

# Αλληλεπίδραση ρύπων – εδάφους

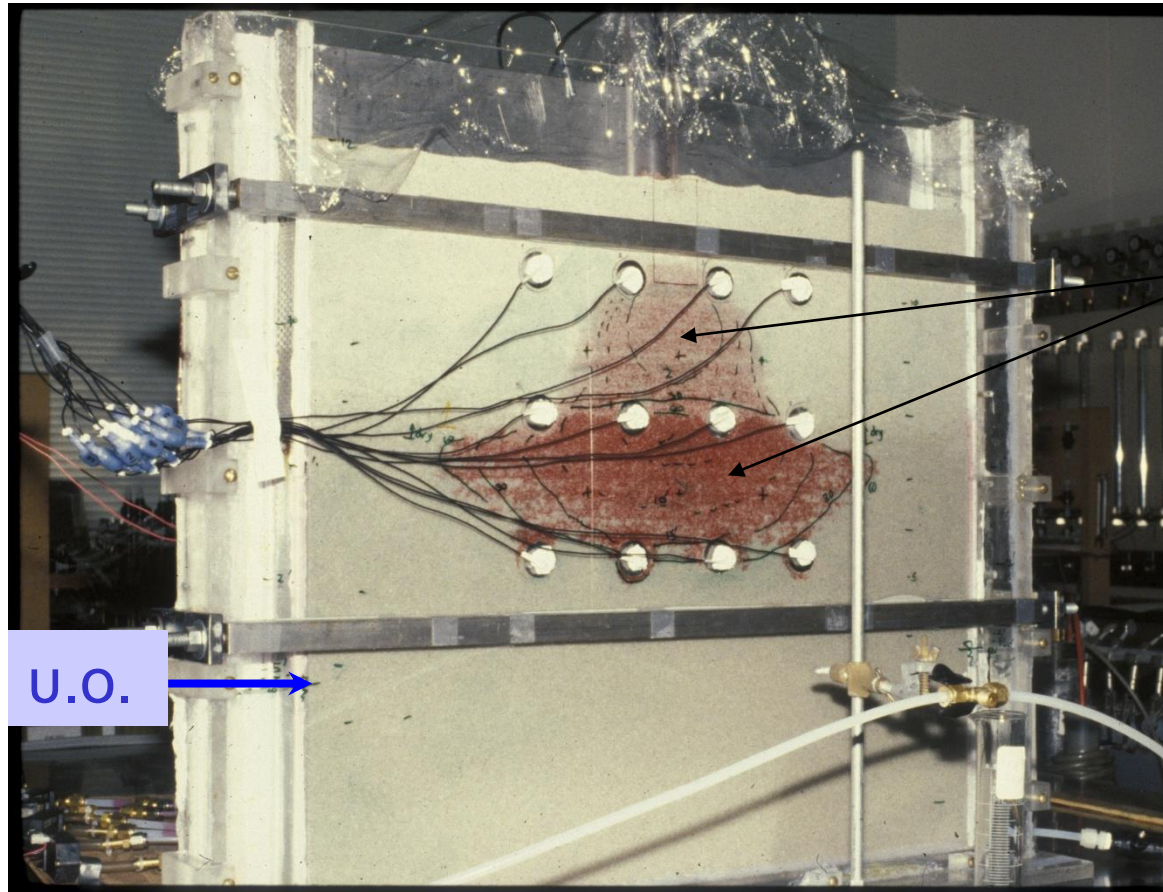
Παρουσίαση 2 από 4

Περιεχόμενα

Αλληλεπίδραση σε ζευγάρια υγρής – αέριας φάσης

- 1) Μη υδατικός ρύπος – αέρια φάση
- 2) Ρύπος διαλυμένος στο νερό – αέρια φάση

