

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**Μοντελοποίηση πειραμάτων έκπλυσης DNAPL με αιθανόλη
με τη χρήση του μοντέλου προσομοίωσης UTCHEM**

ΣΤΑΜΠΟΥΛΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

Εξεταστική Επιτροπή:

Καρατζάς Γεώργιος (Επιβλέπων)

Καλογεράκης Νικόλαος

Δόκου Ζωή

Χανιά, Ιούλιος 2015

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	5
Περίληψη	6
Abstract	8
1. Υπόγεια ύδατα και υδροφορείς	10
1.1 Εισαγωγή	10
1.2 Υπόγεια ύδατα	11
1.3 Υδρολογικός κύκλος	12
1.4 Υδροφορείς	14
1.5 Παράμετροι υδροφορέων.....	16
1.5.1 Πορώδες $[n]$	16
1.5.2 Διαπερατότητα - Υδραυλική αγωγιμότητα $[k, K]$	16
1.5.3 Μεταβιβασιμότητα $[T]$	17
1.5.4 Αποθηκευτικότητα $[S]$	18
1.5.5 Ομοιογένεια και Ισοτροπία υδροφορέων	18
1.5.6 Νόμος Darcy	18
2. Το φαινόμενο της ρύπανσης των υπογείων υδάτων.....	21
2.1 Εισαγωγή	21
2.2 Κατηγοριοποίηση ρύπων	22
2.3 Συνήθεις πηγές ρύπανσης των υπογείων υδάτων	23
2.4 Υγρά μη υδατικής φάσης (Non-Aqueous Phase Liquids, NAPLs).....	24
2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	24
2.4.2 Γενικές αρχές κίνησης των NAPLs	25
2.4.3 Κατανομή NAPLs στις διάφορες φάσεις	28
2.4.4 Ιδιότητες του πορώδους μέσου και του DNAPL που επηρεάζουν τη μεταφορά του.....	28
2.4.4.2 Τύχη των οργανικών ενώσεων στην κορεσμένη ζώνη.....	38
2.4.4.3 Τεχνολογίες απορρύπανσης υπογείων υδάτων	39
3. Πειραματικά Αποτελέσματα	51
3.1 Εισαγωγή	51
3.2 Batch tests	51
3.3 Ανάλυση του TCE.....	54

3.4 Ιδιότητες της δεξαμενής και πληρωτικά υλικά.....	55
3.5 Τεστ ανίχνευσης ιχνηθετών	56
3.6 Τεστ Έκπλυσης.....	59
4. Μοντελοποίηση Υπόγειας Ροής	64
4.1 Εισαγωγή	64
4.2 Διαδικασία μοντελοποίησης.....	64
4.3 Βασικές εξισώσεις που διέπουν τα συστήματα υπόγειας ροής.....	65
4.3.1 Άποψη-θεώρηση του υδροφορέα	66
4.3.2 Άποψη-θεώρηση του συστήματος ροής.....	69
4.3.3 Αριθμητικές μέθοδοι.....	73
5. Μοντέλο UTCHEM-9.0.....	80
5.1 Εισαγωγή	80
5.2 Γενική περιγραφή μοντέλου	86
5.3 Εξισώσεις διατήρησης μάζας.....	87
5.4 Εξίσωση πίεσης	90
5.5 Διάλυση σε συνθήκες μη ισορροπίας υγρών μη υδατικής φάσης.....	90
5.6 Οριακές συνθήκες.....	92
5.7 Ιδιότητες ρευστών και εδάφους	93
5.8 Συμπεριφορά Φάσης	94
5.9 Διμοδική καμπύλη	96
5.10 Κορεσμοί φάσης.....	100
5.11 Επιφανειακή τάση.....	100
5.12 Πυκνότητα	101
5.13 Τριχοειδής πίεση.....	102
5.14 Αριθμός παγίδευσης	104
5.15 Σχετική διαπερατότητα	104
5.16 Ιξώδες.....	106
5.17 Χρονική διακριτοποίηση	106
5.18 Χωρική διακριτοποίηση	106
6. Προετοιμασία και ανάπτυξη μοντέλου.....	108
6.1 Χωρική διακριτοποίηση	108
6.2 Αρχικές συνθήκες.....	109

6.3 Οριακές συνθήκες	110
6.4 Σχετική διαπερατότητα και τριχοειδής πίεση	114
6.5 Άλλες παράμετροι μοντελοποίησης	116
7. Αποτελέσματα μοντελοποίησης	120
7.1 Βαθμονόμηση ροής.....	120
7.2 Βαθμονόμηση μάζας.....	120
7.3 1 ^η Μοντελοποίηση	122
7.4 2 ^η Μοντελοποίηση	124
7.5 3 ^η Μοντελοποίηση	125
8. Συμπεράσματα	128
Βιβλιογραφία	131
Ελληνική βιβλιογραφία.....	131
Ξένη βιβλιογραφία.....	131
Ιστοσελίδες.....	137
Παράρτημα	138
Κώδικας 1 ^{ης} Μοντελοποίησης.....	138
HEAD FILE.....	138
INPUT FILE.....	138
Κώδικας 2 ^{ης} Μοντελοποίησης.....	151
HEAD FILE.....	151
INPUT FILE.....	151
Κώδικας 3 ^{ης} Μοντελοποίησης.....	164
HEAD FILE.....	164
INPUT FILE.....	164

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία, δε θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς τη συμβολή κάποιων ατόμων τα οποία χρήζουν ιδιαίτερης μνείας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Κοσμήτορα της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, Καθηγητή και Επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας κ. Γεώργιο Καρατζά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το παρόν θέμα.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Καλογεράκη για το χρόνο που διέθεσε για την εξέταση της εργασίας αυτής.

Ακόμη, δεν πρέπει να λησμονηθεί ο κομβικός ρόλος της μεταδιδακτορικής ερευνήτριας κ. Ζωής Δόκου στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Με το αδιάλειπτο ενδιαφέρον της, τις συνεχείς παρατηρήσεις-διορθώσεις της, την υπομονή και την καθοδήγησή της συνέβαλε τα μέγιστα στην ολοκλήρωση της διπλωματικής αυτής. Για όλα τα παραπάνω, την ευχαριστώ από βάθους καρδιάς.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Πανεπιστημίου του Βοσπόρου Nadim Certy και τη διδακτορική φοιτήτρια Derya Aydin Sarikurt για την παραχώρηση των πειραματικών δεδομένων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου τόσο για την υπομονή που επέδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια των πέντε αυτών ετών, όσο και για την ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν.

Περίληψη

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων από υγρά μη υδατικής φάσης αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα και ταυτόχρονα πιο απαιτητικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα προϊόντα πετρελαίου καθώς και οι χλωριωμένοι διαλύτες συγκαταλέγονται μεταξύ των συνηθέστερων παραπροϊόντων βιομηχανικών διεργασιών. Ένα κύριο χαρακτηριστικό των παραπάνω ενώσεων είναι η μικρή διαλυτότητα που παρουσιάζουν στο νερό με αποτέλεσμα συχνά να συναντώνται ως ξεχωριστή φάση με τη μορφή NAPLs (Non Aqueous Phase Liquids). Το γεγονός ότι τα NAPLs χαρακτηρίζονται από μικρές τιμές κινητικότητας, διαλυτότητας και πτητικότητας τα καθιστά συνεχείς πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων και άρα ιδιαίτερα επιβλαβή για το περιβάλλον.

Η επιτυχής αποκατάσταση των ρυπασμένων περιοχών είναι υψίστης σημασίας για τη διασφάλιση της προστασίας των υπογείων υδάτινων πόρων και της ανθρώπινης υγείας. Μεταξύ των πιο υποσχόμενων τεχνολογιών που έχουν αναδειχθεί είναι η επί τόπου έκπλυση με συνδιαλύτη η οποία ενισχύει τη διαλυτότητα του NAPL και ενδεχομένως υποκινεί την κινητικότητα του ως ξεχωριστή φάση, μειώνοντας τη διεπιφανειακή τάση.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα πολυφασικό σύστημα DNAPL-συνδιαλύτη-νερού σε κορεσμένα πορώδη μέσα και στη συνέχεια η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του πολυφασικού προσομοιωτή ροής UTCHEM (University of Texas CHEMical flood simulator). Στη θέση του συνδιαλύτη χρησιμοποιήθηκε η αιθανόλη ενώ στη θέση του DNAPL χρησιμοποιήθηκε τριχλωροαιθυλένιο (TCE).

Τα εργαστηριακά πειράματα διενεργήθηκαν από ερευνητές του Πανεπιστημίου του Βοσπόρου, τα αποτελέσματα των οποίων χρησιμοποιήθηκαν ως παράμετροι εισόδου και βαθμονόμησης κατά τη διαδικασία της μοντελοποίησης. Προκειμένου να καθοριστούν τα χαρακτηριστικά του συστήματος TCE-αιθανόλης-νερού διενεργήθηκαν τεστ κατά παρτίδες (batch tests). Οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν: η διαλυτότητα, η αναμειξιμότητα με τη χρήση του διαγράμματος τριαδικής φάσης (Ternary Phase Diagram ή TPD) καθώς και η διεπιφανειακή τάση (IFT) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύτη (παράμετροι εισόδου στο μοντέλο). Τα πειράματα έκπλυσης πραγματοποιήθηκαν σε δεξαμενή διαστάσεων 0,64m μήκους, 0,05m πλάτους και 0,3m ύψους.

Διενεργήθηκαν τρία τεστ έκπλυσης, εκ των οποίων το πρώτο περιείχε μόνο νερό, το δεύτερο 20% και το τρίτο 50% αιθανόλη (έγιναν παρουσία υψηλής ταχύτητας ροής). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη αιθανόλης οδήγησε στην ενίσχυση των μηχανισμών της κινητοποίησης και διαλυτοποίησης του TCE με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται αυξημένες οι συγκεντρώσεις του TCE στις θύρες εξόδου και

ιδιαίτερα στην περίπτωση της προσθήκης αλκοόλης σε ποσοστό 50% (παράμετροι βαθμονόμησης στο μοντέλο).

Στην παρούσα εργασία έγινε η χρήση του μοντέλου UTCHEM προκειμένου να καταστεί εφικτή η μοντελοποίηση των πειραμάτων αυτών. Έγινε εισαγωγή των πειραματικών δεδομένων που αφορούν τα εδαφικά χαρακτηριστικά καθώς και τα χαρακτηριστικά του πολυφασικού συστήματος DNAPL-συνδιαλύτη-νερού. Επίσης, ορίστηκαν αρχικές και οριακές συνθήκες πίεσης και συγκέντρωσης. Αρχικά, έγινε βαθμονόμηση του μοντέλου (σε ό,τι αφορά τα χαρακτηριστικά της ροής) με τη διόρθωση της τιμής της εγγενούς διαπερατότητας που είχε προσδιοριστεί πειραματικά. Η βαθμονόμησης της μεταφοράς μάζας (συγκέντρωση TCE) έγινε σε πρώτο βαθμό με τη διόρθωση της πειραματικής τιμής του συντελεστή εγκάρσιας και διαμήκους διασποράς. Επειδή όμως τα αποτελέσματα απείχαν αρκετά από τα πειραματικά, έγινε προσπάθεια βαθμονόμησης της μάζας με αλλαγή του συντελεστή μεταφοράς μάζας και κατ' επέκταση την εφαρμογή συνθήκης μη ισορροπίας. Αυτό που είναι εμφανές είναι ότι το μοντέλο UTCHEM αρχικά προσομοιώνει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα, όμως οι τελευταίες χρονικά μετρήσεις παρουσιάζονται ιδιαίτερα υπερτιμημένες. Έτσι, γίνεται η πρόταση της χρήσης ενός μειούμενου συντελεστή μεταφοράς μάζας για την ακριβέστερη προσομοίωση των αποτελεσμάτων.

Μετά από τις κατάλληλες ενέργειες για τη ρύθμιση και βαθμονόμηση του μοντέλου, εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τις δυνατότητες προσομοίωσης της διεργασίας έκπλυσης με το συγκεκριμένο μοντέλο προσομοίωσης και την ακρίβειά του.

Abstract

The contamination of groundwater with NAPLs (Non Aqueous Phase Liquids) is one of the most difficult and challenging environmental problems. Petroleum products and chlorinated solvents are among the most usual byproducts of industrial processes. A key characteristic of these compounds, is the low solubility in the aqueous phase and as a result they often come across as a separate phase as NAPLs. The fact that NAPLs are being characterized by low rates of mobility, solubility and volatility makes them a continuous source of contamination and therefore exceptionally harmful for the environment.

The successful remediation of contaminated sites is of great importance for the reinsurance of the protection of groundwater resources and human health. Among the most promising technologies is in situ cosolvent flushing, which enhances NAPL's solubility and potentially stimulates the mobility of NAPL as a separate phase, by reducing the interfacial tension.

The purpose of this thesis is the study of the processes that take place in a multiphase system of DNAPL-cosolvent-water in a saturated porous media and then the comparison between experimental results with the corresponding results of the multiphase flow simulator UTCHEM (University of Texas CHEMical flood simulator). Ethanol was used as cosolvent, while TCE was used as the DNAPL.

A series of relevant laboratory experiments were conducted by researchers at Bogazici University. The results of those experiments were used as input and calibration parameters during the modeling procedure. In order to specify the features of TCE-ethanol-water system, batch tests were conducted. The parameters measured were: solubility, miscibility (by using the Ternary Phase Diagram) and interfacial tension as a function of cosolvent's concentration (input parameters for the UTCHEM model). The cosolvent flushing experiments were performed in a tank of the following dimensions: 0.64m (length), 0.05m (width) and 0.3m (height).

Three flushing cosolvent experiments were conducted. The first one contained 0% by volume ethanol, the second one 20% by volume ethanol and the third one 50% by volume ethanol. These three experiments were performed in the presence of high flow velocity. The results showed that the addition of ethanol led to the increase of mobilization and solubility of TCE and as a result the TCE concentrations in the ports were increased, especially in the case of the addition 50% by volume ethanol.

In this thesis, the modeling of the above experiments was conducted by the use of UTCHEM model. In the beginning, the experimental data related to the soil characteristics and the features of the multiphase DNAPL-cosolvent-water system were imported to the model. Furthermore, initial and boundary conditions were set.

Initially, the model was calibrated by correcting the value of the intrinsic permeability (intrinsic permeability was originally estimated experimentally). The mass calibration (TCE concentration) was initially performed by correcting the experimental value of the coefficient of transverse and longitudinal dispersion. Because of the incompatible results, a non-equilibrium condition was implemented and as a result the mass transfer coefficient was used as a calibration parameter. It is apparent, that the UTCHEM model adequately simulates the earlier experimental results, but the ones that correspond to the final time stages are exceptionally overestimated. For this reason, we suggest the use of a decreasing mass transfer coefficient.

After the appropriate action for setting up and calibrating the model, conclusions were drawn about the simulation of cosolvent flushing experiments and the accuracy of the simulation model.

1. Υπόγεια ύδατα και υδροφορείς

1.1 Εισαγωγή

"Η ζωή μας εξαρτάται από το νερό, το νερό εξαρτάται από τη δράση μας." Αυτό είναι μάλλον ένα από τα γνωστότερα συνθήματα του περιβαλλοντικού κινήματος, ένα κίνημα που έκανε την εμφάνιση του πριν μερικές δεκαετίες και άλλαξε ουσιαστικά τον τρόπο με τον οποίο οι άνθρωποι αντιλαμβάνονται το περιβάλλον τους.

Νερό, μια λέξη δισύλλαβη αλλά ταυτόχρονα τόσο πολύτιμη και περίπλοκη που για να αποδοθεί η σημαντικότητά της σε όλο της το εύρος θα πρέπει να μελετηθεί προσεκτικά. Αρχικά, το νερό είναι η πιο συνήθης χημική ένωση που εντοπίζεται στον πλανήτη, καθώς καλύπτει περίπου το 70% αυτού. Παράλληλα, το ανθρώπινο σώμα αποτελείται κατά 70% από νερό. Ανάλογα στοιχεία ισχύουν και για τα υπόλοιπα έμβια όντα. Η σημαντικότητα της εν λόγω χημικής ένωσης φαίνεται και από το γεγονός ότι ο άνθρωπος δε θα ήταν δυνατό να επιβιώσει χωρίς την ύπαρξη πόσιμου νερού. Τέλος, το νερό δίνει ζωή όχι μόνο άμεσα, αλλά και έμμεσα, καθώς μέσω αυτού καθίσταται εφικτή η εκπλήρωση βιοχημικών και άλλων διεργασιών που είναι απαραίτητες για κάθε μορφής ζωής. Αυτά μόνο είναι μερικά ενδεικτικά στοιχεία της σημασίας του στοιχείου αυτού.

Για την καλύτερη όμως κατανόηση αυτής της χημικής ένωσης θα πρέπει αυτή, να διαμελιστεί, να απλοποιηθεί. Δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου ενώνονται με ομοιοπολικό δεσμό και δημιουργούν αυτό το διαφανές σχεδόν άχρωμο στοιχείο που το συναντά κανείς παντού και σε διάφορες μορφές. Είτε σε υγρή είτε σε στερεή είτε σε αέρια μορφή, το νερό είναι εξίσου σημαντικό για τον άνθρωπο. Πέρα όμως από την αναγκαιότητα του πόρου αυτού καθαυτού, κρίνεται αναγκαία και η διασφάλιση της ποιότητάς του, μιας και μια πιθανή υποβάθμιση αυτής έχει άμεσες συνέπειες στη δημόσια υγεία και υγιεινή. Έτσι λοιπόν, είναι αναμενόμενη η έμφαση που έχει δοθεί τις τελευταίες δεκαετίες τόσο στην ορθολογική διαχείρισή του όσο και στον αυστηρό έλεγχο της ποιότητάς του.

Στο παρελθόν, κυριαρχούσε η άποψη ότι το νερό και ιδιαίτερα το γλυκό είναι ένας ανεξάντλητος πόρος και δε χρήζει ειδικής μεταχείρισης. Με τη ραγδαία όμως αύξηση του πληθυσμού και τις σαφώς ενισχυμένες απαιτήσεις της βιομηχανίας, της γεωργίας και της αστικής ανάπτυξης και μετά από ενδελεχείς έρευνες έχει βρεθεί ότι το γλυκό νερό όχι μόνο δεν είναι ανεξάντλητο αλλά αποτελεί ένα μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας του νερού και κυμαίνεται περίπου στο 2.8%. Το υπόλοιπο 97.2% αντιστοιχεί στο αλμυρό νερό και άρα απαγορευτικό για τις παραπάνω χρήσεις. Από το 2.8% του γλυκού νερού, το 2.15% εμφανίζεται με τη μορφή του χιονιού ή πάγου, ένα 0.62% αντιστοιχεί στο υπόγειο νερό που ένα μέρος όμως του οποίου είναι αξιοποιήσιμο (αυτό που εμφανίζεται σε βάθη μικρότερα των 800m)

ενώ τέλος το υπόλοιπο 0.03% εκπροσωπεί το νερό των λιμνών, των ποταμών και των υδρατμών της ατμόσφαιρας [Λατινόπουλος και Θεοδοσίου, 2007].

1.2 Υπόγεια ύδατα

Όπως προαναφέρθηκε, τα υπόγεια ύδατα αποτελούν μια σημαντική πηγή γλυκού νερού. Ως υπόγεια, χαρακτηρίζονται τα ύδατα που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και πιο συγκεκριμένα εντός του υπεδάφους και διάφορων γεωλογικών σχηματισμών. Η κατάστασή τους, το βάθος στο οποίο συναντώνται καθώς και η προέλευσή τους είναι ανεξάρτητα του χαρακτηρισμού των υδάτων ως υπόγεια [Βουδούρης, 2009]. Οι τρόποι με τους οποίους είναι εφικτό το νερό να μεταβεί στο υπέδαφος είναι είτε μέσω των κατακρημνίσεων (βροχοπτώσεις, χιονοπτώσεις) είτε διαμέσου των λιμνών και των ποταμών. Γενικά το υπόγειο νερό μπορεί να διακριθεί σε δύο ζώνες [Βουδούρης, 2009]:

- *Ζώνη αερισμού*: η ζώνη αυτή δεν καλύπτεται πλήρως από νερό, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη διάκενων. Έτσι λοιπόν, ένα μέρος των διάκενων καλύπτεται από νερό ενώ το υπόλοιπο καταλαμβάνεται από αέρα. Το νερό αυτής της ζώνης καλείται ως νερό κατακράτησης ή συγκράτησης και οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπακούει τους νόμους της βαρύτητας εξαιτίας της υπερίσχυσης των δυνάμεων συνάφειας έναντι των δυνάμεων βαρύτητας. Η ζώνη αερισμού υποδιαιρείται σε τρεις επιμέρους ζώνες. Ξεκινώντας από την επιφάνεια του εδάφους πρώτα συναντά κανείς την υποζώνη εδαφικού νερού, στη συνέχεια ακολουθεί η ενδιάμεση ζώνη και τέλος ακολουθεί η τριχοειδής ζώνη.
- *Ζώνη κορεσμού*: η ζώνη που ακολουθεί τη ζώνη αερισμού είναι αυτή της ζώνης κορεσμού. Σε αντίθεση με τη ζώνη αερισμού, η ζώνη κορεσμού καλύπτεται εξ ολοκλήρου από νερό ενώ δεν παρατηρείται η παρουσία αέρα. Από τη ζώνη αυτή είναι εφικτή η τροφοδότηση με γλυκό νερό. Το νερό αυτής της ζώνης καλείται ως βαρυτικό νερό εξαιτίας του ότι υπακούει στις δυνάμεις βαρύτητας και κατ' επέκταση λαμβάνει μέρος στην υπόγεια ροή.

«Ο ρόλος των υπόγειων υδάτων είναι πολύ σημαντικός και θα πρέπει να διαχειρίζονται ορθολογικά τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά» [Καρατζάς, 2000]. Οι προϋποθέσεις για την επίτευξη αυτών είναι:

1. Γνώση των νόμων που διέπουν την κίνηση των υπόγειων υδάτων.
2. Γνώση των μηχανισμών εμπλουτισμού των υπόγειων υδάτων.
3. Γνώση των μηχανισμών διεύθυνσης και εξάπλωσης ρύπων εντός των υπόγειων υδάτων.

Η παρουσία των υπόγειων υδάτων στον υδρολογικό κύκλο είναι ιδιαίτερα σημαντική, ενώ αναλύεται στη συνέχεια ο ρόλος τους σε αυτόν.

1.3 Υδρολογικός κύκλος

Με τον όρο υδρολογικός κύκλος (hydrologic cycle), χαρακτηρίζονται όλες οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την κίνηση του νερού στη φύση και πιο συγκεκριμένα μεταξύ της ατμόσφαιρας, της θάλασσας και της ξηράς. Το νερό κατά την κίνησή του αυτή λαμβάνει ενέργεια από τον ήλιο, ενώ συναντάται και στις τρεις μορφές του, στη στερεή με τη μορφή χιονιού ή χαλαζιού, στην υγρή με τη μορφή του κλασικού νερού αλλά και την αέρια με τη μορφή υδρατμών. Γενικά, η παγκόσμια ποσότητα του νερού παραμένει σταθερή εν αντιθέσει με τη διαθέσιμη ποσότητα η οποία και μεταβάλλεται συνεχώς. Στη συνέχεια, ακολουθεί μια σχηματική απεικόνιση του υδρολογικού κύκλου **Εικόνα 1**:



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση του υδρολογικού κύκλου [<https://water.usgs.gov/edu/watercyclegreek.html>]

Όπως είναι εμφανές από την **Εικόνα 1**, το νερό βρίσκεται σε διαρκή κίνηση σε ένα κλειστό σύστημα. Η ενέργεια που απαιτείται για την κίνηση αυτή προσλαμβάνεται από τον ήλιο με τη μορφή της ηλιακής ακτινοβολίας. Αρχικά, το νερό της θάλασσας προσλαμβάνει την ηλιακή ακτινοβολία και εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας του εξατμίζεται και με τη μορφή ατμών οδηγείται στην ατμόσφαιρα. Δεν εξατμίζεται όμως μόνο νερό από τη θάλασσα, αλλά και από τις λίμνες και τα ποτάμια. Ενώ παρατηρείται και το φαινόμενο της διαπνοής των φυτών. Επειδή όμως είναι δύσκολη η διάκριση της διαπνοής των φυτών και της εξάτμισης από τα

επιφανειακά σώματα νερού της ξηράς, συνολικά χρησιμοποιείται ο όρος της εξατμισοδιαπνοής. Εν συνεχεία, οι ατμοί που δημιουργήθηκαν ακολουθούν ανοδική πορεία στην ατμόσφαιρα μέχρις ότου να βρεθούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κι έτσι τη συμπύκνωσή τους και τη δημιουργία σύννεφων. Τα σύννεφα μετά το σχηματισμό τους δεν παραμένουν αδρανή και παρουσία ρευμάτων προκαλείται η κίνησή τους. Εξαιτίας αυτής της κίνησης, παρατηρείται αυξημένος αριθμός συγκρούσεων μεταξύ των σύννεφων με αποτέλεσμα το σχηματισμό όλο και μεγαλύτερων σε μέγεθος νεφών. Κατά τη διάρκεια αυτών των συγκρούσεων, τα σωματίδια του νερού που απαρτίζουν τα σύννεφα μεγαλώνουν σε μέγεθος κι έτσι κάποια στιγμή κατακρημνίζονται είτε με τη μορφή βροχοπτώσεων είτε με τη μορφή χιονοπτώσεων [Todd and Mays, 2005].

Το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας του νερού που πέφτει στη στεριά (με τη μορφή κατακρημνίσεων) καταλήγει εξαιτίας της επίδρασης της βαρύτητας στους ωκεανούς. Αυτή η κίνηση υδάτων εξαιτίας της επίδρασης της βαρύτητας καλείται ως επιφανειακή απορροή. Ένα μέρος της επιφανειακής απορροής καταλήγει στη φόρτιση λιμνών και ποταμών που σε συνδυασμό με τα υπόγεια ύδατα αποτελούν τις πηγές γλυκού νερού. Πολλές φορές, μέρος της ροής των ποταμών και των λιμνών καταλήγει να εμπλουτίζει τις θάλασσες και τους ωκεανούς κι έτσι σημαντικές ποσότητες γλυκού νερού μετατρέπονται σε θαλασσινό. Επιπλέον, δεν πρέπει να λησμονηθεί και το νερό που προέρχεται από το λιώσιμο των πάγων (εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας) που καταλήγει και αυτό στους ωκεανούς [Todd and Mays, 2005].

Ένα σημαντικό όμως μέρος των κατακρημνίσεων δεν καταλήγει με τη μορφή επιφανειακής απορροής στις λίμνες και τα ποτάμια (τουλάχιστον αρχικά) αλλά διηθείται διαμέσου του υπεδάφους με αποτέλεσμα το σχηματισμό των υπογείων υδάτων. Εξαιτίας της γεωλογίας του εδάφους και άλλων παραγόντων, μέρος αυτού μπορεί να επανέλθει στην επιφάνεια του εδάφους και να συνδράμει στο σχηματισμό των λιμνών και των ποταμών. Η ποσότητα του νερού που παραμένει στο υπέδαφος, αποθηκεύεται σε αυτό για μεγάλα χρονικά διαστήματα και οδηγεί στο σχηματισμό των υπόγειων υδροφορέων. Παρόλα αυτά, το νερό των υπόγειων υδροφορέων κάποια στιγμή θα καταλήξει στους ωκεανούς κι έτσι εξασφαλίζεται ο συνεχής κύκλος του νερού [Todd and Mays, 2005].

Ο υδρολογικός κύκλος μπορεί να παρασταθεί μαθηματικά από το υδρολογικό ισοζύγιο. Η σχέση που περιγράφει επιγραμματικά τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στον υδρολογικό κύκλο είναι [Καρατζάς, 2000]:

$$P - \Delta R - \Delta G - E - T = \Delta S$$

όπου:

- P : ρυθμός κατακρήμνισης
- ΔR : ρυθμός συνολικής επιφανειακής ροής
- ΔG : ρυθμός συνολικής υπόγειας ροής
- E : ρυθμός εξάτμισης
- T : ρυθμός διαπνοής
- ΔS : ρυθμός συνολικής αποθήκευσης

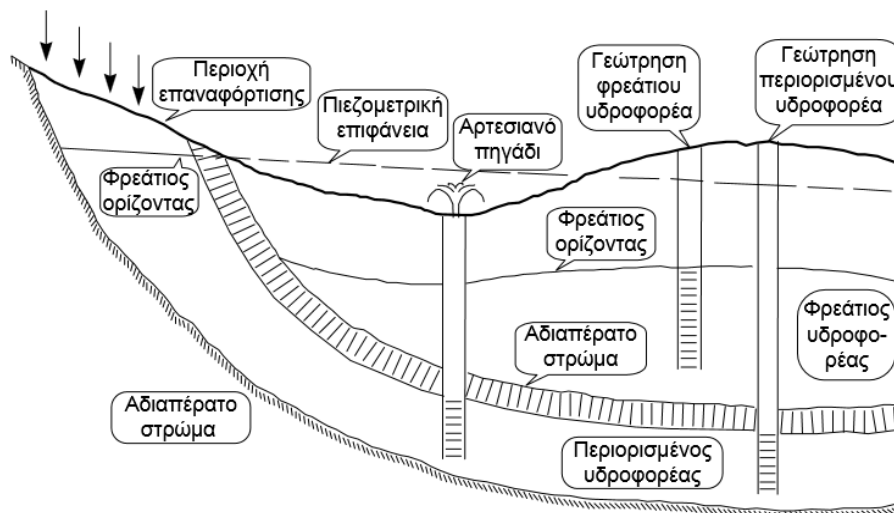
1.4 Υδροφορείς

Τα υπόγεια ύδατα εμφανίζονται σε πολλούς τύπους γεωλογικών σχηματισμών, η σημαντικότερη από τις οποίες είναι αυτή του υδροφορέα. Ως υδροφορέας, μπορεί να χαρακτηριστεί ο σχηματισμός ο οποίος αποτελείται από επαρκή ποσότητα κορεσμένου, διαπερατού υλικού, ικανού να αποδώσει σημαντικές ποσότητες νερού σε πηγάδια και πηγές. Ο παραπάνω ορισμός της έννοιας του υδροφορέα υποδηλώνει την ικανότητα αποθήκευσης και μεταφοράς νερού. Επιπλέον, ένας υδροφορέας περιλαμβάνει και το ακόρεστο τμήμα του διαπερατού μέσου. Οι υδροφορείς, είναι γενικά τοπικά εκτεταμένοι και είναι εφικτό να επικαλύπτουν ή να επικαλύπτονται από ένα περιοριστικό στρώμα. Με τον όρο περιοριστικό στρώμα ορίζεται ένα σχετικά αδιαπέρατο υλικό το οποίο είναι στρωματογραφικά παρακείμενο σε έναν ή περισσότερους υδροφορείς. Μερικά παραδείγματα περιοριστικών στρωμάτων είναι [Todd and Mays, 2005]:

- Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα κορεσμένα αλλά σχετικώς αδιαπέρατα υλικά που δεν αποφέρουν σημαντικές ποσότητες νερού σε φρέατα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι οι άργιλοι.
- Μία δεύτερη κατηγορία είναι αυτή των σχετικώς αδιαπέρατων σχηματισμών που δεν περιέχουν ούτε και μεταφέρουν νερό. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι γρανίτες.
- Η τρίτη κατηγορία περιγράφει τα κορεσμένα αλλά πολύ λίγο διαπερατά στρώματα που εμποδίζουν την κίνηση των υπογείων υδάτων και δεν αποδίδουν νερό ελεύθερα στα πηγάδια. Είναι εφικτό να μεταφέρουν αξιόλογες ποσότητες νερού από ή προς παρακείμενα υδροφόρα στρώματα, ενώ εάν διαθέτουν μεγάλο πάχος, μπορεί να αποτελέσουν μια σημαντική ζώνη αποθήκευσης των υπόγειων υδάτων. Ο αμμώδης άργιλος είναι ένα παράδειγμα της κατηγορίας αυτής.

Η πλειονότητα των υδροφορέων καταλαμβάνει μεγάλες εκτάσεις, ενώ μπορούν να παρομοιαστούν με υπόγειες δεξαμενές. Για τη διευκόλυνση της μελέτης τους είναι αναγκαία η κατηγοριοποίηση τους. Έτσι λοιπόν, μία σημαντική ταξινόμηση των υδροφορέων είναι βάση της θέσης ή απουσίας του υδροφόρου ορίζοντα [Κουτσογιάννης και Ξανθόπουλος, 1999; Καρατζάς, 2000; Todd and Mays, 2005].

- Στην **Εικόνα 2** παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση των υδροφορέων αυτών.



15

1.5 Παράμετροι υδροφορέων

«Οι υδροφορείς μπορεί να χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να συγκρατούν και να μετακινούν ύδωρ» [Καρατζάς, 2000], μερικές λοιπόν ιδιότητες που τους χαρακτηρίζουν είναι οι ακόλουθες:

1.5.1 Πορώδες [n]

Εκείνα τα τμήματα του πετρώματος ή του εδάφους που δεν καταλαμβάνονται από τη στερεή ορυκτή ύλη μπορούν να καταληφθούν από τα υπόγεια ύδατα. Οι χώροι αυτοί είναι γνωστοί ως κενά, ρωγμές, πόροι ή χώροι πόρων. Η μελέτη των διακένων αυτών είναι ιδιαίτερα σημαντική στη μελέτη των υπογείων υδάτων, καθώς τα διάκενα λειτουργούν ως αγωγοί, φορείς νερού. Τα τυπικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν τα διάκενα είναι το μέγεθός τους, το σχήμα τους, η έλλειψη κανονικότητας και η κατανομή τους. Το πορώδες ενός πετρώματος ή του εδάφους είναι ένα μέτρο των περιεχόμενων διακένων και εκφράζεται ως ο λόγος του όγκου των διακένων προς το συνολικό όγκο και άρα είναι αδιάστατος αριθμός [Κουτσογιάννης και Ξανθόπουλος, 1999; Καρατζάς, 2000; Todd and Mays, 2005].

$$n = \frac{V_V}{V_0}$$

όπου:

- V_V : όγκος των κενών
- V_0 : συνολικός όγκος δείγματος

Οι χαρακτηριστικές τιμές πορώδους για αμμώδη εδάφη κυμαίνονται μεταξύ 0,45 – 0,55 ενώ για τα ασβεστολιθικά πετρώματα το πορώδες είναι περίπου ίσο με 0,20. Συγκεντρωτικά οι παράγοντες που επηρεάζουν τιμή του πορώδους ενός μέσου είναι:

- η κοκκομετρική σύνθεση
- η διάταξη των κόκκων
- το σχήμα των κόκκων
- το ενεργό πορώδες (το ποσοστό των πόρων του πορώδους μέσου που είναι διαθέσιμο για τη ροή του ρευστού)
- η ειδική συγκράτηση (η διαφορά του πορώδους και του ενεργού πορώδους)
- μηχανική ταξινόμηση εδαφών

1.5.2 Διαπερατότητα - Υδραυλική αγωγιμότητα [k , K]

Η διαπερατότητα ενός πετρώματος ή ενός εδάφους καθορίζει την ικανότητα του μέσου αυτού να μεταφέρει ένα ρευστό. Εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες του πορώδους μέσου, ενώ είναι ανεξάρτητο σαν μέγεθος από τις ιδιότητες του ρευστού. Για την αποφυγή σύγχυσης της έννοιας της διαπερατότητας με αυτήν την

υδραυλικής αγωγιμότητας (η οποία είναι συνάρτηση και των ιδιοτήτων των υπογείων υδάτων) εισήχθη η έννοια της εγγενούς διαπερατότητας (k), εκφράζεται από τη σχέση που ακολουθεί και έχει διαστάσεις L^2 :

$$k = \frac{K\mu}{\rho g}$$

όπου:

- K : υδραυλική αγωγιμότητα
- μ : δυναμικό ιξώδες
- ρ : πυκνότητα ρευστού
- g : επιτάχυνση της βαρύτητας

Για πρακτικούς κυρίως λόγους, εισάγεται το μέγεθος της υδραυλικής αγωγιμότητας στον τομέα της υπόγειας υδρολογίας μιας και το νερό είναι ως επί το πλείστον το «κυρίαρχο» ρευστό. Έτσι λοιπόν, ένα πορώδες μέσο διαθέτει μια μονάδα υδραυλικής αγωγιμότητας αν καταφέρει να μεταδώσει σε μονάδα χρόνου μία μονάδα όγκου στο επικρατούν κινηματικό ιξώδες μέσω της διατομής μίας μονάδας επιφάνειας, η οποία μετράται κάθετα προς την κατεύθυνση της ροής κάτω από μια μονάδα υδραυλικής κλίσης. Η υδραυλική αγωγιμότητα εκφράζεται σε μονάδες ταχύτητας από την εφαρμογή της παρακάτω σχέσης [Todd and Mays, 2005]:

$$K = -\frac{q}{dh/dL}$$

όπου:

- q : ταχύτητα Darcy
- $\frac{dh}{dL}$: υδραυλική κλίση

1.5.3 Μεταβιβασιμότητα [T]

Ο όρος της μεταβιβασιμότητας παρουσιάζει ευρύτατη χρήση στον τομέα της υπόγειας υδρολογίας και εκφράζει το ρυθμό του ρευστού, ενός συγκεκριμένου ιξώδους που διέρχεται από υδροφορέα μοναδιαίου πλάτους (θεωρώντας ότι η υδραυλική κλίση είναι ίση με τη μονάδα). Η παράμετρος αυτή ορίζεται ως το γινόμενο της υδραυλικής αγωγιμότητας και του κορεσμένου βάθους του υδροφορέα [Καρατζάς, 2000].

$$T = K \cdot b$$

όπου:

- K : υδραυλική αγωγιμότητα

- b : κορεσμένο βάθος υδροφορέα

1.5.4 Αποθηκευτικότητα [S]

Η αποθηκευτικότητα ή συντελεστής αποθηκευτικότητας εκφράζει τη μεταβολή που επέρχεται στον αποθηκευμένο όγκο νερού ενός υδροφορέα, μετά από την αλλαγή της πίεσης του νερού σε αυτόν. Είναι ένα αδιάστατο μέγεθος και προκύπτει από τη σχέση:

$$S = \frac{\Delta V}{F \Delta h}$$

όπου:

- ΔV : μεταβολή όγκου νερού
- F : οριζόντια επιφάνεια υδροφορέα
- Δh : μεταβολή υδραυλικού ύψους

Στους περιορισμένους υδροφορείς η αποθηκευτικότητα λαμβάνει τιμές από 10^{-6} έως $5 \cdot 10^{-3}$ ενώ η αντίστοιχη τιμή των ελεύθερων υδροφορέων είναι από μία έως και πέντε τάξεις μεγαλύτερη [Κουτσογιάννης και Ξανθόπουλος, 1999].

1.5.5 Ομοιογένεια και Ισοτροπία υδροφορέων

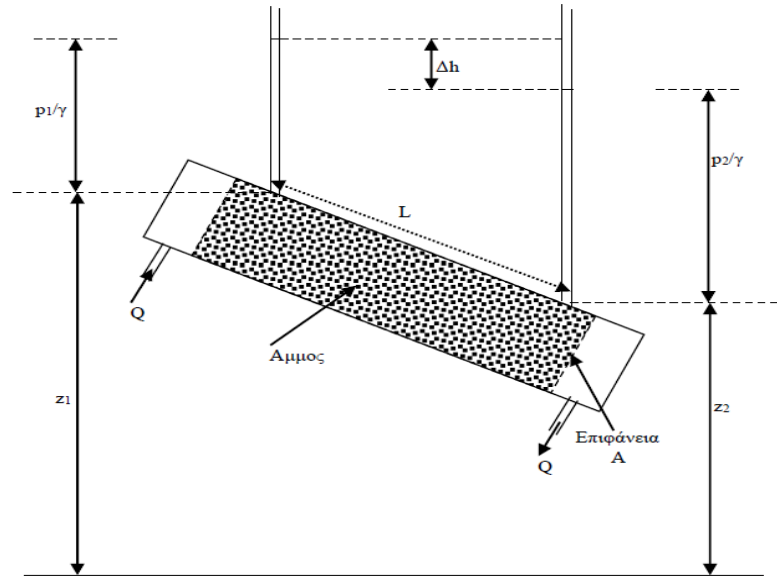
Εξαιτίας της πολυπλοκότητας των εδαφών πολλά μεγέθη όπως για παράδειγμα αυτό της υδραυλικής αγωγιμότητας μεταβάλλονται όχι μόνο με την αλλαγή της κατεύθυνσης αλλά ακόμη και από σημείο σε σημείο. Γι' αυτό το λόγο, έγινε η εισαγωγή των εννοιών της ομοιογένειας και της ισοτροπίας [Καρατζάς, 2000; Βουδούρης, 2009].

