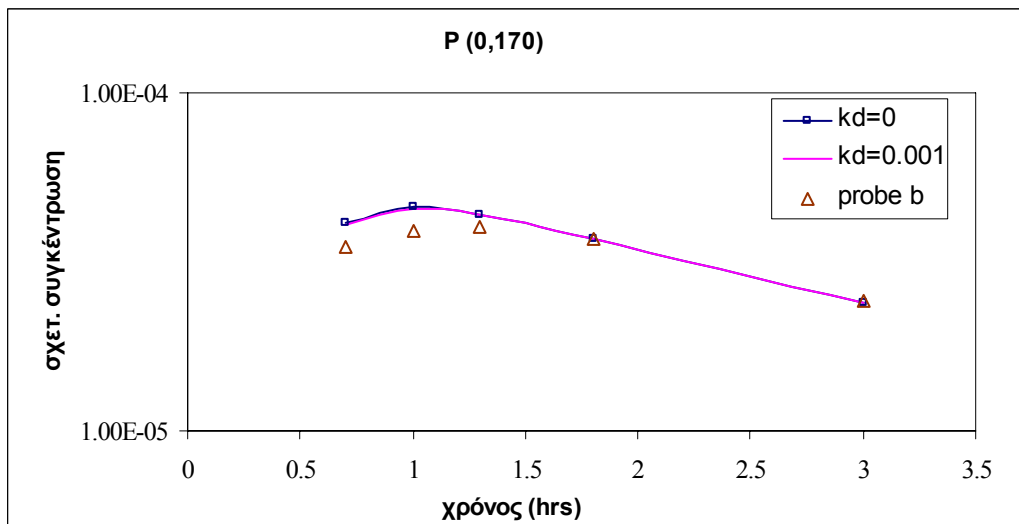
K_d	C_o (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο	Σφάλμα ² στο σημείο	Συνολικό σφάλμα ²
0	8.090E-05	4.900E-09	9.607E-11	4.997E-09
0.001	2.010E-05	4.831E-09	8.819E-11	4.919E-09
0.01	1.930E-05	4.473E-09	3.942E-11	4.512E-09

Πίνακας 19: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το CFC11 και για τη δοκιμή 2, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

K_d	C_o (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο	Σφάλμα ² στο σημείο	Συνολικό σφάλμα ²
0	8.090E-05	3.832E-09	9.607E-11	3.928E-09
0.001	2.010E-05	3.936E-09	8.819E-11	4.024E-09
0.01	1.930E-05	4.726E-09	3.942E-11	4.765E-09



Σχήμα 44: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του CFC11 στο σημείο εισαγωγής (0,140), σε σχέση με τον χρόνο (.Kd=0: συγκέντρωση CFC11 από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.001: συγκέντρωση CFC11 από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.001, probe a, δοκιμή 1: συγκέντρωση CFC11 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για την πρώτη δοκιμή, probe a, δοκιμή 2: συγκέντρωση CFC11 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για τη δεύτερη δοκιμή).



Σχήμα 45: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του CFC11 στο σημείο (0,170), σε σχέση με τον χρόνο (.Kd=0: συγκέντρωση CFC11 από το μοντέλο στο σημείο (0,170) για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.001: συγκέντρωση CFC11 από το μοντέλο στο σημείο (0,170) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.001, probe b: συγκέντρωση CFC11 στο λυσίμετρο στο σημείο (0,170)).

5.5.2.2 CFC12

Όσον αφορά στο διχλωροδιφθορομεθάνιο (CFC12), η καλύτερη προσομοίωση της σταθεράς K_d με τις δοκιμές πεδίου, παρατηρήθηκε για την τιμή $K_d=0.1$ (έπειτα από πολλές δοκιμές που προηγήθηκαν). Αξίζει να επισημανθεί ότι το σφάλμα που εκτιμήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι της τάξης του 10^{-9} , γεγονός που επισημαίνει ότι το μοντέλο στην περίπτωση του διχλωροδιφθορομεθανίου παρουσίασε πολύ καλή προσομοίωση με τις μετρήσεις στο λυσίμετρο. Όπως ήδη προαναφέρθηκε στο σημείο εισαγωγής Α, πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές και για αυτό το λόγο γίνονται δύο εκτιμήσεις σφαλμάτων. Τελικό κριτήριο για την επιλογή της K_d , αποτέλεσε ο μέσος όρος εκτίμησης του σφάλματος για τις δύο δοκιμές, για την κάθε τιμή αυτής. Στους πίνακες 20-21 παρατίθεται η εκτίμηση του σφάλματος για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης.