# Κηροζίνη\* (LNAPL) σε χονδρόκοκκη άμμο

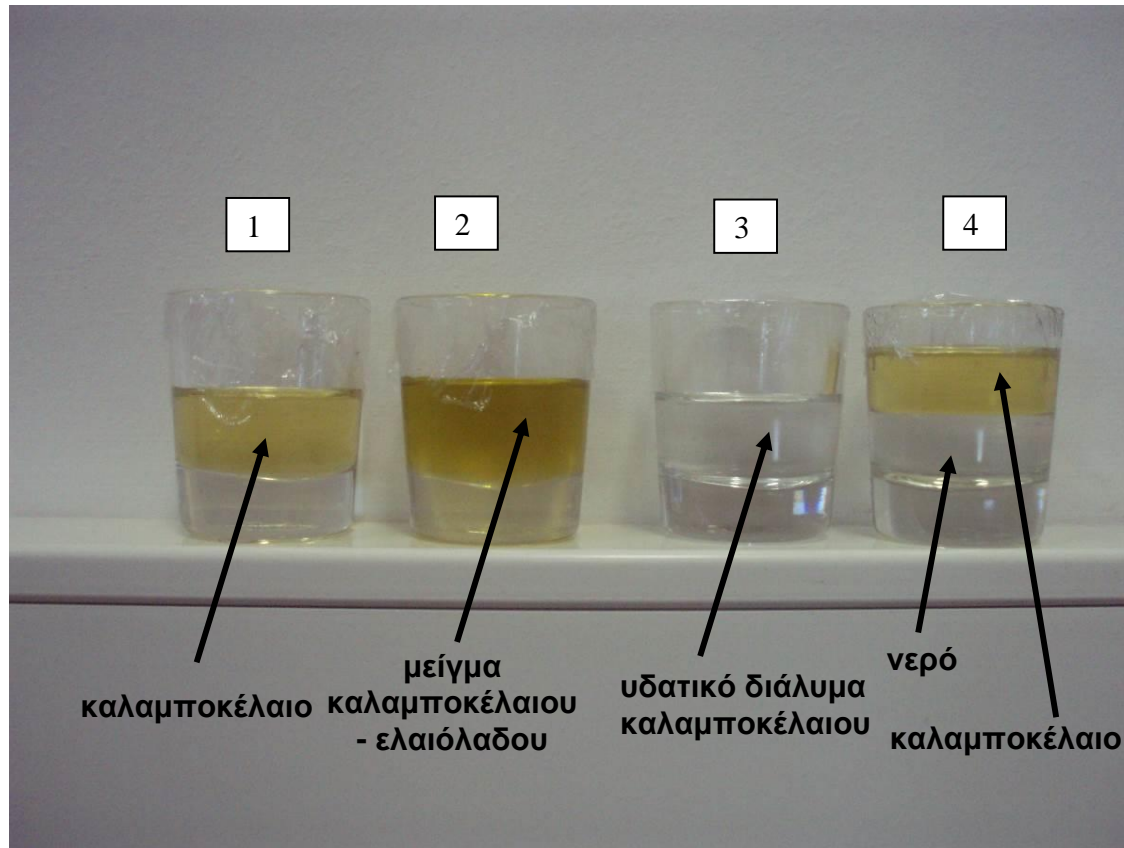


Πώς θα αλληλεπι-δράσει η κηροζίνη με τον αέρα της ακόρεστης ζώνης;

\* βαμμένη κόκκινη

Γιατί δεν λέω σκέτα: πώς θα επηρεάσει η κηροζίνη τον αέρα στην ακόρεστη ζώνη;