- *Ισοτροπία*: Είναι η ιδιότητα κατά την οποία ένα διανυσματικό υδραυλικό χαρακτηριστικό του εδάφους (π.χ. η υδραυλική αγωγιμότητα, η μεταβιβασιμότητα) παραμένει σταθερό σε όλες τις κατευθύνσεις του. Ένα έδαφος μπορεί να χαρακτηριστεί ισότροπο για ένα υδραυλικό του χαρακτηριστικό και ανισότροπο για κάποιο άλλο.
- *Ομοιογένεια*: Σε αντίθεση με την ισοτροπία, η ομοιογένεια εκφράζει την ιδιότητα κατά την οποία ένα διανυσματικό χαρακτηριστικό του εδάφους παραμένει σταθερό σε κάθε σημείο του.

1.5.6 Νόμος Darcy

Ο γάλλος μηχανικός υδραυλικής Henry Darcy το 1856 μελέτησε την κίνηση του νερού διαμέσου οριζόντιων στρωμάτων άμμων. Η συνηθέστερη χρήση αυτών των στρωμάτων άμμου ήταν σαν υδατικά φίλτρα. Στο πείραμα που πρότεινε ο Darcy,

νερό κινείται με παροχή Q μέσω ενός κυλίνδρου με επιφάνεια διατομής A , ενώ έχει γίνει η πλήρωση της διάταξης με άμμο. Επιπλέον, τοποθετήθηκαν δύο πιεζόμετρα σε απόσταση L μεταξύ τους. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποίησε ο Darcy παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3** [Καρατζάς, 2000; Todd and Mays, 2005].



Εικόνα 3: Πειραματική διάταξη νόμου Darcy [Καρατζάς, 2000]

Εφαρμόζοντας την εξίσωση ενέργειας μεταξύ των δύο πιεζομέτρων ισχύει ότι:

$$\frac{p_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} + z_1 = \frac{p_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} + z_2 + \Delta h$$

όπου:

- p : πίεση
- γ : ειδικό βάρος νερού
- v : ταχύτητα ροής
- g : επιτάχυνση της βαρύτητας
- Δh : απώλειες
- z : ανύψωση

Εξαιτίας του γεγονότος ότι οι ταχύτητες εντός του πορώδους μέσου είναι συνήθως μικρές και με μηδενισμό των παραγόντων αυτών, η παραπάνω σχέση λαμβάνει τη μορφή:

$$\Delta h = \left(\frac{p_1}{\gamma} + z_1 \right) - \left(\frac{p_2}{\gamma} + z_2 \right)$$

Περαιτέρω μετρήσεις του Darcy υπέδειξαν ότι μεταξύ της παροχής Q και των απωλειών Δh αναπτύσσονται σχέσεις αναλογίας, ενώ τα μεγέθη της παροχής Q και

της απόστασης L είναι αντιστρόφως ανάλογα. Έτσι, πρότεινε την παρακάτω εξίσωση:

$$Q = -KA \frac{\Delta h}{L} \Rightarrow Q = -KA \frac{dh}{dl}$$

απλούστερα ισχύει ότι:

$$q = \frac{Q}{A} = -K \frac{dh}{dl}$$

όπου:

- q : ταχύτητα του Darcy
- K : υδραυλική αγωγιμότητα

Το αρνητικό πρόσημο της παραπάνω σχέσης υποδηλώνει ότι η ταχύτητα της ροής ακολουθεί την κατεύθυνση της μείωσης του φορτίου. Η σχέση αυτή που προτάθηκε από τον Darcy είναι η απλούστερη, ενώ γίνεται η υπόθεση ότι η κίνηση του νερού λαμβάνει χώρα σε όλο το πορώδες μέσο. Στην πραγματικότητα όμως, η κίνηση του ρευστού γίνεται μόνο μέσω των διαθέσιμων πόρων. Συνεπώς, η πραγματική ταχύτητα κίνησης του ρευστού (ταχύτητα διήθησης) είναι [Καρατζάς, 2000; Todd and Mays, 2005]:

$$q_p = \frac{Q}{nA} = \frac{q}{n} = -\frac{K}{n} \frac{dh}{dl}$$

όπου:

- n : πορώδες

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή της εξίσωσης του Darcy, είναι ο αριθμός Reynolds να είναι μικρότερος της μονάδας. Πειράματα έχουν δείξει ότι η εξίσωση του Darcy μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς σημαντικό σφάλμα και για τιμές Reynolds ίσες με το 10. Ο αριθμός Reynolds υπολογίζεται από τη σχέση [Todd and Mays, 2005]:

$$Re = \frac{\rho q D}{\mu}$$

όπου:

- D : διάμετρος του σωλήνα
- ρ : πυκνότητα ρευστού

2. Το φαινόμενο της ρύπανσης των υπογείων υδάτων

2.1 Εισαγωγή

Ένα από τα σοβαρότερα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι αυτό της ρύπανσης των υπογείων υδάτων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα υπόγεια ύδατα αποτελούν μία από τις σημαντικότερες πηγές πόσιμου νερού και ως εκ τούτου είναι αναγκαία η διασφάλιση της ποιότητάς τους. Παρόλα αυτά, το φαινόμενο της ρύπανσης των υπογείων υδάτων δεν είναι ένα σύγχρονο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων υδάτων συντελείται από την αρχή της δημιουργίας του ανθρώπινου είδους ενώ κατά κύριο λόγο είναι αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Η μεγάλη αστική ανάπτυξη, η ενίσχυση της βιομηχανικής προόδου, η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού καθώς και η όλο και εκτενέστερη χρήση παρασιτοκτόνων και φυτοφαρμάκων είναι μόνο μερικοί από τους παράγοντες που ενισχύουν καθημερινά τη ρύπανση των υπόγειων υδάτων.

Όπως είναι αναμενόμενο, η πορεία που μπορεί να ακολουθήσει ένας ρύπος στο υπέδαφος είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Γενικά, κατά την κατακόρυφη κίνηση των ρύπων αρχικά στην ακόρεστη ζώνη και εν συνεχεία μέχρις ότου αυτοί να φτάσουν τον υδροφόρο ορίζοντα κι έτσι να μεταφερθούν, οι ρύποι μπορούν να υποστούν διάφορες φυσικοχημικές αλλά και βιολογικές αντιδράσεις οι οποίες μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά και τη δράση τους. Ανάλογα με τις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες των ρύπων (πυκνότητα, πορώδες, θερμοκρασία, ιξώδες κ.α.) και τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής (πορώδες, υδραυλική αγωγιμότητα, υδραυλική κλίση κ.α.) στην οποία εμφανίζονται, παρατηρούνται κυρίως δύο μορφές ρύπανσης [Βουδούρης, 2009]:

- Όταν παρατηρείται απόρριψη ρυπαντών στα επιφανειακά νερά όπως οι λίμνες και τα ποτάμια, ο κύριος μηχανισμός εξάπλωσης της ρύπανσης είναι η διήθησή τους στο υπέδαφος.
- Αντιθέτως, όταν αποθηκεύονται σε μικρά βάθη ή/και απορρίπτονται επιφανειακά τότε ο κύριος μηχανισμός είναι η απευθείας κατείσδυση.

Παρόλα αυτά, το αν θα υπερσχύσουν οι ιδιότητες του ρύπου για τη μεταφορά του ή τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ικανότητα του ρύπου να αντιδρά ή όχι. Συνεπώς, ένας ρύπος που χαρακτηρίζεται ως συντηρητικός (δηλαδή παρουσιάζει χαμηλή δυνατότητα αντίδρασης) κατά τη μεταφορά του, κυρίαρχο ρόλο διαδραματίζουν τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής (ακολουθείται η κίνηση του υπογείου νερού με τη βοήθεια των μηχανισμών της μεταφοράς, της διασποράς και της μοριακής διάχυσης). Αντιθέτως, στην περίπτωση των μη συντηρητικών ρύπων, οι φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες των ρύπων παρουσιάζουν βαρύνουσα σημασία για την τύχη τους (οι

ρύποι αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον τους και είτε προσροφώνται, είτε αντιδρούν χημικά με αυτό, ενώ είναι συχνό και το φαινόμενο της ανταλλαγής ιόντων και με αυτό) [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].

Παρότι ανάλογα με την τυπολογία των ρύπων είναι εφικτό να παρατηρούνται φυσικοί μηχανισμοί εξασθένησης των ρύπων όπως αυτοί που αναφέρονται στη συνέχεια, είναι αναγκαίο να καταστεί σαφές ότι ακόμα και μικρές συγκεντρώσεις ρύπων είναι δυνατό να καταστήσουν απαγορευτική τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων γλυκού νερού με βαρύτατες συνέπειες για την ανθρωπότητα. Επομένως, η αρχή της πρόληψης της ρύπανσης θεωρείται ο πιο ενδεδειγμένος και αποτελεσματικότερος τρόπος διασφάλισης της ποιότητας των υδάτων [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]:

- Προσρόφηση: Η προσρόφηση θεωρείται πως είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους ελάττωσης του ρυπαντικού φορτίου, σύμφωνα με την οποία παρατηρείται κατακράτηση του ρύπου από τους κόκκους του πορώδους μέσου.
- Αραίωση: Με τη βοήθεια της υδροδυναμικής διασποράς και σε συνδυασμό με την απόσταση που καλύπτει ο ρύπος στο πορώδες μέσο, η συγκέντρωση του ρύπου μειώνεται λόγω του φαινομένου της αραίωσης.
- Διήθηση: Η διήθηση λαμβάνει χώρα στην ακόρεστη ζώνη όπου και κατακρατείται μεγάλος αριθμός αιωρούμενων υλικών.
- Βιολογικές αντιδράσεις: Κατά τη διάρκεια των βιολογικών αντιδράσεων, μειώνονται οι παθογόνοι μικροοργανισμοί ενώ παρατηρείται και διάσπαση οργανικών ενώσεων.
- Χημικές αντιδράσεις: Μερικές από τις χημικές αντιδράσεις που συντελούνται τόσο την κορεσμένη όσο και στην ακόρεστη ζώνη είναι αυτές της καθίζησης, της οξειδοαναγωγής, της ιονανταλλαγής κ.α. με αποτέλεσμα και πάλι τη μείωση της δραστηριότητας των ρύπων.
- Φωτοχημικές αντιδράσεις: Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στη διάσπαση ρύπων είτε στην επιφάνεια του εδάφους και των επιφανειακών

2.2 Κατηγοριοποίηση ρύπων

Όπως είναι φυσικό όλοι οι ρύποι δεν παρουσιάζουν ανάλογες ιδιότητες, με αποτέλεσμα να κρίνεται αναγκαία η κατηγοριοποίησή τους. Συνεπώς, οι ρύποι χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: α) τους οργανικούς ρύπους οι οποίοι είναι κυρίως αποτέλεσμα βιομηχανικών διεργασιών, β) τους ανόργανους ρύπους που συναντώνται κυρίως στα στραγγίσματα Χώρων Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων και γ) τους μικροοργανισμούς που είναι αποτέλεσμα ελαττωματικής κατασκευής σηπτικών βόθρων. Πιο αναλυτικά οι συνηθέστεροι τύποι ρύπων που μπορεί κανείς να συναντήσει στα υπόγεια ύδατα και υπάγονται στις παραπάνω τρεις κατηγορίες είναι [Βουδούρης, 2009]:

- Τα βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος, το κάδμιο κ.α.
- Τα τοξικά στοιχεία και ενώσεις λ.χ. το αρσενικό και το σελήνιο.
- Οι ανόργανες ενώσεις όπως τα οξείδια του αζώτου.
- Οι οργανικές ενώσεις όπως οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, τα προϊόντα πετρελαίου, τα παρασιτοκτόνα κ.α.
- Οι ραδιενεργές ουσίες π.χ. το καίσιο 137, το ουράνιο 238 κ.α.
- Και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί όπως τα βακτήρια, οι μύκητες και οι ιοί.

Πέρα όμως από τα παραπάνω, η ποιοτική υποβάθμιση των υπόγειων υδάτων μπορεί να είναι αποτέλεσμα του φαινομένου της υφαλμύρινσης καθώς επίσης και της θερμικής αλλοίωσης, καθώς μεγάλες ποσότητες υδάτων χρησιμοποιούνται καθημερινά στον τομέα της βιομηχανίας για την ψύξη μηχανών.

2.3 Συνήθεις πηγές ρύπανσης των υπογείων υδάτων

Σε έκθεση του Γραφείου Αξιολόγησης της Τεχνολογίας του Κογκρέσου των Ηνωμένων Πολιτειών (Office of Technology Assessment, OTA) το 1984, παρουσιάστηκε μια λίστα τριάντα διαφορετικών πηγών ρύπανσης των υπόγειων υδάτων. Αν και η μεγαλύτερη προσοχή δόθηκε στην απόρριψη αποβλήτων ως πηγή ρύπανσης των υπογείων υδάτων, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός πηγών οι οποίες δε σχετίζονται με στερεά ή υγρά απόβλητα. Η έκθεση του OTA διαχωρίζει τις πηγές σε έξι κατηγορίες που αναφέρονται στη συνέχεια [Fetter, 1999]:

1. Κατηγορία 1: Πηγές που σχεδιάστηκαν με σκοπό την απόρριψη ουσιών, με χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας τις σηπτικές δεξαμενές και βόθρους, τα πηγάδια έγχυσης και χρήσεις γαιών.
2. Κατηγορία 2: Πηγές που σχεδιάστηκαν για την αποθήκευση, επεξεργασία ή/και διάθεση ουσιών. Μερικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι οι χώροι υγειονομικής ταφής, οι ανοιχτοί χώροι εναπόθεσης αποβλήτων, οι επιφάνειες κατακράτησης όπως οι λάκκοι, οι λίμνες και οι λιμνοθάλασσες, τα απόβλητα ορυχείων, τα αποθέματα υλικών, τα κοιμητήρια, οι ενταφιασμοί ζώων, οι υπέργειες δεξαμενές αποθήκευσης, οι υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης, τα κοντέινερ, οι ανοιχτές περιοχές αποτέφρωσης και καύσης και οι χώροι απόθεσης ραδιενεργών αποβλήτων.
3. Κατηγορία 3: Πηγές που σχεδιάστηκαν για την κατακράτηση ουσιών κατά τη μεταφορά τους όπως παραδείγματος χάριν: οι αγωγοί και τα υλικά κατά τη μεταφορά τους.
4. Κατηγορία 4: Πηγές απόρριψης ουσιών σαν συνέπεια άλλων σχεδιασμένων-προγραμματισμένων δραστηριοτήτων. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα εξής: η άρδευση, η χρήση εντομοκτόνων και φυτοφαρμάκων, τα απόβλητα εκτροφείων, η χρήση αλατιού ως αντιπαγωτικό σε αυτοκινητόδρομους, τα

οικιακής χρήση μαλακτικά, οι αστικές απορροές, η διήθηση των ατμοσφαιρικών ρύπων και οι αποστραγγίσεις ορυχείων.

5. Κατηγορία 5: Οι πηγές που λειτουργούν ως δίοδοι για την είσοδο του ρυπασμένου νερού εντός των υδροφορέων όπως τα φρέατα παραγωγής, τα πηγάδια παρακολούθησης και οι ερευνητικές γεωτρήσεις καθώς και τα απόβλητα εκσκαφών και κατασκευών.
6. Κατηγορία 6: Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι φυσικές πηγές των οποίων η απόρριψη έχει δημιουργηθεί ή επιδεινωθεί από τις ανθρώπινες δραστηριότητες όπως η υφαλμύριση, η φυσική έκπλυση και οι αλληλεπιδράσεις του υπόγειου και του επιφανειακού νερού.

Μια συνήθης διάκριση των πηγών ρύπανσης είναι αυτή που εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο γίνεται η έκχυση των ρύπων. Οι δύο κατηγορίες πηγών είναι οι ακόλουθες [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]:

- συνεχούς έκχυσης
- στιγμιαίας ή επαναλαμβανόμενης έκχυσης (με περιοδικό ή όχι τρόπο)

Ενώ βάση της γεωμετρίας τους οι πηγές ρύπανσης μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]:

- σημειακές πηγές, όπως οι υπόγειες δεξαμενές και οι ΧΥΤΑ
- γραμμικές πηγές, όπως οι αγωγοί και οι δρόμοι
- διάχυτες πηγές, όπως η νιτρορύπανση

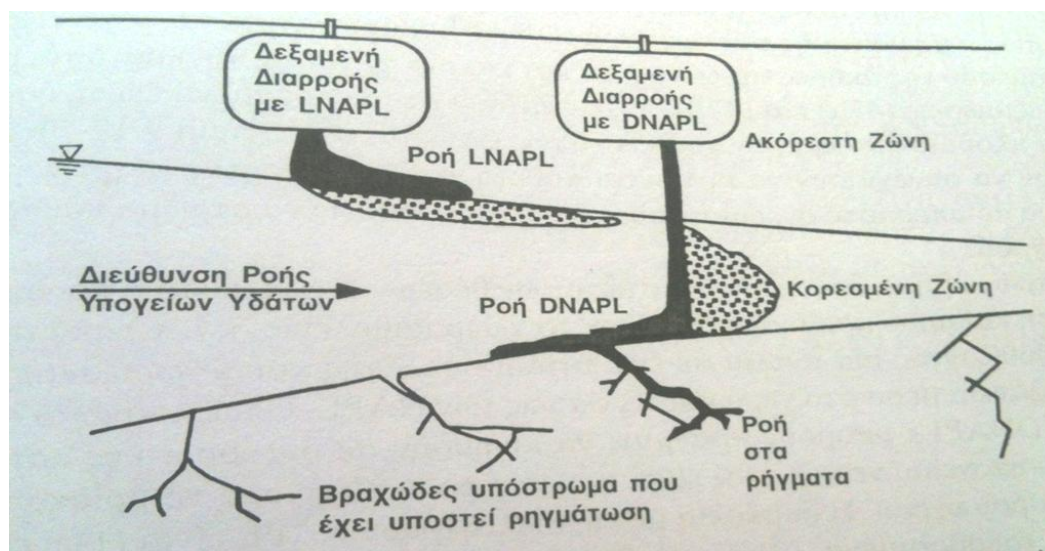
2.4 Υγρά μη υδατικής φάσης (Non-Aqueous Phase Liquids, NAPLs)

2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων από υγρά μη υδατικής φάσης αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα και ταυτόχρονα πιο απαιτητικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα προϊόντα πετρελαίου καθώς και οι χλωριωμένοι διαλύτες συγκαταλέγονται μεταξύ των συνηθέστερων παραπροϊόντων βιομηχανικών διεργασιών. Ένα κύριο χαρακτηριστικό των παραπάνω ενώσεων είναι η μικρή διαλυτότητα που παρουσιάζουν στο νερό με αποτέλεσμα συχνά να συναντώνται ως ξεχωριστή φάση με τη μορφή NAPLs (Non Aqueous Phase Liquids), οι οποίες είναι συνήθως μη πολικές οργανικές ενώσεις. Το γεγονός ότι τα NAPLs χαρακτηρίζονται από μικρές τιμές κινητικότητας, διαλυτότητας και πτητικότητας τα καθιστά συνεχείς πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων και άρα ιδιαίτερα επιβλαβή για το περιβάλλον. Τα NAPLs διακρίνονται σε δύο κατηγορίες με βάση την πυκνότητά τους. Έτσι λοιπόν, τα NAPLs που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από αυτή του νερού καλούνται ως DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase Liquids), ενώ αντιστοίχως τα NAPLs με πυκνότητα

μικρότερη από αυτή του νερού ονομάζονται LNAPLs (Light Non Aqueous Phase Liquids). Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων που συγκαταλέγονται στην κατηγορία των DNAPLs είναι το τριχλωροαιθυλένιο, το τριχλωροαιθάνιο, το τετραχλωροαιθυλένιο, το χλωροφόρμιο κ.α., ενώ στην κατηγορία των LNAPLs ανήκουν η βενζίνη, το τολουένιο, το αργό πετρέλαιο κ.α.

Τα υγρά μη υδατικής φάσης NAPLs είναι συντηρητικοί ρύποι κι έτσι οι κύριοι μηχανισμοί διάδοσής τους είναι η μεταφορά, η διασπορά και η μοριακή διάχυση, καθώς κατά κανόνα ακολουθούν την κίνηση του υπογείου νερού. Παρόλα αυτά, επειδή δεν είναι αναμίξιμοι με τα υπόγεια ύδατα παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες έναντι των υπόλοιπων ρύπων που αναμειγνύονται με τα υπόγεια ύδατα. Γενικά η προσομοίωση και η μοντελοποίηση της κίνησης και μεταφοράς των NAPLs μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα ιδιαίτερα δύσκολο και απαιτητικό έργο μιας και οι ρυπαντές που ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι εφικτό να παρουσιάζονται σε πολλές φάσεις ταυτόχρονα όπως: στην αέρια φάση, ως ροφημένοι ρυπαντές, ως διαλυμένοι ρυπαντές καθώς και ως NAPL. Κατά κανόνα πάντως όταν τα NAPLs εισέρχονται στο υπέδαφος, παρατηρείται η καθοδική τους κίνηση εντός της ακόρεστης ζώνης. Ακολουθώντας τα LNAPLs κατακάθονται στον υδροφόρο ορίζοντα όπου και σχηματίζουν μια ξεχωριστή φάση η οποία λόγω της μικρότερης πυκνότητάς της από το νερό επιπλέει πάνω σε αυτό, ενώ τα DNAPLs συνεχίζουν την καθοδική τους πορεία διαμέσου της κορεσμένης ζώνης εξαιτίας της υπερίσχυσης των δυνάμεων βαρύτητας. Στην **Εικόνα 4** που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η κίνηση των NAPLs.



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση κίνησης NAPLs, με σκούρο χρώμα αποτυπώνεται το ελεύθερο προϊόν, ενώ η σιχτή επιφάνεια απεικονίζει τα διαλυμένα συστατικά [Schnoor, 2003]

2.4.2 Γενικές αρχές κίνησης των NAPLs

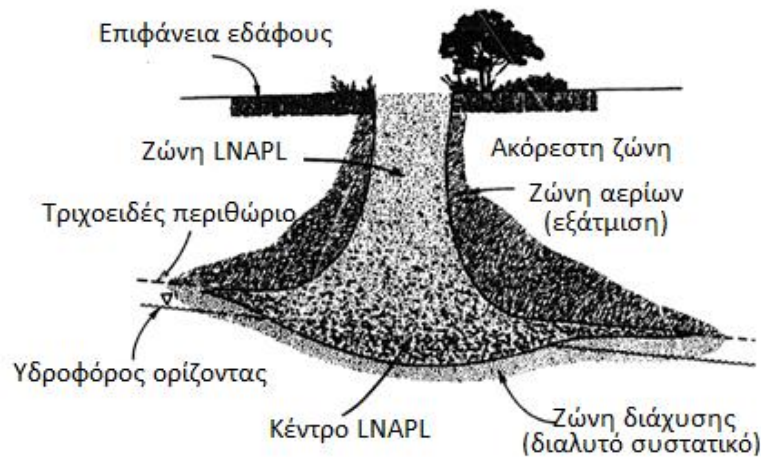
Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα η κίνηση των NAPLs είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και γι' αυτό έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια κατανόησης των μηχανισμών κίνησής τους. Τα

NAPLs κατά τη μετάβασή τους στο υπέδαφος επηρεάζονται [Feenstra and Cherry, 1988] σε μεγάλο βαθμό από τους εξής παράγοντες:

- τον όγκο του NAPL που απελευθερώθηκε
- την επιφάνεια διήθησης
- τη χρονική διάρκεια του συμβάντος της απελευθέρωσης του NAPL
- τις ιδιότητες του NAPL
- τις ιδιότητες του πορώδους μέσου
- και τις συνθήκες της υπόγειας ροής

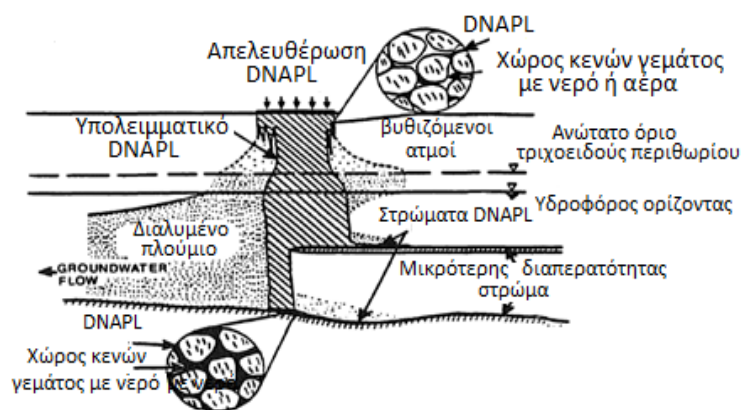
Στην **Εικόνα 5** που ακολουθεί απεικονίζεται η κατανομή των οργανικών χημικών, σε πολλαπλές φάσεις που προέκυψε από την απελευθέρωση LNAPLs. Όταν εισάγονται στο υπέδαφος, η βαρύτητα ωθεί τα NAPLs να κινηθούν κατακόρυφα διαμέσου της ακόρεστης ζώνης σαν ένα ευκρινές υγρό. Αυτή η κατακόρυφη κίνηση συνοδεύεται και σε κάποιο βαθμό από μια πλευρική μετατόπιση εξαιτίας της δράσης των τριχοειδών δυνάμεων [Schville 1988] και της μέσης χωρικής μεταβλητότητας (όπως παραδείγματος χάριν ο σχηματισμός στρωμάτων) η οποία όμως δεν απεικονίζεται στην **Εικόνα 5**. Όπως τα NAPLs προχωρούν προς τα κάτω μέσω της ακόρεστης ζώνης, απομένει υπολειμματικό υγρό (υπολειμματικός κορεσμός) παγιδευμένο στους χώρους των πόρων. Η παρατηρούμενη αυτή παγίδευση οφείλεται στις επιδράσεις της επιφανειακής τάσης. Εκτός όμως από τη μετακίνηση του NAPL, ένα μέρος από τα μη αναμίξιμα υγρά μπορεί να εξαερωθεί κι έτσι να σχηματιστεί ατμός που εκτείνεται πέρα από τη ζώνη του NAPL.

Εάν η απελευθέρωση είναι αρκετά μεγάλη, κάποιο από το NAPL θα φτάσει τελικά στην κορεσμένη ζώνη. Εδώ το LNAPL θα εξαπλωθεί πλευρικά κατά μήκος του τριχοειδούς περιθωρίου. Μπορεί επίσης να συμπιέσει τα επίπεδα των υπόγειων υδάτων. Η κατανομή του LNAPL εξαρτάται από τις πιέσεις του LNAPL, του νερού και του αέρα, όπως επίσης και από την κατανομή του μεγέθους των πόρων. Η **Εικόνα 5** είναι περισσότερο σύμφωνη με την περίπτωση ενός ομογενούς, διαπερατού πορώδους μέσου. Σε ό,τι αφορά την περίπτωση ενός ετερογενούς πορώδους μέσου, η κατανομή του LNAPL είναι πιο σύνθετη. Καθώς το NAPL συναντά το κινούμενο νερό, τα διαλυτά συστατικά μπορούν να διαλυθούν για να σχηματίσουν ένα πλούσιο διαλυμένης ουσίας το οποίο μπορεί να μετακινηθεί εξαιτίας της ύπαρξης υδραυλικών βαθμίδων.



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της διήθησης LNAPL [τροποποιημένη από τους Pinder and Abriola, 1986]

Τα DNAPLs θα αντικαταστήσουν το νερό και θα συνεχίσουν την πορεία τους υπό τη δράση των δυνάμεων της βαρύτητας και την πίεση όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6**. Επιλεκτική διάδοση του DNAPL θα λάβει χώρα όταν αυτό συναντήσει σχετικά διαπερατά στρώματα, ρήγματα ή άλλες διαδρομές οι οποίες παρουσιάζουν μικρότερη αντίσταση εισόδου εξαιτίας των τριχοειδών φαινομένων σε σχέση με την αντίστοιχη αντίσταση άλλων υποκείμενων και λιγότερο διαπερατών στρωμάτων. Εάν παρέχεται επαρκής όγκος, το DNAPL θα συνεχίσει την καθοδική του κίνηση μέχρι να συναντήσει ένα στρώμα-εμπόδιο πάνω από το οποίο μπορεί να συνεχίσει να ρέει υπό την επίδραση των δυνάμεων πίεσης και βαρύτητας. Όπως και στην ακόρεστη ζώνη, ένα μέρος του NAPL θα συγκρατηθεί μεταξύ των πόρων εντός της κορεσμένης ζώνης. Αυτό το υπολειμματικό NAPL, θα λειτουργήσει ως μια χημική πηγή για τα κινούμενα υπόγεια ύδατα και εξαρτάται από την υδατική διαλυτότητα των οργανικών συστατικών. Στην ακόρεστη ζώνη, η διήθηση του βρόχινου νερού είναι εφικτό να διαλύσει οργανικούς ατμούς ή το υπολειμματικό NAPL και να μεταφέρει αυτά τα οργανικά συστατικά στην κορεσμένη περιοχή [Mercer and Cohen, 1990].



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση της διήθησης DNAPL [τροποποιημένη από τους Feenstra and Cherry, 1988]

2.4.3 Κατανομή NAPLs στις διάφορες φάσεις

Τα NAPLs όταν βρίσκονται στο υπέδαφος μπορούν να παρουσιαστούν ταυτόχρονα σε παραπάνω από μία φάσεις. Αυτό εξαρτάται από τη μελέτη των συντελεστών διαχωρισμού (η αδιάστατη σταθερά του Henry, ο συντελεστής διαχωρισμού οκτανόλης-νερού, ο συντελεστής προσρόφησης του εδάφους και ο συντελεστής κατανομής) οι οποίοι επεξηγούν το διαχωρισμό των οργανικών μεταξύ των φάσεων, εάν είναι δηλαδή κατανομή στερεού-υγρού, ή υγρού-αερίου. Η αδιάστατη σταθερά του Henry βοηθά στην κατανόηση του διαχωρισμού μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης και είναι χρήσιμη για προβλήματα στα οποία εμπλέκεται κάποιο αέριο συστατικό. Ο συντελεστής κατανομής ή ο συντελεστής προσρόφησης του εδάφους είναι χρήσιμοι για κατανόηση του διαχωρισμού μεταξύ υγρής και στερεής φάσης.

Ο **Πίνακας 1** συνοψίζει τις σχετικές πτυχές του διαχωρισμού των οργανικών συστατικών στο υπέδαφος. Στην ακόρεστη ζώνη μπορούν να είναι παρούσες τέσσερις φάσεις: του αέρα, του νερού, του NAPL και του εδάφους (στερεή). Αντιθέτως, στην κορεσμένη ζώνη οι φάσεις μειώνονται σε τρεις: του νερού, του NAPL και του εδάφους (στερεή). Όπως σημειώνεται, ο διαχωρισμός σε όλες τις περιπτώσεις είναι αναστρέψιμος. Τέλος ο διαχωρισμός στον αέρα εξαρτάται από την πτητικότητα, ο διαχωρισμός στην υδατική φάση ελέγχεται από τη διαλυτότητα ενώ ο διαχωρισμός στη στερεή φάση επηρεάζεται από την ικανότητα προσρόφησης του εδάφους [Mercer and Cohen, 1990].

Πίνακας 1: Διαχωρισμός μεταξύ των φάσεων [Mercer and Cohen, 1990]

Ζώνη	Φάσεις	Διαχωρισμός
Ακόρεστη	Αέρας	$NAPL \leftrightarrow \text{αέρας}$
	Νερό	$NAPL \leftrightarrow \text{νερό}$
	NAPL	$\text{νερό} \leftrightarrow \text{αέρας}$
	Έδαφος	$\text{νερό} \leftrightarrow \text{έδαφος}$ $NAPL \leftrightarrow \text{έδαφος}$
Κορεσμένη	Νερό	$NAPL \leftrightarrow \text{νερό}$
	NAPL	$NAPL \leftrightarrow \text{έδαφος}$
	Έδαφος	$NAPL \leftrightarrow \text{έδαφος}$
	Πτητικότητα	$NAPL \leftrightarrow \text{αέρας}$
		$\text{νερό} \leftrightarrow \text{αέρας}$

2.4.4 Ιδιότητες του πορώδους μέσου και του DNAPL που επηρεάζουν τη μεταφορά του

Οι οργανικοί ρυπαντές μπορούν να φτάσουν στον υδροφόρο ορίζοντα είτε μέσω της μεταφοράς των ατμών, είτε ως διαλυμένοι στο νερό είτε τέλος με τη μορφή NAPL. Η μεταφορά των DNAPLs στο υπέδαφος επηρεάζεται από μια σειρά παραγόντων, μερικοί από τους οποίους είναι διαφορετικοί για τους αντίστοιχους διαλυμένους (ή αναμίξιμους) ρυπαντές. Γενικά η κίνηση των DNAPLs επηρεάζεται τόσο από τις

ιδιότητες του πορώδους μέσου όσο και από τα ίδια τα χαρακτηριστικά του NAPL. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται επιγραμματικά μια σειρά παραγόντων που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο κατά τη ροή των NAPLs στο πορώδες μέσο.

2.4.4.1 Κορεσμός

Η έννοια του κορεσμού ενός ρευστού περιγράφει την αφθονία του στο πορώδες μέσο και υπολογίζεται από το πηλίκο του όγκου του ρευστού ανά μονάδα όγκου κενού. Ο κορεσμός παίρνει τιμές μεταξύ του μηδενός και της μονάδας, ενώ οι κορεσμοί όλων των ρευστών ενός πορώδους μέσου, εάν αθροιστούν, είναι ίσοι με τη μονάδα. Ο καθορισμός του μεγέθους του κορεσμού είναι ιδιαίτερης σημασίας, μιας και άλλες ιδιότητες όπως η τριχοειδής πίεση και η σχετική διαπερατότητα εκφράζονται σαν συναρτήσεις του κορεσμού. Η σχέση από την οποία υπολογίζεται ο κορεσμός για το ρευστό i είναι η ακόλουθη [Mercer and Cohen, 1990; Domenico and Schwartz, 1998]:

$$S_i = \frac{V_i}{V_{voids}}$$

όπου:

- V_i : όγκος του ρευστού i
- V_{voids} : όγκος κενών

2.4.4.1.2 Διεπιφανειακή τάση

Όταν ένα υγρό έρχεται σε επαφή με μια άλλη ουσία (υγρή ή στερεή), υπάρχει μια ελεύθερη διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ των ουσιών αυτών, εξαιτίας κυρίως της διαφοράς μεταξύ της εσωτερικής έλξης αυτού του μορίου στο εσωτερικό κάθε φάσης. Μια επιφάνεια η οποία περιέχει τέτοια ελεύθερη ενέργεια έχει την τάση συρρίκνωσης ούτως ώστε να εδραιωθούν οι δυνάμεις διεπιφανειακής τάσης. Η εφελκυστική φύση αυτών των δυνάμεων μπορεί να συγκριθεί με αυτές που ορίζονται σε μια τεντωμένη μεμβράνη. Η διεπιφανειακή τάση ορίζεται ως το έργο που απαιτείται για να διαχωριστεί μια μονάδα επιφάνειας μιας ουσίας από μία άλλη, ενώ εκφράζεται σε μονάδες δύναμης ανά μονάδα μήκους. Οι τιμές της διεπιφανειακής τάσης κυμαίνονται από το μηδέν για τελείως αναμίξιμα υγρά έως τα 72 dynes/cm ή $(0,072 \text{ N/m})$ που είναι η τιμή του νερού στους 25°C (Lyman et al., 1982). Για τα περισσότερα DNAPLs το εύρος των τιμών κυμαίνεται μεταξύ των $(0,015 \text{ έως τα } 0,050 \text{ N/m})$ (Mercer and Cohen, 1993). Τέλος η διεπιφανειακή τάση επιτρέπει στα DNAPLs που δε διαβρέχονται να σχηματίσουν σφαιρίδια σε κορεσμένα στο νερό υλικά.

Η υγρή διεπιφανειακή τάση είναι ίση με την ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας στη διεπιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ δύο μη αναμίξιμων ή σχεδόν μη αναμίξιμων υγρών. Είναι αποτέλεσμα της διαφοράς μεταξύ της αμοιβαίας έλξης των όμοιων μορίων σε κάθε ρευστό και της προσέλκυσης των ανόμοιων μορίων σε ολόκληρη τη διεπιφάνεια του ρευστού. Η υγρή διεπιφανειακή τάση είναι άμεσα συνδεδεμένη με την τριχοειδή πίεση κατά μήκος της διεπιφάνειας ενός συστήματος NAPL-νερού ενώ είναι και καθοριστικός παράγοντας ελέγχου της διαβρεξιμότητας.

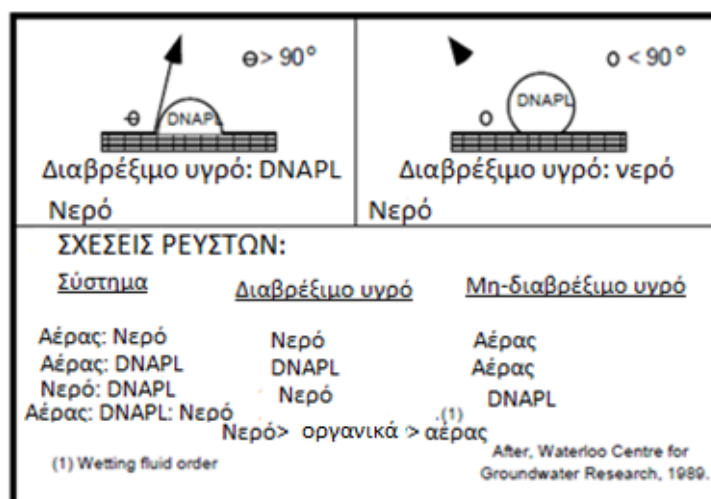
Ως τάση ατμών ή επιφανειακή τάση καλείται η διεπιφανειακή τάση μεταξύ ενός υγρού και των ατμών του. Η επιφανειακή τάση είναι υπεύθυνη για τις τριχοειδείς επιδράσεις. Όσο μεγαλύτερη είναι η διεπιφανειακή τάση μεταξύ δύο μη αναμίξιμων υγρών τόσο πιο απίθανος θεωρείται ο σχηματισμός γαλακτώματος. Εάν παρουσιαστεί σχηματισμός γαλακτώματος τότε θα είναι πιο «σταθερό», ενώ θα είναι και ευκολότερος ο διαχωρισμός των φάσεων μετά την ανάμειξη. Το μέγεθος της υγρής διεπιφανειακής τάσης είναι πάντοτε μικρότερο από τη μεγαλύτερη από τις επιφανειακές τάσεις για τα «καθαρά» υγρά. Αυτό οφείλεται στην αμοιβαία έλξη των ανόμοιων μορίων στη διεπιφάνεια του μη αναμίξιμου υγρού.

Η επιφανειακή τάση έχει παρατηρηθεί ότι μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ είναι εφικτό να επηρεάζεται από το pH, τα επιφανειοδραστικά και τα αέρια σε διάλυμα [Mercer and Cohen, 1990; Huling and Weaver, 1991; Domenico and Schwartz, 1998].

2.4.4.1.3 Διαβρεξιμότητα

Η έννοια της διαβρεξιμότητας περιγράφει την προτιμητέα διάδοση ενός υγρού πάνω σε στερεές επιφάνειες, σε ένα σύστημα δύο υγρών και εξαρτάται από τη διεπιφανειακή τάση. Η γωνία διαβροχής, η οποία είναι ένα μέτρο της διαβρεξιμότητας, είναι στην ουσία μια αλληλεπίδραση μεταξύ ενός στερεού και ενός υγρού και μπορεί να προσδιοριστεί με όρους επιφανειακής τάσης. Δεδομένου ότι το υγρό διαβροχής τείνει να επικαλύψει την επιφάνεια των κόκκων και να καταλάβει τα μικρότερα διαστήματα του πορώδους μέσου, τα υγρά που δε διαβρέχονται τείνουν να περιοριστούν στα μεγαλύτερα ανοίγματα. Αναφέρεται στη σχετική συγγένεια του εδάφους για τα διάφορα ρευστά - νερό, αέρα και την οργανική φάση. Σε μια επιφάνεια εδάφους, η οποία εκτίθεται σε δύο διαφορετικά ρευστά, η διαβρεξιμότητα μπορεί να συναχθεί από τη γωνία επαφής. Γενικά, εάν η γωνία επαφής είναι μικρότερη από τις 90°, το ρευστό λέγεται ότι είναι το ρευστό διαβροχής. Σε αυτή την περίπτωση, το νερό θα καταλαμβάνει κατά προτίμηση τους μικρότερους πόρους και θα βρίσκεται σε στερεές επιφάνειες. Όταν η γωνία διαβροχής είναι περίπου 90°, τότε ούτε το ρευστό ελκύεται κατά προτίμηση από τις στερεές επιφάνειες. Από την άλλη πλευρά, εάν η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη των 90°, το DNAPL θεωρείται ότι είναι το υγρό διαβροχής. Έτσι λοιπόν, η γωνία

διαβροχής χρησιμοποιείται ως δείκτης για να προσδιοριστεί εάν το πορώδες μέσο θα διαβρεχθεί κατά προτίμηση από την υδατική φάση ή από το DNAPL. Στη συνέχεια ακολουθεί η **Εικόνα 7** στην οποία παρουσιάζονται συνοπτικά οι σχέσεις που ισχύουν μεταξύ της γωνίας διαβροχής και των ρευστών διαβροχής [Huling and Weaver, 1991; Domenico and Schwartz, 1998].