Πίνακας 20: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το CFC12 και για τη δοκιμή 1, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

K_d	C_o (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο	Σφάλμα ² στο σημείο	Συνολικό σφάλμα ²
0	8.090E-05	3.228E-08	5.041E-11	3.233E-08
0.1	5.320E-05	5.861E-09	1.244E-09	7.085E-09
1	1.450E-05	7.270E-09	6.044E-09	1.331E-08

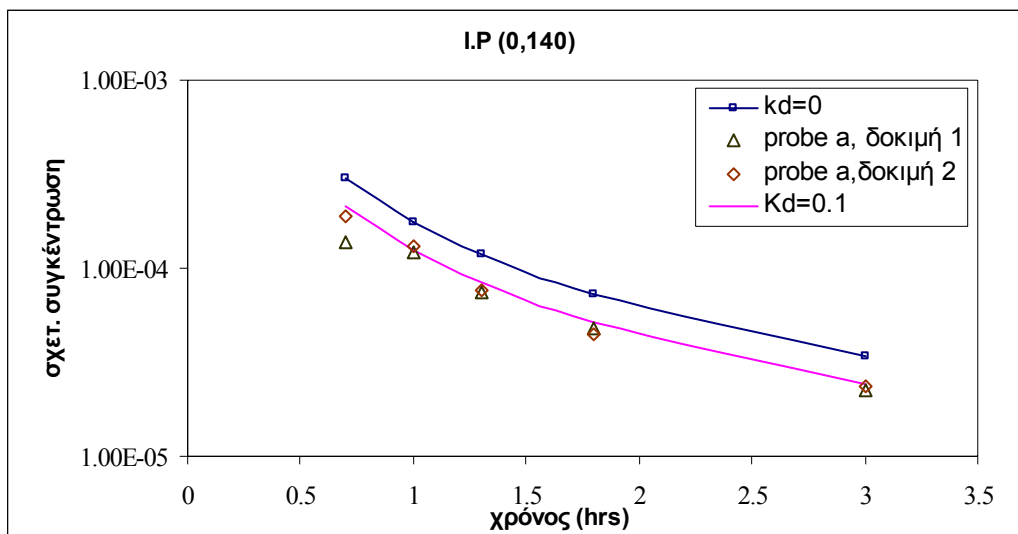
Πίνακας 21: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το CFC12 και για τη δοκιμή 2, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

K_d	C_o (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο	Σφάλμα ² στο σημείο	Συνολικό σφάλμα ²
0	8.090E-05	1.735E-08	5.041E-11	1.740E-08
0.1	5.320E-05	7.922E-09	5.477E-11	2.016E-09
1	1.450E-05	1.493E-08	6.044E-9	2.097E-08