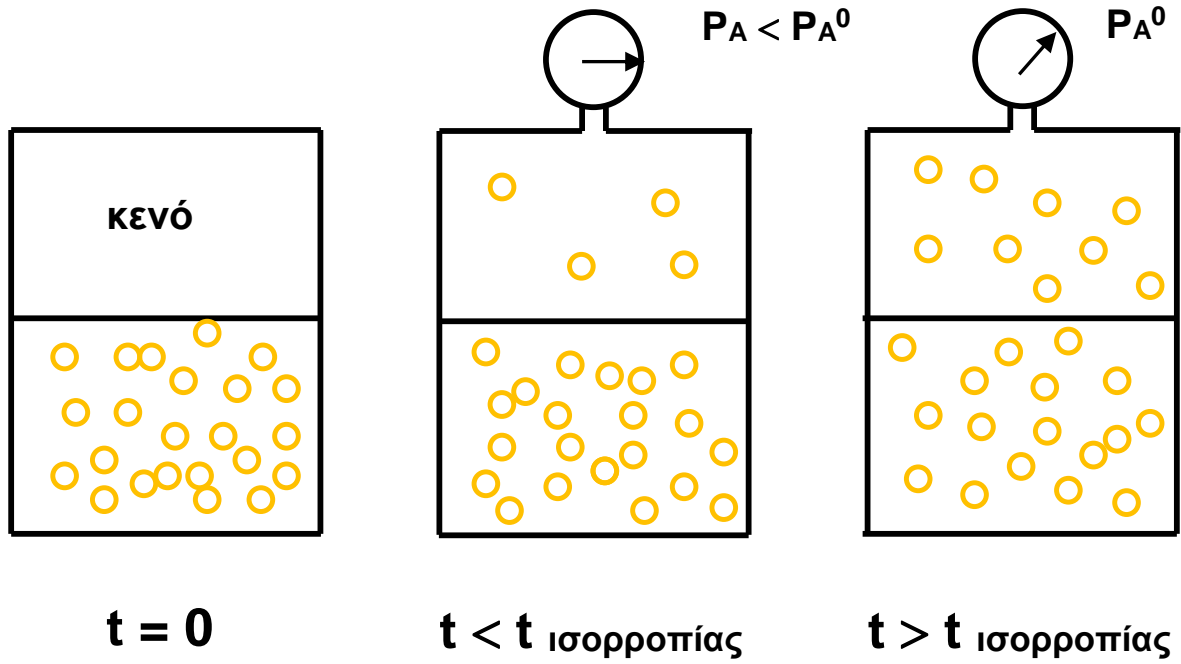
**Ποια σφηνάκια αντιστοιχούν στα ζευγάρια με τα οποία θα ασχοληθώ σ' αυτήν την παρουσίαση;**