Εικόνα 7: Γωνία διαβροχής και τυπικές σχέσεις υγρών διαβροχής [Huling and Weaver, 1991]

2.4.4.1.4 Τριχοειδής πίεση

Εάν δύο μη αναμίξιμα υγρά βρίσκονται σε επαφή, μια κυρτή επιφάνεια τείνει να αναπτυχθεί στη διεπιφάνεια. Από τη μέτρηση της πίεσης των πόρων κοντά στη διεπιφάνεια σε κάθε φάση, διαπιστώνεται ότι οι πιέσεις δεν είναι ίσες. Η διαφορά αυτών, καλείται ως τριχοειδής πίεση.

Στην ακόρεστη ζώνη, η τριχοειδής πίεση λαμβάνει αρνητικές τιμές. Εάν για την αναφορά στο μέγεθος της τριχοειδούς πίεσης χρησιμοποιηθεί ο όρος της τάσης τότε αυτή μπορεί να λάβει θετικές τιμές. Η τριχοειδής πίεση P_c μπορεί να υπολογιστεί από τη χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$P_c = P_w - P_{nw}$$

όπου:

- P_w : πίεση του διαβρέχοντος υγρού
- P_{nw} : πίεση του μη διαβρέχοντος υγρού

Η σχέση που συνδέει την τριχοειδή πίεση P_c , τη διεπιφανειακή τάση σ και την ακτίνα καμπυλότητας r' είναι η ακόλουθη:

$$P_c = -\frac{2\sigma}{r'}$$

Όπως είναι εμφανές από την παραπάνω σχέση, η τριχοειδής πίεση είναι ανάλογη της διεπιφανειακής τάσης και αντιστρόφως ανάλογη της ακτίνας καμπυλότητας. Η ακτίνα καμπυλότητας εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων και την ποσότητα κάθε ρευστού. Αυτό σημαίνει ότι η τριχοειδής πίεση είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των δύο μη αναμίξιμων ρευστών και ως εκ τούτου είναι διαφορετική για διαφορετικές αναλογίες νερού και DNAPL του πορώδους μέσου. Ακόμη, η τριχοειδής πίεση εξαρτάται και από τη μακροσκοπική γεωμετρία των κενών χώρων του πορώδους μέσου, το οποίο όμως δεν είναι εύκολο να εκφραστεί μαθηματικά.

Σε ό,τι αφορά την κορεσμένη ζώνη η είσοδος των DNAPLs σε αυτήν εμποδίζεται από το τριχοειδές περιθώριο. Όταν παρατηρείται απελευθέρωση μιας σημαντικής ποσότητας DNAPL και η πίεση κεφαλής του DNAPL υπερβαίνει την τριχοειδή πίεση του νερού στο τριχοειδές περιθώριο (πίεση εισόδου), τότε μόνο καθίσταται εφικτή η διείσδυση του DNAPL στον υδροφόρο ορίζοντα.

Η τριχοειδής πίεση είναι σημαντική στη μεταφορά των DNAPLs γιατί καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το μέγεθος του υπολειμματικού κορεσμού που μένει πίσω μετά από ένα περιστατικό διαρροής. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τριχοειδούς πίεσης, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ικανότητα του υπολειμματικού κορεσμού. Γενικά η τριχοειδής πίεση είναι ένα μέτρο της τάσης του πορώδους μέσου να αναρροφά τη φάση διαβροχής και να απωθεί τη φάση η οποία δε διαβρέχεται. Οι τριχοειδείς δυνάμεις συνδέονται στενά με τη διαβρεξιμότητα του πορώδους μέσου [Mercer and Cohen, 1990; Huling and Weaver, 1991; Fetter, 1993;].

Για τον υπολογισμό της τριχοειδούς ανόδου h_c του υγρού διαβροχής χρησιμοποιείται η ακόλουθη σχέση:

$$h_c = \frac{2\sigma \cos \varphi}{r\rho_w g}$$

όπου:

- ρ_w : πυκνότητα του νερού
- g : επιτάχυνση της βαρύτητας
- r : ακτίνα των γεμάτων με νερό πόρων, στους οποίους πρέπει να εισαχθεί το DNAPL

2.4.4.1.5 Υπολειμματικός κορεσμός

Ο υπολειμματικός κορεσμός ενός DNAPL είναι ο κορεσμός στον οποίο το DNAPL γίνεται ασυνεχές και ακινητοποιείται από τις τριχοειδείς δυνάμεις υπό συνθήκες

ροής υπογείων υδάτων, ενώ καθορίζεται ως ο όγκος των DNAPL που έχει παγιδευτεί στους πόρους σε σχέση με το συνολικό όγκο των κενών του πορώδους μέσου.

$$S_r = \frac{V_{DNAPL}}{V_{voids}}$$

Ο υπολειμματικός κορεσμός είναι αποτέλεσμα των τριχοειδών δυνάμεων και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των εξής παραμέτρων:

- την κατανομή του μεγέθους των πόρων του πορώδους μέσου
- τη διαβρεξιμότητα
- την αναλογία ιξώδους και πυκνότητας του ρευστού
- τη διεπιφανειακή τάση
- τις δυνάμεις βαρύτητας και άνωσης
- και τις υδραυλικές κλίσεις.

Οι τιμές του υπολειμματικού κορεσμού παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις, οι οποίες οφείλονται κυρίως στους διαφορετικούς τύπους ρυπαντών. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του υπολειμματικού κορεσμού για ελαφρύ τύπου ελαίων κυμαίνονται μεταξύ του εύρους 0.75 – 1.25% (αναφορά σε εξαιρετικά διαπερατά πορώδη μέσα), ενώ για βαριά έλαια ο υπολειμματικός κορεσμός μπορεί να φτάσει έως το 20%. Έχει διαπιστωθεί πως η διακύμανση του υπολειμματικού κορεσμού παρουσιάζει μεγάλη συσχέτιση με τις ιδιότητες του πορώδους μέσου (και τις ετερογένειες), ενώ επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από τις ιδιότητες του ελαίου.

Στην ακόρεστη ζώνη, σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας, ο υπολειμματικός κορεσμός του DNAPL διαβρέχει τους πόρους σε μια παλινδρομική κατάσταση (έναν δακτύλιο υγρού τυλίγεται γύρω από το σημείο επαφής ενός ζεύγους παρακείμενων κόκκων). Κατά τη διάρκεια συνθηκών υψηλής υγρασίας, το υγρό διαβροχής το οποίο είναι συνήθως το νερό, καταλαμβάνει κατά προτίμηση την παλινδρομική περιοχή των παρακείμενων κόκκων ενώ οι υδρογονάνθρακες καταλαμβάνουν άλλες διαθέσιμες περιοχές του πορώδους μέσου, ενδεχομένως με τη μορφή απομονωμένων σταγονιδίων. Από την άλλη πλευρά, στην κορεσμένη ζώνη ο υπολειμματικός κορεσμός του DNAPL παρουσιάζεται στους ανοιχτούς πόρους με τη μορφή απομονωμένων σταγόνων.

Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι, ο υπολειμματικός κορεσμός αυξάνεται με τη μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας τόσο στην κορεσμένη όσο και στην ακόρεστη ζώνη, με την τιμή του υπολειμματικού κορεσμού της κορεσμένης ζώνης να είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη της αντίστοιχης της ακόρεστης ζώνης. Η αύξηση του υπολειμματικού κορεσμού στην κορεσμένη ζώνη οφείλεται κυρίως στους παρακάτω παράγοντες:

- Η αναλογία της πυκνότητας του ρευστού (DNAPL:αέρας έναντι DNAPL:νερού) πάνω και κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα, αντίστοιχα) ευνοεί μεγαλύτερη αποστράγγιση στην ακόρεστη ζώνη.
- Καθώς το υγρό που δε διαβρέχεται είναι το περισσότερο κορεσμένο μέσο, το DNAPL παγιδεύεται στους μεγαλύτερους πόρους.
- Ως το υγρό διαβροχής στη ζώνη διηθήσεως, το DNAPL τείνει να απλώνεται στους παρακείμενους πόρους, με αποτέλεσμα να αφήνει πίσω του χαμηλές τιμές υπολειμματικού κορεσμού, μια διαδικασία η οποία παρεμποδίζεται στην κορεσμένη ζώνη.

Εξαιτίας των παραπάνω, η ικανότητα διατήρησης των DNAPLs στην ακόρεστη ζώνη είναι μικρότερη από ότι στην κορεσμένη ζώνη.

Ένα μέρος του υπολειμματικού DNAPL, σε περιοχές που παρουσιάζεται φαινόμενο ρύπανσης μπορεί να ακινητοποιηθεί με την αύξηση της επικρατούσας υδραυλικής κλίσης, ή με τη μείωση της διεπιφανειακής τάσης. Η διάλυση και η εξάτμιση μπορούν να προκαλέσουν τη μείωση του υπολειμματικού κορεσμού σε συνάρτηση με το χρόνο [Mercer and Cohen, 1990; Huling and Weaver, 1991;].

2.4.4.1.6 Σχετική διαπερατότητα

Κατά τη διάρκεια της ταυτόχρονης ροής δύο μη αναμίξιμων ρευστών, ένα τμήμα του διαθέσιμου πορώδους χώρου καλύπτεται από το ένα ρευστό και το υπόλοιπο καλύπτεται από το άλλο ρευστό. Επειδή όμως τα δύο ρευστά πρέπει να «συναγωνιστούν» προκειμένου να εξασφαλίσουν τον απαραίτητο για τη ροή τους χώρο, η επιφάνεια της εγκάρσιας διατομής του πορώδους μέσου που διατίθεται για κάθε ρευστό είναι μικρότερη από το συνολικό χώρο των πόρων.

Η σχετική διαπερατότητα ορίζεται ως, η αναλογία της διαπερατότητας ενός ρευστού σε μια δεδομένη τιμή κορεσμού σε σχέση με τη διαπερατότητα που αντιστοιχεί σε 100% κορεσμό. Έτσι λοιπόν η σχετική διαπερατότητα μπορεί να λάβει τιμές μεταξύ του μηδενός και της μονάδας. Όπως και η τριχοειδής πίεση, η σχετική διαπερατότητα μπορεί να παρουσιαστεί ως μια συνάρτηση του κορεσμού, ενώ μπορεί επίσης να παρουσιάσει το φαινόμενο της υστέρησης.

Η σχετική διαπερατότητα ενός τριφασικού συστήματος αέρα-νερού-υγρού μη υδατικής φάσης είναι όπως αναμένεται περισσότερο περίπλοκη από την αντίστοιχη ενός διφασικού συστήματος. Για τον υπολογισμό λοιπόν της σχετικής διαπερατότητας ενός υγρού μη υδατικής φάσης (NAPL) σε ένα σύστημα τριών ρευστών καθορίζεται από την ακόλουθη σχέση [Fetter, 1993]:

$$k_{rn} = k_{rnw}^* \left[\left(\frac{k_{rnw}}{k_{rnw}^*} + k_{rw} \right) \left(\frac{k_{rna}}{k_{rnw}^*} + k_{ra} \right) - (k_{rw} + k_{ra}) \right]$$

όπου:

- k_{rnw}^* : σχετική διαπερατότητα της μη υδατικής φάσης στον υπολειμματικό κορεσμό του νερού σε ένα σύστημα νερού-μη υδατικής φάσης
- k_{rnw} : σχετική διαπερατότητα της μη υδατικής φάσης ως συνάρτηση της αναλογίας κορεσμού του νερού
- k_{rna} : σχετική διαπερατότητα της μη υδατικής φάσης σε ένα σύστημα αέρα-μη υδατικής φάσης σαν συνάρτηση της αναλογίας κορεσμού του αέρα
- k_{ra} : σχετική διαπερατότητα του αέρα (εξαρτάται από το βαθμό κορεσμού του αέρα)

2.4.4.1.7 Διαλυτότητα

Όταν μια οργανική χημική ένωση έρχεται σε φυσική επαφή με το νερό, η ένωση αυτή θα κατανεμηθεί στην υδατική φάση. Η συγκέντρωση ισορροπίας της οργανικής αυτής ένωσης στην υδατική φάση καλείται ως διαλυτότητα. Εναλλακτικά, η υδατική διαλυτότητα μιας χημικής ένωσης είναι η μέγιστη συγκέντρωση της ένωσης αυτής η οποία μπορεί να διαλυθεί σε «καθαρό» νερό μιας συγκεκριμένης θερμοκρασίας. Η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων διαφέρει σημαντικά από τις σε μεγάλο βαθμό αναμίξιμες ενώσεις συμπεριλαμβανομένου των αλκοολών (αιθανόλη, μεθανόλη), στις εξαιρετικά χαμηλής διαλυτότητας ενώσεις όπως πολυατομικές αρωματικές ενώσεις. Πειραματικά αποτελέσματα διαλυτότητας έχουν δείξει ότι, οι συγκεντρώσεις είναι περίπου ίσες με τις υδατικές διαλυτότητες της ένωσης στο νερό όταν αυτό κινείται με ταχύτητα ροής 10 – 100 cm/day διαμέσου ρυπασμένης με NAPL άμμου. Ωστόσο, τα οργανικά συστατικά συχνά συναντώνται στα υπόγεια ύδατα σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 10% του ορίου διαλυτότητας του NAPL, ακόμα και όταν είναι γνωστό ή πιθανό να είναι παρόν το NAPL. Αυτή η διαφορά μεταξύ των εργαστηριακών και των επιτόπιων μετρήσεων κατά πάσα οφείλεται στους περιορισμούς της διαλυτότητας λόγω διάχυσης σε συνδυασμό με τις ετερογένειες του πεδίου, όπως η ανομοιόμορφη ροή των υπόγειων υδάτων, η μεταβλητή κατανομή του NAPL και η στρωματοποιημένη ανάμειξη των υπογείων υδάτων. Αυτές οι διαδικασίες ευνοούν τη δημιουργία μεγάλων πλουμιών υπογείων υδάτων με μικρές παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων που μπορεί να υπερβαίνουν κατά πολύ τα επιτρεπτά όρια.

Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν το μέγεθος της διαλυτότητας, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας, των συνδιαλυτών, της αλατότητας και της διαλυμένης οργανικής ύλης. Παρότι η υδατική διαλυτότητα των περισσότερων οργανικών χημικών ενώσεων αυξάνεται με τη θερμοκρασία, η κατεύθυνση και το μέγεθος της σχέσης διαλυτότητας και θερμοκρασίας είναι μεταβλητή (Lyman et al., 1982). Παρομοίως, η επίδραση των συνδιαλυτών (πολλαπλών οργανικών ενώσεων) στη χημική διαλυτότητα εξαρτάται από το συγκεκριμένο μείγμα των χημικών

ενώσεων και των συγκεντρώσεών τους. Η υδατική διαλυτότητα των οργανικών χημικών ενώσεων γενικά ελαττώνεται με την αύξηση της αλατότητας. Ωστόσο, οι οργανικές διαλυμένες ουσίες, όπως τα φυσικώς απαντώμενα φουλβικά και χουμικά οξέα έχει αποδειχθεί ότι ενισχύουν τη διαλυτότητα των υδρόφοβων οργανικών ενώσεων στο νερό (Lyman et al., 1982). Μεταξύ άλλων γίνεται λόγος και για την επίδραση του pH στη διαλυτότητα μερικών οργανικών ενώσεων. Στα οργανικά οξέα γενικά αναμένεται αύξηση της διαλυτότητας με την αύξηση του pH, ενώ οι οργανικές βάσεις αναμένεται να αντιδράσουν με αντίθετο τρόπο. Τέλος, όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος και η μοριακή πολυπλοκότητα μιας οργανικής ένωσης τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητά της.

Στην περίπτωση διαρροής DNAPL, όπου το DNAPL ή οι ατμοί του βρίσκονται σε επαφή με τα υπόγεια ύδατα, η συγκέντρωση των διαλυτών συστατικών φάσης μπορεί να κυμανθεί από τιμές μη ανιχνεύσιμες έως την τιμή διαλυτότητας των ενώσεων αυτών. Ο βαθμός διαλυτότητας έχει εκφραστεί ως συνάρτηση των ιδιοτήτων των συστατικών του DNAPL, των συνθηκών ροής, της διαφοράς μεταξύ της πραγματικής και της συγκέντρωσης διαλυτότητας καθώς και της επιφάνειας επαφής του DNAPL και των υπογείων υδάτων. Η επιφάνεια επαφής αναμένεται να παρουσιάζει ετερογένεια όπως και δυσκολία ποσοτικοποίησης. Επιπροσθέτως, με την αύξηση του χρόνου επαφής μεταξύ του DNAPL και του νερού, η συγκέντρωση στην υδατική φάση αυξάνεται.

Ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη διάλυση μιας ποσότητας NAPL δεδομένης μιας υπάρχουσας ή έμμεσα προκαλούμενης ταχύτητας ροής \vec{u} , μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$t = \frac{m}{\vec{u}nC_wA}$$

όπου:

- A : εμβαδό εγκάρσιας διατομής στο οποίο περιέχεται το NAPL, διαμέσου της οποίας διέρχονται τα υπόγεια ύδατα
- C_w : συγκέντρωση διαλυμένου NAPL με την οποία εξέρχονται τα υπόγεια ύδατα

Λαμβάνοντας υπόψιν τα όρια διαλυτότητας και των ταχυτήτων της υπόγειας ροής, είναι εμφανές ότι η διάλυση είναι μια αναποτελεσματική διαδικασία απομάκρυνσης για σημαντικές ποσότητες πολλών NAPLs [Mercer and Cohen, 1990; Huling and Weaver, 1991;].

2.4.4.1.8 Πυκνότητα

Η πυκνότητα ορίζεται ως το πηλίκο της ποσότητας της μάζας ανά μονάδα όγκου μιας ουσίας. Πολύ συχνά παρουσιάζεται σε όρους ειδικού βάρους, που είναι ο λόγος των ουσιών σε σχέση με κάποια πρότυπη ουσία, συνήθως το νερό. Η πυκνότητα μεταβάλλεται ως συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων, κυρίως όμως της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Σύμφωνα με τον Mackay et al. (1985), διαφορές της πυκνότητας ~1% επηρεάζουν την κινητικότητα του ρευστού στο υπέδαφος. Σε πολλές περιπτώσεις, οι πυκνότητες των NAPLs διαφέρουν από το νερό 10 – 50%. Τα ειδικά βάρη της βενζίνης και άλλων αποσταγμάτων πετρελαίου μπορεί να είναι τόσο χαμηλά όσο 0.7. Οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες γενικά είναι πιο πυκνοί από το νερό. Ενώ οι χλωριωμένες αλειφατικές ενώσεις που περιέχουν ένα και δύο άτομα άνθρακα έχουν ειδικές βαρύτητες 1.2 – 1.5 [Mercer and Cohen, 1990; Huling and Weaver, 1991;].

2.4.4.1.9 Ιξώδες

Το ιξώδες μ ενός ρευστού είναι ένα μέτρο της αντίστασής του στη ροή. Η μοριακή συνοχή είναι η κύρια αιτία του ιξώδους. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού οι συνεκτικές δυνάμεις μειώνονται κι έτσι μειώνεται και το απόλυτο ιξώδες. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του ιξώδους τόσο ευκολότερα αυτό θα διεισδύσει στο πορώδες μέσο. Η υδραυλική αγωγιμότητα ενός πορώδους μέσου είναι συνάρτηση τόσο της πυκνότητας όσο και του ιξώδους του ρευστού. Είναι προφανές από την παρακάτω σχέση ότι, ρευστά με ιξώδες μικρότερο του νερού ή ρευστά με πυκνότητα μεγαλύτερη της αντίστοιχης του νερού έχουν τη δυνατότητα να είναι περισσότερο κινητικά στο υπέδαφος σε σχέση με το νερό. Η σχέση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ιξώδους είναι:

$$\mu = \frac{\kappa \cdot \rho \cdot g}{K}$$

όπου:

- μ : δυναμικό (απόλυτο) ιξώδες
- ρ : πυκνότητα ρευστού
- g : επιτάχυνση της βαρύτητας
- κ : σχετική διαπερατότητα
- K : υδραυλική αγωγιμότητα

Αποτελέσματα εργαστηριακών πειραμάτων υποδεικνύουν ότι διάφοροι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες οι οποίοι έχουν χαμηλή τιμή ιξώδους (χλωριούχο μεθυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο κ.α.) έχουν την ικανότητα διείσδυσης στο έδαφος

αρκετά ταχύτερα από το νερό. Η σχετική τιμή του ιξώδους και της πυκνότητας του NAPL σε σχέση με το νερό δείχνει πόσο γρήγορα θα ρέει στο πορώδες μέσο (100% κορεσμένο) σε σχέση με το νερό. Για παράδειγμα, αρκετοί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες με μικρό ιξώδες (τριχλωροαιθυλένιο, τετραχλωροαιθυλένιο, χλωροφόρμιο κ.α.) θα εισρέουν 1.5 – 3 φορές ταχύτερα από το νερό, ενώ αντιστοίχως ενώσεις με ιξώδες μεγαλύτερο του νερού (LNAPLs) θα εισρέουν 2 – 10 φορές πιο αργά από το νερό. Είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι το ιξώδες ενός NAPL είναι εφικτό να μεταβληθεί με την πάροδο του χρόνου. Τα νωπά ακατέργαστα έλαια με τη βοήθεια της εξάτμισης χάνουν τα ελαφρύτερα πτητικά συστατικά τους κι έτσι τα έλαια γίνονται πιο παχύρρευστα καθώς τα βαρύτερα συστατικά συνθέτουν ένα μεγαλύτερο κλάσμα του ελαιώδους μίγματος το οποίο οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους [Huling and Weaver, 1991].

2.4.4.2 Τύχη των οργανικών ενώσεων στην κορεσμένη ζώνη

Τα οργανικά συστατικά στην κορεσμένη ζώνη μπορούν να είναι παρόντα είτε ως διαλυμένη φάση, είτε στη στερεή φάση είτε τέλος με τη μορφή NAPL. Η διάλυση των οργανικών συστατικών μπορεί να είναι αποτέλεσμα της διήθησης διαμέσου μιας υπολειμματικής ποσότητας NAPL στην ακόρεστη ζώνη, της διάλυσης του υπολειμματικού DNAPL στην κορεσμένη ζώνη είτε τέλος της άμεσης διήθησης της ρυπασμένης επαναφόρτισης. Η κίνηση του διαλυμένου ρύπου συμπίπτει με την κατεύθυνση της κίνησης των υπόγειων υδάτων (εκτός εάν οι αντιθέσεις της πυκνότητας είναι αρκετά μεγάλες). Από την άλλη, η κίνηση του DNAPL είναι πολύ πιο περίπλοκη. Στο τριχοειδές περιθώριο, το DNAPL τείνει να εξαπλώνεται μέχρις ότου η βαρυτική πίεση στη βάση του DNAPL να υπερβεί την εκτόπιση ή την οριακή πίεση εισόδου. Σε αυτό το σημείο, το DNAPL θα αντικαταστήσει το νερό και θα συνεχίσει την προς τα κάτω κάθετη κίνησή του μέχρι να συναντήσει έναν τριχοειδές εμπόδιο. Η συσσωρευμένη ποσότητα του DNAPL θα κινηθεί προς την κατεύθυνση της κλίσης του εμποδίου αυτού. Εάν το χαμηλής διαπερατότητας πεδίο παρουσιάζει κατάγματα, το DNAPL θα ξεκινήσει την κίνησή του σε αυτά. Η δυναμικότητα της κίνησης αυτής αυξάνεται ευθέως ανάλογα με το πάχος του υπερκείμενου DNAPL όπως επίσης και με τις αντιθέσεις της πυκνότητας μεταξύ του DNAPL και του νερού. Η καθοδική μετανάστευση μέσω ενός τριχοειδούς φραγμού ενισχύεται όχι μόνο από τα κατάγματα που διαθέτουν μεγάλα ανοίγματα αλλά και από τις οπές που δημιουργούνται εξαιτίας του ριζικού συστήματος, τα στρωματοποιημένα ανοίγματα, τις ασφράγιστες γεωτεχνικές γεωτρήσεις, τα πλημμελούς κατασκευής πηγάδια παρακολούθησης και τα παλιά, ασφράγιστα ή εγκαταλελειμμένα πηγάδια ύδρευσης.

Σαν αποτέλεσμα όλων των παραπάνω διαδικασιών, τα DNAPLs στην κορεσμένη ζώνη θα είναι συχνά παρόντα σε λιμνάζουσα μορφή που είτε θα υποστηρίζονται

από χαμηλής διαπερατότητας εμπόδια είτε θα βρίσκονται σε κατάγματα με μεγάλες οπές που περιβάλλονται από τριχοειδή εμπόδια και παγιδεύονται ως ασυνεχή σταγονίδια και γάγγλια. Εάν η πηγή της ρύπανσης είναι πεπερασμένη και οι ρωγμές περισσότερο ή λιγότερο συνεχείς, ο υπολειμματικός κορεσμός μπορεί να επιτευχθεί, ακινητοποιώντας το DNAPL [Fetter, 1993].

2.4.4.3 Τεχνολογίες απορρύπανσης υπογείων υδάτων

Όπως προαναφέρθηκε, η ρύπανση των υπογείων υδάτων και του υπεδάφους αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Το γεγονός ότι τα υπόγεια ύδατα είναι μία από τις σημαντικότερες πηγές πόσιμου νερού καθιστά αδήριτη την ανάγκη διασφάλισης της ποιότητάς τους. Έτσι λοιπόν, μεγάλο μέρος της επιστημονικής κοινότητας έχει επιδοθεί σε μια διαρκή προσπάθεια ανεύρεσης όλο και αποτελεσματικότερων τεχνολογιών αποκατάστασης των ρυπασμένων περιοχών. Στην πραγμάτωση της προσπάθειας αυτής, σημαντικό ρόλο διαδραμάτισε και η μελέτη και κατανόηση των μηχανισμών από τους οποίους διέπεται η μεταφορά των ρύπων καθώς και η γνώση των μετασχηματισμών τους οποίους αυτοί υφίστανται.

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας σε συνδυασμό με την όλο και καλύτερη κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν την πορεία ενός γεγονότος ρύπανσης, έχει οδηγήσει την ανάπτυξη πολλών αποτελεσματικών μεθόδων και τεχνολογιών αποκατάστασης ρυπασμένων περιοχών. Οι τεχνολογίες αυτές παρουσιάζουν μεγάλη εξειδίκευση (για την εξασφάλιση της μέγιστης δυνατής αποτελεσματικότητάς τους) ενώ ανάλογα με τα επιθυμητά αποτελέσματα και τη διακύμανση του χρόνου και του κόστους αποκατάστασης εμφανίζονται αρκετές εναλλακτικές μέθοδοι. Μία πρώτη διάκριση των τεχνολογιών αποκατάστασης είναι ανάλογα με το αν εφαρμόζονται στο πεδίο ή όχι. Οι τεχνολογίες σύμφωνα με τις οποίες δε γίνεται απομάκρυνση του ρυπασμένου μέσου από το πεδίο, αλλά επιτόπια επεξεργασία του καλούνται ως in-situ. Από την άλλη πλευρά, οι τεχνολογίες κατά τις οποίες είναι αναγκαία η απομάκρυνση του ρυπασμένου μέσου ώστε να επεξεργαστεί εκτός πεδίου, σε ειδικές εγκαταστάσεις μακριά από αυτό καλούνται ως ex-situ. Μία δεύτερη διάκριση των τεχνολογιών αποκατάστασης είναι σε συνάρτηση με τη μέθοδο που εφαρμόζεται. Στην περίπτωση που η μέθοδος αποσκοπεί στην αλλαγή μιας φυσικής ιδιότητας του μέσου ή του ρύπου τότε αυτή κατατάσσεται στην κατηγορία των φυσικών μεθόδων. Αντιστοίχως, εάν χρησιμοποιούνται χημικές ενώσεις οι μέθοδοι αυτοί ονομάζονται χημικές, ενώ τέλος η χρήση μικροοργανισμών παρουσιάζεται στις μεθόδους βιοεξυγίανσης.

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τεχνολογίας αποκατάστασης λαμβάνεται υπόψιν ένας μεγάλος αριθμός παραμέτρων, μερικές από τις οποίες αναφέρονται στη συνέχεια [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]:

- ο τύπος και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του ρύπου (διαλυτότητα, πτητικότητα, εάν είναι οργανικός ή όχι κ.α.)
- τα χαρακτηριστικά του πεδίου στο οποίο λαμβάνει χώρα η ρύπανση (διαπερατότητα, πορώδες, κλιματολογικές συνθήκες κ.α.)
- το κόστος της προτεινόμενης μεθόδου (σε αυτό συνυπολογίζεται το αρχικό κόστος εγκατάστασης, τα λειτουργικά κόστη καθώς και τα κόστη συντήρησης)
- ο στόχος της επίδρασης της μεθόδου στο ρύπο (απομάκρυνση, περιορισμός, καταστροφή, δέσμευση)

Εν συνεχεία, γίνεται μια αναφορά για τις συνηθέστερες μεθόδους αποκατάστασης υπογείων υδάτων.

2.4.4.3.1 Τεχνολογία άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat)

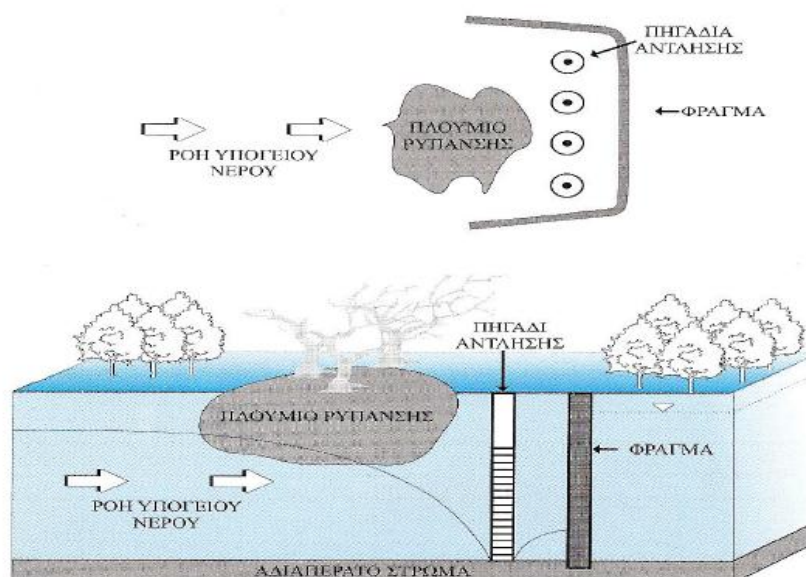
Η μέθοδος της άντλησης και επεξεργασίας είναι μία τεχνολογία εξυγίανσης και αποκατάστασης των υπογείων υδάτων με ευρεία εφαρμογή κατά τη διάρκεια των ετών (εφαρμόστηκε κυρίως τη δεκαετία του 80). Κύριοι στόχοι της μεθόδου άντλησης και επεξεργασίας είναι [Καλογεράκης, 2013]:

- να ελαχιστοποιηθεί κατά το δυνατό η μεταφορά της ζώνης η οποία έχει ρυπανθεί (ακινητοποίησή της), ούτως ώστε να μειωθεί η δυνατότητα εξάπλωσης των περιεχόμενων σε αυτήν ρύπων
- η απορρύπανση και η εξυγίανση των ρυπασμένων υδάτων

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, γίνεται η χρήση πηγαδιών άντλησης καθώς και πηγαδιών εμπλουτισμού. Μέσω των πηγαδιών άντλησης που κατασκευάζονται στο πεδίο, το νερό του υπεδάφους το οποίο έχει ρυπανθεί ανεβαίνει στην επιφάνεια του εδάφους όπου μετά από κατάλληλη επεξεργασία (σε ειδικές εγκαταστάσεις μακριά από το πεδίο) καθίσταται εφικτή η επαναχρησιμοποίηση του (μέσω των πηγαδιών εμπλουτισμού).

Ανάλογα με το ποιος είναι ο κύριος στόχος της μεθόδου άντλησης και επεξεργασίας σχεδιάζεται και η διάταξη της τεχνολογίας αυτής. Ως εκ τούτου, όταν κύριος στόχος είναι η ακινητοποίηση του ρύπου και η όσο κατά το δυνατό μείωση της εξάπλωσής του (επομένως η μέθοδος στοχεύει στον έλεγχο και στην αλλαγή της κατεύθυνσης της ροής) τα πηγάδια άντλησης λειτουργούν σε χαμηλούς ρυθμούς, ενώ συχνή είναι και η χρήση φραγμάτων είτε ανάντη είτε κατόντη της πηγής ρύπανσης. Από την άλλη πλευρά, όταν η μέθοδος στοχεύει στην εξυγίανση των υπογείων υδάτων, όπως είναι αναμενόμενο οι ανάγκες σε άντληση είναι αυξημένες. Επομένως, οι ρυθμοί άντλησης που παρατηρούνται είναι κατά πολύ μεγαλύτεροι σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση, ενώ κρίνεται αναγκαία και η δημιουργία ειδικής

εγκατάστασης για την επεξεργασία των αντλούμενων υδάτων. Στην **Εικόνα 8** που ακολουθεί εμφανίζεται σχηματικά η περιγραφή της διάταξης της δεύτερης περίπτωσης.



Εικόνα 8: Συνδυασμός πηγαδιών άντλησης και φραγμάτων για τον περιορισμό υφιστάμενου πλουμίου ρύπανσης [Γιδαράκος, 2004]

Για τον επιτυχή σχεδιασμό της διάταξης της μεθόδου άντλησης και επεξεργασίας είναι σημαντική η καλή γνώση των υδρογεωλογικών και υδραυλικών χαρακτηριστικών (υδραυλική αγωγιμότητα, υδραυλική κλίση, πορώδες, ταχύτητα ροής υπογείων υδάτων κ.α.) της περιοχής μελέτης. Εξαιτίας της επίδρασής τους στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, καταβάλλεται ιδιαίτερη προσπάθεια ακριβούς καθορισμού των χαρακτηριστικών αυτών.

Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στην έννοια της ζώνης σύλληψης (ή ακτίνας επιρροής) των πηγαδιών αυτών. Η παράμετρος αυτή αποτελεί σημαντική παράμετρο σχεδιασμού της μεθόδου άντλησης και επεξεργασίας. Ως ζώνη σύλληψης ορίζεται «η απόσταση γύρω από ένα πηγάδι άντλησης στην οποία πραγματοποιείται ροή του υπογείου νερού προς το πηγάδι και παρατηρείται καταβιβασμός του υδροφόρου ορίζοντα» [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]. Το μέγεθος της ζώνης σύλληψης εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την παροχή του πηγαδιού άντλησης. Όπως είναι λογικό η συνολική ακτίνα επιρροής των πηγαδιών άντλησης πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με το μέγεθος της περιοχής που χρήζει εξυγίανσης. Συνεπώς, άλλη μία σημαντική παράμετρος που βρίσκεται σε άμεση συνάρτηση με τη ζώνη σύλληψης είναι και ο αριθμός των απαιτούμενων πηγαδιών.

Αναγκαίο χαρακτηριστικό για την εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής είναι ο εκάστοτε ρύπος να παρουσιάζει μεγάλες τιμές διαλυτότητας. Ενώ ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της τεχνολογίας αυτής είναι η ύπαρξη της υπολειπόμενης ρύπανσης, η

οποία εμφανίζεται μετά τη λήξη της περιόδου άντλησης. Ένας τρόπος αποφυγής της ύπαρξης προβλήματος υπολειπόμενης ρύπανσης είναι η χρήση χημικών προσθέτων (όπως επιφανειοδραστικών ή συνδιαλυτών) στην περιοχή μελέτης προκειμένου να ενισχυθεί η εκρόφηση των ρύπων από το χώμα.

Μία υποκατηγορία της μεθόδου άντλησης και επεξεργασίας είναι αυτή της εκφύσησης με αέρα (air stripping). Κατά τη διάρκεια αυτής της μεθόδου λαμβάνει χώρα μεταφορά αέρα ούτως ώστε να ενισχυθεί η εξάτμιση των πτητικών οργανικών συστατικών του ρύπου που βρίσκονται στην υγρή φάση. Γενικά η μέθοδος αυτή είναι αποτελεσματική για χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικών πτητικών. Η εκφύσηση με αέρα για να επιτευχθεί, είναι αναγκαία η ύπαρξη συνήθως ενός πύργου εκφύσησης στον οποίο εισέρχεται από την κορυφή πλούσιο σε ρύπους νερό το οποίο κατανέμεται ομοιόμορφα μέσα σε αυτόν με στόχο την επεξεργασία του. Ο αέρας εισέρχεται είτε κάθετα είτε οριζόντια στη ροή του νερού. Συνήθως οι πύργοι εκφύσησης κατασκευάζονται από αλουμίνιο εξαιτίας των καλών του ιδιοτήτων [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].

Μία εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας είναι αυτή των διεργασιών προηγμένης οξείδωσης (AOPs). Ως διεργασίες προηγμένης οξείδωσης «θεωρούνται οι τεχνολογίες που περιλαμβάνουν την παραγωγή ιδιαίτερα αντιδρώντων ριζών ειδικά ριζών υδροξυλίου, ως ενδιάμεσα προϊόντα, υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος» [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]. Οι διαδικασίες οξείδωσης επιτυγχάνονται κυρίως μέσω τεσσάρων μηχανισμών:

- με την προσθήκη ριζών υδρογόνου που οδηγεί στη δημιουργία ελεύθερων ενεργών προϊόντων
- με την αφαίρεση υδρογόνου και άρα το σχηματισμό νερού και μιας ελεύθερης ενεργής ένωσης
- με τη μεταφορά ηλεκτρονίων κι έτσι το σχηματισμό ιόντων μεγαλύτερου σθένους
- και τέλος με την αλληλεπίδραση ενεργών ριζών που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σταθερότερου προϊόντος

Γενικά, οι διεργασίες προηγμένης οξείδωσης είναι δυνατό να μην εμφανίσουν την αναμενόμενη αποτελεσματικότητα, ή συγκριτικά με άλλες μεθόδους οξείδωσης να υστερούν κατά περίπτωση στο βαθμό εξυγίανσης των υπογείων υδάτων. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο ότι οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές ως προς τη δράση τους κι έτσι υπάρχει η περίπτωση η παρουσία τους να μην επηρεάσει τους οργανικούς ρύπους αλλά η οξειδωτική τους ικανότητα να επηρεάσει άλλες ενώσεις που είναι παρούσες στο υπέδαφος και τα υπόγεια ύδατα (όπως τα ανθρακικά άλατα κ.α.) [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].

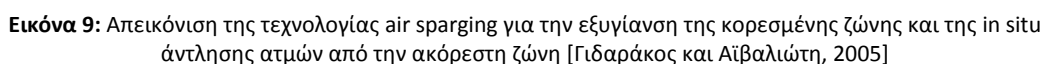
2.4.4.3.2 Τεχνική του *In situ* αερισμού (*In situ* Air Sparging)

Η τεχνική του *in situ* αερισμού ή αλλιώς του *in situ* air sparging είναι μία τεχνική αποκατάστασης και εξυγίανσης υπογείων υδάτων η οποία εφαρμόζεται στην κορεσμένη ζώνη (σε σχετικά διαπερατά εδάφη) και αποσκοπεί κυρίως στην αποκατάσταση υπογείων υδάτων που έχουν ρυπανθεί από πτητικές οργανικές ενώσεις. Είναι μια νέα και αποτελεσματική μέθοδος αν και δύσκολη στη μοντελοποίηση της, γι' αυτό και η επιτυχία της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό στην εμπειρία του σχεδιαστή. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο γίνεται διοχέτευση αέρα με αποτέλεσμα να ενισχύεται η βιοαποικοδόμηση καθώς και η εξάτμιση των οργανικών ρύπων.