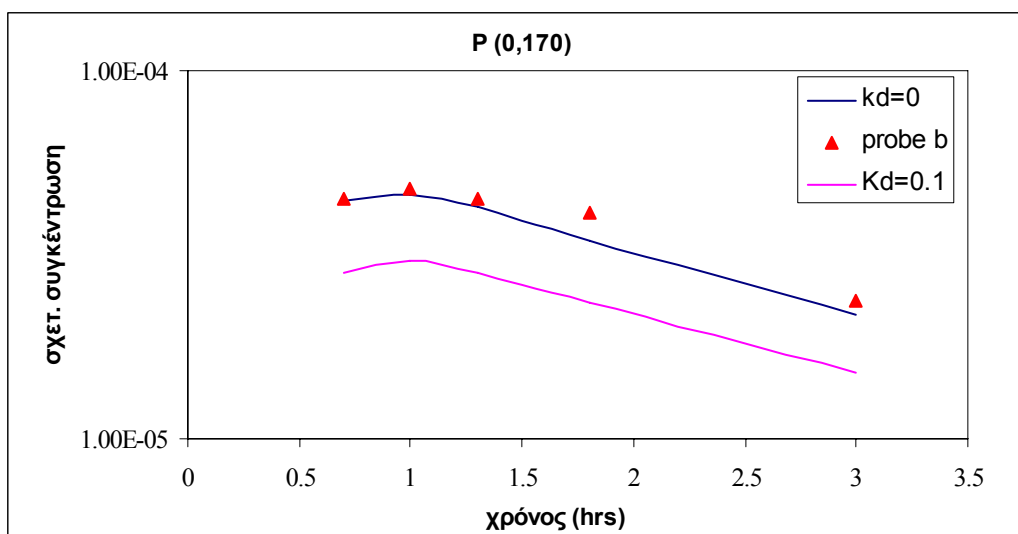
Στα διαγράμματα 46-47, που ακολουθούν, παρατίθενται οι σχετικές συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το μοντέλο, αλλά και οι συγκεντρώσεις του κάθε ιχνηθέτη στο λυσίμετρο, σε σχέση με το χρόνο. Στα διαγράμματα φαίνονται επίσης οι τιμές των σχετικών συγκεντρώσεων που προέκυψαν από το μοντέλο για $K_d=0$, ώστε να παρατηρηθεί η σύγκλιση ή η απόκλιση που υπάρχει σε σχέση με τις μετρήσεις στο λυσίμετρο, αλλά και με τις σχετικές συγκεντρώσεις του συστατικού για την εκτιμώμενη

Kd.

Και από τα διαγράμματα 46-47 γίνεται φανερό ότι η εκτιμώμενη σταθερά ρόφησης παρουσιάζει ικανοποιητική σύγκλιση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο λυσίμετρο



Σχήμα 46: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του CFC12 στο σημείο εισαγωγής (0,140), σε σχέση με τον χρόνο (.Kd=0: συγκέντρωση CFC12 από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.01: συγκέντρωση CFC12 από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.01, probe a, δοκιμή 1: συγκέντρωση CFC12 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για την πρώτη δοκιμή, probe a, δοκιμή 2: συγκέντρωση CFC12 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για τη δεύτερη δοκιμή).



Σχήμα 47: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του CFC12 στο σημείο (0,170), σε σχέση με τον χρόνο (.Kd=0: συγκέντρωση CFC12 από το μοντέλο στο σημείο (0,170) για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.01: συγκέντρωση CFC12 από το μοντέλο στο σημείο (0,170) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.01, probe b: συγκέντρωση CFC12 στο λυσίμετρο στο σημείο (0,170)).

5.5.2.3 SF6

Όσον αφορά στο εξαφθορο-σουλφίδιο (SF6), που είναι και ο πιο συντηρητικός ιχνηθέτης, η καλύτερη προσομοίωση της σταθεράς K_d με τις δοκιμές πεδίου, παρατηρήθηκε για την τιμή $K_d=0.01$ (έπειτα από πολλές δοκιμές που προηγήθηκαν). Αξίζει να επισημανθεί ότι το σφάλμα που εκτιμήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι της τάξης του 10^{-9} , γεγονός που επισημαίνει ότι το μοντέλο στην περίπτωση του εξαφθορο-σουλφιδίου παρουσίασε πολύ καλή προσομοίωση με τις μετρήσεις στο λυσίμετρο. Όπως ήδη προαναφέρθηκε στο σημείο εισαγωγής Α, πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές και για αυτό το λόγο γίνονται δύο εκτιμήσεις σφαλμάτων. Τελικό κριτήριο για την επιλογή της K_d , αποτέλεσε ο μέσος όρος εκτίμησης του σφάλματος για τις δύο δοκιμές, για την κάθε τιμή αυτής. Στους πίνακες 22-23 παρατίθεται η εκτίμηση του σφάλματος για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης.