Όλα

Τα 1, 2, 3

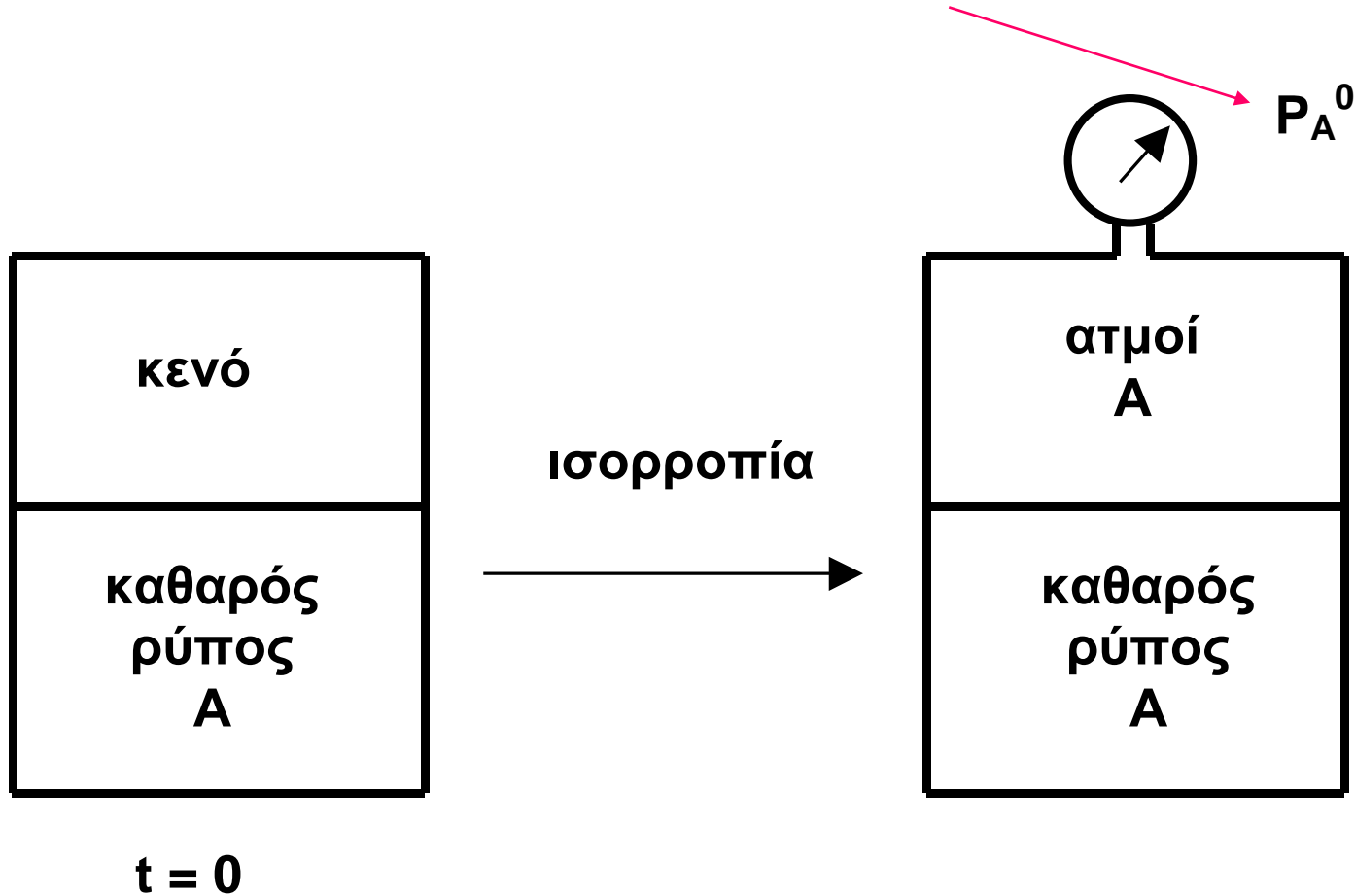
# Η γνωστή μας εξάτμιση



○ = μόριο  
τύπου  
A

Ισορροπία: όσα μόρια μεταπηδούν από την υγρή στην αέρια φάση, τόσα επιστρέφουν

# Ισορροπία Αέριας Φάσης-Μη Υδατικής Υγρής Φάσης: Σχηματικός Ορισμός