Παλιότερα θεωρούνταν ότι ο αέρας πρέπει να εισέρχεται με τη μορφή φυσαλίδων στο σύστημα, ενώ πλέον η κυριαρχούσα άποψη προτείνει τη μεταφορά αέρα διαμέσου συνεχών καναλιών. Τα γεωλογικά χαρακτηριστικά του υπεδάφους επηρεάζουν την ύπαρξη και τη δημιουργία των καναλιών (η δημιουργία καναλιών και άρα η πιο ομοιόμορφη κατανομή του αέρα επηρεάζεται από την ύπαρξη αλλαγών στη διαπερατότητα του υπεδάφους). Οι τρεις κυριότερες διεργασίες μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα κατά την εφαρμογή της τεχνικής του *in situ* αερισμού είναι (στην εξυγίανση περιοχών οι οποίες έχουν ρυπανθεί από πετρελαιοειδή οι δύο πρώτες διεργασίες είναι οι σημαντικότερες) [Καλογεράκης, 2013]:

- η εκχύλιση με αέρα των πτητικών ουσιών που είναι διαλυμένες στην υδατική φάση (η σταθερά του Henry είναι μία ιδιαίτερα αξιόπιστη και κατατοπιστική παράμετρος της διεργασία αυτής)
- η εξάτμιση των προσροφημένων ρύπων στην κορεσμένη ζώνη και ακριβώς πάνω από αυτή
- η αερόβια βιοαποικοδόμηση διαλυμένων και προσροφημένων ενώσεων

Εξαιτίας της προσθήκης αέρα, είναι εφικτό να αυξηθεί και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και να φτάσει την τιμή των $6 - 10 \text{ mg/L}$. Η αύξηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αναδιάταξη των κόκκων του υπεδάφους και τη δραστική μείωση του συσσωρευμένου DNAPL (εξαιτίας της αυξημένης βιοαποικοδόμησης). Ακολούθως, στην **Εικόνα 9** παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση της διάταξης της τεχνικής του *in situ* αερισμού. Όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 9** τα πηγάδια της τεχνικής αυτής καταλήγουν στον πυθμένα ενός υδροφορέα προκειμένου από εκεί να γίνει η εισαγωγή του αέρα. Μετά την εισαγωγή του αέρα, τα πτητικά συστατικά μεταβαίνουν στην αέρια φάση όπου με τη μορφή φυσαλίδων καταλήγουν στην ακόρεστη ζώνη. Τέλος με τη βοήθεια της διαδικασίας της *in situ* άντλησης ατμών απομακρύνονται οι δημιουργούμενοι ατμοί από την ακόρεστη ζώνη [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005].

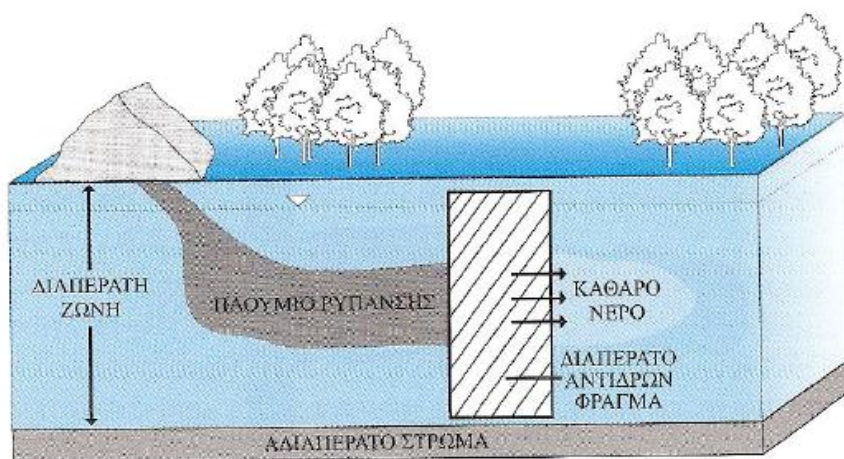


Η τεχνική των υπόγειων φραγμάτων είναι μία νέα μέθοδος εξυγίανσης των υπόγειων υδάτων. Είναι εύκολα αντιληπτό από την ονομασία της τεχνικής αυτής ότι για την εφαρμογή της μεθόδου είναι αναγκαία η κατασκευή ενός «τοιχου-φράγματος» στα κατάντη της πηγής ρύπανσης. Τα φράγματα αυτά είναι διαπερατά και κατασκευάζονται από αντιδρώντα υλικά τα οποία μέσω των κατάλληλων διεργασιών καταφέρνουν να μειώσουν τη δραστικότητα των ρύπων κι έτσι το νερό που εξέρχεται από αυτά να είναι απαλλαγμένο από τη δράση τους (η λειτουργία τους μπορεί να παρομοιαστεί με αυτήν των φίλτρων). Τα υπόγεια αυτά φράγματα μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες [Καλογεράκης, 2013]:

- η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει την ενεργή τάφρο υψηλής διαπερατότητας (permeable reactive trench). Σε αυτή τη διάταξη (που είναι συγκριτικά και η απλούστερη) γίνεται η χρήση ενός χαντακιού το οποίο κατασκευάζεται σε διαστάσεις που να καλύπτει ολόκληρη τη ζώνη ρύπανσης και ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται τα χαλίκια (τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη διαπερατότητα). Άλλα πληρωτικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι τα ρινίσματα σιδήρου, ο ασβεστόλιθος, ο κοκκώδης ενεργοποιημένος άνθρακας κ.α.
- η δεύτερη κατηγορία είναι αυτή των συστημάτων συγκλίνων φραγμάτων και διόδου (funnel and gate systems). Ανάλογα με το μέγεθος του πλουμίου χρησιμοποιείται σύστημα με μία ή με πολλαπλές διόδους. Το σύστημα των πολλαπλών μεθόδων ενδείκνυται στις περιπτώσεις που το πλούμιο έχει μεγάλο πλάτος. Σε περίπτωση που η ρύπανση των υπογείων υδάτων έχει συντελεστεί από μίγμα ρύπων το οποίο δεν είναι εφικτό να απομακρυνθεί

από μία κοινή διεργασία, τότε είναι αναγκαία η τοποθέτηση διόδων εν σειρά.

Και οι δύο κατηγορίες μεθόδων παρουσιάζουν μεγάλο κόστος για την εφαρμογή τους (το κόστος της πρώτης κατηγορίας παρουσιάζεται αυξημένο εξαιτίας των αναγκαίων εκσκαφών και της δημιουργίας της τάφρου, όμως το γεγονός ότι η μέθοδος παρουσιάζει χαμηλά λειτουργικά κόστη και μεγάλη διάρκεια ζωής αντισταθμίζει το υψηλό αρχικό κόστος). Στην **Εικόνα 10** που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα τυπικό παράδειγμα διαπερατού αντιδρώντος φράγματος.



Εικόνα 10: Βασική ιδέα εξυγίανσης υπογείων υδάτων με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005]

2.4.4.3.4 Μέθοδοι ενισχυμένης ανάκτησης NAPL

Μετά τη συλλογή του ευκίνητου NAPL, το ακινητοποιημένο NAPL παραμένει με τη μορφή του υπολειπόμενου κορεσμού. Είναι γνωστό ότι ο υπολειμματικός κορεσμός ελαττώνεται με τη μείωση της τριχοειδούς πίεσης, γι' αυτό το λόγο έχουν προταθεί οι μέθοδοι ενισχυμένης ανάκτησης ελαίου με σκοπό την απομάκρυνση της υπολειμματικής ποσότητας NAPL. Οι μέθοδοι αυτοί μειώνουν τη διεπιφανειακή τάση και/ή το ιξώδες του NAPL με την «πλημμύρα» ενός από τα ακόλουθα: α) ζεστού νερού ή ατμού, β) διοξειδίου του άνθρακα, γ) επιφανειοδραστικού, δ) αλκοόλης, ε) αλκαλίου ή τέλος στ) πολυμερούς. Εάν οι μέθοδοι ενισχυμένης ανάκτησης χρησιμοποιούνται για την κινητοποίηση του NAPL στον υπολειμματικό κορεσμό, η ροή του NAPL πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά. Σε αντίθετη περίπτωση, ενέχει ο κίνδυνος τμήματα του υπεδάφους που προηγουμένως είχαν καθαριστεί να ρυπανθούν εκ νέου κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης.

Οι θερμικές μέθοδοι, περιλαμβάνουν την «πλημμύρα» ζεστού νερού και ατμού. Αυτές οι μέθοδοι οδηγούν στη μείωση του υπολειμματικής ποσότητας του NAPL με την αύξηση της διαλυτότητας του ρυπαντή και επιτυγχάνουν μια ευνοϊκότερη

αναλογία κινητικότητας. Η διαλυτότητα του ρυπαντή αυξάνεται επειδή η διαλυτότητα του νερού πολλών οργανικών ενώσεων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού. Από την άλλη, το ιξώδες του NAPL μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας προκαλώντας με τη σειρά του μείωση του ρυθμού κινητικότητας. Ως εκ τούτου, η ανάκτηση του NAPL αυξάνεται με τη μείωση του ιξώδους. Η χρήση ατμού επίσης οδηγεί στην εξάτμιση του NAPL κάτι το οποίο μπορεί να επιτρέψει την ανάκτησή του. Ένας περιορισμός στη χρήση της θερμικής μεθόδου είναι ότι τα DNAPLs είναι εφικτό να μετατραπούν σε LNAPLs. Γενικά, μια ποσότητα NAPL που είναι περιορισμένη σε έκταση μπορεί να κινηθεί σε περιοχές του υπεδάφους που σε προηγούμενο χρόνο δεν είχαν ρυπανθεί. Σε ό,τι αφορά το κόστος, μπορεί να είναι ιδιαίτερα υψηλό εξαιτίας των απωλειών θερμότητας καθώς και της αυξημένης ζήτησης σε θερμότητα για τη θέρμανση μεγάλων όγκων υλικών του υπεδάφους. Ο Hunt et al. (1988 a, b) εξέτασε τη θεωρία «πλημμύρας» ατμού και διεξήγαγε πειράματα εργαστηρίου για να εκτιμήσει την καταλληλότητα της μεθόδου αυτής για την ανάκτηση DNAPL. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα αυτής της τεχνολογίας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές είναι άγνωστη.

Η «πλημμύρα» διοξειδίου του άνθρακα είναι μία ακόμη τεχνική ενισχυμένης ανάκτησης NAPL, η οποία επίσης προκαλεί τη μείωση του βαθμού κινητικότητας. Το διοξείδιο του άνθρακα εισάγεται υπό πίεση και το ιξώδες του NAPL μειώνεται όσο το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται στο NAPL. Εξαιτίας της υψηλής πίεσης, αυτής η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη μόνο σε σχετικά μεγάλα βάθη ενός περιορισμένου στρώματος. Η αποτελεσματικότητα αυτής της τεχνολογίας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές είναι άγνωστη (Sale and Piontek, 1988).

Η έκπλυση με συνδιαλύτες και/ή επιφανειοδραστικά αποτελεί μία καινοτόμο τεχνολογία απορρύπανσης. Η τεχνολογία αυτή αναπτύχθηκε πριν από χρόνια από τη βιομηχανία πετρελαίου για την ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου, είναι νέα στην εφαρμογή της στο πεδίο επεξεργασίας των επικίνδυνων αποβλήτων ενώ οι διαθέσιμες πληροφορίες κυρίως προέκυψαν από εργαστηριακές μελέτες. Η έκπλυση εδάφους με επιφανειοδραστικό και/ή συνδιαλύτη μπορεί να «προχωρήσει» σε δύο εντελώς διαφορετικά μηχανιστικά επίπεδα. Το πρώτο είναι αυτό της ενισχυμένης διάλυσης της προσροφημένης και διαλυμένης φάσης των ρυπαντών. Ενώ ο δεύτερος μηχανισμός είναι αυτός της μετατόπισης της ελεύθερης φάσης της μη υδατικής φάσης των ρυπαντών αυτών. Αυτοί οι δύο μηχανισμοί μπορεί να υφίστανται ταυτόχρονα κατά τη διάρκεια της έκπλυσης του εδάφους.

Σύμφωνα με τη μέθοδο της έκπλυσης με συνδιαλύτες και/ή επιφανειοδραστικά, ενισχύεται η απομάκρυνση των DNAPLs διαμέσου της έγχυσης και έπειτα εξαγωγής των χημικών για τη διαλυτότητα ή/και κινητοποίηση των συστατικών των DNAPLs. Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα υδατικά διαλύματα επιφανειοδραστικών, οι συνδιαλύτες οι οποίοι μειώνουν την τιμή της

διεπιφανειακής τάσης (συμπεριλαμβανομένου των αλκοολών όπως η αιθανόλη και η ισοπροπυλική αλκοόλη) ή οι ηλεκτρολύτες οι οποίοι ενισχύουν τη διαλυτότητα των ρυπαντών. Οι χημικές αυτές ενώσεις εισάγονται σε ένα σύστημα φρεάτων που έχουν σχεδιαστεί ώστε να «σαρώνουν» όλη τη ζώνη ρύπανσης του DNAPL εντός ενός υδροφορέα. Η χημική «πλημμύρα» και το διαλυμένο ή κινητοποιημένο DNAPL εξάγονται από το υπέδαφος προκειμένου να διαχωριστούν και να επεξεργαστούν σε ειδικές διατάξεις στην επιφάνεια του εδάφους.

Τα υδατικά διαλύματα επιφανειοδραστικών είναι αποτελεσματικότερα του νερού μόνο στην εκχύλιση υδροφοβων ρυπαντών. Η προσθήκη επιφανειοδραστικών βελτιώνει τόσο τη δυνατότητα απορρύπανσης του νερού όσο και την κινητικότητα του NAPL στο νερό. Η βελτίωση της δυνατότητας απορρύπανσης του νερού έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση επιλεκτικής διαβροχής, την αυξημένη διαλυτότητα του NAPL όπως επίσης και την ενισχυμένη γαλακτωματοποίηση του NAPL. Ακόμη, η προσθήκη επιφανειοδραστικών είναι εφικτό να προκαλέσει αύξηση της κινητικότητας της υπολειμματικής ποσότητας NAPL στο νερό, εξαιτίας της μείωσης της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ του νερού και του NAPL που προκαλείται, η οποία διευκολύνει την παραμόρφωση των σφαιρικών σωματιδίων του NAPL καθώς αυτά περνούν μέσα από τα πορώδη μέσα (Salager et al., 1979).

Πιο συγκεκριμένα στην «πλημμύρα» αλκοόλης, η αλκοόλη και το NAPL διαλύουν το ένα το άλλο που οδηγεί στην ακινητοποίηση της υπολειμματικής φάσης. Τα προβλήματα αυτής της μεθόδου οφείλονται κυρίως στο κόστος, στις δυσκολίες της συμπεριφοράς φάσης καθώς και στην έλλειψη εμπειριών πεδίου για τις μεθόδους ενισχυμένης ανάκτησης NAPL.

Οι αλκαλικοί παράγοντες (π.χ. ανθρακικό νάτριο) όταν έρχονται σε επαφή με συγκεκριμένα μίγματα υδρογονανθράκων, μπορεί να αντιδράσουν για το σχηματισμό επιφανειοδραστικών διαμέσου μιας αντίδρασης σαπωνοποίησης (Sale and Piontek, 1988). Αυτά τα επιφανειοδραστικά δημιουργούνται στη διεπιφάνεια του συστήματος NAPL-νερού, μειώνοντας αποτελεσματικά τη διεπιφανειακή τάση. Ο συνδυασμός αλκαλικών παραγόντων και επιφανειοδραστικών μπορεί να είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος ελάττωσης της διεπιφανειακής τάσης και ενίσχυσης της ανάκτησης NAPL (Surkalo, 1990). Όπως και στην «πλημμύρα» επιφανειοδραστικού, η μείωση της διεπιφανειακής τάσης που προέρχεται από αλκαλικούς παράγοντες δεν είναι πιθανό να είναι αποτελεσματική, εάν δεν επιτευχθούν επίσης επιθυμητές αναλογίες κινητικότητας. Πιθανά προβλήματα που σχετίζονται με τους αλκαλικούς παράγοντες είναι η καθίζηση και η επακόλουθη απόφραξη του υδροφορέα, η διασπορά και η επέκταση των αργίλων και την έκπλυση των ιχνοστοιχείων.

Τα επιφανειοδραστικά, τα αλκάλια και τα πολυμερή είναι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση των φυσικών δυνάμεων (σε επίπεδο

πόρων) που είναι υπεύθυνες για την κινητοποίηση του DNAPL. Τα πολυμερή προστίθενται για να αυξήσουν το ιξώδες του ρευστού έκπλυσης, να ελαχιστοποιήσουν the fingering effects, για να διατηρήσουν τον υδραυλικό έλεγχο και να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα της έκπλυσης. Βασιζόμενοι σε επιτυχείς εργαστηριακές μελέτες βελτιστοποίησης στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα αλκαλίου-επιφανειοδραστικού-πολυμερούς, διεξήχθησαν μελέτες πεδίου σε DNAPL που οδήγησαν στην ανάκτηση 94% της αρχικής ποσότητας DNAPL. Επίσης, έχει διεξαχθεί εργαστηριακή έρευνα η οποία έδειξε ότι υδατικά επιφανειοδραστικά οδηγούν σε τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της προσροφημένης και διαλυμένης φάσης των ρυπαντών σε σύγκριση με την έκπλυση με νερό.

Το βάθος της ρύπανσης, η κατανομή του DNAPL, η διαπερατότητα, οι ετερογένειες, η ασυμβατότητα εδάφους και νερού, η μείωση της διαπερατότητας και η διατήρηση των χημικών ενώσεων είναι μερικοί σημαντικοί παράγοντες κατά την εξέταση της έκπλυσης εδάφους [Mercer and Cohen, 1990; Huling and Weaver, 1991;].

Άλλη μία μέθοδος ενισχυμένης ανάκτησης NAPL είναι αυτή της προσθήκης πολυμερούς. Η προσθήκη πολυμερούς αυξάνει την αποτελεσματικότητα της «υδατοπλημμύρας» με την αύξηση του ιξώδους της, μειώνοντας έτσι την αναλογία κινητικότητας (Sale and Piontek, 1988). Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει αυξημένο κόστος.

Οι μέθοδοι ενισχυμένης ανάκτησης NAPL παρουσιάζουν τεχνικά προβλήματα κυρίως όταν εφαρμόζονται σε υδροφορείς με ρηχό υδροφόρο ορίζοντα και κατ'έπείταση η πίεση έγχυσης περιορίζεται από το πάχος του υδροφορέα. Εργαστηριακές μελέτες και πειράματα μικρής κλίμακας είναι πιθανό να υπερεκτιμούν τις δυνατότητες ανάκτησης της μεθόδου (Mackay and Cherry, 1989). Στο πεδίο, απροσδόκητη χωρική μεταβλητότητα στις παραμέτρους το πορώδους μέσου μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την έκβαση της εφαρμογής μιας μεθόδου ενισχυμένης ανάκτησης. Επιπρόσθετα στα τεχνικά προβλήματα, το υψηλό κόστος και κανονιστικοί περιορισμοί σχετίζονται με τη διαδικασία της έγχυσης. Τέλος η πρωτογενής ανάκτηση τυπικά απομακρύνει ένα ποσοστό της τάξης του 30~40% του NAPL. Μια δευτερογενής και τριτογενής διαδικασία ανάκτησης, όπως αυτή της ενισχυμένης ανάκτησης ελαίων (εάν είναι επιτυχής) μπορεί να απομακρύνει ένα επιπρόσθετο 30~50%. Έτσι λοιπόν, ένα ποσοστό 10~40% του NAPL μπορεί να παραμείνει στο υπέδαφος ακόμα και μετά από μια επιτυχή εφαρμογή μιας μεθόδου ενισχυμένης ανάκτησης NAPL [Mercer and Cohen, 1990].

Οι παρακάτω τύποι τεχνολογιών είναι και οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι για την εξυγίανση και αποκατάσταση περιοχών που έχουν ρυπανθεί με DNAPLs.

- In situ θερμική επεξεργασία
- In situ χημική οξείδωση
- Έκπλυση με επιφανειοδραστικά ή συνδιαλύτες (ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων ενισχυμένης ανάκτησης NAPL)
- In situ βιοαποκατάσταση

2.4.4.3.5 In situ θερμική επεξεργασία

Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούν τη θερμότητα για την εξάτμιση ή την κινητοποίηση του DNAPL στη ζώνη ρύπανσης. Διάφορες προσεγγίσεις έχουν χρησιμοποιηθεί συμπεριλαμβανομένης της έγχυσης ατμού, της ηλεκτρικής θέρμανσης αντιστάσεως, της θερμικής αγωγίμης θέρμανσης, της έγχυσης ζεστού νερού, της έγχυσης ζεστού αέρα και της θέρμανσης με τη βοήθεια ραδιοσυχνοτήτων. Σε ορισμένες εφαρμογές, οι υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας που έχουν δημιουργηθεί καταστρέφουν τα DNAPLs του πεδίου μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης [EPA, 2004].

2.4.4.3.6 In situ χημική οξείδωση

Η μέθοδος της in situ χημικής οξείδωσης περιλαμβάνει τεχνολογίες που συμπεριλαμβάνουν την έγχυση χημικών οξειδωτικών ή τροποποιήσεις απευθείας στη ζώνη ρύπανσης για την επίτευξη της καταστροφής των συστατικών του DNAPL. Τρεις από τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες χημικές οξειδωτικές ενώσεις για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από DNAPLs είναι οι υπερμαγγανικές ενώσεις (είτε το υπερμαγγανικό νάτριο είτε το υπερμαγγανικό κάλιο), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (όταν χρησιμοποιείται με καταλύτες σιδήρου) το οποίο είναι γνωστό ως αντιδραστήριο Fenton και το όζον. Τα εγχεόμενα οξειδωτικά αντιδρούν με τους εκάστοτε ρύπους με αποτέλεσμα την κατάλυση των χημικών δεσμών, την παραγωγή προϊόντων αποικοδόμησης όπως το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και οι χλωριούχες ενώσεις [EPA, 2004].

2.4.4.3.7 In situ βιοαποκατάσταση

Η μέθοδος της in situ βιοαποκατάστασης περιλαμβάνει τεχνολογίες στις οποίες γίνεται η χρήση σχεδιαστικών συνθηκών για την ενίσχυση της βιολογικής δραστηριότητας των μικροβιακών πληθυσμών του υπεδάφους. Τυπικά, τα υποστρώματα των δοτών ηλεκτρονίων όπως οι γαλακτικές ενώσεις και οι μελάσες εισάγονται στο υπέδαφος με σκοπό τη διέγερση των «φυσικών» (αυτών που υπάρχουν φυσιολογικά στο υπέδαφος) μικροοργανισμών και έτσι τη μείωση της δραστηριότητας των ρυπαντών μέσω της διαδικασίας της αναγωγικής αποχλωρίωσης. Αν και πιο συχνά η μέθοδος της in situ βιοαποκατάστασης

εφαρμόζεται σε διαλυμένης φάσης πλούμια, έχει χρησιμοποιηθεί και σε χώρους που έχουν ρυπανθεί από DNAPL [EPA, 2004].

2.4.4.3.8 Έγχυση σιδήρου μηδενικού σθένους

Μεταξύ των τεχνολογιών που συγκαταλέγονται στη μέθοδο της έγχυσης σιδήρου μηδενικού σθένους είναι η έγχυση υγρής, κονιορτοποιημένης και δραστικής σκόνης σιδήρου μηδενικού σθένους εντός της ζώνης ρύπανσης του DNAPL. Η εισαγωγή μηδενικού σθένους σιδήρου στο υπέδαφος προωθεί τη χημική αναγωγή των χλωριωμένων διαλυτών. Η χρήση του σιδήρου μηδενικού σθένους για τη μείωση των χλωριωμένων διαλυτών έχει μελετηθεί στην τεχνική των υπόγειων φραγμάτων που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της διαλυμένης φάσης των ρύπων που υπάρχουν με τη μορφή πλουμίου στα υπόγεια ύδατα. Για την επιτυχή εισαγωγή του σιδήρου μηδενικού σθένους στην περιοχή της πηγής ρύπανσης, πολλές φορές είναι αναγκαίος και ο πνευματικός σχηματισμός ρηγμάτων [EPA, 2004].

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, έχει αναπτυχθεί πληθώρα τεχνολογιών οι οποίες είναι εφικτό να εφαρμοστούν για την ανάκτηση NAPLs από το υπέδαφος. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν αυτή της τεχνικής της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση συνδιαλυτών. Στα πειράματα που διενεργήθηκαν στη θέση του DNAPL χρησιμοποιήθηκε τριχλωροαιθυλένιο ενώ στη θέση του διαλύτη χρησιμοποιήθηκε η αιθανόλη. Στόχος της μελέτης της μεθόδου αυτής ήταν αρχικά να μελετηθεί η αποτελεσματικότητά της μεθόδου στην ανάκτηση των NAPLs από το υπέδαφος και εν συνεχεία η ικανότητα προσομοίωσης των αποτελεσμάτων αυτών από το μοντέλο προσομοίωσης UTCHEM. Στα Κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά αποτελέσματα όσο και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

3. Πειραματικά Αποτελέσματα

3.1 Εισαγωγή

Για να καταστεί εφικτή η χρήση του μοντέλου προσομοίωσης UTCHEM όσο και η διαδικασία της μοντελοποίησης χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα που προέκυψαν από πειράματα που διενεργήθηκαν από ερευνητές του Πανεπιστημίου του Βοσπόρου. Από τα πειράματα αυτά, καθορίστηκε ένας μεγάλος αριθμός παραμέτρων, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν και ως δεδομένα εισόδου του μοντέλου προσομοίωσης. Τέτοιες παράμετροι ήταν η διαλυτότητα, η αναμειξιμότητα, η εγγενής διαπερατότητα κ.α. Ακόμη, τα αποτελέσματα των πειραμάτων έγχυσης χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης του μοντέλου UTCHEM. Ακολουθώντας γίνεται αναφορά των πειραμάτων που διενεργήθηκαν καθώς και των παραμέτρων που προσδιορίστηκαν.

3.2 Batch tests

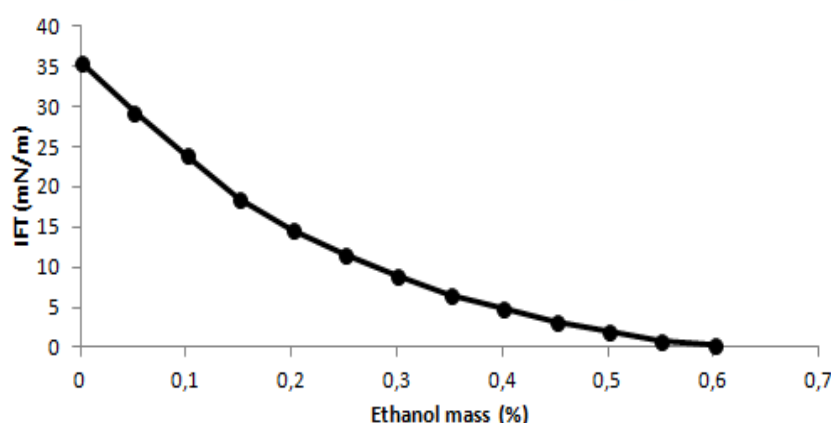
Προκειμένου να καθοριστούν τα χαρακτηριστικά του συστήματος DNAPL-διαλύτη-νερού διενεργήθηκαν τεστ κατά παρτίδες (batch tests). Οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν: διαλυτότητα, αναμειξιμότητα με τη χρήση του διαγράμματος τριαδικής φάσης (Ternary Phase Diagram ή TPD) καθώς και η διεπιφανειακή τάση (IFT) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύτη. Στο παρόν πείραμα στη θέση του DNAPL χρησιμοποιήθηκε τριχλωροαιθυλένιο (TCE) ενώ σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η αιθανόλη.

Διεπιφανειακή τάση: Η διεπιφανειακή τάση μεταξύ TCE και νερού σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του παράγοντα διάλυσης (αιθανόλης) προσδιορίστηκε από χειροκίνητο μετρητή διεπιφανειακής τάσης (KSV 703 Digital Tensiometer) με τη χρήση της μεθόδου Du-Nouy ring στους 20°C. Όλες οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν 3 φορές εξαιτίας της ευαισθησίας του οργάνου.

Η διεπιφανειακή τάση TCE και καθαρού νερού μετρήθηκε 3 φορές με μέση τιμή τα 33.7 mN/m και επιμέρους τιμές τα 35.5, 33.6 και 32 mN/m. Οι τιμές αυτές είναι σύμφωνες με δημοσιευμένα δεδομένα. Τα αποτελέσματα του πειράματος της διεπιφανειακής τάσης σαν συνάρτηση της μάζας της αιθανόλης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2** και το **Διάγραμμα 1** αντίστοιχα.

Πίνακας 2: Τιμές διεπιφανειακής τάσης του συστήματος TCE-αιθανόλης-νερού

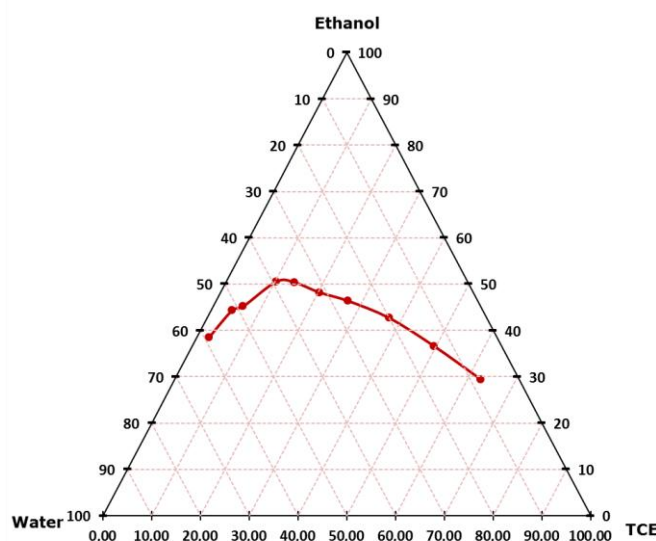
% Μάζα αιθανόλης	Διεπιφανειακή Τάση, IFT (mN/m)
0	35.5
5	29.4
10	24
15	18.6
20	14.6
25	11.6
30	9
35	6.5
40	4.8
45	3.2
50	1.9
55	0.8
60	0.3



Διάγραμμα 1: Διεπιφανειακή τάση μεταξύ TCE και μείγματος νερού-αιθανόλης, σαν συνάρτηση του κλάσματος της μάζας της αιθανόλης

Διάγραμμα τριαδικής φάσης (Ternary Phase Diagram): Οι καμπύλες αναμειξιμότητας για το TCE δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο τιτλοδότησης σημείου νέφους (cloud point titration method) (Martel et al., 1998; St-Pierre et al., 2004) για το σύστημα TCE-αιθανόλης-νερού στους 20°C, ενώ τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 2**. Τα διαγράμματα σχεδιάστηκαν με τη χρήση των επί τοις % κλασμάτων μάζας των συστατικών του συστήματος. Από τη γραφική αυτή παράσταση προκύπτει η αναμειξιμότητα (δηλαδή εάν παρουσιάζονται μία ή δύο φάσεις) του συστήματος TCE-νερού για διαφορετικές περιεκτικότητες αιθανόλης. Πιο συγκεκριμένα για σύνθεση πάνω από την καμπύλη αναμειξιμότητας, το σύστημα είναι πλήρως αναμειγμένο και παρατηρείται μόνο μία φάση. Από την άλλη πλευρά, για συνθέσεις κάτω από την καμπύλη αναμειξιμότητας,

παρατηρούνται 2 φάσεις μία εκ των οποίων είναι η υδατική φάση ενώ η δεύτερη είναι αυτή του DNAPL.



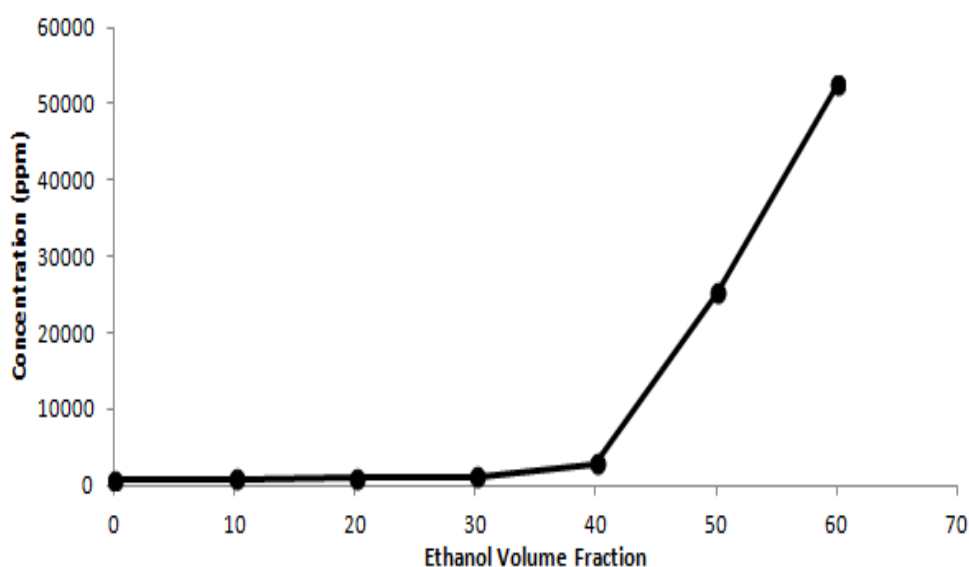
Διάγραμμα 2: Καμπύλη αναμειξιμότητας για το σύστημα TCE-αιθανόλης-νερού στους 20°C

Διαλυτότητα: Η διαλυτότητα μετρήθηκε με την προσθήκη TCE σε σωληνάρια σε ποσότητες μεγαλύτερες το ορίου διαλυτότητας (Wang et al., 1993). Τα σωληνάρια περιείχαν 10ml διαλύματος έκπλυσης με διαφορετικές περιεκτικότητες. Εν συνεχεία τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο με οριζόντιο αναδευτήρα και προκαθορισμένη θερμοκρασία για 48hr στις 400rpm. Στο τέλος των 48hr, προκειμένου να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των φάσεων, τα φιαλίδια φυγοκεντρήθηκαν στις 3000rpm για 20min. Εν τέλει το διαλυμένο TCE της υδατικής φάσης εξήχθη με εξάνιο από τα φιαλίδια για ανάλυση GC-MS.

Έτσι καθορίστηκε η διαλυτότητα του TCE στα διαλύματα έκπλυσης με περιεκτικότητα αιθανόλης από 0 έως 60% κατά όγκο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3** και το **Διάγραμμα 3**.

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις διαλυτότητας του TCE στο σύστημα αιθανόλης-νερού

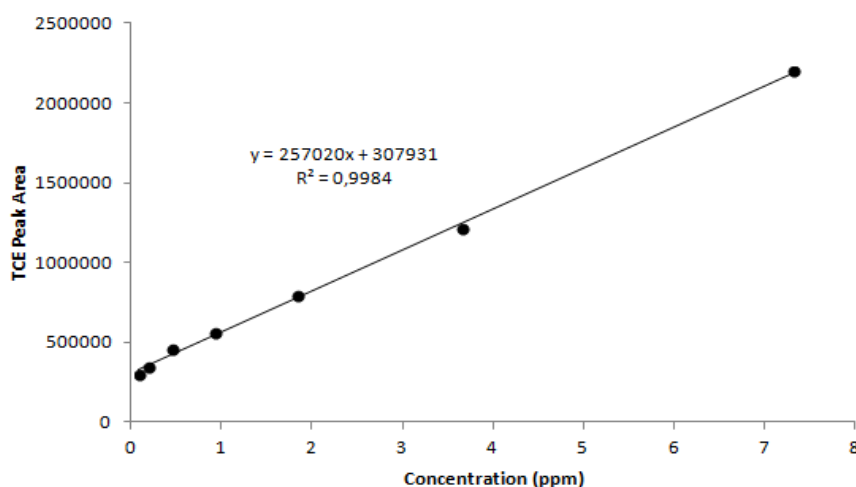
Ethanol Volume Fraction	TCE Concentration (ppm)
0	743
10	832
20	908
30	1098
40	2854
50	25183
60	52450



Διάγραμμα 3: Διαλυτότητα του TCE στο σύστημα αιθανόλη-νερού, σε σχέση με το κλάσμα του όγκου της αιθανόλης στην υδατική φάση

3.3 Ανάλυση του TCE

Πρότυπα διαλύματα TCE παρασκευάστηκαν σε εξάνιο με διαφορετικές συγκεντρώσεις κυμαινόμενες μεταξύ των 0.09ppm και των 7.3ppm. Τα δείγματα αναλύθηκαν με τη χρήση του Perkin Elmer Clarus 600 GC-MS. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ήταν ELITE-5MS (30m, 0.25mm, 0.25μm) GC-MS. Σημεία αιχμής (κορυφές) του TCE ανιχνεύτηκαν σε χρόνο συγκράτησης 3.61 στους 35°C θερμοκρασία φούρνου του GC. Οι περιοχές στις οποίες παρουσιάστηκαν κορυφές στο TCE ενσωματώθηκαν και κατασκευάστηκε μια καμπύλη βαθμονόμησης όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 4**.



Διάγραμμα 4: Καμπύλη βαθμονόμησης του TCE

Ούτως ώστε να καταστεί εφικτός ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του TCE στα τεστ διαλυτότητας και τα πειράματα δεξαμενής 2 διαστάσεων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εκχύλισης υγρού-υγρού (Wu and Ritchie, 2006) κατά την οποία 1ml δείγματος υδατικής φάσης προστέθηκε σε 3ml εξανίου. Μετά από ανάδευση και αναμονή για το διαχωρισμό των φάσεων, μια ποσότητα πάρθηκε από τη φάση του εξανίου και ύστερα από κατάλληλη αραιώση αναλύθηκε για TCE χρησιμοποιώντας το Perkin Elmer Clarus 600 GC-MS. Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε για να καθοριστεί η συγκέντρωση του TCE σε αντιστοιχία με την περιοχή στην οποία το TCE παρουσίασε κορυφή στο χρωματογράφο.

3.4 Ιδιότητες της δεξαμενής και πληρωτικά υλικά

Η δύο διαστάσεων δεξαμενή κατασκευάστηκε κατόπιν παραγγελίας για τα προτεινόμενα πειράματα. Οι διαστάσεις της δεξαμενής ήταν 80cm μήκος επί 40cm ύψος επί 5cm πλάτος. Το μπροστινό τμήμα της δεξαμενής κατασκευάστηκε από γυαλί ενώ το πίσω τμήμα από ατσάλι. Διάφορα σημεία εισόδου ανοίχτηκαν στο πίσω τμήμα της δεξαμενής ούτως ώστε να είναι εφικτή η έγχυση του TCE. 3 σημεία εισροής και 3 σημεία εκροής δημιουργήθηκαν και στις δύο πλευρές. Ο σκοπός των 3 σημείων εισροής ήταν να καταστεί η εισροή στη δεξαμενή περισσότερο ομοιόμορφη, ενώ τα 3 σημεία εκροής δημιουργήθηκαν με απώτερο στόχο να χρησιμοποιηθούν κατά τη δειγματοληψία. Κατασκευάστηκαν δύο θάλαμοι, ένας ανάντη και ένας κατάντη του κυρίως τμήματος της δεξαμενής οι οποίοι πληρώθηκαν με χαλίκι ενώ το μεσαίο τμήμα της δεξαμενής καλύφθηκε τελικά με άμμο. Ο θάλαμος στα ανάντη, δημιουργήθηκε έτσι ώστε να παρέχει τη δυνατότητα ανάμιξης καθώς και όπως προαναφέρθηκε να εξασφαλίζει μεγαλύτερη ομοιομορφία στη ροή που διέρχεται από την άμμο του μεσαίου τμήματος της δεξαμενής. Από την άλλη, ο θάλαμος στα κατάντη αποτρέπει την άμμο από το να εξέλθει από τη δεξαμενή και ταυτόχρονα μειώνει τις πιθανότητες απόφραξης των οπών που ανοίχτηκαν. Τέλος, πριν γεμίσει η δεξαμενή με άμμο, έγινε έλεγχος αυτής για πιθανές διαρροές. Μετά το τέλος του ελέγχου διαρροής, το κύριο τμήμα της δεξαμενής καλύφθηκε από ομοιογενή άμμο. Για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη συμπίεση της άμμου εντός της δεξαμενής, η άμμος συμπίεστηκε σε διαστήματα 1cm. Οι χαρακτηριστικές τιμές των ιδιοτήτων της άμμου που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4**.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά άμμου

Παράμετροι	Χαρακτηριστικές τιμές
Μέγεθος σωματιδίων	203.95 μm
Θεωρητική επιφάνεια	115.97 cm^2/g
Μέσο μέγεθος σωματιδίων	0.20 mm
Βαθμός ομοιογένειας	84%
Σύνθεση άμμου	98.6 SiO_2 (%)
	0.23 Fe_2O_3 (%)
	0.02 $CaO + MgO$ (%)
	0.07 $Na_2O + KO$
	0.54 Al_2O_3 (%)
Θερμοκρασία τήξης	> 1500°C

Οι οπές εισόδου συνδέθηκαν μέσω σωληνώσεων με περισταλτική αντλία, ενώ η άμμος κορέστηκε με απιονισμένο νερό. Για τον κορεσμό της άμμου χρησιμοποιήθηκε χαμηλή τιμή της παροχής απιονισμένου νερού ίση με 1 ml/min για να μειωθεί κατά το δυνατό ο εγκλωβισμός φυσαλίδων αέρα. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κορεσμού της άμμου έγινε εκτίμηση του πορώδους και βρέθηκε ότι είναι ίσο με 0.36. Στη συνέχεια (**Εικόνα 11**) παρουσιάζεται μία φωτογραφία της γεμάτης με άμμο δεξαμενής, ενώ διακρίνονται και οι θάλαμοι στα ανάντη και κατόντη οι οποίοι έχουν ως υλικό πλήρωσης το χαλίκι.