Πίνακας 22: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το SF6 και για τη δοκιμή 1, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

K_d	C_o (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο	Σφάλμα ² στο σημείο	Συνολικό σφάλμα ²
0	6.070E-05	8.080E-09	1.617E-10	8.242E-09
0.01	5.810E-05	6.117E-09	7.692E-11	6.194E-09
0.1	4.150E-05	5.949E-09	2.425E-10	6.184E-09

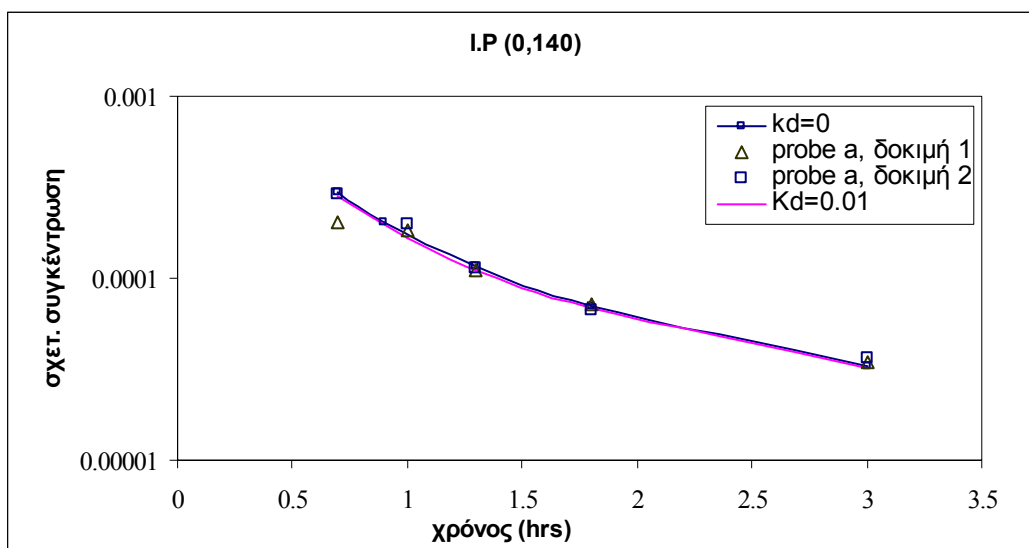
Πίνακας 23: Εκτίμηση του σφάλματος που προέκυψε από το μοντέλο για το SF6 και για τη δοκιμή 2, για διάφορες τιμές σταθερών ρόφησης K_d

K_d	C_o (g/cm ³)	Σφάλμα ² στο σημείο	Σφάλμα ² στο σημείο	Συνολικό σφάλμα ²
0	6.070E-05	5.531E-11	1.617E-10	2.170E-10
0.01	5.810E-05	1.289E-09	7.692E-11	1.366E-09
0.1	4.150E-05	1.576E-08	2.425E-10	1.600E-08

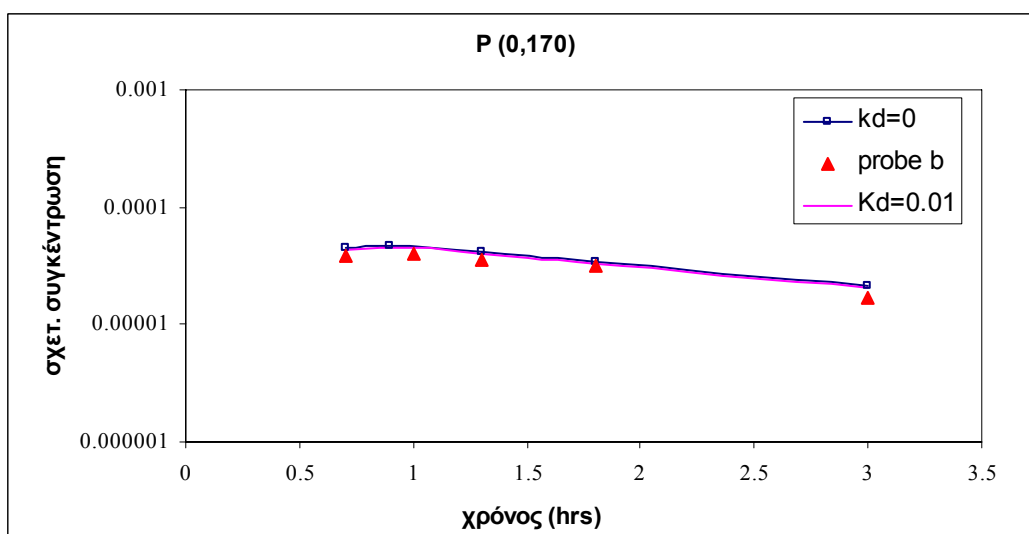
Στα διαγράμματα 48-49, που ακολουθούν, παρατίθενται οι σχετικές συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το μοντέλο, αλλά και οι συγκεντρώσεις του κάθε ιχνηθέτη στο λυσίμετρο, σε σχέση με το χρόνο. Στα διαγράμματα φαίνονται επίσης οι τιμές των σχετικών συγκεντρώσεων που προέκυψαν από το μοντέλο για $K_d=0$, ώστε να παρατηρηθεί η σύγκλιση ή η απόκλιση που υπάρχει σε σχέση με τις μετρήσεις στο