Τάσης Ατμών



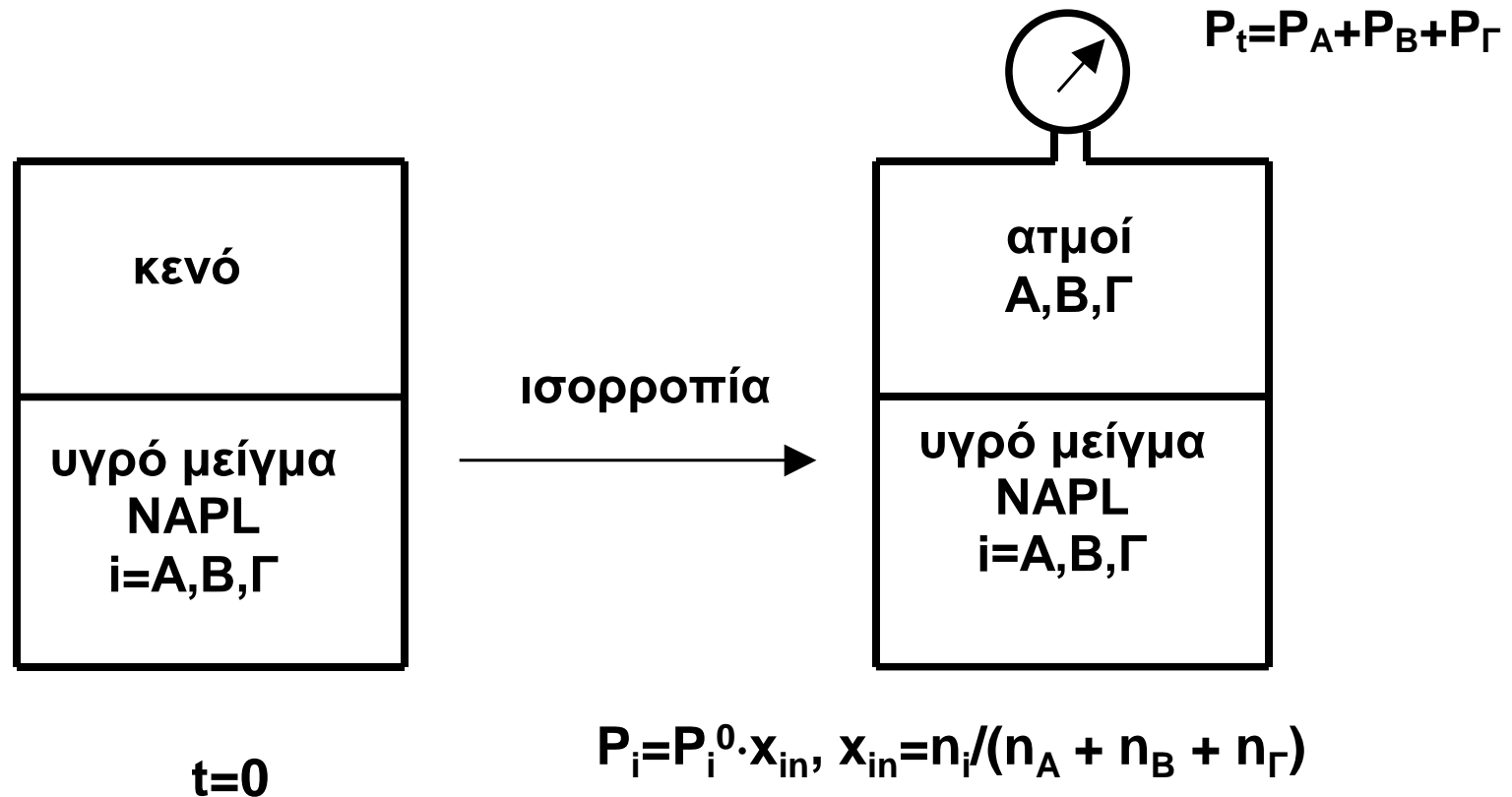
# Ισορροπία Αέριας Φάσης -Μη Υδατικής Υγρής Φάσης

- Καθαρός ρύπος  $A \rightarrow$  Τάση ατμών  $P_A^0$ 
  - Η πίεση που εξασκεί ο ατμός στην υγρή ουσία  $A$ , σε ισορροπία (εξαρτάται από τη θερμοκρασία)