Εικόνα 11: Η 2-διαστάσεων δεξαμενή του πειράματος

3.5 Τεστ ανίχνευσης ιχνηθετών

Έχοντας ως στόχο την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών μεταφοράς του συστήματος της δεξαμενής, διενεργήθηκαν τεστ ανίχνευσης ιχνηθετών 0.01M $NaCl$ με δύο διαφορετικές ταχύτητες: η μεγάλη ταχύτητα ροής ήταν ίση με 3.2 m/day ενώ η

χαμηλή ταχύτητα ροής ήταν 1 m/day . Το χλωριούχο νάτριο θεωρείται ότι είναι μία μη δραστική ένωση η οποία δεν υφίσταται φαινόμενα ρόφησης. Γι αυτό το λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί καμπύλη διαρροής (breakthrough curve) του μη δραστικού ιχνηθέτη για την εκτίμηση των παραμέτρων της διασποράς όπως επίσης και του πορώδους της άμμου. Το σύνολο των 2 όγκων πόρων του διαλύματος $0.01M\ NaCl$ εγχέεται διαμέσου των οπών εισόδου που είναι τοποθετημένες στο πλάι της δεξαμενής. Τα δείγματα εκροής, τα οποία συλλέγονται σε διαστήματα 45 λεπτών μετρήθηκαν σε σχέση με την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα με τη χρήση ενός ανιχνευτή αγωγιμότητας. Τα πειραματικά δεδομένα συγκρίθηκαν με τη λύση της μονοδιάστατης εξίσωσης συµμεταφοράς-διασποράς που ακολουθεί:

$$C = \frac{C_o}{2} \cdot \operatorname{erfc}\left(x - \frac{u \cdot t}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right)$$

όπου:

- C_o : συγκέντρωση εισροής
- D : υδροδυναμικός συντελεστής διασποράς
- x : απόσταση
- u : ταχύτητα ροής
- t : χρόνος

Για τον καθορισμό της ταχύτητας ροής χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση:

$$u = \frac{Q}{n \cdot A}$$

όπου:

- Q : παροχή του ρευστού
- n : πορώδες μέσου
- A : εμβαδό διατομής της δεξαμενής

Ο συντελεστής διασποράς προκύπτει από το άθροισμα της μηχανικής ανάμιξης και της μοριακής διάχυσης. Η μηχανική όμως ανάμιξη είναι το γινόμενο της ταχύτητας και της διασποράς:

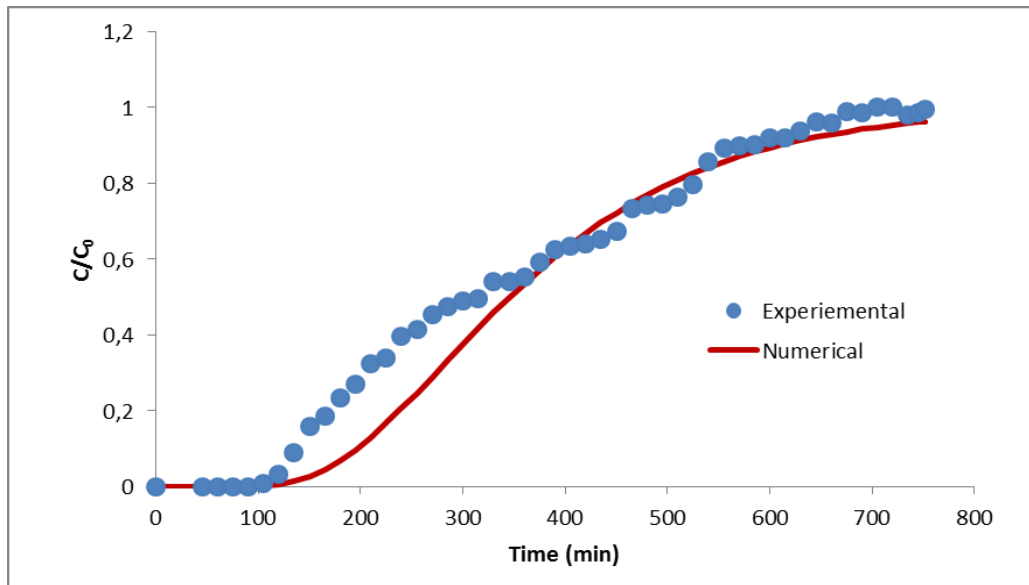
$$D = a \cdot V + D_m$$

όπου:

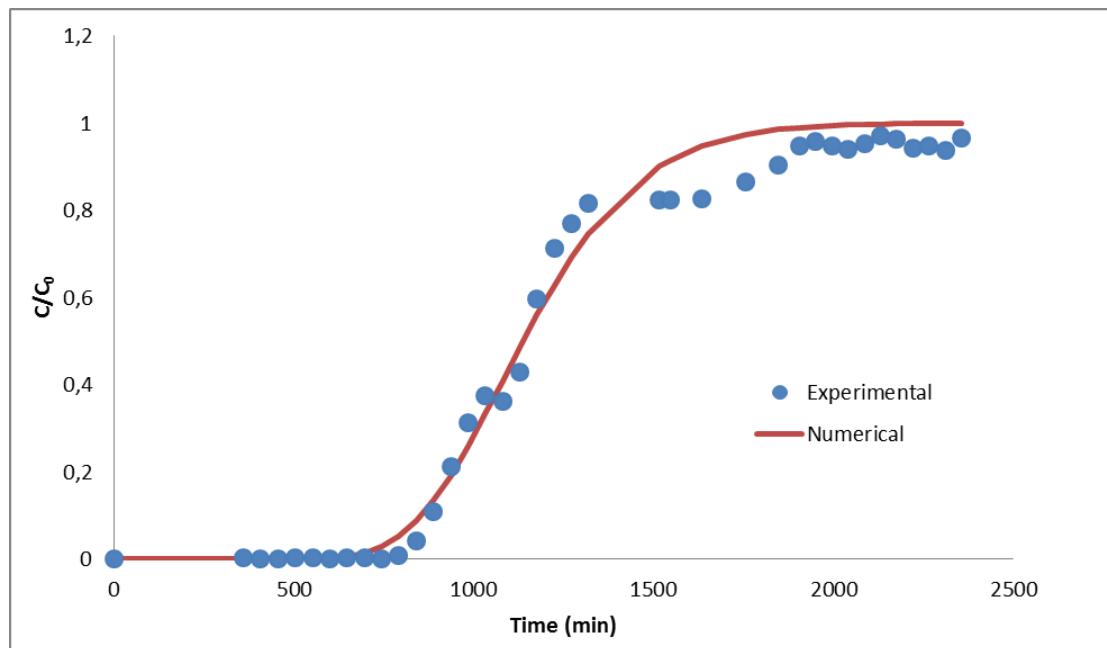
- a : διασπορά
- D_m : μοριακή διάχυση στο πορώδες μέσο

Ο συντελεστής διασποράς προσδιορίστηκε έτσι ώστε η διαφορά μεταξύ της μετρούμενης και αναμενόμενης συγκέντρωσης εκροής να είναι η ελάχιστη. Οι

γραφικές παραστάσεις που προέκυψαν για την προβλεπόμενη και την πειραματικά προσδιορισμένη συγκέντρωση εκροής των 2 τεστ ανίχνευσης ιχνηθέτη παρουσιάζονται ακολούθως στα **Διαγράμματα 5 & 6**.



Διάγραμμα 5: Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών και αριθμητικών τιμών της συγκέντρωσης εκροής του τεστ ανίχνευσης ιχνηθέτη με μεγάλη ταχύτητα ροής



Διάγραμμα 6: Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών και αριθμητικών τιμών της συγκέντρωσης εκροής του τεστ ανίχνευσης ιχνηθέτη με μικρή ταχύτητα ροής

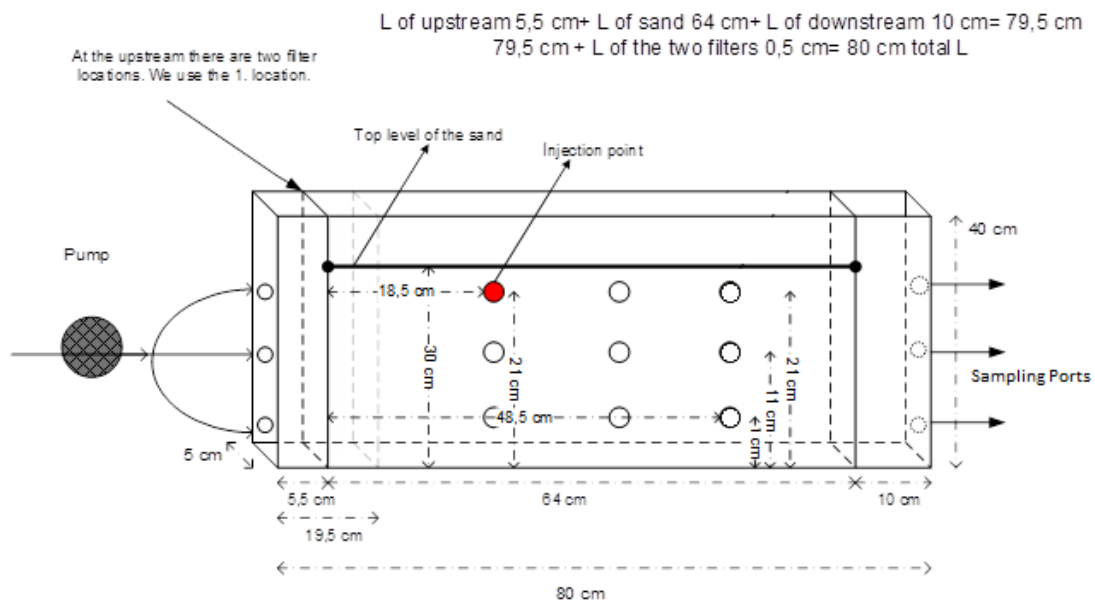
Οι συντελεστές διασποράς για τη μεγάλη και τη μικρή ταχύτητα ροής των τεστ ανίχνευσης ιχνηθέτη προσδιορίστηκαν ως $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ και $0.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ αντιστοίχως. Επιπλέον η αντίστοιχη μέση τιμή της διασκορπισιμότητας είναι $0.05m$. Αυτό όμως είναι σύμφωνο με τη θεωρία σύμφωνα με την οποία οι τυπικές τιμές της διασκορπισιμότητας είναι της τάξης του 1 έως 10% της απόστασης στην οποία

παρατηρείται η ροή ($x = 80\text{cm}$). Η τιμή αυτή θα χρησιμοποιηθεί στο αριθμητικό μοντέλο.

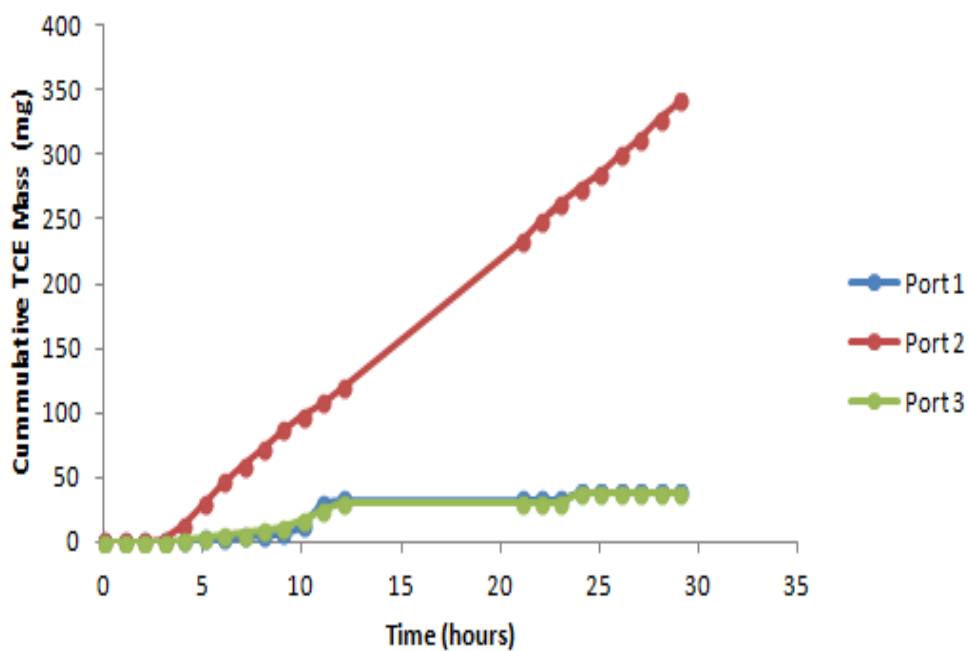
Ούτως ώστε να οπτικοποιηθεί η ροή του εντός της δεξαμενής και να καθοριστούν οι προτιμώμενες διαδρομές το διάλυμα του ιχνηθέτη βάφτηκε με τη χρήση πράσινης βαφής βρωμιοκρεσόλης. Το τεστ του ιχνηθέτη σε συνδυασμό με τη βαφή εκτελέστηκε μία φορά σε μεγάλες ταχύτητες ροής και για 1 όγκο πόρων (pore volume) του διαλύματος. Η κίνηση αυτή φωτογραφήθηκε περιοδικά καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Από τις φωτογραφίες αυτές είναι εύκολα παρατηρήσιμο ότι η ταχύτητα στο ανώτερο τμήμα της δεξαμενής είναι ελαφρώς μεγαλύτερη αυτής του κατώτερου τμήματος της δεξαμενής. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στη μεγαλύτερη συμπίεση της άμμου στα κατώτερα στρώματα της δεξαμενής, κάτι το οποίο είναι αναπόφευκτο εξαιτίας του ότι τα κατώτερα στρώματα θα δέχονται πάντα μεγαλύτερες πιέσεις λόγω του βάρους και της συμπίεσης της υπερκείμενης άμμου. Τέλος γίνεται κατανοητό ότι ακόμη και με τη χρήση αρκετά ομοιόμορφης άμμου δεν καθίσταται εφικτή η ομοιογενής συμπίεσή της.

3.6 Τεστ Έκπλυσης

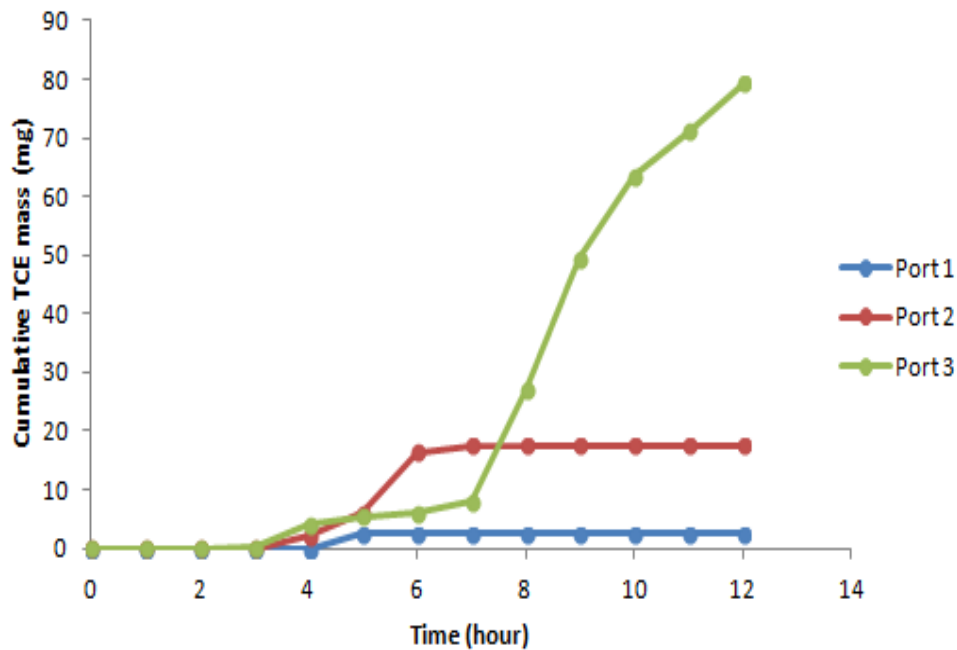
Μετά τα τεστ ανίχνευσης ιχνηθέτη, διενεργήθηκαν 3 τεστ έκπλυσης, με διαλύματα έκπλυσης τα οποία περιείχαν 0% και 20% και 50% αιθανόλη. Για την οπτικοποίηση του πλουμίου του ρύπου, το εγχυόμενο TCE βάφτηκε με Sudan IV 0.01% κατά βάρος. Έτσι όγκος 10ml χρωματισμένου TCE εισήχθη στη δεξαμενή (με πληρωτικό υλικό την άμμο) διαμέσου της οπής έγχυσης στο πίσω τμήμα της δεξαμενής με τη χρήση μικροσύριγγας όπως φαίνεται στην **Εικόνα 12**. Η διαδικασία έγχυσης του TCE ήταν ίδια και για τα δύο πειράματα. Μετά την «ένεση» του TCE το διάλυμα έκπλυσης εγχύθηκε από τις οπές εισόδου του αριστερού τμήματος της δεξαμενής με ταχύτητα περίπου 3 m/d και για τα τρία πειράματα με τη χρήση περισταλτικής αντλίας. Η ροή διατηρήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Οι διάρκειες των πειραμάτων ήταν 29 και 12 και 12 ώρες αντίστοιχα, ενώ η συχνότητα συλλογής δειγμάτων και για τα τρία πειράματα ήταν η μία ώρα. Τα ωριαία δείγματα συλλέχτηκαν ξεχωριστά από 3 θύρες εξόδου (Sampling ports) όπως φαίνεται στην **Εικόνα 12**. Οι συγκεντρώσεις του TCE στα δείγματα αναλύθηκαν και υπολογίστηκε η συσσωρευμένη μάζα του TCE σε κάθε μία από τις θύρες εξόδου (**Διαγράμματα 7, 8 & 9**).



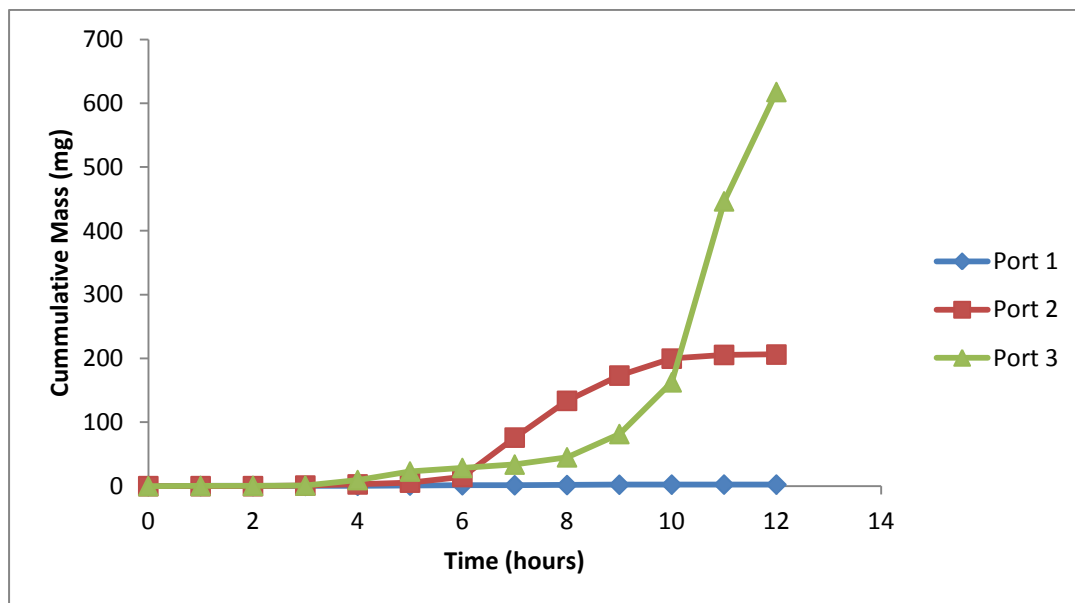
Εικόνα 12: Σχηματική απεικόνιση της δεξαμενής των πειραμάτων έκλυσης



Διάγραμμα 7: Συσσωρευμένη μάζα TCE στις 3 θύρες εξόδου (Πείραμα 1: συγκέντρωση αιθανόλης στο διάλυμα έκλυσης ίση με 0%)



Διάγραμμα 8: Συσσωρευμένη μάζα TCE στις 3 θύρες εξόδου (Πείραμα 2: συγκέντρωση αιθανόλης στο διάλυμα έκπλυσης ίση με 20%)



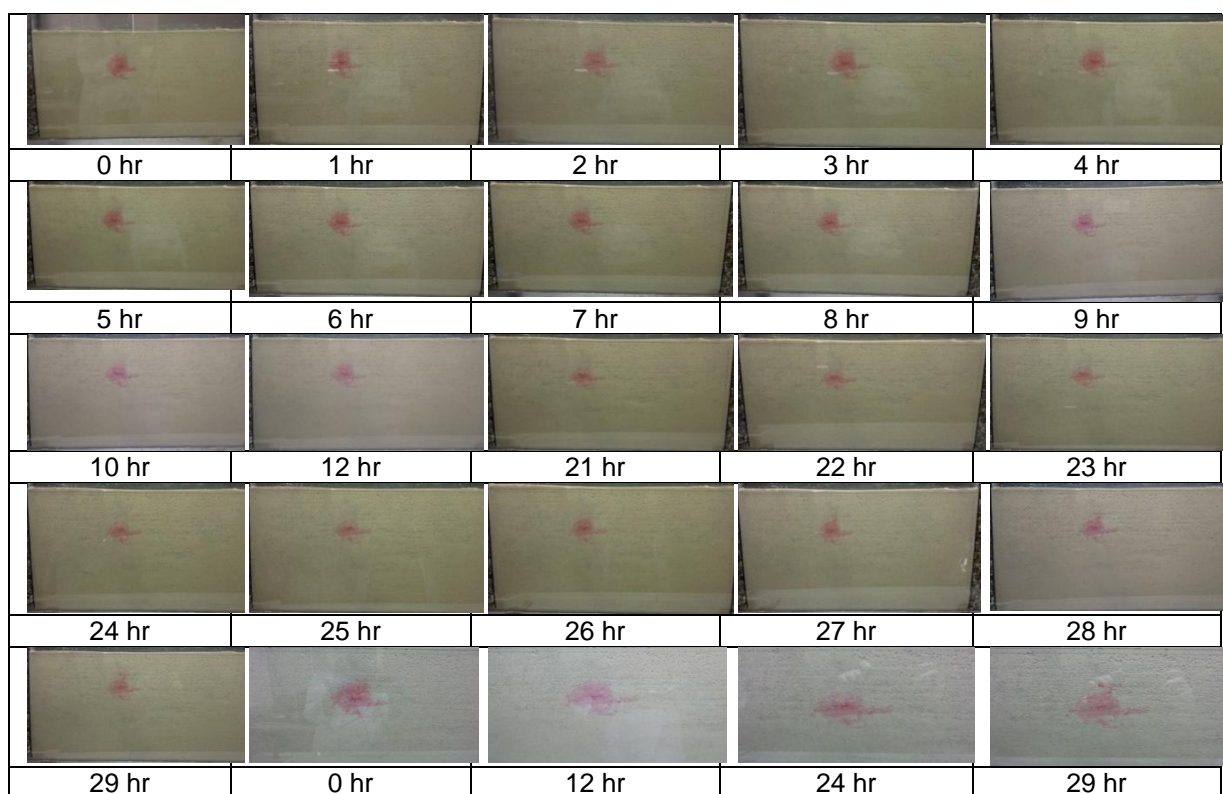
Διάγραμμα 9: Συσσωρευμένη μάζα TCE στις 3 θύρες εξόδου (Πείραμα 3: μεγάλη ταχύτητα, συγκέντρωση αιθανόλης στο διάλυμα έκπλυσης ίση με 50%)

Η ποσότητα του TCE η οποία έχει συλλεχθεί από τη θύρα εξόδου 2 ήταν η μεγαλύτερη για το 1^ο Πείραμα, ενώ για το 2^ο Πείραμα η μεγαλύτερη ποσότητα TCE συλλέχθηκε στη θύρα 3. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι αλλαγές στην πυκνότητα είναι εφικτό να επηρεάζουν την κίνηση του TCE προς τον πυθμένα στο 2^ο Πείραμα σε σχέση με το 1^ο. Εξαιτίας της ελαφρώς ενισχυμένης διαλυτότητας του TCE λόγω της αιθανόλης, η μέγιστη συγκέντρωση του 2^{ου} Πειράματος ήταν μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του 1^{ου} Πειράματος.

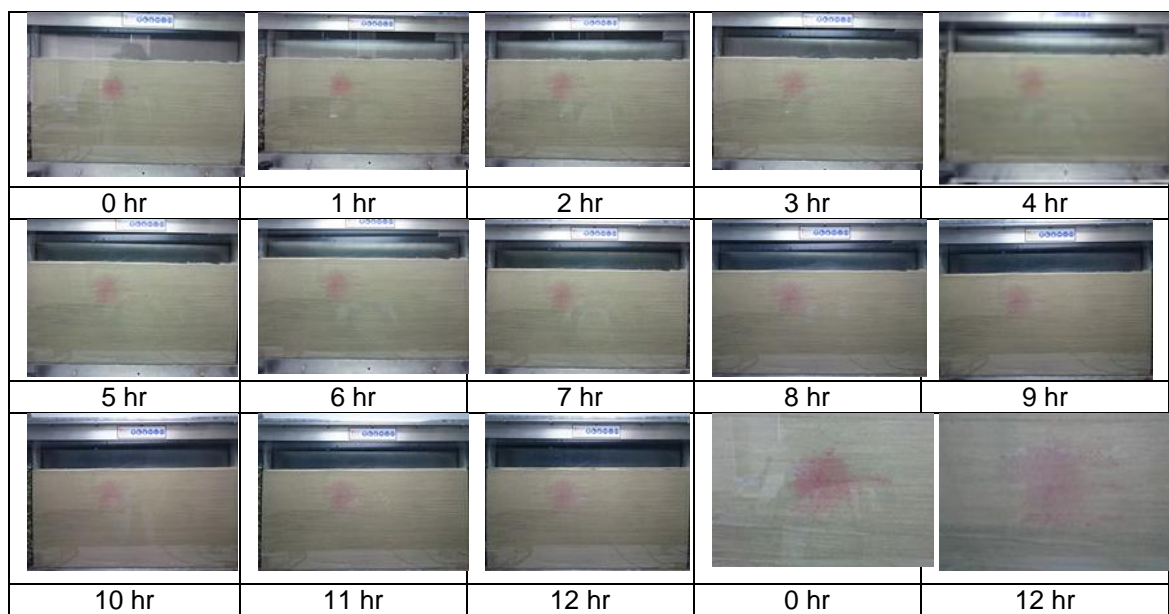
Στο 3^ο Πείραμα παρατηρείται σημαντική αύξηση γενικά του μεγέθους της συσσωρευμένης μάζας και ειδικότερα στην τρίτη θύρα. Η προσθήκη της αιθανόλης έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του TCE. Πέρα όμως από την ενίσχυση του μηχανισμού της διαλυτότητας, ενισχύθηκε και ο μηχανισμός της κινητοποίησης. Αυτό εύκολα συνάγεται από τη μεγάλη τιμή της συσσωρευμένης μάζας του TCE στην τρίτη θύρα (ενισχύεται η κατακόρυφη κίνηση του TCE) σε σχέση με τις άλλες δύο θύρες. Συνολικά, εξαιτίας της ταυτόχρονης επενέργειας των δύο αυτών μηχανισμών παρατηρείται σημαντική αύξηση της συσσωρευμένης μάζας στις τρεις θύρες εξόδου του 3^{ου} Πειράματος.

Φωτογραφίες που πάρθηκαν από τα πειράματα έκπλυσης δείχνουν ότι το πλούμιο του TCE εξαπλώθηκε και επεκτάθηκε (**Εικόνες 13 & 14**). Στην αρχή των πειραμάτων έκπλυσης, το πλούμιο του TCE παρατηρήθηκε έχοντας διαστάσεις 5cm μήκος επί 5cm ύψος. Αυτή η πληροφορία θα αξιοποιηθεί για τον καθορισμό της ζώνης του NAPL στο αριθμητικό μοντέλο και πιο συγκεκριμένα στην αρχή της προσομοίωσης.

Μεγαλύτερη εξάπλωση του TCE παρουσιάστηκε στο 2^ο Πείραμα. Επιπροσθέτως οι φωτογραφίες αυτές είναι σύμφωνες με την αύξηση της διαλυτότητας του TCE εξαιτίας της αλκοόλης. Ιδίως, η προς τα κάτω εξάπλωση του πλουμίου του TCE του 2^{ου} Πειράματος επεξηγεί γιατί μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στην 3^η θύρα εξόδου της δεξαμενής.



Εικόνα 13: Εξάπλωση του πλουμίου του TCE (Πείραμα 1: μεγάλη ταχύτητα, συγκέντρωση αιθανόλης στο διάλυμα έκπλυσης ίση με 0%). Οι 4 τελευταίες φωτογραφίες αποτελούν μεγέθυνση στην περιοχή του πλουμίου σε χρόνο 0, 12, 24 και 29 ωρών



Εικόνα 14: Εξάπλωση του πλουμίου του TCE (Πείραμα 2: μεγάλη ταχύτητα, συγκέντρωση αιθανόλης στο διάλυμα έκπλυσης ίση με 20%). Οι 2 τελευταίες φωτογραφίες αποτελούν μεγέθυνση στην περιοχή του πλουμίου σε χρόνο 0, 12 ωρών.

4. Μοντελοποίηση Υπόγειας Ροής

4.1 Εισαγωγή

Ένα από τα πιο απαιτητικά προβλήματα που καλείται να επιλύσει ένας μηχανικός που ασχολείται με τη διαχείριση των υπογείων υδάτων, είναι αυτό της εκτίμησης της πορείας ενός συμβάντος ρύπανσης και γενικότερα της πρόβλεψης της συμπεριφοράς ενός συστήματος υπόγειας ροής. Τα προβλήματα όμως αυτά χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη τους πολυπλοκότητα και την εξάρτησή τους από μια πληθώρα παραμέτρων, με αποτέλεσμα η επίλυση τους να είναι ένα δύσκολο έργο, το οποίο απαιτεί μακρόχρονη εμπειρία και καλή γνώση των παραγόντων που τα επηρεάζουν. Για το λόγο αυτό εισήχθη η έννοια του μοντέλου.

Ως μοντέλο καλείται οποιαδήποτε εφαρμογή-εργαλείο απεικονίζει κατά προσέγγιση την κατάσταση που επικρατεί σε πραγματικές συνθήκες στο πεδίο. Τα μοντέλα διακρίνονται σε φυσικά και μαθηματικά. Τα φυσικά μοντέλα είναι αυτά που προσομοιώνουν άμεσα την υπόγεια ροή με χαρακτηριστικό παράδειγμα τους τις εργαστηριακές στήλες άμμου. Τα μαθηματικά μοντέλα από την άλλη προσομοιώνουν την υπόγεια ροή εμμέσως με τη βοήθεια μιας κυρίαρχης εξίσωσης η οποία πιστεύεται ότι αντιπροσωπεύει τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα, μαζί με τις εξισώσεις που περιγράφουν τις οριακές και τις αρχικές συνθήκες [Anderson and Woessner, 1991].

Τα μαθηματικά μοντέλα είναι εφικτό να επιλυθούν με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος επίλυσής τους είναι οι αναλυτικές μέθοδοι, ενώ μπορούν να επιλυθούν και με τη χρήση αριθμητικών μεθόδων. Όταν οι παραδοχές που γίνονται για την εξαγωγή της λύσης ενός προβλήματος με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων είναι ιδιαίτερα απλοϊκές, τότε ενδείκνυται η χρήση των αριθμητικών μεθόδων (για παράδειγμα οι αναλυτικές μέθοδοι επίλυσης ενός προβλήματος κάνουν τη βασική υπόθεση της ύπαρξης ενός ομογενούς πορώδους μέσου). Σε γενικές γραμμές, όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των προσεγγίσεων τόσο περιπλοκότερο είναι ένα μοντέλο [Anderson and Woessner, 1991].

4.2 Διαδικασία μοντελοποίησης

Έχοντας κρίνει ότι είναι απαραίτητη η χρήση ενός αριθμητικού μοντέλου και ταυτόχρονα εάν έχει καθοριστεί πλήρως ο σκοπός της προσπάθειας μοντελοποίησης τότε μόνο μπορεί να ξεκινήσει η διαδικασία της μοντελοποίησης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα νήματα που ακολουθούνται κατά τη διαδικασία της μοντελοποίησης [Anderson and Woessner, 1991]:

1. Καθορισμός του σκοπού της δημιουργίας του μοντέλου. Ο σκοπός του μοντέλου θα καθορίσει ποια βασική εξίσωση θα επιλυθεί καθώς και τον κώδικα ο οποίος θα επιλεγεί.
2. Ανάπτυξη ενός εννοιολογικού μοντέλου του συστήματος.
3. Επιλογή της κυρίαρχης εξίσωσης και του υπολογιστικού κώδικα που θα χρησιμοποιηθεί. Τόσο η βασική εξίσωση του προβλήματος όσο και ο υπολογιστικός κώδικας που θα χρησιμοποιηθεί είναι απαραίτητο να επαληθευτούν. Η επαλήθευση της εξίσωσης που διέπει το υπό μελέτη πρόβλημα, αποδεικνύει ότι αυτή περιγράφει με ακρίβεια τις φυσικές διεργασίες που συμβαίνουν στο πορώδες μέσο. Αντιθέτως, η επαλήθευση του υπολογιστικού κώδικα αναφέρεται στη σύγκριση των αριθμητικών αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την εφαρμογή του μοντέλου με μία ή περισσότερες αναλυτικές λύσεις ή με άλλες αριθμητικές λύσεις.
4. Σχεδιασμός του μοντέλου. Σε αυτό το βήμα περιλαμβάνεται ο σχεδιασμός του πλέγματος, η επιλογή του χρονικού βήματος, ο καθορισμός των οριακών και αρχικών συνθηκών κ.α.
5. Βαθμονόμηση του μοντέλου. Η βαθμονόμηση του μοντέλου γίνεται με τη μέθοδο της δοκιμής και σφάλματος των παραμέτρων ή με τη χρήση ενός αυτοματοποιημένου κώδικα εκτίμησης παραμέτρων.
6. Ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου. Η ανάλυση ευαισθησίας γίνεται για να διαπιστωθεί η επίδραση της αβεβαιότητας στη βαθμονόμηση του μοντέλου.
7. Επαλήθευση μοντέλου.
8. Πρόβλεψη της απόκρισης του συστήματος σε μελλοντικά γεγονότα.
9. Η προγνωστική ανάλυση ευαισθησίας γίνεται για να προσδιοριστεί ποσοτικά η επίδραση της αβεβαιότητας στις τιμές των παραμέτρων κατά τη διάρκεια της πρόβλεψης.
10. Παρουσίαση του σχεδιασμού και των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης.
11. Αρκετά χρόνια μετά το τέλος της μελέτης μοντελοποίησης διεξάγεται επανέλεγχος.
12. Τέλος, γίνεται επανασχεδιασμός του μοντέλου νέων τιμών ή παραμέτρων.

4.3 Βασικές εξισώσεις που διέπουν τα συστήματα υπόγειας ροής

Πριν από τον καθορισμό της κυρίαρχης εξίσωσης της υπόγειας ροής είναι αναγκαία η ύπαρξη του εννοιολογικού μοντέλου του συστήματος. Υπάρχουν δύο εννοιολογικές απόψεις για τα συστήματα υπόγειας ροής. Η πρώτη εξ αυτών είναι αυτή της άποψης-θεώρησης του υδροφορέα, ενώ η δεύτερη είναι η άποψη-θεώρηση του συστήματος ροής.

Η άποψη-θεώρηση του υδροφορέα βασίζεται στις έννοιες των περιορισμένων και ελεύθερων υδροφορέων. Ο υδροφορέας είναι μια μονάδα από πορώδες υλικό

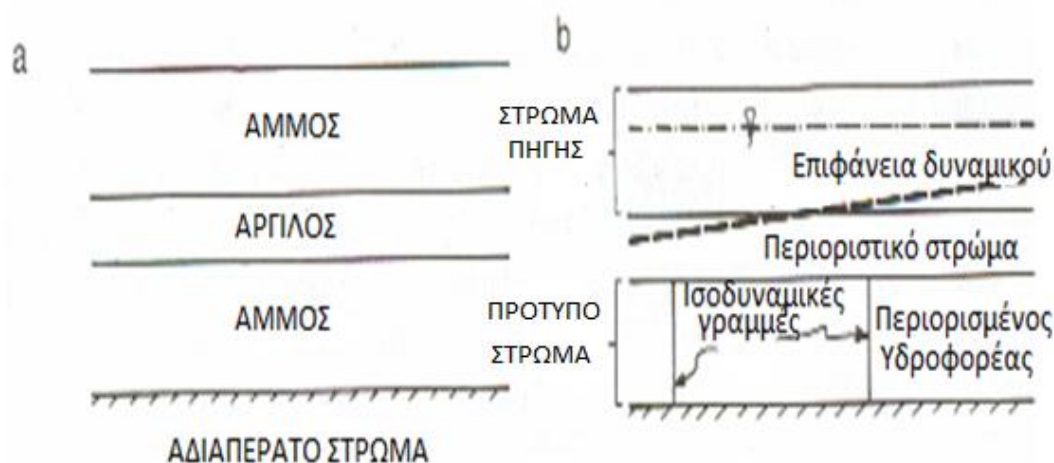
ικανό να αποθηκεύει και να μεταδίδει σημαντικές ποσότητες νερού σε φρεάτια. Η άποψη-θεώρηση του υδροφορέα είναι ιδιαιτέρως ταιριαστή για την ανάλυση της ροής σε φρέατα άντλησης. Επιπλέον, η θεώρηση αυτή αποτελεί τη βάση πολλών αναλυτικών λύσεων συμπεριλαμβανομένων και εκείνων των Thiem, Theis και Jacob. Σε αυτή τη θεώρηση, γίνεται η υπόθεση ότι η ροή των υπογείων υδάτων είναι απολύτως οριζόντια στους υδροφορείς και απολύτως κάθετη στα περιοριστικά στρώματα. Η ικανότητα του νερού να μεταφέρει νερό περιγράφεται από την έννοια της υδραυλικής αγωγιμότητας. Το μέγεθος της υδραυλικής αγωγιμότητας ανάγεται στην κάθετη διάσταση ούτως ώστε να δώσει μια μέση τιμή του μεγέθους της μεταβιβασιμότητας. Αν και στις αναλυτικές λύσεις που χρησιμοποιούνται στον τομέα της υδραυλικής των γεωτρήσεων γίνεται η υπόθεση ότι τα μεγέθη της υδραυλικής αγωγιμότητας και της μεταβιβασιμότητας δε μεταβάλλονται, στις συνθήκες πεδίου μεταβάλλονται χωρικά καθώς οι υδροφορείς είναι πάντοτε ετερογενείς. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σχέσεις που ισχύουν για κάθε μία από τις δύο παραπάνω θεωρήσεις [Anderson and Woessner, 1991].

4.3.1 Άποψη-θεώρηση του υδροφορέα

Αυτή η θεώρηση, χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση μιας δισδιάστατης οριζόντιας ροής τόσο σε περιορισμένους όσο και σε ελεύθερους υδροφορείς. Οι περιορισμένοι υδροφορείς που παρουσιάζουν διαρροή, μπορούν να προσομοιωθούν με την εφαρμογή μιας σχεδόν τρισδιάστατης προσέγγισης σύμφωνα με την οποία, η κάθετη ροή μέσω ενός περιοριστικού στρώματος αντιπροσωπεύεται από έναν όρο διαρροής που προσθέτει ή εξάγει νερό από τους υδροφορείς που υπέρκεινται ή υπόκεινται του εν λόγω υδροφορέα. Το μέγεθος της διαρροής εξαρτάται από την υδραυλική κλίση κατά μήκος του περιοριστικού στρώματος, το πάχος και την κάθετη υδραυλική αγωγιμότητα του περιοριστικού στρώματος. Τα περιοριστικά στρώματα δε μοντελοποιούνται λεπτομερώς, ενώ επίσης τα υδραυλικά ύψη δεν υπολογίζονται.