λυσόμετρο, αλλά και με τις σχετικές συγκεντρώσεις του συστατικού για την εκτιμώμενη K_d .

Και από τα διαγράμματα 48-49 γίνεται φανερό ότι η εκτιμώμενη σταθερά ρόφησης παρουσιάζει ικανοποιητική σύγκλιση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις στο λυσόμετρο. Αξίζει να σημειωθεί ότι, ανάλογα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για την τιμή $K_d=0.0001$.



Σχήμα 48: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του SF6 στο σημείο εισαγωγής (0,140), σε σχέση με τον χρόνο (.Kd=0: συγκέντρωση SF6 από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.001: συγκέντρωση SF6 από το μοντέλο στο σημείο εισαγωγής για σταθερά ρόφησης ίση με 0.001, probe a, δοκιμή 1: συγκέντρωση SF6 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για την πρώτη δοκιμή, probe a, δοκιμή 2: συγκέντρωση SF6 στο λυσίμετρο στο σημείο εισαγωγής για τη δεύτερη δοκιμή).



Σχήμα 49: Διάγραμμα απεικόνισης των σχετικών συγκεντρώσεων του SF6 στο σημείο (0,170), σε σχέση με τον χρόνο (.Kd=0: συγκέντρωση SF6 από το μοντέλο στο σημείο (0,170) για σταθερά ρόφησης ίση με 0, Kd=0.0001: συγκέντρωση SF6 από το μοντέλο στο σημείο (0,170) για σταθερά ρόφησης ίση με 0.0001, probe b: συγκέντρωση SF6 στο λυσίμετρο στο σημείο (0,170)).

5.5.2.4 Συμπεράσματα της μοντελοποίησης του πειράματος με λυσίμετρο

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την προσομοίωση του πειράματος με το λυσίμετρο είναι τα παρακάτω:

- Και οι τρεις αέριοι ιχνηθέτες παρουσίασαν τις καλύτερες τιμές σταθεράς ρόφησης μεταξύ υγρού και στερεού, για σχετικά μικρές τιμές αυτών. Από τους πίνακες και τα διαγράμματα φαίνεται χαρακτηριστικά ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων που προέκυψαν από το μοντέλο είναι παραπλήσιες με τις τιμές των συγκεντρώσεων που προέκυψαν για $K_d=0$. Μικρή απόκλιση παρατηρήθηκε για τον ιχνηθέτη CFC12, για τον οποίο προέκυψε καλύτερη προσομοίωση, για μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς K_d . Το συμπέρασμα αυτό υποδεικνύει το γεγονός, ότι δεν παίζει σημαντικό ρόλο η προσρόφηση.