# Μικρό πρόβλημα εξάσκησης

- Ποια η **μέγιστη συγκέντρωση στον αέρα** των εδαφικών πόρων κατόπιν διαρροής τριχλωροαιθενίου (trichloroethene – TCE);
- Πώς θα σκεφτώ;
  - Αν ξέρω την πίεση του TCE, μπορώ να βρω τη συγκέντρωση
  - Η **μέγιστη πίεση** των ατμών του TCE, όταν έχει επέλθει **ισορροπία** με το υγρό TCE, είναι ίση με την τάση ατμών του
  - Από τη βιβλιογραφία, η τάση ατμών του TCE, σε 20°C, είναι ίση με\*:  $P_{TCE} = 60 \text{ mm Hg} \times 1/7.3833 \text{ kPa/mm Hg} = 8.12 \text{ kPa}$
  - Βρίσκω μοριακή συγκέντρωση από τον νόμο των αερίων:  
 $C_{TCE\alpha(m)} = n_{TCE} / V = P_{TCE} / R T = \dots = 3.33 \text{ mol} / \text{m}^3$
  - Μετατρέπω τη μοριακή συγκέντρωση σε συγκέντρωση:  
 $C_{TCE\alpha} = C_{TCE\alpha(m)} \times MB_{TCE} = 3.33 \text{ mol/m}^3 \times 131.4 \text{ g/mol}$   
 $\rightarrow \mathbf{C_{TCE\alpha} = 438 \text{ g/ m}^3}$

# Σχηματικός Ορισμός Νόμου Raoult





# Ισορροπία Αέριας Φάσης -Μη Υδατικής Υγρής Φάσης

- Μείγμα ρύπων A, B, ... → Νόμος του Raoult:

$$P_i = P_i^0 x_{in} \quad i = A, B, \dots$$

$P_i$  = πίεση που εξασκεί ο ατμός του συστατικού  $i$  στο μη υδατικό υγρό μείγμα

$P_i^0$  = τάση ατμών του συστατικού  $i$

$x_{in}$  = μοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στο μη υδατικό (n) υγρό μείγμα