Μια απεικόνιση της θεώρησης αυτής ακολουθεί στην **Εικόνα 15**. Όπως προαναφέρθηκε στη θεώρηση αυτή, τα υδραυλικά ύψη δεν παρουσιάζουν ενδιαφέρον, με αποτέλεσμα να μην κρίνεται αναγκαίος ο υπολογισμός τους. Η άποψη-θεώρηση του υδροφορέα, με τη χρήση ενός αριθμητικού μοντέλου για το σύστημα της **Εικόνας 15.a** θα έχει τη μορφή που απεικονίζεται στην **Εικόνα 15.b**. Έτσι όπως παρουσιάζεται και στην **Εικόνα 15.b** θα προκύψει ένα σύστημα μόνο δύο στρωμάτων (ένα για κάθε υδροφορέα). Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτό το παράδειγμα (σε αυτό το γεωλογικό σύστημα), η άποψη-θεώρηση του υδροφορέα εστιάζει στον περιορισμένο υδροφορέα. Η τιμή της κατακόρυφης υδραυλικής αγωγιμότητας, το πάχος του περιοριστικού στρώματος και η δοθείσα τιμή υδραυλικού ύψους στο υπερκείμενο ελεύθερο στρώμα, χρησιμοποιούνται για τον

υπολογισμό της διαρροής νερού από ή προς τον περιορισμένο υδροφορέα. Η κατανομή του υδραυλικού ύψους υπολογίζεται μόνο για τον περιορισμένο υδροφορέα.



Εικόνα 45: Στην Εικόνα 15.a απεικονίζεται ένα γεωλογικό σύστημα, ενώ στην Εικόνα 15.b απεικονίζεται η μορφή του συστήματος σύμφωνα με την άποψη-θεώρηση του υδροφορέα [Anderson and Woessner, 1991].

Μια γενική μορφή της εξίσωσης που διέπει την άποψη-θεώρηση υδροφορέα είναι:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(T_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(T_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) = S \frac{\partial h}{\partial t} - R + L$$

όπου:

$$L = -K_z' \frac{h_{source} - h}{b'}$$

Στη γενική μορφή της εξίσωσης που διέπει την άποψη-θεώρηση υδροφορέα, το αριστερό μέρος της παριστάνει την οριζόντια ροή διαμέσου του υδροφορέα. Επιπλέον ισχύει ότι:

- T_x, T_y : συνιστώσες μεταβιβασιμότητας
- S : συντελεστής αποθήκευσης
- R : όρος που εξαρτάται από την ύπαρξη άντλησης ή εμπλουτισμού (παίρνει θετική τιμή στην περίπτωση του εμπλουτισμού)
- L : διαρροή διαμέσου του αδιαπέρατου στρώματος
- b' : πάχος αδιαπέρατου στρώματος

Ο όρος της διαρροής είναι συνήθως ίσος με το μηδέν, εκτός και αν υπάρχει διαρροή από ή προς ένα στρώμα που βρίσκεται κάτω από τον υδροφορέα.

Πρέπει να τονιστεί ότι στην παραπάνω εξίσωση δε λαμβάνεται υπόψιν ο όρος της μεταβιβασιμότητας στον άξονα z . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, η

μεταβιβασιμότητα υπολογίζεται από το μέσο όρο στην κάθετη διεύθυνση. Είναι ένα δισδιάστατο επιφανειακό μέγεθος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την οριζόντια ροή σε έναν υδροφορέα. Γι αυτό το λόγο, η μεταβιβασιμότητα στον άξονα z είναι απροσδιόριστη. Από την άλλη πλευρά, η υδραυλική αγωγιμότητα περιγράφει τις ιδιότητες της μεταβίβασης σε ένα σημείο ενός υδροφορέα και ως εκ τούτου έχει συνιστώσες και στις τρεις διευθύνσεις.

Όταν η παραπάνω εξίσωση εφαρμόζεται σε έναν ελεύθερο υδροφορέα, γίνεται η χρήση των υποθέσεων του Dupuit:

- οι γραμμές ροή είναι οριζόντιες, ενώ οι ισοδυναμικές γραμμές είναι κάθετες
- η οριζόντια υδραυλική κλίση είναι ίση με την κλίση της ελεύθερης επιφάνειας και δε μεταβάλλεται με αλλαγές του βάθους

Ακόμη ισχύει ότι:

$$T_x = K_x h \quad \& \quad T_y = K_y h$$

όπου:

- h : ανύψωση του υδροφόρου ορίζοντα πάνω από τον πυθμένα του υδροφορέα, π.χ. το κορεσμένο πάχος (μεταβάλλεται χωρικά και χρονικά)
- K_x, K_y : συνιστώσες του ταυυστή της υδραυλικής αγωγιμότητας

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις της μεταβιβασιμότητας στη βασική εξίσωση που διέπει την άποψη-θεώρηση υδροφορέα προκύπτει η μη γραμμική εξίσωση του Boussinesq που ακολουθεί:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x h \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y h \frac{\partial h}{\partial y} \right) = S_y \frac{\partial h}{\partial t} - R$$

Στη μη γραμμική εξίσωση του Boussinesq που προέκυψε, η διαρροή διαμέσου του αδιαπέρατου στρώματος L είναι ίση με μηδέν, ενώ για το συντελεστή αποθηκευτικότητας ισχύει ότι: $S = S_y$.

Όμως ισχύει και ότι:

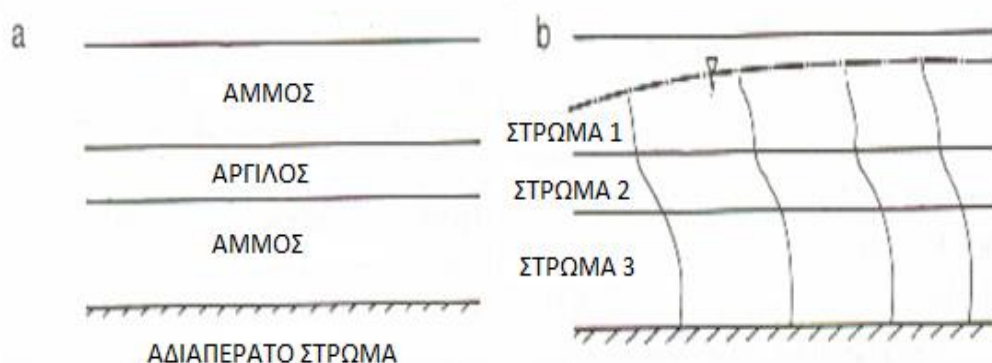
$$\frac{\partial h^2}{\partial x} = 2h \frac{\partial h}{\partial x} \quad \& \quad \frac{\partial h^2}{\partial y} = 2h \frac{\partial h}{\partial y}$$

Έτσι, προκύπτει ότι:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h^2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h^2}{\partial y} \right) = 2S_y \frac{\partial h}{\partial t} - 2R$$

4.3.2 Άποψη-θεώρηση του συστήματος ροής

Σύμφωνα με την άποψη-θεώρηση του συστήματος ροής ένα αριθμητικό μοντέλο του συστήματος (όπως φαίνεται συνολικά στην **Εικόνα 16**), αποτελείται τουλάχιστον από τρία στρώματα, ενώ γίνεται υπολογισμός του υδραυλικού ύψους σε κάθε στρώμα. Στην άποψη-θεώρηση του συστήματος ροής, οι ισοδυναμικές γραμμές περνούν διαμέσου όλων των γεωλογικών στρωμάτων (τόσο δηλαδή διαμέσου των υδροφορέων όσο και των αδιαπέρατων στρωμάτων).



Εικόνα 16: Στην Εικόνα 16.a απεικονίζεται ένα γεωλογικό σύστημα, ενώ στην Εικόνα 16.b απεικονίζεται η μορφή του συστήματος σύμφωνα με την άποψη-θεώρηση του συστήματος ροής [Anderson and Woessner, 1991].

Στη δεύτερη θεώρηση, δε γίνεται εντοπισμός των υδροφορέων και των περιοριστικών στρωμάτων καθαυτών αλλά κατασκευή της τρισδιάστατης κατανομής των υδραυλικών υψών, των υδραυλικών αγωγιμοτήτων και των ιδιοτήτων αποθηκευτικότητας σε όλο το σύστημα. Η θεώρηση αυτή επιτρέπει την ύπαρξη τόσο των κάθετων όσο και των οριζόντιων συνιστωσών της ροής διαμέσου του συστήματος, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η αντιμετώπιση της ροής είτε ως δισδιάστατο είτε ως τρισδιάστατο μέγεθος. Μια γενική μορφή της εξίσωσης που διέπει τη θεώρηση αυτή είναι:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} - R^*$$

όπου:

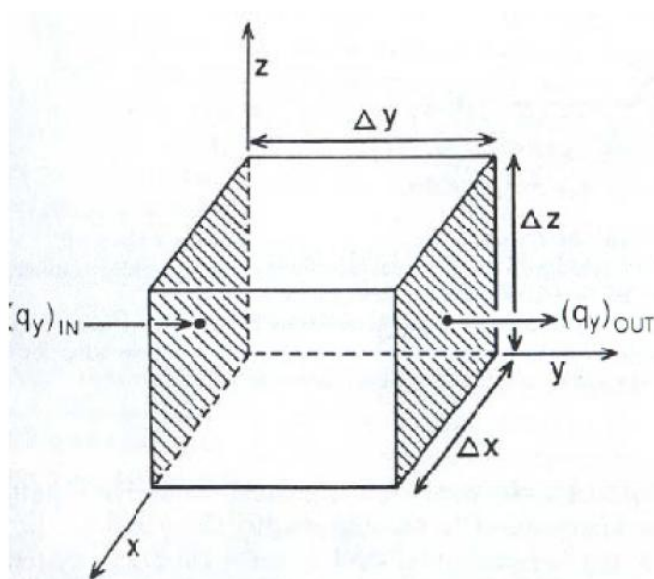
- K_x, K_y, K_z : συνιστώσες του τανυστή της υδραυλικής αγωγιμότητας
- S_s : ειδική αποθηκευτικότητα
- R^* : γενικός όρος που εξαρτάται από την ύπαρξη άντλησης ή εμπλουτισμού, παίρνει εγγενώς θετικές τιμές και καθορίζει τον όγκο εισροής στο σύστημα ανά μονάδα ανά μονάδα όγκου του υδροφορέα και ανά μονάδα χρόνου. Για την προσομοίωση της εκροής ισχύει ότι: $R^* = -W$

Η γενική μορφή της εξίσωσης που διέπει τη θεώρηση του συστήματος ροής προκύπτει από το μαθηματικό συνδυασμό του ισοζυγίου του νερού καθώς και του

νόμου του Darcy. Για την παραγωγή της σχέσης, γίνεται χρήση του όρου του όγκου αναφοράς ενός πορώδους υλικού, ο οποίος είναι αρκετά μεγάλος ώστε να είναι αντιπροσωπευτικός των ιδιοτήτων του πορώδους μέσου ενώ ταυτόχρονα είναι αρκετά μικρός ώστε η μεταβολή του υδραυλικού ύψους εντός του όγκου να είναι σχετικά μικρή. Αυτός ο όγκος αναφοράς του πορώδους υλικού είναι γνωστός ως αντιπροσωπευτικός στοιχειώδης όγκος (Representative Elementary Volume, REV). Ο αντιπροσωπευτικός στοιχειώδης όγκος (REV) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$REV = \Delta x \Delta y \Delta z$$

Στην **Εικόνα 17** ακολουθεί μια σχηματική απεικόνιση του αντιπροσωπευτικού στοιχειώδη όγκου:



Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση του αντιπροσωπευτικού στοιχειώδη όγκου [πηγή: Anderson and Woessner 1991].

Η ροή του νερού διαμέσου του αντιπροσωπευτικού στοιχειώδη όγκου εκφράζεται σε όρους του ρυθμού αποφόρτισης (q). Γενικά ισχύει ότι:

$$q = q_x i_x + q_y i_y + q_z i_z$$

όπου:

- i_x, i_y, i_z : μοναδιαία διανύσματα κατά μήκος των αξόνων x, y και z

Η εξίσωση του ισοζυγίου του νερού (ή αλλιώς εξίσωση της διατήρησης της μάζας) υποδεικνύει ότι:

$$Εκροή - Εισροή = Μεταβολή της αποθήκευσης$$

Γίνεται η θεώρηση ότι η ροή γίνεται κατά μήκος του άξονα y στον αντιπροσωπευτικό στοιχειώδη όγκο (όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 17**). Για τον

υπολογισμό της διαφοράς του ογκομετρικού ρυθμού εκροής και του ογκομετρικού ρυθμού εισροής κατά μήκος του άξονα y ισχύει ότι:

$$\left[(q_y)_{OUT} - (q_y)_{IN} \right] \Delta x \Delta z$$

όπου:

- $(q_y)_{OUT}$: ροή εξόδου από τον αντιπροσωπευτικό στοιχειώδη όγκο, διαμέσου του επιφάνειας (πλευράς) $\Delta x \Delta z$
- $(q_y)_{IN}$: ροή εισόδου στον αντιπροσωπευτικό στοιχειώδη όγκο, διαμέσου του επιφάνειας (πλευράς) $\Delta x \Delta z$

Ενώ, μπορεί επίσης να γραφεί με τη μορφή:

$$\frac{\left[(q_y)_{OUT} - (q_y)_{IN} \right]}{\Delta y} (\Delta x \Delta y \Delta z) = \frac{\partial q_y}{\partial y} (\Delta x \Delta y \Delta z)$$

Ανάλογες σχέσεις ισχύουν και για τους άξονες x και z . Συνεπώς, η συνολική μεταβολή της ροής είναι ίση με τη μεταβολή της αποθήκευσης και εκφράζεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z = \text{Μεταβολή της αποθήκευσης}$$

Στην περίπτωση ύπαρξης πηγής επαναφόρτισης (πηγάδι άντλησης ή εμπλουτισμού) εντός του αντιπροσωπευτικού στοιχειώδη όγκου τότε ο ογκομετρικός ρυθμός εισροής υπολογίζεται από τη σχέση: $R^* \Delta x \Delta y \Delta z$. Έτσι προκύπτει ότι:

$$\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} - R^* \right) \Delta x \Delta y \Delta z = \text{Μεταβολή της αποθήκευσης}$$

Η μεταβολή της αποθηκευτικότητας εκφράζεται από την ειδική αποθηκευτικότητα S_s , η οποία ορίζεται ως ο όγκος του νερού που απελευθερώνεται ανά μονάδα μεταβολής του υδραυλικού ύψους και ανά μονάδα όγκου του υδροφορέα.

$$S_s = - \frac{\Delta V}{\Delta h \Delta x \Delta y \Delta z}$$

Έχοντας κάνει την παραδοχή ότι το ΔV είναι εγγενώς θετικό όταν το Δh είναι αρνητικό ή ότι το νερό απελευθερώνεται όταν το υδραυλικό ύψος μειώνεται. Ο ρυθμός μεταβολής της αποθήκευσης στον αντιπροσωπευτικό στοιχειώδη όγκο είναι:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = -S_s \frac{\Delta h}{\Delta t} \Delta x \Delta y \Delta z$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις που προαναφέρθηκαν και διαιρώντας με το $\Delta x \Delta y \Delta z$, η εξίσωση του ισοζυγίου του νερού λαμβάνει τη μορφή:

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} = -S_s \frac{\partial h}{\partial t} + R^*$$

Επειδή όμως η παροχή δεν είναι άμεσα μετρήσιμη, η παραπάνω σχέση παρουσιάζει μικρή χρησιμότητα. Ο νόμος του Darcy χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της σχέσης μεταξύ του q και του h μιας και το υδραυλικό ύψος είναι ένα μέγεθος άμεσα μετρήσιμο. Συνεπώς, ο νόμος του Darcy στις τρεις διαστάσεις έχει τη μορφή:

$$q_x = -K_x \frac{\partial h}{\partial x}$$

$$q_y = -K_y \frac{\partial h}{\partial y}$$

$$q_z = -K_z \frac{\partial h}{\partial z}$$

Αρχικά, έγινε η υπόθεση ότι οι συνιστώσες της υδραυλικής αγωγιμότητας είναι παράλληλες με τους άξονες x , y και z . Στην περίπτωση όμως που κάτι τέτοιο δεν ισχύει λόγω της υφιστάμενης γεωλογίας (η γεωλογία είναι τέτοια ώστε δεν είναι εφικτό να ευθυγραμμιστούν οι κύριες κατευθύνσεις του τανυστή της υδραυλικής αγωγιμότητας με ένα ευθύγραμμο σύστημα συντεταγμένων) κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή μιας τροποποιημένης μορφής της εξίσωσης που χρησιμοποιεί όλα τις συνιστώσες του τανυστή της υδραυλικής αγωγιμότητας. Επομένως, ο τανυστής της υδραυλικής αγωγιμότητας γράφεται ως:

$$\bar{K} = \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{bmatrix}$$

Οι συνιστώσες του τανυστή της υδραυλικής αγωγιμότητας μπορούν να μετρηθούν κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής άντλησης, όμως όταν είναι γνωστές οι κύριες κατευθύνσεις, γίνεται περιστροφή των συντεταγμένων έτσι ώστε τα στοιχεία εκτός της κύριας διαγωνίου να είναι ίσα με το μηδέν. Αυτό επιτυγχάνεται με τον καθορισμό ενός συνολικού συστήματος συντεταγμένων για το πρόβλημα στο σύνολό του, όπως επίσης και επιμέρους (τοπικών) συστημάτων συντεταγμένων για κάθε στοιχείο του πλέγματος. Στα τοπικά συστήματα συντεταγμένων, οι συντεταγμένες εκτός της κύριας διαγωνίου είναι ίσες με μηδέν. Με τη διαδικασία της περιστροφής των συντεταγμένων, είναι δυνατό να προκύψουν εξισώσεις που αφορούν τις κύριες συνιστώσες της υδραυλικής αγωγιμότητας που ορίζονται στο τοπικό σύστημα συντεταγμένων, για τις συνιστώσες του τανυστή της υδραυλικής

αγωγιμότητας του ολικού συστήματος συντεταγμένων [Anderson and Woessner, 1991].

4.3.3 Αριθμητικές μέθοδοι

Η επίλυση των εξισώσεων που προαναφέρθηκαν με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων καθίσταται εφικτή μόνο όταν γίνονται οι κατάλληλες απλοποιήσεις. Μεταξύ των απλοποιήσεων αυτών συνήθως περιλαμβάνονται παραδοχές που έχουν να κάνουν με την ομοιογένεια και την ύπαρξη μονοδιάστατης ή δισδιάστατης ροής. Με εξαίρεση εφαρμογές στον τομέα της υδραυλικής, οι αναλυτικές λύσεις δεν παρουσιάζουν ευρεία χρήση σε πρακτικές εφαρμογές. Οι αριθμητικές μέθοδοι από την άλλη είναι πολύ πιο ευέλικτες. Στον τομέα της μοντελοποίησης της υπόγειας ροής χρησιμοποιούνται κυρίως οι πέντε ακόλουθες αριθμητικές μέθοδοι:

- μέθοδοι πεπερασμένων διαφορών
- μέθοδοι πεπερασμένων στοιχείων
- μέθοδοι ολοκληρωμένων πεπερασμένων διαφορών
- μέθοδοι αναλυτικών στοιχείων
- μέθοδοι ολοκληρωμένων οριακών εξισώσεων

Οι δύο τελευταίοι τύποι αριθμητικών μεθόδων είναι σχετικά νέοι και άρα παρουσιάζουν περιορισμένη εφαρμογή. Από την άλλη, οι μέθοδοι των ολοκληρωμένων πεπερασμένων διαφορών παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με τις μεθόδους των πεπερασμένων στοιχείων. Οι δύο τύποι μεθόδων που χρησιμοποιούνται κυρίως στη μοντελοποίηση της υπόγειας ροής είναι αυτοί των πεπερασμένων διαφορών και των πεπερασμένων στοιχείων.

Η επιλογή μεταξύ ενός μοντέλου που βασίζεται σε μια μέθοδο πεπερασμένων διαφορών και μιας μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων εξαρτάται από τη φύση του προβλήματος που πρέπει να λυθεί καθώς και από τις προτιμήσεις του χρήστη. Τα μοντέλα που βασίζονται σε μεθόδους πεπερασμένων διαφορών είναι εύκολα στην κατανόηση και τον προγραμματισμό. Γενικά, λιγότερα δεδομένα χρειάζονται για την κατασκευή ενός πλέγματος πεπερασμένης διαφοράς. Αντιθέτως, οι μέθοδοι πεπερασμένων στοιχείων προσεγγίζουν καλύτερα όρια ακανόνιστου σχήματος σε σχέση με τις μεθόδους πεπερασμένων διαφορών. Είναι ευκολότερη η προσαρμογή του μεγέθους των επιμέρους στοιχείων καθώς και της θέσης των ορίων με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, καθιστώντας έτσι πολύ πιο εύκολο τον έλεγχο της επίδρασης των αποστάσεων των κόμβων στη λύση της εφαρμόσιμης μεθόδου. Επιπλέον, οι μέθοδοι των πεπερασμένων στοιχείων είναι καλύτερες στο χειρισμό των εσωτερικών ορίων, ενώ προσομοιώνουν καλύτερα σημειακές πηγές, δεξαμενές, επιφάνειες που παρουσιάζουν διαρροή και κινούμενους υδροφόρους

ορίζοντες. Σε άλλους τύπους προβλημάτων, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται κυρίως από τις προτιμήσεις του χρήστη.

Έχει ειπωθεί ότι οι μέθοδοι πεπερασμένων διαφορών είναι μια ειδική περίπτωση των μεθόδων πεπερασμένων στοιχείων. Παρόλα αυτά όμως οι μέθοδοι αυτές παρουσιάζουν μια σημαντική διαφορά. Οι μέθοδοι των πεπερασμένων διαφορών υπολογίζουν μία τιμή υδραυλικού ύψους που αντιστοιχεί στον κόμβο, ενώ ταυτόχρονα η τιμή αυτή είναι ο μέσος όρος του υδραυλικού ύψους του κελιού που περιβάλλει τον κόμβο. Δε γίνονται υποθέσεις σχετικά με τη μορφή της μεταβολής του υδραυλικού ύψους από τον ένα κόμβο στον άλλο. Αντιθέτως, οι μέθοδοι των πεπερασμένων στοιχείων, καθορίζουν επακριβώς τη μεταβολή του υδραυλικού ύψους εντός ενός στοιχείου με τη χρήση συναρτήσεων παρεμβολής. Έτσι, τα υδραυλικά ύψη υπολογίζονται χάριν ευκολίας στους κόμβους, αλλά με την εφαρμογή συναρτήσεων παρεμβολής είναι εφικτός ο καθορισμός του υδραυλικού ύψους σε οποιοδήποτε σημείο [Anderson and Woessner, 1991].

4.3.3.1 Μέθοδοι πεπερασμένων διαφορών

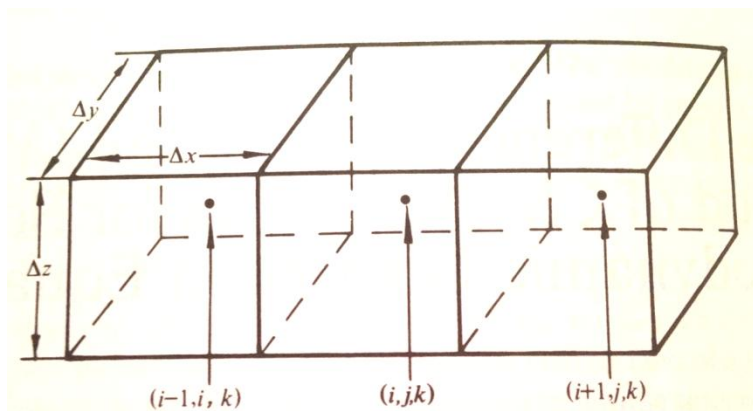
Οι προσεγγιστικές μέθοδοι των πεπερασμένων διαφορών για τις παραγώγους συγκαταλέγονται ως μέθοδοι μεταξύ των απλούστερων και παλιότερων μεθόδων επίλυσης διαφορικών εξισώσεων. Η έλευση των τεχνικών των πεπερασμένων διαφορών σε αριθμητικές εφαρμογές έλαβε χώρα στις αρχές της δεκαετίας του πενήντα και η ανάπτυξή τους τονώθηκε από την εμφάνιση των ηλεκτρονικών υπολογιστών, η οποία προσέφερε το κατάλληλο υπόβαθρο για την αντιμετώπιση σύνθετων προβλημάτων του τομέα της επιστήμης και της τεχνολογίας. Τα θεωρητικά αποτελέσματα που έχουν ληφθεί κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε δεκαετιών δίνουν κυρίως έμφαση στην ακρίβεια, τη σταθερότητα και τη σύγκλιση των μεθόδων πεπερασμένων διαφορών των μερικών διαφορικών εξισώσεων [Laboratoire Jacques-Louis Lions].

Οι μέθοδοι των πεπερασμένων διαφορών περιλαμβάνουν για την κατασκευή τους τρία βασικά βήματα [Ne-Zheng Sun, 1989]:

1. Η περιοχή ροής χωρίζεται με τη χρήση πλέγματος και ο χρόνος σε χρονικά βήματα.
2. Οι μερικές παράγωγοι που εμπλέκονται στις μερικές διαφορικές εξισώσεις αντικαθίστανται από τις προσεγγίσεις τους των πεπερασμένων διαφορών. Έτσι, οι μερικές διαφορικές εξισώσεις μετασχηματίζονται σε ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων.
3. Το αλγεβρικό σύστημα επιλύεται και οι τιμές των κόμβων της άγνωστης συνάρτησης καθορίζονται. Αυτές οι διακριτές τιμές περιγράφουν κατά προσέγγιση τη χωροχρονική κατανομή των αγνώστων μεταβλητών.

Προσέγγιση παραγώγων με πεπερασμένες διαφορές

Θεωρώντας ότι υπάρχουν τρεις γειτονικοί κόμβοι κατά μήκος του άξονα x , $(x - \Delta x, y, z)$, (x, y, z) και $(x + \Delta x, y, z)$ στο κέντρο κάθε κύβου όπως φαίνεται στην **Εικόνα 18**. Εάν οι κόμβοι αριθμηθούν σύμφωνα με τον αριθμό των γραμμών του πλέγματος, μπορούν να συμβολιστούν ως εξής: $(i - 1, j, k)$, (i, j, k) και $(i + 1, j, k)$. Οι χωρικές αποστάσεις μεταξύ των τριών διευθύνσεων του πλέγματος συμβολίζονται ως: Δx , Δy και Δz .



Εικόνα 18: Τρεις γειτονικοί κόμβοι κατά μήκος της διεύθυνσης x [Ne-Zheng Sun, 1989]

Τα αναπτύγματα του Taylor που επικεντρώνονται γύρω από τον κόμβο (x, y, z, t) είναι:

$$C(x + \Delta x, y, z, t) = C(x, y, z, t) + \frac{\partial C}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \frac{(\Delta x)^2}{2} + 0[(\Delta x)^3]$$

Επίσης ισχύει ότι:

$$C(x - \Delta x, y, z, t) = C(x, y, z, t) - \frac{\partial C}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \frac{(\Delta x)^2}{2} + 0[(\Delta x)^3]$$

Σε αυτές τις εξισώσεις, οι τιμές των χωρικών παραγώγων στο δεξί τμήμα υπολογίζονται στο σημείο (x, y, z, t) . Επιλύοντας την πρώτη εξίσωση από τα αναπτύγματα του Taylor προκύπτει ότι:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C(x + \Delta x, y, z, t) - C(x, y, z, t)}{\Delta x} + 0(\Delta x)$$

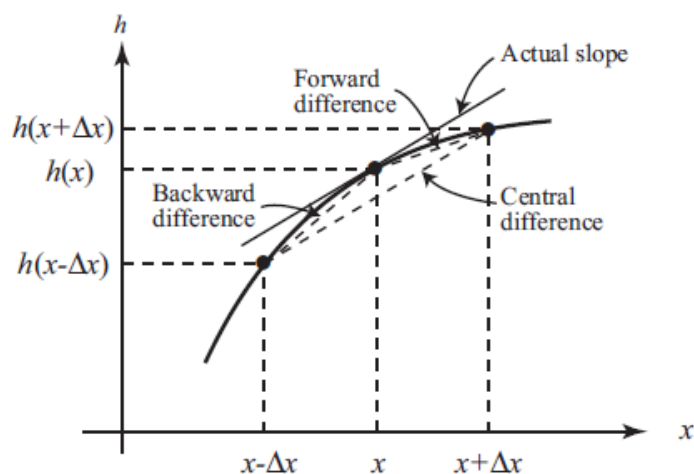
Ενώ επιλύοντας τη δεύτερη εξίσωση από τα αναπτύγματα του Taylor προκύπτει ότι:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C(x, y, z, t) - C(x - \Delta x, y, z, t)}{\Delta x} + 0(\Delta x)$$

Με την αφαίρεση του δεύτερου αναπτύγματος του Taylor από το πρώτο προκύπτει ότι:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C(x + \Delta x, y, z, t) - C(x - \Delta x, y, z, t)}{2\Delta x} + O[(\Delta x)^2]$$

Αμελώντας τους δεύτερους όρους της δεξιάς πλευράς των τριών τελευταίων εξισώσεων, προκύπτουν τρεις προσεγγιστικές εξισώσεις. Οι εξισώσεις αυτές καλούνται ως ο προς τα εμπρός, ο προς τα πίσω και ο κεντρικός τύπος διαφοράς αντιστοίχως. Στην **Εικόνα 19** παρουσιάζεται η γεωμετρική απεικόνιση της προς τα πίσω, προς τα μπροστά και της κεντρικής προσέγγισης διαφοράς της παραγώγου μιας συνάρτησης. Οι όροι που αμελούνται από τους υπολογισμούς είναι γνωστοί ως σφάλματα αποκοπής και υποδηλώνουν την πιθανή τάξη των σφαλμάτων όταν η παράγωγος του αριστερού τμήματος της εξίσωσης εκφράζεται από τον πρώτο όρο του δεξιού τμήματος της εξίσωσης.



Εικόνα 19: Γεωμετρική απεικόνιση της προς τα πίσω, προς τα μπροστά και της κεντρικής προσέγγισης διαφοράς της παραγώγου μιας συνάρτησης [Bear and Cheng 2010]

Το άθροισμα των δύο αναπτυγμάτων του Taylor δημιουργεί την προσέγγιση της πεπερασμένης διαφοράς της παραγώγου δεύτερης τάξης:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C(x + \Delta x, y, z, t) - 2C(x, y, z, t) + C(x - \Delta x, y, z, t)}{(\Delta x)^2}$$

Το σφάλμα αποκοπής αυτής της προσέγγισης είναι το $O[(\Delta x)^2]$. Χρησιμοποιώντας την αρίθμηση των κόμβων η εξίσωση αυτή μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$\left. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right|_{(i,j,k)} = \frac{C_{i+1,j,k} - 2C_{i,j,k} + C_{i-1,j,k}}{(\Delta x)^2}$$

Για τη μικτή μερική παράγωγο ισχύει ότι:

$$\left. \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial y} \right|_{(i,j,k)} = \frac{C_{i+1,k} - C_{i-1,j,k} - C_{i+1,j-1,k} + C_{i-1,j-1,k}}{4\Delta x \Delta y}$$

Στην προκειμένη περίπτωση το σφάλμα αποκοπής είναι ίσο με: $0[(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2]$.

Παρομοίως, μπορούν να παραχθούν οι προσεγγίσεις των πεπερασμένων διαφορών των άλλων μερικών παραγώγων όπως: $\partial C/\partial t$, $\partial C/\partial y$, $\partial^2 C/\partial y^2$, ..., $\partial^2 C/\partial z^2$ και ούτω καθεξής. Έτσι, όλες οι μερικές παράγωγοι της συγκέντρωσης πρώτης και δεύτερης τάξης μπορούν να παρασταθούν από γραμμικούς συνδυασμούς των τιμών συγκέντρωσης σε αυτό τον κόμβο και των γειτονικών του κόμβων [Ne-Zheng Sun, 1989].

4.3.3.2 Μέθοδοι πεπερασμένων στοιχείων

Οι μέθοδοι των πεπερασμένων στοιχείων είναι ευρέως χρησιμοποιούμενοι στον κλάδο της μηχανικής. Τα εύσημα της ανάπτυξης των μεθόδων αυτών θα πρέπει να αποδοθούν κυρίως στο Γερμανό μαθηματικό Richard Courant (1888-1972). Στην ανάπτυξή τους και στην επιτυχή εφαρμογή τους σε πλειάδα επιστημονικών κλάδων συνετέλεσε και η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Ως μέθοδοι συγκαταλέγονται μεταξύ των πιο ισχυρών και ευέλικτων μεθόδων για την κατασκευή των προσεγγιστικών λύσεων προβλημάτων συνωριακών τιμών.

Η κύρια ιδέα στην οποία βασίζεται η ανάπτυξη μιας μεθόδου πεπερασμένης τιμής είναι η αντικατάσταση του διαστήματος Hilbert V από την οποία εκφράζεται το ανάπτυγμα της απόκλισης από ένα υποχώρο πεπερασμένων διαστάσεων V_h . Πιο συγκεκριμένα στις μεθόδους πεπερασμένων στοιχείων, η περιοχή Ω υποδιαιρείται σε ένα τμήμα ή πλέγμα T_h , δηλαδή μία (δυναμικά μεγάλη) συλλογή γεωμετρικά απλών στοιχείων ενώ το προσεγγιστικό διάστημα V_h αποτελείται από τμηματικές πολυωνυμικές συναρτήσεις για κάθε στοιχείο K του πλέγματος T_h . Η παράμετρος h συμβολίζει εδώ το βήμα της διακριτοποίησης, δηλαδή το στοιχειώδες μέγεθος των στοιχείων K στο πλέγμα T_h , όπως ορίζεται από τη σχέση:

$$h = \max \text{diam}(K) \text{ με } K \in T_h$$

Συνήθως, μία βάση του T_h αποτελείται από συναρτήσεις οι οποίες είναι περιορισμένες σε ένα ή παραπάνω στοιχεία του T_h και τα πολυώνυμα είναι συνήθως χαμηλού βαθμού. Ως εκ τούτου, όταν $h \rightarrow 0$ το διάστημα V_h θα προσομοιώνει όλο και καλύτερα το διάστημα V , ενώ το μητρώο δυσκαμψίας A θα είναι αραιό μιας και οι περισσότεροι από τους συντελεστές του θα είναι ίσοι με το μηδέν [Laboratoire Jacques-Louis Lions].

Επειδή οι μέθοδοι πεπερασμένων στοιχείων χρησιμοποιούν στοιχεία τριγωνικού σχήματος αλλά και διάφορα ακανόνιστου σχήματος στοιχεία, η υποδιαίρεση του εκάστοτε υπό μελέτη τμήματος μπορεί να είναι αδόμητη, πράγμα που σημαίνει ότι οι κόμβοι από τους οποίους σχηματίζονται τα στοιχεία, μπορούν να είναι με αυθαίρετο τρόπο διάσπαρτοι στο πεδίο, σε αραιά ή συμπυκνωμένα μοτίβα για το σχηματισμό στοιχείων μεταβλητού μεγέθους. Αυτή η ευελιξία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όχι μόνο για τις περιοχές ακανόνιστου σχήματος, αλλά επίσης και για τη συγκέντρωση στοιχείων σε περιοχές όπου υπάρχουν μεγαλύτερες διακυμάνσεις της μεταβλητής ενδιαφέροντος και όπου ακόμη απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια (π.χ. γύρω από γεωτρήσεις άντλησης ύδατος). Πρέπει να σημειωθεί ότι, το ευθύγραμμο πλέγμα των μεθόδων πεπερασμένων στοιχείων παρουσιάζει κάποια δυσκολία στην επίτευξη των παραπάνω απαιτήσεων.

Γενικά, υπάρχουν κάποιες διαφορετικές θεωρητικές διατυπώσεις για τις μεθόδους των πεπερασμένων στοιχείων. Στον τομέα της δομικής μηχανικής, η ανάπτυξη των μεθόδων πεπερασμένων στοιχείων βασίζεται συνήθως στη βασική θεώρηση της αρχής της ενέργειας. Η τελευταία παίρνει τη μορφή της ελάχιστης συνολικής δυναμικής ενέργειας. Αυτή η μορφή έχει τις ρίζες της στη μέθοδο του Ritz. Για τα προβλήματα που σχετίζονται με τα υπόγεια ύδατα, που διέπονται από την εξίσωση του Laplace ή την εξίσωση της διάχυσης, εφαρμόζεται διαφορετική μορφή εξισώσεων πεπερασμένων στοιχείων που είναι γνωστές ως σταθμισμένες υπολειμματικές μέθοδοι (weighted residual methods), ιδιαίτερα, χρησιμοποιείται συχνά η εκδοχή της μεθόδου Galerkin [Bear and Cheng, 2010].

4.3.3.3 Σύγκριση μεθόδων πεπερασμένων στοιχείων, μεθόδων πεπερασμένων διαφορών ή μεθόδων πεπερασμένων χωρίων

Οι βασικές αρχές διακριτοποίησης που διέπουν τις μεθόδους πεπερασμένων διαφορών και τις μεθόδους πεπερασμένων χωρίων, παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα. Και οι δύο προσεγγίσεις έχουν βασική τους θεώρηση το διαμερισμό της περιοχής μελέτης σε πολλά μικρά κομμάτια, αν και καμία από τις δύο δε λαμβάνει υπόψιν το ανάπτυγμα της απόκλισης του εκάστοτε προβλήματος.

Στην πραγματικότητα, η συντριπτική πλειοψηφία των μεθόδων πεπερασμένων διαφορών μπορεί να συναχθεί από μεθόδους πεπερασμένων στοιχείων, εφόσον το πρόβλημα έχει λάβει υπόψιν το ανάπτυγμα της απόκλισης του εκάστοτε προβλήματος. Αντίθετα κάτι τέτοιο είναι λιγότερο προφανές για τις μεθόδους των πεπερασμένων στοιχείων. Άλλωστε, έχουν αναπτυχθεί ισχυρά θεωρητικά μαθηματικά εργαλεία για τη μελέτη των μεθόδων πεπερασμένων στοιχείων. Οι μέθοδοι των πεπερασμένων στοιχείων έχουν πολλά εγγενή πλεονεκτήματα [Laboratoire Jacques-Louis Lions]:

- Η ευελιξία του σχηματισμού σε αυθαίρετα πολύπλοκες γεωμετρίες και η δυνατότητα για τον τοπικό περιορισμό του πλέγματος T_h , για την προσέγγιση λύσεων που παρουσιάζουν ιδιαιτερότητες.
- Οι οριακές συνθήκες λαμβάνονται με φυσικό τρόπο υπόψιν στο χώρο V στη διατύπωση της διακύμανσης και στην εσωτερική προσέγγιση του V_h
- Το γενικό πλαίσιο των προσεγγίσεων διακύμανσης είναι βολικό για την ανάλυση των σφαλμάτων.

Άλλες μέθοδοι διακύμανσης που έχουν αναπτυχθεί, είναι οι φασματικές μέθοδοι, οι οποίες είναι ειδικά προσαρμοσμένες για την προσέγγιση ομαλών λύσεων, αλλά η εφαρμογή τους περιορίζεται σε απλές γεωμετρίες. Μία άλλη κατηγορία μεθόδων που έχει αναπτυχθεί είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν ως βάση τους τα κυματίδια.

Όπως αναφέρεται και στη συνέχεια, το μοντέλο προσομοίωσης UTCHEM που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία βασίζεται στις μεθόδους πεπερασμένων διαφορών. Παρότι όμως όπως έχει προαναφερθεί, οι μέθοδοι πεπερασμένων στοιχείων προσομοιώνουν καλύτερα και πιο αποτελεσματικά δύσκολες οριακές συνθήκες, το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας διενεργήθηκε με τη χρήση μιας ορθογώνιας διάταξης. Συνεπώς οι οριακές συνθήκες του παρόντος προβλήματος δεν παρουσίαζαν κάποια ιδιαίτερη γεωμετρία, με αποτέλεσμα να καθίσταται εφικτή η χρήση των μεθόδων πεπερασμένων διαφορών για την προσομοίωσή τους. Επιπλέον, η μελέτη των DNAPLs είναι από μόνη της ένα ιδιαίτερα δύσκολο και απαιτητικό έργο κι έτσι οποιαδήποτε διευκόλυνση προς το τομέα αυτό είναι κάτι περισσότερο από αναγκαία.