CFC11 $K_d=0.001$

CFC12 $K_d=0.1$

SF6 $K_d=0.01$

- Μία πιθανή ερμηνεία της καλής προσομοίωσης και των τριών αέριων ιχνηθετών, είναι το γεγονός ότι δεν λήφθηκε υπόψη η βιοαποδόμηση. Το τριχλωροφθορομεθάνιο (CFC11), το διχλωροδιφθορομεθάνιο (CFC12) και το εξαφθορο-σουλφίδιο (SF6), είναι συστατικά μη βιοαποδομήσιμα με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το λυσίμετρο να μην διαφέρουν από τις συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το μοντέλο.
- Στο μοντέλο έγινε η παραδοχή της ομογενοποιημένης ακόρεστης ζώνης. Το γεγονός της ιδιαίτερα επιτυχούς προσομοίωσης, καθιστά πιθανότατα την παραδοχή αυτή σωστή.
- Ένας τελευταίος παράγοντας της επιτυχούς προσομοίωσης, οφείλεται και στην ορθή επιλογή των οριακών συνθηκών

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Grathwohl P., *Diffusion in Natural Porous Media*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998
- [2] Βουδριάς Ε.Α., *Εξυγίανση Εδαφών Και Υπογείων Υδάτων Από Επικίνδυνα Απόβλητα*, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Ξάνθη, 2000
- [3] Newell C.J., Acree C.D., Ross R.R. and Huling S.G., *Light Nonaqueous Phase Liquids*, Ground Water Issue., EPA 540/S-95/500, U.S. EPA, R.S. Kerr Environ. Res. Lab., Ada, OK.
- [4] Hohener P. and Surbeck H., *Radon-222 as a tracer for Nonaqueous Phase Liquids in the Vadose Zone: Experiments and Analytical Model*, Vadose Zone Journal, Soil Science Society of America **3** (2004).
- [5] Hartman B., *The downward migration of Vapors*, New England interstate Water Pollution Control Commission, L.U.S.T.LINE, bulletin 28, www.neiwpcc.org (Σεπτέμβρης 2005)
- [6] Werner D., Grathwohl P. and Hohener P., *Review of field methods for the determination of the tortuosity and effective gas-phase diffusivity in the vadose zone*, Vadose Zone Journal, Soil Science Society of America **3** (2004).
- [7] Werner D., Th. N° 2625, *Gaseous tracer diffusion from a point source as a site investigation method*, EPFL, Lausanne, Switzerland (2002).
- [8] Καραπαναγιώτη Χ.Κ., *Περιβαλλοντική Οργανική Χημεία*, Σημειώσεις για το μάθημα, Μυτιλήνη, 2005
- [9] www.chemguide.co.uk (Σεπτέμβρης 2005)
- [10] www.frostburg.edu (Σεπτέμβρης 2005)
- [11] Kim H., Annable M.D., Rao S.C., *Gaseous Transport of Volatile Organic Chemicals in Unsaturated Porous Media: Effect of Water- Partitioning and Air-Water Interfacial Adsorption*, Environ. Sci. Technol. **35** (2001), pp. 4457–4462.

- [12] Lahvis M.A. and Baehr A. L., *Documentation of R-UNSAT, a computer model for the simulation of reactive, multispecies transport, in the unsaturated zone*, www.nj.usgs.gov/toxics/models.html (Απρίλιος 2005)
- [13] Kreamer D. K., Weeks E. P., and Thompson G.M, *A field technique to measure the tortuosity and sorption-affected porosity for gaseous diffusion of materials in the unsaturated zone with experimental results from near Barnwell*, South Carolina, *Water Resources Research* **24** (1988), pp. 331-341.
- [14] Massmann J., and Farrier D., *Effects of atmospheric pressures on gas transport in the vadose zone*, *Water Resources Research* **28** (1992), pp. 777-791.
- [15]. Lahvis M.A and Baehr A.L, *Estimation of rates of aerobic hydrocarbon biodegradation by simulation of gas transport in the unsaturated zone*, *Water Resources Research* **32** (1996), pp. 2231-2249.
- [16] Millington R. J., *Gas diffusion in porous media*, *Science*, **130** (1959), pp. 100-102.
- [17] Alberty R.A., *Physical Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [18] Hanks R.J. and Ashcroft G.L, *Applied soil physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1980
- [19] Feenstra S., *Soil Sampling in NAPL Source Zones: Challenges to Representativeness*, *Environmental Forensics* **6** (2005), pp.57–63.
- [20] Costanza J. and Davis W. M., *Rapid Detection of Volatile Organic Compounds in the Subsurface by Membrane Introduction into a Direct Sampling Ion-Trap Mass Spectrometer*, *Field Analytical Chemistry and Technology* **5** (2000), pp246–254,
- [21] Lin J., Hart S.J., and Kenny J.E., *Improved Two-Fiber Probe for in Situ Spectroscopic Measurement*, *Analytical Chemistry* **68** (1996), pp.3098-3103.
- [22] Mercer J. W. and Cohen R. M., *A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation*, *Journal of Contaminant Hydrology* **6** (1990), pp.107-163
- [23] Hitzig R., Chaudet R., Emarson M., *Expedited site assessment tools for underground storage tank sites*, Chapter 4, EPA 510-B-97-001, US EPA, Office of