- Ισχύει για μείγματα ουσιών με παρόμοια χημική δομή

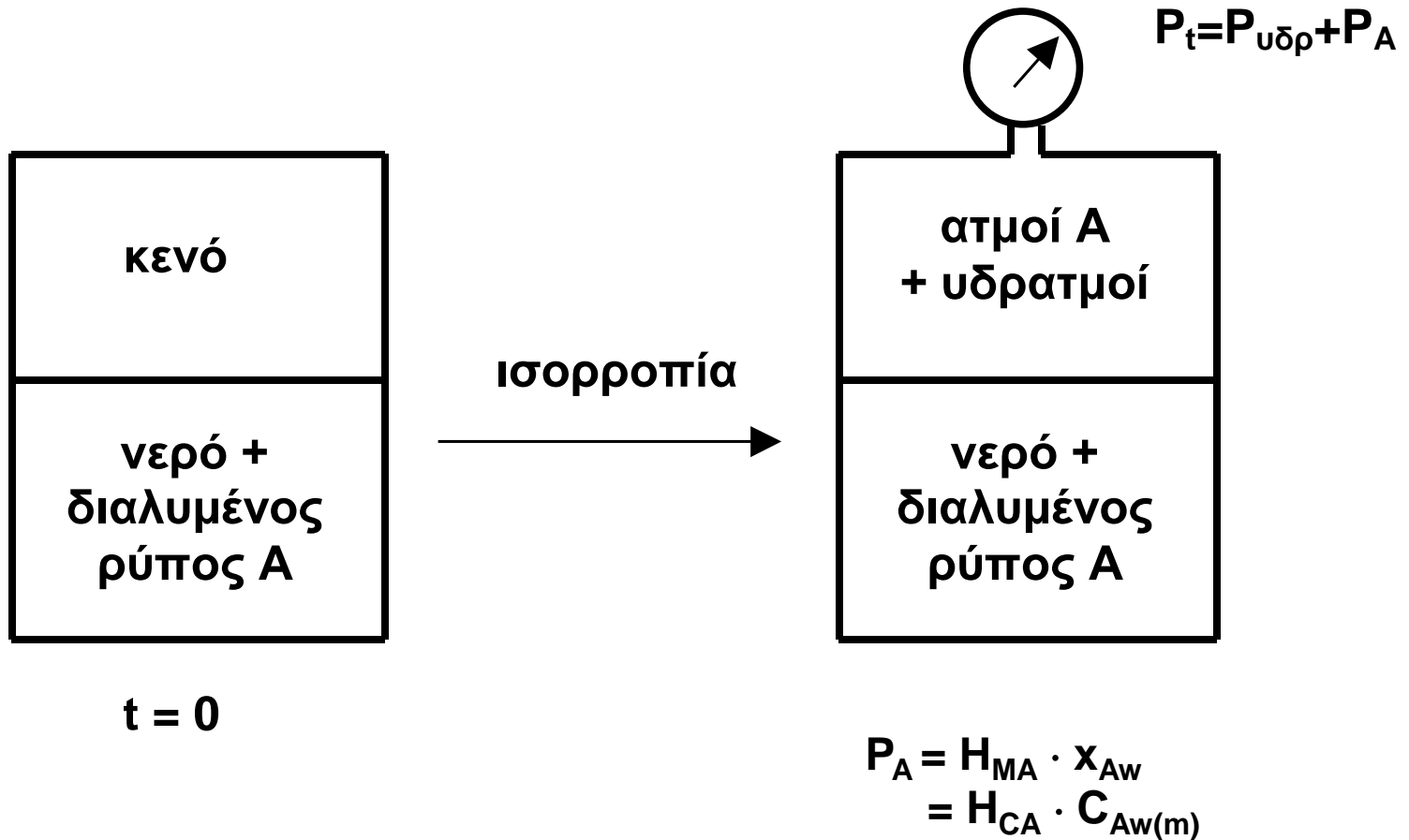
# Ερώτηση κατανόησης

- Πώς θα εξηγούσα στον εαυτό μου γιατί η έκφραση του νόμου Raoult διατυπώνεται με μοριακό κλάσμα και όχι με αναλογία ουσίας στο μείγμα;
  - επειδή η αναλογία ουσίας στο μείγμα δεν είναι μονοσήμαντο μέγεθος (κατ' όγκον; κατά βάρος;)
  - επειδή η πίεση στην αέρια φάση είναι συνάρτηση του αριθμού μορίων του εξατμισθέντος υγρού

# Μικρό πρόβλημα εξάσκησης

- Ποιες οι μέγιστες συγκεντρώσεις στον αέρα των εδαφικών πόρων κατόπιν διαρροής μείγματος τριχλωροαιθένιου (TCE) και 1,1,1-τριχλωροαιθάνιου (trichloroethane – TCA);
- Πώς θα σκεφτώ;
  - Πάλι από πίεση θα πάω σε συγκέντρωση
  - Επειδή έχω μείγμα, την πίεση για κάθε ένα από τα δύο συστατικά θα την βρω από τον νόμο Raoult
  - Ως δεδομένα εισόδου, χρειάζομαι (α) την τάση ατμών του κάθε συστατικού και (β) το μοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού στο μείγμα, άρα πρέπει να ξέρω τη σύσταση του μείγματος, δηλ. την αναλογία κάθε συστατικού, συνήθως κατά βάρος (έστω 50%), την οποία πρέπει να μετατρέψω σε αναλογία κατά γραμμομόριο ( $X_{TCE} = 0.503 \cong 0.5$ ,  $X_{TCA} = 0.497 \cong 0.5$ )
  - Βρίσκω  $C_{TCE\alpha} = 219 \text{ g/ m}^3$  (1/2 της συγκέντρωσης για διαρροή καθαρού TCE) και  $C_{TCA\alpha} = 370.5 \text{ g/ m}^3$

# Ισορροπία Αέριας Φάσης-Υδατικής Φάσης: Σχηματικός Ορισμός Νόμου Henry



# Ισορροπία Αέριας Φάσης-Υδατικής Φάσης

- Ρύπος A σε υδατικό διάλυμα → Νόμος Henry:

$$P_A = H_{MA} X_{Aw}$$

- $P_A$  = μερική πίεση των ατμών της ουσίας A
- $H_{MA}$  = σταθερά του νόμου Henry (εξαρτάται από τη θερμοκρασία)
- $X_{Aw}$  = μοριακό κλάσμα της ουσίας A στην υδατική φάση