5. Μοντέλο UTCHEM-9.0

5.1 Εισαγωγή

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι το UTCHEM-9.0. Το μοντέλο αυτό, είναι ένας τρισδιάστατος πολυσύνθετος (πολλών συστατικών), πολυφασικός προσομοιωτής πεπερασμένων διαφορών που εφαρμόζεται στην ανάλυση της μεταφοράς ρύπων όπως επίσης και στην ενισχυμένη αποκατάσταση υδροφορέων από υγρούς ρύπους μη υδατικής φάσης (NAPLs) με τη χρήση επιφανειοδραστικών. Κατασκευάστηκε από το Πανεπιστήμιο του Texas στο Austin και πιο συγκεκριμένα από το Cockrell School of Engineering. Η ανάπτυξη του μοντέλου UTCHEM χρηματοδοτήθηκε από το Κέντρο Έρευνας και Ανάπτυξης του Αμερικανικού Στρατού μέσω του Στρατηγικού Προγράμματος Περιβαλλοντικής Έρευνας και Ανάπτυξης, όπως επίσης και από την Πολιτεία του Τέξας από το Πρόγραμμα Προηγμένης Τεχνολογίας. Αρχικά, στόχος ήταν η χρήση του στις παρακάτω εφαρμογές υπογείων υδάτων:

- διήθηση των NAPLs (υγρά μη υδατικής φάσης) τόσο στην κορεσμένη όσο και στην ακόρεστη ζώνη
- Partitioning Interwell Tracer Tests (PITTs) στην κορεσμένη και την ακόρεστη ζώνη
- αποκατάσταση με τη χρήση επιφανειοδραστικών (SEAR) ή/και πολυμερών, αφρού με επιφανειοδραστική δράση ή διαλυτών
- βιοαποκατάσταση

Το Τμήμα του Εθνικού Γραφείου Τεχνολογίας Πετρελαίου και Ενέργειας και βιομηχανικές θυγατρικές υποστήριξαν και χρηματοδότησαν την ανάπτυξη του UTCHEM για εφαρμογές στον τομέα του πετρελαίου όπως αυτοί που αναφέρονται ακολούθως:

- δοκιμές ιχνηθέτη για το χαρακτηρισμό μονού και διπλού πορώδους δεξαμενών πετρελαίου
- ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου με τη χρήση επιφανειοδραστικών συμπεριλαμβανομένης της χρήσης πολυμερών και αφρού
- πλημμύρα πολυμερών (polymer flooding) για ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου
- χημική πλημμύρα (chemical flooding) υψηλού pH για ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου
- μικροβιακά βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου
- έλεγχος των προφίλ πετρελαιοπηγών με τζελ πολυμερούς
- διαμόρφωση μοντελοποίησης των βλαβών που προέρχονται από πετρελαιοπηγές

Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, το μοντέλο μπορεί να λάβει υπόψιν τις εξής παραμέτρους: τα τριχοειδή φαινόμενα, την τριφασική σχετική διαπερατότητα (φάσεις νερού-αερίου-οργανικών ή φάσεις νερού-οργανικών-μικρογαλακτώματος), τη διασπορά, τη διάχυση, την προσρόφηση, χημικές αντιδράσεις, φαινόμενα μεταφοράς μάζας μεταξύ φάσεων κάτω από δυναμικές συνθήκες όπως επίσης και άλλα σχετικά φαινόμενα.

Το μοντέλο βασίζεται στη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών και χρησιμοποιεί δευτέρου και τρίτου βαθμού προσεγγίσεις για όλες τις μεταβλητές του χώρου και του χρόνου καθώς και μειωτή ροής για τον περιορισμό της συνολικής διακύμανσης. Μίγματα από επιφανειοδραστικό, αλκοόλη, νερό και NAPL μπορούν να σχηματίσουν πολλούς τύπους φάσεων μικκυλίου και μικρογαλακτώματος με μια περίπλοκη και σημαντική εξάρτηση από πολλές μεταβλητές. Το μοντέλο συμπεριφοράς φάσεων είναι υψίστης σημασίας για την προσέγγιση που χρησιμοποιείται στο UTCHEM και επιτρέπει να λαμβάνεται υπόψιν το πλήρες εύρος των συχνά παρατηρούμενων μικκυλίων και μικρογαλακτωμάτων που είναι σχετικές με την τεχνική της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση επιφανειοδραστικών. Οι άλλες ιδιότητες που παρουσιάζουν συσχέτιση με τα επιφανειοδραστικά όπως: η προσρόφηση, η διεπιφανειακή τάση, η τριχοειδής πίεση, ο τριχοειδής αριθμός και το ιξώδες του μικρογαλακτώματος εξαρτώνται όλα από ένα ακριβές μοντέλο συμπεριφοράς φάσης. Αυτό έχει αποδειχτεί ότι είναι μία ιδιαίτερα επιτυχής προσέγγιση για τη μοντελοποίηση της ανάκτησης πετρελαίου με τη χρήση επιφανειοδραστικών, γι αυτό και προσαρμόστηκε στη μοντελοποίηση της τεχνικής της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση επιφανειοδραστικών. Παρόλα αυτά, υπάρχουν πολλές σημαντικές διαφορές μεταξύ του πετρελαίου και των περιβαλλοντικών εφαρμογών των επιφανειοδραστικών, με αποτέλεσμα να κριθεί αναγκαία η προσθήκη πολλών νέων χαρακτηριστικών για τη μοντελοποίηση μεταφοράς ρύπων και της διαδικασίας της αποκατάστασης οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια.

Πρόσφατα το μοντέλο εξελίχθηκε ώστε να περιλαμβάνει την ικανότητα προσομοίωσης της τεχνικής ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση συνδιαλυτών όπως π.χ. αιθανόλης. Τη δυνατότητα προσομοίωσης της έκπλυσης με τη χρήση συνδιαλυτών αντί επιφανειοδραστικών εισήγαγαν πρώτοι οι Reitsma and Kueper (1998a, 1998b) κι έτσι κατέστησαν το UTCHEM ένα από τα λίγα μοντέλα προσομοίωσης που έχει τη δυνατότητα αυτή. Οι Roeder and Falta (2001) τροποποίησαν τον κώδικα του UTCHEM ο οποίος αρχικά είχε αναπτυχθεί από τους Pore and Nelson (1978) για την προσομοίωση της ενισχυμένης ανάκτησης NAPL με τη χρήση πολυμερών ή επιφανειοδραστικών και εν συνεχεία τη μοντελοποίηση ασταθών συνθηκών οι οποίες μπορεί να εμφανίζονται τη διάρκεια της έκπλυσης DNAPLs με συνδιαλύτες. Οι Li and Fu (1992) ανέπτυξαν τη μέθοδο υπολογισμού της διεπιφανειακής τάσης η οποία ενισχύει τη δυνατότητα του μοντέλου UTCHEM να

προσομοιώνει την πλημμύρα με συνδιαλύτη των NAPLs. Οι κατάλληλες τροποποιήσεις στον κώδικα για τη συμπερίληψη της μεθόδου υπολογισμού της διεπιφανειακής τάσης έγιναν από τους Liang and Falta (2008). Επιπλέον, οι Liang and Falta (2008) χρησιμοποίησαν το UTCHEM για τη μοντελοποίηση της αποκατάστασης (από τη ρύπανση με DNAPL) ενός πεδίου μεγάλης κλίμακας με τη χρήση διαλύματος έκπλυσης με συνδιαλύτη στο οποίο το ποσοστό της περιεχόμενης αιθανόλης ανήλθε στο (95%). Επίσης, αξιολόγησαν την επίδραση της αρχικής κατανομής του NAPL στις προσομοιώσεις του μοντέλου. Η μοντελοποίηση της τεχνικής αυτής αποτελεί και το πεδίο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Πολλά είδη NAPLs χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες από πολλές βιομηχανίες σε όλο τον κόσμο. Εξαιτίας της διαδεδομένης τους χρήσης, οργανικά υγρά βρίσκονται μεταξύ των πιο κοινών ρύπων του εδάφους και των υπόγειων υδάτων. Από τους οργανικούς χημικούς ρυπαντές οι οποίοι έχουν ανιχνευτεί στα υπόγεια ύδατα, τα πυκνά υγρά μη υδατικής φάσης (DNAPLs) όπως οι χλωριωμένοι διαλύτες συγκαταλέγονται στα πιο συχνά και περισσότερο σοβαρά είδη που απαντώνται. Τα DNAPLs είναι πιο πυκνά (βαριά) από το νερό, συνήθως πτητικά και μόνο ελαφρώς διαλυτά στο νερό. Πολλές συμβατικές τεχνικές αποκατάστασης όπως αυτή της άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat), της εξαγωγής ατμού (vapor extraction) και του in situ bioremediation έχουν αποδειχτεί ότι είναι ανεπιτυχείς ή περιορισμένης αποτελεσματικότητας στην αποκατάσταση εδαφών και υπογείων υδάτων που έχουν ρυπανθεί από DNAPLs, εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας, της μεγάλης διεπιφανειακής τάσης και της τάσης βύθισης κάτω από το επίπεδο του υδροφόρου ορίζοντα που παρουσιάζουν τα περισσότερα DNAPLs. Η ενισχυμένη αποκατάσταση υδροφορέων με τη χρήση συνδιαλυτών αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία τουλάχιστον αποφεύγει μερικά από τα προβλήματα και τους περιορισμούς πολλών άλλων μεθόδων αποκατάστασης.

Τα επιφανειοδραστικά έχουν μελετηθεί και αξιολογηθεί επί σειρά ετών από τη βιομηχανία του πετρελαίου, για τη βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου από δεξαμενές πετρελαίου (Nelson and Pope, 1978). Τα επιφανειοδραστικά εγχύονται για να δημιουργήσουν χαμηλή διεπιφανειακή τάση, να μειώσουν τις τριχοειδείς δυνάμεις και έτσι να ακινητοποιηθεί το παγιδευμένο πετρέλαιο. Η διαλυτοποίηση και η ακινητοποίηση είναι δύο μηχανισμοί μέσω των οποίων τα επιφανειοδραστικά μπορούν να ενισχύσουν την απομάκρυνση των NAPLs από κορεσμένες ζώνες. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της διαλυτότητας χωρίς ταυτοχρόνως να δημιουργούνται συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής διεπιφανειακής τάσης ή ακινητοποίησης του παγιδευμένου πετρελαίου. Η ενισχυμένη διαλυτότητα είναι ο κύριος μηχανισμός για την ανάκτηση των παγιδευμένων οργανικών υπολειμμάτων στην τεχνική της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση επιφανειοδραστικών (Fountain, 1992; Fountain and Hodge, 1992; Powers et

al., 1991; West And Harwell, 1992; Wunderlich et al., 1992; Brown et al., 1994; Pennell et al., 1994). Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του υπερχλωροαιθυλενίου (PCE) αυξάνεται κατά 300 φορές με την προσθήκη μίγματος που περιέχει 4% sodium diethyl και dioctyl sulfosuccinates (Abriola et al., 1993). Η τεχνική της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση επιφανειοδραστικών (SEAR), μπορεί ακόμη να βασιστεί στην ακινητοποίηση του υπολειμματικού DNAPL, κάτι το οποίο καθιστά αποτελεσματικότερη την αποκατάσταση, παρόλα αυτά ενέχει και μεγαλύτερο ρίσκο εξαιτίας της κινητικότητας της ελεύθερης φάσης του DNAPL.

Στόχος της μοντελοποίησης της τεχνικής SEAR είναι να βοηθήσει στην αύξηση της κλίμακας και τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού της τεχνικής, να αξιολογηθούν οι επιδόσεις της μεθόδου τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε κλίμακα πεδίου με αναφορά στους πιθανούς κινδύνους και την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, καθώς και να βελτιωθεί η κατανόηση των μηχανισμών της διαδικασίας, με απώτερο στόχο τη διερεύνηση εναλλακτικών στρατηγικών και προσεγγίσεων για τη διαδικασία της αποκατάστασης. Στο βαθμό που αυτοί οι στόχοι μοντελοποίησης ικανοποιούνται, ο κίνδυνος θα μειωθεί όπως επίσης και ο αριθμός των λαθών. Ακόμη, η απόδοση και η σχέση κόστους οφέλους της μεθόδου θα βελτιωθούν ενώ ταυτόχρονα θα ελαχιστοποιηθεί και ο αριθμός των επιτόπιων δοκιμών. Το μοντέλο θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα μοντελοποίησης των φαινομένων της συμμεταφοράς, της διασποράς και της μεταφοράς μάζας των συστατικών (επιφανειοδραστικό, νερό, οργανικοί ρυπαντές, αέρας) στον υδροφορέα υπό διαφορετικές συνθήκες άντλησης και έγχυσης. Τα περισσότερα πολυφασικά, πολυσύνθετα μοντέλα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία της περιβαλλοντικής μηχανικής (Abriola and Pinder 1985a,b; Baehr and Corapcioglu, 1987; Faust et al., 1989; Letniowski and Forsyth, 1990; Sleep and Sykes 1990; Mayer and Miller, 1990; Kalurachchi and Parker, 1990; Sleep and Sykes 1993;) είναι περιορισμένα στην εφαρμοσιμότητά τους με τον έναν ή τον άλλο τρόπο (μονοδιάστατη ή δισδιάστατη μοντελοποίηση, ενός συστατικού (single species), μεταφορά μάζας σε συνθήκες ισορροπίας, ανεπαρκής αριθμητική ακρίβεια και η έλλειψη μοντελοποίησης της αναμειξιμότητας η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της πλημμύρας του επιφανειοδραστικού). Τα μόνα μοντέλα που προσομοιώνουν την τεχνική της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση επιφανειοδραστικών, τα οποία εμφανίζονται στη βιβλιογραφία, είναι αυτά που αναφέρονται σε μονοφασική ροή των Wilson [1989], Wilson and Clarke [1991] και Abriola et al. [1993] με απλοποιημένη τη συμπεριφορά και τις ιδιότητες της φάσης του επιφανειοδραστικού. Κανένα από αυτά τα μοντέλα δεν κάνει λόγο για τα αποτελέσματα του επιφανειοδραστικού στη διεπιφανειακή τάση, τη συμπεριφορά φάσης του επιφανειοδραστικού, τον τριχοειδή αριθμό ή την προσρόφηση του επιφανειοδραστικού. Σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα, το μοντέλο UTCHEM δεν παρουσιάζει τους παραπάνω κοινούς περιορισμούς.

Κατά την εφαρμογή των διαδικασιών ενισχυμένης ανάκτησης πετρελαίου όπως η πλημμύρα πολυμερούς ή η πλημμύρα επιφανειοδραστικού/πολυμερούς έχει γίνει η χρήση πολυμερούς προκειμένου να μειωθεί η κινητικότητα του ρευστού, να βελτιωθεί η απόδοση καθαρισμού του πεδίου δηλαδή να αυξηθεί ο όγκος του διαπερατού μέσου που έρχεται σε επαφή σε κάθε δεδομένη χρονική στιγμή (Lake, 1989; Sorbie, 1991). Η απόδοση καθαρισμού μειώνεται εξαιτίας της επίδρασης της ύπαρξης μοτίβου στη γραμμή ροής του ρευστού, από τις επιδράσεις της βαρύτητας, viscous fingering, από τη δημιουργία καναλιών (προκαλούνται από διαφορές στη διαπερατότητα) όπως επίσης και από την ύπαρξη εμποδίων στη ροή. Τα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τεχνική SEAR για να αυξήσουν την απόδοση καθαρισμού όπως χρησιμοποιούνται στην ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου, ενώ η χρήση τους μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του κόστους, του κινδύνου και του χρόνου που απαιτείται για την αποκατάσταση του υδροφορέα. Υπό κάποιες ορισμένες συνθήκες, τα πολυμερή μπορούν να μειώσουν τη διασπορά και την προσρόφηση του επιφανειοδραστικού και αυτό αποτελεί ένα ακόμη προτέρημα της χρήσης τους. Συγκεντρώσεις πολυμερών της τάξης των 500 mg/L είναι πιθανό να επαρκούν για εφαρμογές της τεχνικής SEAR. Το επιπρόσθετο κόστος από τη χρήση πολυμερούς είναι μικρό σε σχέση με την πιθανή μείωση στο κόστος του επιφανειοδραστικού, υποθέτοντας ότι θα χρειαστούν λιγότεροι όγκοι πόρων επιφανειοδραστικού εξαιτίας της χρήσης πολυμερούς.

Οι συνδιαλύτες είναι ενώσεις οι οποίες είναι αναμίξιμες τόσο με το νερό όσο και με τα NAPLs. Μερικοί συνδιαλύτες, όπως είναι οι μικρού μοριακού βάρους αλκοόλες είναι ισχυρά διαλυτικά των DNAPLs. Η *in situ* πλημμύρα συνδιαλύτη περιλαμβάνει την έγχυση ενός μίγματος νερού και συνδιαλύτη και εν συνεχεία την έκπλυσή του μέσα από τη ζώνη της πηγής ρύπανσης του DNAPL. Όσο το διάλυμα του συνδιαλύτη περνά διαμέσου της ζώνης ρύπανσης, μεγάλες ποσότητες του DNAPL διαλύονται ή κινητοποιούνται. Το διαλυμένο ή κινητοποιημένο DNAPL στη συνέχεια συλλέγεται από τα πηγάδια ανάκτησης. Το μίγμα και ο τύπος του συνδιαλύτη που είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί διαφέρει από περίπτωση σε περίπτωση με αποτέλεσμα ανά περίπτωση οι μηχανισμοί απομάκρυνσης να είναι κυρίως δύο. Ο πρώτος εξ αυτών είναι η ενισχυμένη διάλυση του NAPL στην υδατική φάση και ο δεύτερος είναι η κινητοποίηση του NAPL. Η ενισχυμένη διάλυση περιλαμβάνει τη χρήση συνδιαλυτών για την αύξηση της υδατικής διαλυτότητας του DNAPL εξαιτίας του προτιμησιακού διαχωρισμού του συνδιαλύτη στην υδατική φάση χωρίς όμως τη μείωση της διεπιφανειακής τάσης (που αναπτύσσεται μεταξύ του DNAPL και του νερού) κάτω από την κρίσιμη τιμή της (Falta, 1998). Οι αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως σαν συνδιαλύτες για την αποκατάσταση μέσω της ενισχυμένης διάλυσης της ζώνης της πηγής ρύπανσης (Lunn and Kueper, 1997; Falta et al., 1999; Jawitz et al., 2000; Brooks et al., 2004). Η κινητοποίηση περιλαμβάνει τη χρήση συνδιαλυτών (κυρίως

μεγάλου μοριακού βάρους όπως είναι οι προπανόλες και οι βουτανόλες) για την αύξηση της κινητικότητας μέσω της μείωσης και πάλι της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ του DNAPL και της υδατικής φάσης, εξαιτίας του προτιμησιακού διαχωρισμού του συνδιαλύτη στην ελαϊκή φάση η οποία οδηγεί σε διόγκωση (Falta, 1998). Τα διαλύματα έκπλυσης που περιέχουν αλκοόλες σε μικρές αναλογίες ($< 20\%$) αυξάνουν κατά κύριο λόγο το μηχανισμό της διαλυτότητας του NAPL, ενώ μεγαλύτερες αναλογίες μπορούν επίσης να ενισχύσουν το μηχανισμό της κινητοποίησης του NAPL λόγω της σημαντικής μείωσης της διεπιφανειακής τάσης (Imhoff et al., 1995). Η αυξημένη κινητοποίηση μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση του κινδύνου της ρύπανσης, εξαιτίας των δυνάμεων βαρύτητας που μπορούν να επηρεάσουν τη μετακίνηση του DNAPL. Η τροποποίηση της πυκνότητας του DNAPL έχει προταθεί για τη μείωση της πιθανότητας μετακίνησης της ρύπανσης (Brandes and Farley, 1993; Lunn and Kueper, 199a,b; Roeder et al., 2001).

Το μοντέλο UTCHEM μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην προσομοίωση ενός μεγάλου εύρους διαδικασιών τόσο σε κλίμακα πεδίου όσο και σε κλίμακα εργαστηρίου. Οι εξισώσεις ισορροπίας είναι: οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας, μία εξίσωση που περιγράφει τη συνολική ισορροπία μέσω της οποίας μπορεί να καθοριστεί η πίεση για έως και τέσσερις φάσεις υγρών καθώς και η εξίσωση ενέργειας στην ισορροπία για τον καθορισμό της θερμοκρασίας. Ο αριθμός των συστατικών είναι μεταβλητός και εξαρτάται από την εφαρμογή, αλλά σίγουρα στην τεχνική αποκατάστασης με τη χρήση διαλυτών περιλαμβάνονται τουλάχιστον ο συνδιαλύτης, το NAPL και το νερό. Όταν περιλαμβάνονται ηλεκτρολύτες, ιχνηθέτες, επιφανειοδραστικά, πολυμερή και άλλα συχνά χρήσιμα συστατικά, ο αριθμός των συστατικών μπορεί να γίνει της τάξης των είκοσι ή και παραπάνω. Επιπλέον, όταν λαμβάνεται υπόψιν ο παράγοντας της γεωχημείας, τότε ένας μεγάλος αριθμός επιπρόσθετων συστατικών υδατικής και στερεής φάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

Ένα σημαντικό μέρος της ερευνητικής προσπάθειας στον τομέα της προσομοίωσης της χημικής πλημμύρας που έγινε από το Πανεπιστήμιο του Texas στο Austin, κατευθύνθηκε προς την ανάπτυξη και την εφαρμογή μοντέλων με αυξημένη ακρίβεια σε ό,τι αφορά τις φυσικές και τις χημικές ιδιότητες στο UTCHEM. Η ετερογένεια και οι μεταβολές στη σχετική διαπερατότητα και στην πίεση λόγω των τριχοειδών φαινομένων είναι επιτρεπτές μέσα στο πορώδες μέσο, έτσι για παράδειγμα κάθε gridblock μπορεί να έχει διαφορετική διαπερατότητα και πορώδες.

Η μοντελοποίηση της συμπεριφοράς φάσης του επιφανειοδραστικού και των συνδιαλυτών είναι βασισμένη εν μέρει στην αναπαράσταση του Hand, και πιο συγκεκριμένα στα διαγράμματα τριαδικής φάσης (Hand, 1939). Μια θεωρεία ψευδό-φάσης (Prouvost et al., 1984b; Prouvost et al., 1985) μειώνει τα μίγματα ρευστών του νερού, του πετρελαίου, του επιφανειοδραστικού σε μια ψευδο-

τριαδική σύσταση χώρου. Τα κύρια φυσικά φαινόμενα που μοντελοποιούνται είναι η πυκνότητα, το ιξώδες, η εξαρτώμενη από την ταχύτητα διασπορά, η μοριακή διάχυση, η προσρόφηση, η διεπιφανειακή τάση, η σχετική διαπερατότητα, η τριχοειδής πίεση, η τριχοειδής παγίδευση (συγκράτηση), η ιονανταλλαγή, καθώς και ιδιότητες σχετικές με τα πολυμερή και τζελ όπως η μείωση της διαπερατότητας, και η μη-Νευτώνεια ρεολογία. Η κινητοποίηση των φάσεων μοντελοποιείται διαμέσου της παγιδευμένης φάσης κορεσμού και της εξάρτησης της σχετικής διαπερατότητας από το βαθμό παγίδευσης.

Η χημεία των αντιδράσεων περιλαμβάνει την υδατική χημεία των ηλεκτρολυτών, την καταβύθιση/διάλυση των ορυκτών, τις αντιδράσεις ιονανταλλαγής (τη γεωχημική μέθοδο), τις αντιδράσεις των όξινων συστατικών του πετρελαίου με τις βάσεις του υδατικού διαλύματος (Bhuyan et al., 1990 and 1991) όπως επίσης και αντιδράσεις πολυμερών με παράγοντες (διασύνδεσης) για το σχηματισμό τζελ.

Για τη μοντελοποίηση της μεταφοράς μάζας σε δυναμικές συνθήκες -ενός οργανικού συστατικού από την ελαϊκή φάση στην πλούσια σε επιφανειοδραστικό ή συνδιαλύτη φάση μικρογαλακτώματος χρησιμοποιείται ένα γραμμικό μοντέλο μεταφοράς μάζας όμοιο με αυτό των Powers et al. [1991]. Ενώ η μεταφορά μάζας σε δυναμικές και πάλι συνθήκες συστατικών ανίχνευσης προσομοιώνεται από ένα γενικευμένο μοντέλο Coats-Smith (Smith et al., 1988).

Το μοντέλο περιλαμβάνει επιλογές για πολλαπλά πηγάδια που ολοκληρώνονται είτε οριζοντίως είτε καθέτως. Τα όρια του υδροφορέα διαμορφώνονται σαν επιφάνειες σταθερού δυναμικού ή σαν κλειστές επιφάνειες.

Πρόσφατα προστέθηκε στον προσομοιωτή μια σύνθεση διπλού πορώδους για τη μοντελοποίηση της μεταφοράς σε μέσα που παρουσιάζουν ρήγματα. Συν τοις άλλοις, ενσωματώθηκε στο UTCHEM ένα μοντέλο βιοδιάσπασης. Πολλαπλές οργανικές ενώσεις μπορούν να αποικοδομηθούν από πολλαπλά μικροβιακά είδη με τη χρήση πολλαπλών αποδεκτών ηλεκτρονίων (Delshad et al., 1994).

Οι εξισώσεις ροής που προκύπτουν επιλύονται με τη χρήση ενός συστήματος πεπερασμένων διαφορών έχοντας ως κέντρο τα blocks. Η μέθοδος επίλυσης είναι έμμεση στα δεδομένα της πίεσης και ρητή στις συγκεντρώσεις (IMPES type). Ακόμη είναι διαθέσιμες στον κώδικα οι επιλογές ενός και δύο σημείων στα ανάντη καθώς και η τρίτης τάξης χωρική διακριτοποίηση

5.2 Γενική περιγραφή μοντέλου

Σε αυτή την ενότητα δίδεται μια σύντομη περιγραφή της διαμόρφωσης του μοντέλου. Πρόσθετα χαρακτηριστικά χρειάζονται μόνο για την ενισχυμένη

ανάκτηση NAPL και διατίθενται στο Datta Gupta et al., [1986], Bhuyan et al., [1990] and Saad [1989]. Οι εξισώσεις ισορροπίας είναι οι ακόλουθες:

1. το ισοζύγιο μάζας για κάθε συστατικό
2. η πίεση της υδατικής φάσης προκύπτει από το συνολικό ισοζύγιο μάζας του όγκου που καταλαμβάνει κάθε συστατικό (νερό, πετρέλαιο, επιφανειοδραστικό, συνδιαλύτης ή/και αέρας). Οι υπόλοιπες πιέσεις των φάσεων υπολογίζονται με την προσθήκη της τριχοειδούς πίεσης μεταξύ των φάσεων
3. η εξίσωση του ισοζυγίου ενέργειας

Στο μοντέλο γίνεται η προσομοίωση τεσσάρων φάσεων. Κάθε μία εκ των τεσσάρων φάσεων είναι μονοσυστατική, με την αέρια φάση να είναι τέταρτη κατά σειρά ($l = 4$) ενώ μπορούν να υπάρξουν έως τρεις υγρές φάσεις. Η πρώτη εξ' αυτών είναι η υδατική ($l = 1$), η δεύτερη είναι η φάση του NAPL ($l = 2$) και η τρίτη είναι η φάση μικρογαλακτώματος ($l = 3$) και εξαρτώνται από τις σχετικές ποσότητες και την ενεργή συγκέντρωση ηλεκτρολυτών (αλατότητα) του περιβάλλοντος κάθε φάσης. Ακόμη είναι εφικτή η μοντελοποίηση οποιουδήποτε αριθμού ανιχνευτών νερού, NAPL ή αερίου. Οι ανιχνευτές μπορούν να διαχωριστούν, να προσροφηθούν και να αποσυντεθούν εάν είναι ραδιενεργοί.

Οι εξισώσεις ροής επιτρέπουν τη συμπίεστικότητα του εδάφους και των ρευστών, τη διασπορά και τη μοριακή διάχυση, τις χημικές αντιδράσεις και τη συμπεριφορά φάσεων και ολοκληρώνονται από στοιχειώδεις συσχετίσεις.

5.3 Εξισώσεις διατήρησης μάζας

Οι υποθέσεις που επιβάλλεται να γίνουν κατά την ανάπτυξη των εξισώσεων ροής είναι η τοπική θερμοδυναμική ισορροπία εκτός από τους ιχνηθέτες και τη διάλυση του οργανικού συστατικού, οι ακίνητες στερεές φάσεις, τα ελαφρώς συμπιεστά εδάφη και υγρά, η διασπορά κατά Fick, η ιδεατή αναμειξιμότητα και ο νόμος του Darcy. Οι οριακές συνθήκες είναι να μην παρουσιάζεται καθόλου ροή και να μην υπάρχει διασπορά διαμέσου των αδιαπέρατων συνόρων.

Η συνέχεια της μάζας για το συστατικό κ σε συνδυασμό με το νόμο του Darcy εκφράζεται σε όρους του συνολικού όγκου του συστατικού κ ανά μονάδα όγκου πόρων (\tilde{C}_κ), δηλαδή:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \tilde{C}_\kappa \rho_\kappa) + \vec{\nabla} \left[\sum_{l=1}^{n_p} \rho_\kappa (C_{\kappa l} \vec{u}_l - \vec{D}_{\kappa l}) \right] = R_\kappa$$

όπου ο συνολικός όγκος του συστατικού κ ανά μονάδα όγκου πόρων είναι το άθροισμα όλων των φάσεων συμπεριλαμβανομένου και των προσροφημένων φάσεων:

$$\tilde{C}_\kappa = \left(1 - \sum_{\kappa=1}^{n_{CV}} \hat{C}_\kappa\right) \sum_{l=1}^{n_p} S_l C_{\kappa l} + \hat{C}_\kappa \quad \text{για } \kappa = 1, \dots, n_C$$

όπου:

- n_{CV} : συνολικός όγκος που καταλαμβάνουν τα συστατικά (νερό, πετρέλαιο, επιφανειοδραστικό/συνδιαλύτης και αέρας)
- n_p : αριθμός των φάσεων
- \hat{C}_κ : προσροφημένη συγκέντρωση του συστατικού κ
- ρ_κ : πυκνότητα του καθαρού συστατικού κ σε μία πίεση αναφοράς P_R της εκάστοτε φάσης και είναι σχετική με την πυκνότητα του συστατικού κ σε μια πίεση P_{R0} , που συνήθως λαμβάνεται σε κατάσταση επιφάνειας ίση με $1atm$
- φ : κλάσμα πορώδους
- S_l : κορεσμός της φάσης l
- R_κ : συνολική πηγή/καταβόθρα για το συστατικό κ
- $C_{\kappa l}$: συγκέντρωση του συστατικού κ στη φάση l
- \vec{u}_l : ταχύτητα του Darcy στην υδατική φάση
- $\vec{D}_{\kappa l}$: συντελεστής διάχυσης για το συστατικό κ στη φάση l

Επίσης, γίνεται η θεώρηση ιδανικών συνθηκών μίξης και μικρών και σταθερών συμπιεστοτήτων.

$$\rho_\kappa = 1 + C_\kappa^0 (P_R - P_{R0})$$

όπου:

- P_R : πίεση αναφοράς
- C_κ^0 : συμπιεστότητα του συστατικού κ

Η ροή εξαιτίας της διασποράς θεωρήθηκε ότι έχει τη μορφή του Fick:

$$\vec{D}_{\kappa l, x} = \varphi S_l \vec{K}_{\kappa l} \cdot \vec{\nabla} C_{\kappa l}$$

Ο τανυστής διασποράς $\vec{K}_{\kappa l}$ συμπεριλαμβανομένης της μοριακής διάχυσης ($D_{\kappa l}$) υπολογίζεται ως εξής (Bear, 1979):

$$\vec{K}_{\kappa l, ij} = \frac{D_{\kappa l}}{\tau} \delta_{ij} + \frac{a_{Tl}}{\varphi S_l} |\vec{u}_l| \delta_{ij} + \frac{(a_{Ll} - a_{Tl})}{\varphi S_l} \cdot \frac{u_{li} \cdot u_{lj}}{|\vec{u}_l|}$$

όπου:

- a_{Li} : διαμήκης διασπορά
- a_{Tl} : εγκάρσια διασπορά
- τ : παράγοντας στρέβλωσης (tortuosity factor) ο οποίος λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας
- u_{li} : στοιχείο της ταχύτητας κατά Darcy της φάσης l στην κατεύθυνση i
- u_{lj} : στοιχείο της ταχύτητας κατά Darcy της φάσης l στην κατεύθυνση j
- δ_{ij} : συνάρτηση δέλτα Kronecker

Το μέγεθος του διανύσματος της ταχύτητας για κάθε φάση υπολογίζεται ως εξής:

$$|\vec{u}_l| = \sqrt{(u_{xl})^2 + (u_{yl})^2 + (u_{zl})^2}$$

Ενώ από το νόμο του Darcy προκύπτει ότι:

$$\vec{u}_l = -\frac{k_{rl}\vec{k}}{\mu_l} \cdot (\vec{\nabla}P_l - \gamma_l\vec{\nabla}h)$$

όπου:

- \vec{k} : τανυστής εγγενούς διαπερατότητας
- h : κατακόρυφο ύψος
- k_{rl} : σχετική διαπερατότητα
- μ_l : ιξώδες της φάσης l
- γ_l : ειδικό βάρος της φάσης l

Ο όρος της πηγής R_k είναι ένας συνδυασμός όλων των όρων του κάθε συστατικού k και μπορούν να εκφραστούν ως εξής:

$$R_k = \varphi \sum_{l=1}^{n_p} S_l r_{kl} + (1 - \varphi) r_{ks} + Q_k$$

όπου:

- Q_k : βαθμός έγχυσης ή παραγωγής του συστατικού k
- r_{kl} : ταχύτητα αντίδρασης του συστατικού k στη φάση l
- r_{ks} : ταχύτητα αντίδρασης του συστατικού k της στερεάς φάσης s

Ανάλογες σχέσεις προκύπτουν και για τις διευθύνσεις y και z .

5.4 Εξίσωση πίεσης

Η εξίσωση της πίεσης αναπτύσσεται από την άθροιση των ισοζυγίων μάζας ως προς το συνολικό όγκο που καταλαμβάνουν τα συστατικά, αντικαθιστώντας το νόμο του Darcy για τους όρους της ταχύτητας κάθε φάσης χρησιμοποιώντας τον ορισμό της τριχοειδούς πίεσης σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sum_{\kappa=1}^{n_{CV}} C_{\kappa l} = 1$$

Η εξίσωση της πίεσης σε όρους πίεσης αναφοράς για τη υδατική φάση (P_1) είναι:

$$\varphi C_t \frac{\partial P_1}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{k} \cdot \lambda_{rTc} \vec{\nabla} P_1 = -\vec{\nabla} \cdot \sum_{l=1}^{n_p} \vec{k} \cdot \lambda_{rlc} \vec{\nabla} h + \vec{\nabla} \cdot \sum_{l=1}^{n_p} \vec{k} \cdot \lambda_{rlc} \vec{\nabla} P_{cl1} + \sum_{\kappa=1}^{n_{CV}} Q_{\kappa}$$

όπου:

- C_t : συνολική συμπιεστότητα
- P_{cl1} : τριχοειδής πίεση μεταξύ της φάσης l και της υδατικής φάσης

$$\lambda_{rlc} = \frac{k_{rl}}{\mu_l} \cdot \sum_{\kappa=1}^{n_{CV}} \rho_{\kappa} C_{\kappa l} \quad \& \quad \varphi = \varphi_R \cdot [1 + C_r(P_R - P_{R0})]$$

ενώ η συνολική σχετική κινητικότητα με τη διόρθωση για τη συμπιεστότητα του ρευστού είναι:

$$\lambda_{rTc} = \sum_{l=1}^{n_p} \lambda_{rlc}$$

Η συνολική συμπιεστότητα C_t είναι το σταθμισμένο άθροισμα του όγκου πετρώματος ή του εδαφικού σκελετού C_r και των συνιστωσών συμπιεστότητας C_{κ}^0 .

$$C_t = C_r + \sum_{\kappa=1}^{n_{CV}} C_{\kappa}^0 \tilde{C}_{\kappa}$$

5.5 Διάλυση σε συνθήκες μη ισορροπίας υγρών μη υδατικής φάσης

Γενικά τα μαθηματικά μοντέλα πολυφασικής ροής στο υπέδαφος χρησιμοποιούν την υπόθεση τοπικής ισορροπίας σύμφωνα με την οποία, η συγκέντρωση του νερού που εξέρχεται από μία περιοχή με υπολειμματικά υγρά μη υδατικής φάσης έχει διαλυμένες συγκεντρώσεις της οργανικής φάσης στο επίπεδο της διαλυτότητας. Ωστόσο, συχνά τα δεδομένα του πεδίου υποδεικνύουν ότι οι συγκεντρώσεις των NAPLs στα υπόγεια ύδατα είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της

ισορροπίας (Mackay et al., 1985; Mercer and Cohen, 1990). Πειραματικές έρευνες δείχνουν ότι η διαδικασία της διάλυσης περιορίζεται από τη μεταφορά μάζας όταν: 1) το NAPL διανέμεται ανομοιόμορφα εξαιτίας της ανομοιογένειας του υδροφορέα, 2) η ταχύτητα του νερού είναι υψηλή και 3) ο κορεσμός του NAPL είναι χαμηλός (Powers et al., 1991; Guarnaccia et al., 1992; Powers et al., 1992). Το μοντέλο UTCHEM έχει τη δυνατότητα μοντελοποίησης της μεταφοράς μάζας σε καταστάσεις που δεν έχει επέλθει η ισορροπία μεταξύ των φάσεων του NAPL και του νερού ή της φάσης του μικρογαλακτώματος. Ο βαθμός διάλυσης του NAPL στο νερό περιγράφεται από ένα γραμμικό μοντέλο δύναμης παρόμοιο με αυτό που προτάθηκε από τους Abriola et al., [1992], Powers et al., [1991], Mayer and Miller, [1990] και Powers et al., [1992]. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων R_{kl}^I μοντελοποιείται σύμφωνα με τη σχέση:

$$R_{kl}^I = -M_k(C_{kl} - C_{kl}^{eq}) \quad \text{για } l = 1 \text{ ή } 3$$

όπου:

- M_k : συντελεστής μεταφοράς μάζας για το είδος k κατά μήκος του οριακού στρώματος
- C_{kl} : συγκέντρωση μάζας του είδους k στο υδατικό διάλυμα
- C_{kl}^{eq} : συγκέντρωση μάζας του είδους k στην κατάσταση ισορροπίας

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί σε όρους ογκομετρικής συγκέντρωσης για τα οργανικά είδη ($k = 2$) σαν:

$$\frac{\partial(S_l C_{2l} \phi)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (C_{2l} \vec{u}_l - \vec{D}_{2l}) + M_2(C_{2l} - C_{2l}^{eq}) \quad \text{για } l = 1 \text{ ή } 3$$

όπου:

- C_{2l} : ογκομετρική συγκέντρωση των οργανικών ειδών στην υδατική φάση
- C_{2l}^{eq} : συγκέντρωση ισορροπίας

Ο χρονική παράγωγος επιλύεται με τη χρήση της προσέγγισης πεπερασμένων διαφορών προς τα πίσω (backward finite difference approximations).

Η συγκέντρωση ισορροπίας του καθαρού NAPL στο νερό, ή στην υδατική φάση με συγκέντρωση επιφανειοδραστικού/συνδιαλύτη κάτω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου (CMC), είναι ένα όριο διαλυτότητας που αποτελεί μια παράμετρο εισόδου το οποίο λαμβάνει συνήθως μικρές τιμές για πολλά από τα NAPLs που παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Παρόλα αυτά, υπό την παρουσία του επιφανειοδραστικού/συνδιαλύτη οι συγκεντρώσεις ισορροπίας υπολογίζονται για τη φάση των επιφανειοδραστικού/συνδιαλύτη-NAPL-νερού με τη χρήση της εξίσωσης του Hand. Από την άλλη, η συγκέντρωση του NAPL στο νερό σε συνθήκες μη ισορροπίας καθώς και ο κορεσμός της εκάστοτε φάσης υπολογίζονται

χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις και τους κορεσμούς του προηγούμενου χρονικού βήματος όπως επίσης και τις συγκεντρώσεις ισορροπίας του νέου χρονικού βήματος. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας θεωρείται ότι είναι σταθερός αν και μπορεί να είναι συνάρτηση της ταχύτητας του υπόγειου ύδατος, της σύνθεσης, του κορεσμού και των ιδιοτήτων του πορώδους μέσου.

5.6 Οριακές συνθήκες

Η βασική οριακή συνθήκη που θεωρείται στο UTCHEM είναι η συνθήκη μηδενικής ροής λόγω συναγωγής, διασποράς και διαφοράς θερμοκρασίας διαμέσου όλων των ορίων (συνθήκη δεύτερου είδους Neumann). Οι συνθήκες αυτές μπορούν να αντικατασταθούν εν μέρει από τον καθορισμό της πίεσης στα όρια του μοντέλου ώστε να προσομοιωθούν οι συνθήκες ροής. Ένας δείκτης (IZONE) προστίθεται για καθοριστεί εάν μοντελοποιείται η κορεσμένη ζώνη, η ακόρεστη ζώνη ή και οι δύο.