- Underground Storage Tanks (1997), <http://www.epa.gov/swrust1/pubs/sam.htm>
(Σεπτέμβρης 2005)
- [24] Werner D., Broholm M., Hohener P., *Simultaneous Estimation of Diffusive Volatile Organic Chemical (VOC) Fluxes and Nonaqueous Phase Liquid (NAPL) Saturation in the Vadose Zone*, Journal of Ground Water Monitoring & Remediation, to appear in October (2005) issue.
- [25] Mariner P.E., Jin M., Studer J.E. and Pope G.A., *The First Vadose Zone Partitioning Tracer Test for Nonaqueous Phase Liquid and Water Residual*, Environ. Sci. Technol. **33** (1999), pp.2825-2828
- [26] Werner D. and Hohener P., *Diffusive Partitioning Tracer Test for Nonaqueous Phase Liquid (NAPL) Detection in the Vadose Zone*, Environ. Sci. Technol **36** (2002), pp. 1592-1599
- [27] Karapanagioti H.K., Werner D., Burganos V.N., and Hohener P., *Diffusive Partitioning Tracer Testing in Heterogeneous Vadose Zones: Experiments and Numerical Modeling*, EGS-AGU-EKG Joint Assembly, France (2003)
- [28] www.airliquide.com (Σεπτέμβρης 2005)
- [29] <http://www.tutorgig.com/> (Σεπτέμβρης 2005)
- [30] www.spectragases.com (Σεπτέμβρης 2005)
- [31] www.wikipedia.org (Σεπτέμβρης 2005)
- [32] www.oehha.ca.gov (Σεπτέμβρης 2005)
- [33] Karapanagioti H.K., Gaganis P., Burganos V.N., Hohener P., *Reactive Transport of Volatile Organic Compound Mixtures in the Unsaturated Zone: Modeling and Tuning with lysimeter data*, Environmental Modelling and Software **19** (2004), pp. 435-450.
- [34] Λέκκας Θ.Λ., *Περιβαλλοντική Μηχανική I, Διαχείριση Υδατικών Πόρων*, Μυτιλήνη, 1996
- [35] Chiou C.T., *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, Wiley Interscience, 2002

- [36] Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., *Environmental Organic Chemistry*, John Willey & Sons, New York, 1993
- [37] <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene> (Σεπτέμβρης 2005)
- [38] <http://www.nutr.teithe.gr/~dfourt/dfourt/fountoukidis/4/46.htm> (Σεπτέμβρης 2005)
- [39] <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene> (Σεπτέμβρης 2005)
- [40] <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/HE/hexane.html> (Σεπτέμβρης 2005)
- [41] <http://www.eco-usa.net/toxics/hexane.shtml> (Σεπτέμβρης 2005)
- [42] <http://en.wikipedia.org/wiki/Hexane> (Σεπτέμβρης 2005)
- [43] <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/CY/cyclopentane.html> (Σεπτέμβρης 2005)
- [44] <http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclopentane> (Σεπτέμβρης 2005)
- [45] <http://www.cdc.gov/niosh/pel88/287-92.html> (Σεπτέμβρης 2005)