- ισχύει για  $X_{Aw} \ll 1$

- εναλλακτική μορφή νόμου:  $P_A = H_{CA} C_{Aw(m)}$ , όπου  $C_{Aw(m)} = \text{mol}_A / V_w$ : μοριακή συγκέντρωση

- Μείγμα ρύπων σε υδατικό διάλυμα → χρησιμοποιούμε τον νόμο Henry περιμένοντας αποκλίσεις

# Μικρό πρόβλημα εξάσκησης

- Ποια η μέγιστη συγκέντρωση στον αέρα των εδαφικών πόρων κατόπιν διαρροής υδατικού διαλύματος τριχλωροαιθένιου συγκέντρωσης  $C_{TCEw} = 10\text{mg/l}$ ;
  - Πίεση (από νόμο Henry) → συγκέντρωση
  - Ως δεδομένα εισόδου, χρειαζομαι (α) σταθερά νόμου Henry (από βιβλιογραφία) και (β) το μοριακό κλάσμα του TCE στο νερό ή τη μοριακή συγκέντρωση που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη συγκέντρωση
  - Σταθερά νόμου Henry =  $0.904\text{ kPa m}^3/\text{mol}$  ( $20^\circ\text{C}$ )\*
  - Βρίσκω μοριακή συγκέντρωση (TCE στο νερό)... βρίσκω πίεση (TCE στον αέρα)... βρίσκω συγκέντρωση (TCE στον αέρα)...

$$\rightarrow C_{TCE\alpha} = 3.7\text{ g/m}^3$$

\*Mackay and Shiu (1981)

# Γιατί να χρησιμοποιώ το ρήμα “αλληλεπιδρώ” αντί για το ρήμα “επηρεάζω”;

- Απάντηση Νο 1, γενική:
  - επειδή πρόκειται για αμφίδρομο φαινόμενο
- Απάντηση Νο 2, με παράδειγμα:
  - Ο νόμος Henry μου λέει πόση συγκέντρωση ρύπου θα έχω, σε κατάσταση ισορροπίας, στον αέρα της ακόρεστης ζώνης σε περίπτωση που ο ρύπος έχει ρυτάνει το υπόγειο νερό της κορεσμένης ζώνης (ο ρύπος ξεκίνησε από το νερό και μετά πήγε στον αέρα ώσπου αποκαταστάθηκε ισορροπία)
  - Ο νόμος Henry επίσης θα μου πει πόση συγκέντρωση ρύπου θα έχω, σε κατάσταση ισορροπίας, στο νερό της κορεσμένης ζώνης σε περίπτωση που έχει διαφύγει αέριος ρύπος στον αέρα της ακόρεστης ζώνης (ξεκίνησε από τον αέρα, πήγε στο νερό, αποκαταστάθηκε ισορροπία)

# Βασικά σημεία

- Αλληλεπίδραση μεταξύ των φάσεων του συστήματος ρύπος – έδαφος
  - Δυναμικό, αμφίδρομο φαινόμενο
  - Πρόκειται για μεταφορά μάζας (mass transfer) από μία φάση σε όλες τις υπόλοιπες
  - Μέσω φυσικοχημικών παραμέτρων (τάση ατμών, σταθερά νόμου Henry), περιγράφουμε την κατάσταση ισορροπίας σε κλειστό σύστημα



# Βιβλιογραφικές αναφορές

- LaGrega, M., P.L. Buckingham and J.C. Evans (1994). Hazardous Waste Management, McGraw Hill.
- Mackay, D. and W.Y. Shiu (1981). Critical review of Henry's Law constants for chemicals of environmental interest, J. Phys. Chem. Ref. Data, 10:4:1175-1199, <https://pubs.aip.org/aip/jpr/article/10/4/1175/241248/A-critical-review-of-Henry-s-law-constants-for>