Εάν μοντελοποιείται η ακόρεστη ζώνη, οι πιέσεις του ανώτατου και των πλευρικών ορίων ορίζονται ίσες με την ατμοσφαιρική πίεση και όλες οι υπόλοιπες πλευρές είναι κλειστές (όρια στα οποία δεν παρουσιάζεται ροή). Ο αέρας είναι η μόνη φάση η οποία εισέρχεται εντός αυτών των ορίων, ενώ οποιοδήποτε ρευστό μπορεί να εξέλθει από τα όρια αυτά ανάλογα με τον κορεσμό και τη σχετική κινητικότητα στα τετράγωνα του πλέγματος των ορίων. Τη μόνη εξαίρεση αποτελεί το NAPL, το οποίο δεν μπορεί να εξέλθει από το ανώτατο όριο του μοντέλου.

Εάν μοντελοποιείται η κορεσμένη ζώνη, τα πλευρικά όρια είναι οι μόνες πλευρές οι οποίες είναι ανοιχτές και έχουν καθορισμένες τιμές βαθμίδων πίεσης. Το νερό είναι η μόνη φάση η οποία εισέρχεται στα πλευρικά όρια της κορεσμένης ζώνης. Η συγκέντρωση του νερού, η αλατότητα και η σκληρότητά του είναι δεδομένα εισόδου του προσομοιωτή. Οι υδατικές συγκεντρώσεις ειδών με ικανότητα βιοδιάσπασης, τα οποία εισέρχονται των ορίων, τίθενται ίσες με τις αρχικές τους τιμές.

Από την άλλη πλευρά, εάν μοντελοποιούνται τόσο η κορεσμένη όσο και η ακόρεστη ζώνη, θα πρέπει να καθοριστεί το βάθος μέχρι τον υδροφόρο ορίζοντα σε δύο πλευρικά όρια του μοντέλου του υδροφορέα και η κλίση δυναμικού της κορεσμένης ζώνης. Η πίεση του ανώτερου ορίου όπως επίσης και των πλευρικών ορίων είναι η ατμοσφαιρική, με τον αέρα να είναι η μόνη φάση που εισέρχεται εντός αυτών των ορίων.

Τέλος, εάν μοντελοποιείται και η διακύμανση της θερμοκρασίας, το όριο της θερμοκρασίας ρυθμίζεται ίσο με την αρχική θερμοκρασία.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μοντελοποίηση μόνο της κορεσμένης ζώνης με τον καθορισμό της πίεσης στα όρια του μοντέλου ώστε να προσομοιωθούν οι παρατηρούμενες στην εργαστηριακή δεξαμενή συνθήκες ροής.

5.7 Ιδιότητες ρευστών και εδάφους

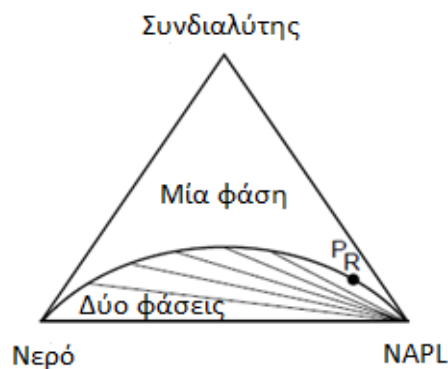
Ο κύριος παράγοντας ο οποίος μειώνει την αποδοτικότητα των χημικών διαδικασιών ενισχυμένης ανάκτησης NAPL είναι οι γεωλογικές ετερογένειες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η επιτυχία αυτών των μεθόδων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μεταφορά των χημικών και του νερού που έχουν εγχυθεί, στο υπέδαφος ώστε να έρθουν σε επαφή με τα οργανικά υγρά. Οι ετερογένειες οδηγούν σε μια πολύπλοκη κατανομή του DNAPL στις υπολειμματικές ζώνες και στις λίμνες ελεύθερης φάσης. Προκειμένου να σκιαγραφηθούν κάποια από τα γεωλογικά χαρακτηριστικά, οι ιδιότητες του υδροφορέα όπως η διαπερατότητα, το πορώδες, ο κορεσμός της υπολειμματικής φάσης, η σχετική διαπερατότητα των φάσεων καθώς και η τριχοειδής πίεση των φάσεων είναι επιτρεπτό να μεταβάλλονται χωρικά στο μοντέλο UTCHEM. Οι συναρτήσεις παγίδευσης των φάσεων και η προσρόφηση του επιφανειοδραστικού, του πολυμερούς ή του συνδιαλύτη μοντελοποιούνται ως συνάρτηση της διαπερατότητας.

Πολλές από τις ιδιότητες των ανιονικών επιφανειοδραστικών, των πολυμερών εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών στο νερό. Τα δισθενή κατιόντα όπως τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου είναι ιδιαίτερως σημαντικά και μπορούν να προκαλέσουν αξιοσημείωτες διαφορές στην προσρόφηση και σε άλλες ιδιότητες ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις οι οποίες συνήθως συναντώνται στα υπόγεια νερά. Επιπλέον, δεν μπορεί να υποτεθεί ότι αυτές οι συγκεντρώσεις δε μεταβάλλονται, μιας και διαδικασίες όπως η ιονανταλλαγή και η διάλυση ορυκτών λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης με τη χρήση επιφανειοδραστικών. Σε αυτό το μοντέλο, οι επιδράσεις των ηλεκτρολυτών περιγράφονται με τη χρήση των όρων της αλατότητας ή της αποτελεσματικής αλατότητας και αυτοί αναφέρονται σε κάθε συγκέντρωση ηλεκτρολυτών η οποία παρουσιάζει ενδιαφέρον, αλλά κυρίως στις συγκεντρώσεις αυτών που επηρεάζουν την επιφανειοδραστική αποκατάσταση υδροφορέων, που περιέχουν υπόγεια ύδατα με χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών. Ο ίδιος όρος και τα ίδια μοντέλα χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της υψηλής αλατότητας που τυπικά συναντάται σε δεξαμενές πετρελαίου, αλλά δε θα πρέπει να συναχθεί το συμπέρασμα ότι αυτές οι επιπτώσεις των ηλεκτρολυτών είναι σημαντικές μόνο σε υψηλές τιμές αλατότητας. Πράγματι, η ιονανταλλαγή μεταξύ του νερού και αργίλων καθώς και μεταξύ νερού και μικκυλίων (όταν είναι παρόν ανιονικό επιφανειοδραστικό πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων) είναι σημαντικότερη σε χαμηλές τιμές αλατότητας, οι οποίες τυπικά συναντώνται στο

πόσιμο νερό από ότι σε δεξαμενές πετρελαίου που παρουσιάζουν υψηλές τιμές αλατότητας.

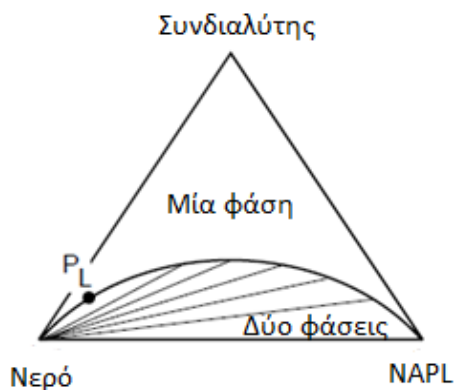
5.8 Συμπεριφορά Φάσης

Η συμπεριφορά φάσης των συνδιαλύτη-NAPL-νερού έχει μελετηθεί εκτενώς από τους Hand (1930), Deshald (1996) Lunn and Kueper (1997), Lunn (1998), Hayden et al., (1999), Van Valkenburg (1999) και άλλων. Η δύναμη διάλυσης δεν είναι απαραίτητως ανάλογη της συγκέντρωσης του συνδιαλύτη που χρησιμοποιείται, καθώς είναι πιθανός ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων προϊόντων. Γι αυτό το λόγο η μελέτη της συμπεριφοράς φάσης παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον. Η συμπεριφορά φάσης μπορεί να περιγραφεί είτε από τις καμπύλες αναμειξιμότητας είτε από τις γραμμές διασύνδεσης. Μέσα από τη χρήση των γραμμών διασύνδεσης προκύπτουν λεπτομερέστερες πληροφορίες για τη συμπεριφορά φάσης, όμως ο μόνος τρόπος για να κατασκευαστούν είναι από την ανάλυση των φάσεων που συνυπάρχουν για τη χημική τους σύνθεση [Liang and Falta 2007]. Η συμπεριφορά φάσης του συνδιαλύτη λαμβάνει υπ' όψιν την ύπαρξη ενός ή περισσότερων συνδιαλυτών (δημιουργία μιγμάτων με διαφορετικές αναλογίες) (NAPL, νερό, συνδιαλύτη-συνδιαλύτες) τα οποία τελικά σχηματίζουν τρία ψευδό-συστατικά σε ένα διάλυμα. Οι ογκομετρικές συγκεντρώσεις αυτών των συστατικών χρησιμοποιούνται ως συντεταγμένες σε ένα τριαδικό διάγραμμα. Η αλατότητα καθώς και οι συγκεντρώσεις των δισθενών κατιόντων επηρεάζουν σημαντικά τη συμπεριφορά φάσης. Σε χαμηλές τιμές αλατότητας, παρουσιάζεται, μια περίσσεια ελαιώδους φάσης που είναι στην ουσία καθαρό NAPL και μια φάση μικρογαλακτώματος η οποία περιέχει νερό και ηλεκτρολύτες, συνδιαλύτη και κάποια ποσότητα διαλυμένου NAPL. Οι γραμμές διασύνδεσης (καμπύλες κατανομής) σε χαμηλές τιμές αλατότητας έχουν αρνητική κλίση **Εικόνα 20**. Αυτός ο τύπος φάσης περιβάλλοντος καλείται ως Winsor Type I ή εναλλακτικά Type II(-) σε μέρος της βιβλιογραφίας. Εάν η συγκέντρωση του συνδιαλύτη είναι μικρότερη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίου (CMC), μία εκ των δύο φάσεων είναι η υδατική που περιέχει όλο το επιφανειοδραστικό, ηλεκτρολύτες και διαλυμένο NAPL στο όριο διαλυτότητας του νερού ενώ η δεύτερη φάση είναι αυτή της περίσσειας καθαρού NAPL.



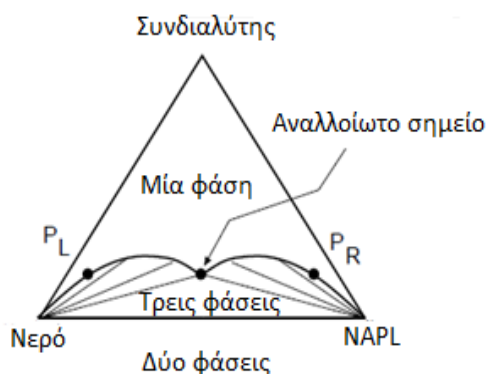
Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση Type II (-) [Τεχνικός οδηγός μοντέλου UTCHEM, 2000]

Για μεγάλες τιμές αλατότητας, εμφανίζονται, μια περίσσεια υδατικής φάσης όπως επίσης και μια φάση μικρογαλακτώματος που περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα του συνδιαλύτη και NAPL ενώ συναντάται και κάποια ποσότητα διαλυμένου νερού. Ο δεύτερος αυτός τύπος φάσης περιβάλλοντος καλείται ως Winsor Type II ή εναλλακτικά Type II(+) σε μέρος της βιβλιογραφίας **Εικόνα 21**.



Εικόνα 21: Σχηματική απεικόνιση μεγάλης αλατότητας, Type II (+) [Τεχνικός οδηγός μοντέλου UTCHEM, 2000]

Μια συνολική σύνθεση, με ενδιάμεσες τιμές αλατότητας διαχωρίζεται σε τρεις επιμέρους φάσεις. Οι φάσεις αυτές είναι οι ακόλουθες: μία φάση περίσσειας πετρελαίου, μία φάση περίσσειας νερού καθώς και μία φάση μικρογαλακτώματος της οποίας η σύνθεση απεικονίζεται από ένα αμετάβλητο σημείο. Τέλος αυτός ο τύπος φάσης περιβάλλοντος είναι γνωστός ως Winsor Type III ή εναλλακτικά Type III σε μέρος της βιβλιογραφίας **Εικόνα 22**.

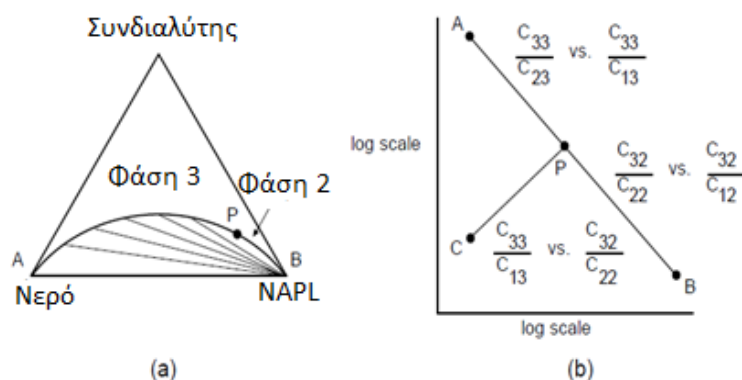


Εικόνα 22: Σχηματική απεικόνιση Type III [Τεχνικός οδηγός μοντέλου UTCHEM, 2000]

Η συμπεριφορά φάσης του συστήματος συνδιαλύτη-NAPL-νερού μπορεί να παρουσιαστεί ως συνάρτηση της αποτελεσματικής αλατότητας αφού έχει περιγραφεί η διμοδική καμπύλη και οι γραμμές διασύνδεσης. Το μοντέλο συμπεριφοράς φάσης που χρησιμοποιείται στο UTCHEM εφαρμόζει τον κανόνα του Hand (Hand, 1939) και βασίζεται στο έργο των Pope and Nelson [1978], Prouvost et al. [1984b; 1985; 1986;], Satoh [1984] και Camilleri et al. [1987 a, b, c].

5.9 Διμοδική καμπύλη

Ο σχηματισμός της διμοδικής καμπύλης από τη χρήση του κανόνα του Hand (Hand, 1939) έχει υποτεθεί ότι είναι η ίδια σε όλες τις φάσεις περιβάλλοντος. Ο κανόνας του Hand βασίζεται σε εμπειρική παρατήρηση, σύμφωνα με την οποία, οι λόγοι συγκέντρωσης ισορροπίας των φάσεων είναι ευθείες γραμμές σε λογαριθμική κλίμακα. Οι Εικόνες 23.a και 23.b παρουσιάζουν το τριαδικό διάγραμμα για τον τύπο φάσης Type II(-), με τις φάσεις ισορροπίας να αριθμούνται ως 2 και 3 και το αντίστοιχο διάγραμμα του κανόνα του Hand.



Εικόνα 23: Αντιστοιχία μεταξύ (a) τριαδικού διαγράμματος και (b) διαγράμματος Hand [Τεχνικός οδηγός μοντέλου UTCHEM, 2000]

Η διμοδική καμπύλη κατασκευάζεται από τη σχέση:

$$\frac{C_{3l}}{C_{2l}} = A \cdot \left(\frac{C_{3l}}{C_{2l}} \right)^B \quad l = 1, 2 \text{ ή } 3$$

όπου τα A και B είναι εμπειρικοί παράμετροι. Για μια συμμετρική διμοδική καμπύλη, όπου $B = -1$, η οποία είναι η τρέχουσα διατύπωση που χρησιμοποιείται αυτή τη στιγμή στο UTCHEM, όλες οι συγκεντρώσεις φάσης υπολογίζονται ρητώς σε όρους συγκέντρωσης πετρελαίου C_{2l} με την υπενθύμιση ότι ισχύει η σχέση:

$$\sum_{\kappa=1}^3 C_{\kappa l} = 1$$

$$C_{3l} = \frac{1}{2} \left[-AC_{2l} + \sqrt{(AC_{2l})^2 + 4AC_{2l} \cdot (1 - C_{2l})} \right] \quad \text{για } l = 1, 2 \text{ ή } 3$$

Η παράμετρος A συνδέεται με το ύψος της διμοδικής καμπύλης σύμφωνα με τη σχέση:

$$A_m = \left(\frac{2C_{3max,m}}{1 - C_{3max,m}} \right)^2 \quad m = 0, 1 \text{ και } 2$$

όπου η παράμετρος $m = 0, 1 \text{ και } 2$ αντιστοιχεί σε χαμηλές, μέτριες και υψηλές τιμές αλατότητας αντιστοίχως. Το ύψος της διμοδικής καμπύλης ορίζεται ως γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας:

$$C_{3max,m} = H_{BNC,m} + H_{BNT,m} \cdot (T - T_{ref}) \quad m = 0, 1 \text{ και } 2$$

όπου τα μεγέθη $H_{BNC,m}$ και $H_{BNT,m}$ είναι παράμετροι εισόδου ενώ η παράμετρος A_m προκύπτει από γραμμική παρεμβολής ως εξής:

$$A = (A_0 - A_1) \left(1 - \frac{C_{SE}}{C_{SEOP}} \right) + A_1 \quad \text{για } C_{SE} \leq C_{SEOP}$$

$$A = (A_2 - A_1) \left(\frac{C_{SE}}{C_{SEOP}} - 1 \right) + A_1 \quad \text{για } C_{SE} > C_{SEOP}$$

όπου:

- C_{SEOP} : βέλτιστη αποτελεσματική αλατότητα και προκύπτει ως ο αριθμητικός μέσος όρος των C_{SEL} και C_{SEU}

Τα ύψη μιας διμοδικής καμπύλης σε τρεις τιμές αναφοράς αλατότητας, αποτελούν δεδομένα εισόδου του προσομοιωτή και στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν από εργαστηριακά πειράματα συμπεριφοράς φάσης.

Γραμμές διασύνδεσης για δύο φάσεις

Για τους τύπους συμπεριφοράς φάσης Type II(-) και Type II(+), παρουσιάζονται μόνο δύο φάσεις κάτω από τη διμοδική καμπύλη. Οι γραμμές διασύνδεσης είναι οι γραμμές που συνδέουν τη σύνθεση των φάσεων ισορροπίας και προκύπτουν από την εξής σχέση:

$$\frac{C_{3l}}{C_{2l}} = E \cdot \left(\frac{C_{33}}{C_{13}} \right)^F$$

όπου:

- $l = 1$ για τον Type II(+) και $l = 2$ για τον Type II(-)
- F : απουσία δεδομένων για τις γραμμές διασύνδεσης η παράμετρος F υπολογίζεται από τη σχέση $F = -1/B$, ενώ για συμμετρική διμοδική καμπύλη ($B = 1$) η παράμετρος F είναι ίση με τη μονάδα

Δεδομένου ότι το plait point βρίσκεται τόσο στη διμοδική καμπύλη όσο και στη γραμμή διασύνδεσης τότε ισχύει ότι:

$$E = \frac{C_{1P}}{C_{2P}} = \frac{1 - C_{2P} - C_{3P}}{C_{2P}}$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση της διμοδικής καμπύλης για το plait point και αντικαθιστώντας την παράμετρο C_{3P} στην προηγούμενη εξίσωση προκύπτει ότι:

$$E = \frac{1 - C_{2P} - \frac{1}{2} \left[-AC_{2P} + \sqrt{(AC_{2P})^2 + 4AC_{2P} \cdot (1 - C_{2P})} \right]}{C_{2P}}$$

όπου:

- C_{2P} : συγκέντρωση του NAPL στο plait point και αποτελεί παράμετρο εισόδου για τις περιβάλλοντα φάσης των Type II(-) και Type II(+)

Γραμμές διασύνδεσης για τον τύπο συμπεριφοράς φάσης Type III

Ο υπολογισμός της σύνθεσης φάσης για την τριφασική περιοχή του Type III είναι απλή και οφείλεται στην υπόθεση ότι η περίσσεια της ελαϊκής φάσης και η περίσσεια της υδατικής φάσης είναι «καθαρές». Η σύνθεση της φάσης του μικρογαλακτώματος καθορίζεται από τις συντεταγμένες του αμετάβλητου σημείου (M). Οι συντεταγμένες αυτού του σημείου (M) υπολογίζονται ως συνάρτηση της αποτελεσματικής αλατότητας ως εξής:

$$C_{2M} = \frac{C_{SE} - C_{CSEL}}{C_{SEU} - C_{CSEL}}$$

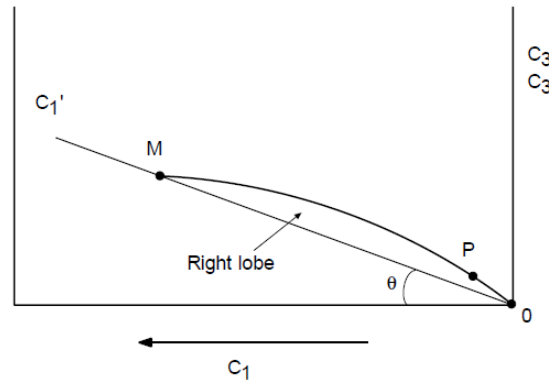
Το C_{3M} προσδιορίζεται αντικαθιστώντας το C_{2M} στην εξίσωση που αναφέρθηκε παραπάνω ως προς τη συγκέντρωση του ελαίου, ενώ επίσης ισχύει ότι:

$$C_{1M} = 1 - C_{2M} - C_{3M}$$

Οι υπολογισμοί της σύνθεσης φάσης είναι ανάλογοι για τους lobes II(-) και II(+). Το plait point πρέπει να διαφοροποιείται από το μηδέν στην τιμή του II(+), C_{2PL}^* ή από το μηδέν στην τιμή του II(-), C_{2PR}^* . Εδώ, εξετάζεται μόνο ο II(-) lobe. Το plait point προσδιορίζεται με παρεμβολή της αποτελεσματικής αλατότητας:

$$C_{2PR} = C_{2PR}^* + \frac{C_{SE} - C_{CSEL}}{C_{SEU} - C_{CSEL}}(1 - C_{2PR}^*)$$

Προκειμένου να εφαρμοστεί η εξίσωση του Hand, κρίνεται αναγκαίος ο μετασχηματισμός των συγκεντρώσεων σύμφωνα με την **Εικόνα 24**.



Εικόνα 24: Μετασχηματισμός συντεταγμένων για τους υπολογισμούς δύο φάσεων στον Type III [Τεχνικός οδηγός μοντέλου UTCHEM, 2000]

Οι μετασχηματισμένες τιμές συγκεντρώσεων είναι:

$$C'_{1l} = C_{1l} \sec \theta$$

$$C'_{3l} = C_{3l} - C_{2l} \tan \theta \quad \text{για } l = 2 \text{ ή } 3$$

$$C'_{2l} = 1 - C'_{1l} - C'_{3l}$$

Η γωνία θ είναι:

$$\tan \theta = \frac{C_{3M}}{C_{1M}}$$

$$\sec \theta = \frac{\sqrt{C_{1M}^2 + C_{3M}^2}}{C_{1M}}$$

Ενώ, η παράμετρος E της εξίσωσης της γραμμής διασύνδεσης υπολογίζεται σε αυτή την περίπτωση, με τη χρήση των μη-μετασχηματισμένων συντεταγμένων του plait point σύμφωνα με τη σχέση:

$$E = \frac{C'_{1P}}{C'_{2P}} = \frac{1 - (\sec \theta - \tan \theta)C_{2PR} - C_{3PR}}{C_{2PR} \sec \theta}$$

όπου η παράμετρος C_{3PR} προκύπτει από την εφαρμογή της σχέσης για τον υπολογισμό της τιμής του C_{3l} ενώ ισχύει η σχέση:

$$C_{1PR} = 1 - C_{2PR} - C_{3PR}$$

5.10 Κορεσμοί φάσης

Οι κορεσμοί φάσης στην κορεσμένη ζώνη παρουσία επιφανειοδραστικού/συνδιαλύτη, υπολογίζονται από τις φασικές συγκεντρώσεις, από τη συνολική συγκέντρωση κάθε συστατικού και τους περιορισμούς κορεσμού όταν η φάση περιβάλλοντος και οι φασικές συγκεντρώσεις είναι γνωστές. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των συστατικών και οι περιορισμοί του κορεσμού είναι:

$$C_K = \sum_{k=1}^3 S_l C_{kl} \quad l = 1, 2 \text{ ή } 3$$

$$\sum_{l=1}^3 S_l = 1$$

Οι κορεσμοί φάσης στην κορεσμένη ζώνη (απουσία της φάσης 3) υπολογίζονται από τη συνολική συγκέντρωση κάθε συστατικού όπως επίσης και από τους περιορισμούς του κορεσμού:

$$S_2 = \frac{C_2 - C_{21}}{1 - C_{21}}, \quad S_1 = \frac{C_1}{1 - C_{11}}, \quad S_4 = 1 - S_1 - S_2$$

όπου:

- C_{21} : συγκέντρωση των διαλυμένων οργανικών ειδών στην υδατική φάση

5.11 Επιφανειακή τάση

Για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης χρησιμοποιήθηκε μια τροποποιημένη μορφή αυτών που προτάθηκαν από τους Li and Fu (1992). Έτσι η επιφανειακή τάση είναι μια συνάρτηση της επιφανειακής τάσης που παρουσιάζεται απουσία αλκοόλης και ενός παράγοντα που αναπαριστά την επίδραση της αλκοόλης.

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{X}{X_0} \right)^{k_{Li \text{ and } Fu}}$$

όπου:

- σ_0 : επιφανειακή τάση μεταξύ του «καθαρού» NAPL και του νερού
- X : αμοιβαίος όρος διαλυτότητας με $X = \log(C_n^w + C_w^n + C_p^c)$
- X_0 : αμοιβαίος όρος διαλυτότητας απουσία αλκοόλης

Ενώ για τον υπολογισμό του εκθέτη ισχύει η σχέση:

$$k_{Li \text{ and } Fu} = k_{Li \text{ and } Fu,0} + f_w^a \frac{\Delta k_{Li \text{ and } Fu}}{\Delta f_w^a}$$

όπου:

- $k_{Li \text{ and } Fu,0}$: εκθέτης για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης απουσία κάποιου πρόσθετου
- f_w^a : κλάσμα του πρόσθετου συστατικού σε υδατικό ψευδό-συστατικό

$$f_w^a = \frac{C^a}{C^a + C^w}$$

$$X_0 = X_{0,0} + f_w^a \frac{\Delta X_0}{\Delta f_w^a}$$

όπου:

- $X_{0,0}$: αμοιβαίος όρος διαλυτότητας απουσία αλκοόλης και οποιουδήποτε πρόσθετου

5.12 Πυκνότητα

Τα ειδικά βάρη των φάσεων ($\gamma_l = g\rho_l$) μοντελοποιούνται ως συνάρτηση της πίεσης και της σύνθεσης ως εξής:

$$\gamma_l = C_{1l}\gamma_{1l} + C_{2l}\gamma_{2l} + C_{3l}\gamma_{3l} + 0,02533C_{5l} - 0,001299C_{6l} + C_{8l}\gamma_{8l}$$

$$\text{για } l = 1, \dots, n_p$$

όπου:

- $\gamma_{kl} = \gamma_{kR} \cdot [1 + C_k^o \cdot (P_l - P_{Ro})]$
- γ_{kR} : ειδικό βάρος συστατικού k σε μια πίεση αναφοράς (θεωρείται παράμετρος εισόδου)

Οι αριθμητικές σταθερές αντιπροσωπεύουν το βάρος των διαλυμένων ιόντων και έχουν μονάδες psi/ft ανά meq/ml ιόντων.

Επίσης έχουν γίνει οι κατάλληλες τροποποιήσεις ώστε κατά τον υπολογισμό της πυκνότητας για τη φάση του μικρογαλακτώματος, να χρησιμοποιείται ένα φαινόμενο ειδικό βάρος του συστατικού του NAPL αντί για το ειδικό βάρος του συστατικού του NAPL.

5.13 Τριχοειδής πίεση

Για τον προσδιορισμό της τριχοειδούς πίεσης υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής δύο μοντέλων: το πρώτο είναι η γενίκευση του μοντέλου του van Genuchten [1980] που προτάθηκε από τους Parker et al. [1987] και το δεύτερο μοντέλο είναι των Brooks and Corey [1966]. Το φαινόμενο της υστέρησης στην τριχοειδή πίεση λαμβάνεται υπόψιν σύμφωνα με έναν απλοϊκό τρόπο ο οποίος παρουσιάζεται στη συνέχεια. Παρόλα αυτά είναι διαθέσιμο και ένα μοντέλο το οποίο είναι πλήρως εξαρτώμενο από το βαθμό παγίδευσης και το φαινόμενο της υστέρησης (Delshad et al., 1994).

Η τριχοειδής πίεση στο μοντέλο των Brooks and Corey σε ό,τι αφορά τη σχέση της τριχοειδούς πίεσης και του κορεσμού (Brooks and Corey, 1966) έχει βαθμονομηθεί για την επιφανειακή τάση, τη διαπερατότητα και το πορώδες (Leverett, 1941). Η διαρροή οργανικών στην ακόρεστη ζώνη θεωρείται ότι είναι προς την κατεύθυνση της ρόφησης (αύξηση συνολικού υγρού κορεσμού). Τέλος η έκπλυση του νερού ή η διαδικασία έγχυσης συνδιαλύτη θεωρείται ότι εμφανίζεται στην κατεύθυνση της ρόφησης καθ' όλη τη διάρκεια του συμβάντος της διαρροής.

Στην κορεσμένη ζώνη, η τριχοειδής πίεση παρουσιάζεται μέχρι και σε τρεις φάσεις (νερού, οργανικών, μικρογαλακτώματος) σύμφωνα με τη συμπεριφορά φάσης του συνδιαλύτη και υπολογίζεται ως εξής:

Δύο φάσεις: οργανική-υδατική

Η τριχοειδής πίεσης αποστράγγισης μοντελοποιείται από τη συνάρτηση των Brooks-Corey που ακολουθεί:

$$\left(\frac{P_b}{P_{c12}}\right)^{\lambda_d} = S_{n1}$$

όπου:

- λ_d : μέτρο της κατανομής του μεγέθους των πόρων του μέσου

- P_b : πίεση εισόδου και προκύπτει από τη σχέση: $P_b = C_{pcd} \sqrt{\frac{\varphi}{k}}$
- C_{pcd} & EPC_d : θετικές παράμετροι εισόδου
- P_{c12} : τριχοειδής πίεση μεταξύ της υδατικής και της ελαϊκής φάσης
- S_{n1} : κανονικοποιημένος κορεσμός νερού
- S_{1r} : υπολειμματικός κορεσμός της υδατικής φάσης
- S_1 : κορεσμός της υδατικής φάσης

$$S_{n1} = \frac{S_1 - S_{1r}}{1 - S_{1r}}$$

$$EPC_d = -\frac{1}{\lambda_d} < 0$$

Δύο φάσεις: υδατική-μικρογαλακτώματος ή οργανική-μικρογαλακτώματος

Η τριχοειδής πίεση της ρόφησης με τη χρήση ενός τύπου συνάρτησης του Corey είναι:

$$\left(\frac{P_{bl}}{P_{cl3}}\right)^{\lambda_i} = 1 - S_{nl}$$

όπου:

- λ_i : εκθέτης ρόφησης τριχοειδούς πίεσης
- P_{cl3} : τριχοειδής πίεση μεταξύ της φάσης l και της φάσης μικρογαλακτώματος
- P_{bl} : τριχοειδής πίεση ρόφησης

Για $l = 1$, $l' = 1$ ενώ για $l = 2$, $l' = 3$. Ακόμη ισχύει ότι:

$$P_{bl} = C_{pci} \frac{\sigma_{l3}}{\sigma_{12}} \sqrt{\frac{\varphi}{k}}$$

Οι κανονικοποιημένοι κορεσμοί είναι:

$$S_{n1} = \frac{S_1 - S_{1r}}{1 - S_{1r} - S_{3r}}$$

$$S_{n3} = \frac{S_3 - S_{3r}}{1 - S_{2r} - S_{3r}}$$

Τρεις φάσεις: υδατική-οργανική-μικρογαλακτώματος

$$\left(\frac{P_{b1}}{P_{c13}}\right)^{\lambda_i} = 1 - S_{n1}$$

$$\left(\frac{P_{b2}}{P_{c23}}\right)^{\lambda_i} = 1 - \frac{S_2 - S_{2r}}{(S_1 - S_{1r}) + (S_3 - S_{3r})}$$

όπου:

$$S_{n1} = \frac{S_1 - S_{1r}}{1 - S_{1r} - S_{2r} - S_{3r}} \quad \& \quad P_{bl} = C_{pci} \frac{\sigma_{l3}}{\sigma_{12}} \sqrt{\frac{\varphi}{k}}$$

Οι υπολειμματικοί κορεσμοί (S_{lr}) στο μοντέλο των Brooks and Corey είναι είτε σταθεροί και παράμετροι εισόδου του προσομοιωτή είτε υπολογίζονται ως συνάρτηση του αριθμού παγίδευσης.

5.14 Αριθμός παγίδευσης

Για τον υπολογισμό του αριθμού παγίδευσης (Delshad et al., 1996) ισχύει ότι:

$$N_{Ti} = |N_{Ci} + N_{Bi}|$$

όπου:

- N_{Ci} : τριχοειδής αριθμός
- N_{Bi} : αριθμός διασύνδεσης

με επιμέρους σχέσεις:

$$N_{Ci} = \frac{\left| \vec{k} \cdot \vec{\nabla} \varphi_{l'} \right|}{\sigma_{ll'}}$$

$$N_{Bi} = \frac{kg(\rho_l - \rho_{l'})}{\sigma_{ll'}} \quad \text{για } l = 1, \dots, n_p$$

όπου:

- $\sigma_{ll'}$: διεπιφανειακή τάση μεταξύ των φάσεων l και l'
- ρ_l & $\rho_{l'}$: πυκνότητα της φάσης l και της φάσης l' αντιστοίχως
- $\varphi_{l'}$: πορώδες της φάσης l'

5.15 Σχετική διαπερατότητα

Έχοντας υπολογίσει τον αριθμό παγίδευσης, ακολουθεί η εύρεση της τιμής του υπολειμματικού κορεσμού σε ένα συγκεκριμένο κόμβο, μία δεδομένη χρονική στιγμή βάση της σχέσης:

$$S_{lr} = \min \left(S_l, S_l^{high} + \frac{S_{lr}^{low} - S_{lr}^{high}}{1 + T_l N_{Tl}} \right) \quad \text{για } l = 1, \dots, n_p$$

όπου:

- T_l : παράμετρος αποκορεσμού φάσης l
- N_{T_l} : αριθμός παγίδευσης φάσης l
- S_{lr}^{high} & S_{lr}^{low} : υπολειμματικός κορεσμός της φάσης l σε μικρούς και μεγάλους τριχοειδείς αριθμούς

Τελικά, η τιμή του υπολειμματικού κορεσμού χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της καταληκτικής τιμής της σχετικής διαπερατότητας (k_{rl}^0) καθώς και του εκθέτη της σχετικής διαπερατότητας (n_l), οι τιμές των οποίων χρησιμοποιούνται στη συνάρτηση της σχετικής διαπερατότητας.

$$k_{rl}^0 = k_{rl}^{0low} + \frac{S_{lr}^{low} - S_{lr}}{S_{lr}^{low} - S_{lr}^{high}} (k_{rl}^{0high} - k_{rl}^{0low})$$

$$n_l = n_l^{low} + \frac{S_{lr}^{low} - S_{lr}}{S_{lr}^{low} - S_{lr}^{high}} (n_l^{high} - n_l^{low}) \quad \text{για } l = 1, \dots, n_p$$

Οι εκθέτες «low» και «high» αναφέρονται σε χαμηλό και υψηλό αριθμό τριχοειδών αντιστοίχως.

Η εξίσωση που συνδέει τη σχετική διαπερατότητα και τον κορεσμό, ορίζεται σύμφωνα με τη σχέση των Brooks-Corey. Κατά τη διάρκεια διαρροής NAPL, δύο φάσεις (οργανική και υδατική) έχει υποτεθεί ότι είναι παρούσες, με αποτέλεσμα η σχετική διαπερατότητα της υδατικής και της οργανικής φάσης να προκύπτουν από τις ακόλουθες σχέσεις αντιστοίχως:

$$k_{r1} = k_{r1}^0 (S_{n1})^{n_1}$$

$$k_{r2} = k_{r2}^0 (1 - S_{n1})^{n_2}$$

Με τον κανονικοποιημένο κορεσμό της υδατικής φάσης να δίνεται από τη σχέση:

$$S_{n1} = \frac{S_1 - S_{1r}}{1 - S_{1r}}$$

Από την άλλη μεριά, κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης, μέχρι και τρεις φάσεις είναι δυνατό να είναι παρούσες (οργανική, υδατική και διαλύτη). Η σχετική διαπερατότητα κάθε φάσης εκφράζεται σαν συνάρτηση του κανονικοποιημένου κορεσμού της φάσης αυτής:

$$k_{rl} = k_{rl}^0 (S_{n_l})^{n_l} \quad \text{για } l = 1, 2 \text{ ή } 3$$

5.16 Ιξώδες

Το ιξώδες του μίγματος διαλύτη-νερού-NAPL υπολογίστηκε σε σχέση με το ιξώδες των «καθαρών» φάσεων (νερού και NAPL):

$$\mu_3 = C_{13}\mu_w e^{[a_1(C_{23}+C_{33})]} + C_{23}\mu_N e^{[a_2(C_{13}+C_{33})]} + C_{33}a_3 e^{(a_4 C_{13}+a_5 C_{33})}$$

όπου:

- μ_w : ιξώδες νερού
- μ_3 : ιξώδες της φάσης μικρογαλακτώματος
- $a_1 - a_5$: παράμετροι ιξώδους της φάσης μικρογαλακτώματος

Οι παράμετροι a της παραπάνω εξίσωσης έχουν επιλεχθεί έτσι ώστε οι υπολογιζόμενες τιμές να είναι σύμφωνες με τα μετρημένα δεδομένα ιξώδους των Lee and Peters (2004) για το σύστημα τολουολίου-νερού-αιθανόλης.

5.17 Χρονική διακριτοποίηση

Η χρονική διακριτοποίηση στο UTCHEM είναι έμμεση στην πίεση και ρητή στη συγκέντρωση. Η λύση της εξίσωσης της πίεσης με τη χρήση της Jacobi conjugate gradient method ακολουθείται από την «προς τα πίσω» αντικατάσταση στη ρητή εξίσωση διατήρησης της μάζας για κάθε συστατικό. Η χρονική ακρίβεια για την εξίσωση διατήρησης αυξάνεται με τη χρήση μιας τεχνικής διόρθωσης του χρόνου που είναι δεύτερης τάξης ως προς το χρόνο.

5.18 Χωρική διακριτοποίηση

Σε ό,τι αφορά τη χωρική διακριτοποίηση είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί σε όρους οριζόντιας μεταφοράς, διακριτοποίηση ενός σημείου στα ανάντη, δύο σημείων στα ανάντη καθώς και τρίτης τάξης χωρική διακριτοποίηση. Είναι γνωστό ότι τα χαμηλότερης τάξης upwind συστήματα προκαλούν κηλίδες στα προφίλ του κορεσμού και της συγκέντρωσης με την αύξηση της αριθμητικής διασποράς. Έχει αναπτυχθεί ένας ικανός αριθμός μεθόδων διακριτοποίησης, προκειμένου να ελαττωθούν οι επιπτώσεις που συνδέονται με την πολυφασική ροή και την προσομοίωση της μεταφοράς (Todd et al., 1972; Datta Gupta et al., 1991; Dawson, 1993;). Έτσι γίνεται η χρήση ενός συστήματος το οποίο είναι περίπου τρίτης τάξης στο χώρο ούτως ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αριθμητική διασπορά και οι επιπτώσεις του προσανατολισμού του δικτύου. Προκειμένου να επιτευχθούν αποτελέσματα που είναι απαλλαγμένα από την επίδραση ταλαντώσεων, υψηλής τάξης και ανάλυσης, ο Harten [1983] ανέπτυξε τον περιοριστή ροής φθίνουσας συνολικής διακύμανσης (Total Variation Diminishing-TVD) ο οποίος περιλαμβάνει μια περιοριστική διαδικασία. Ο περιοριστής είναι ένας περιοριστής ροής με

περιορισμούς σχετικά με την κλίση της συνάρτησης της ροής (Sweby, 1984; Datta Gupta et al., 1991; Liu et al., 1994). Στον προσομοιωτή εφαρμόστηκε η συνάρτηση του περιοριστή που αναπτύχθηκε από τον Liu [1993] η οποία και μεταβάλλεται ως συνάρτηση του χρονικού βήματος και του μεγέθους του πλέγματος.

6. Προετοιμασία και ανάπτυξη μοντέλου

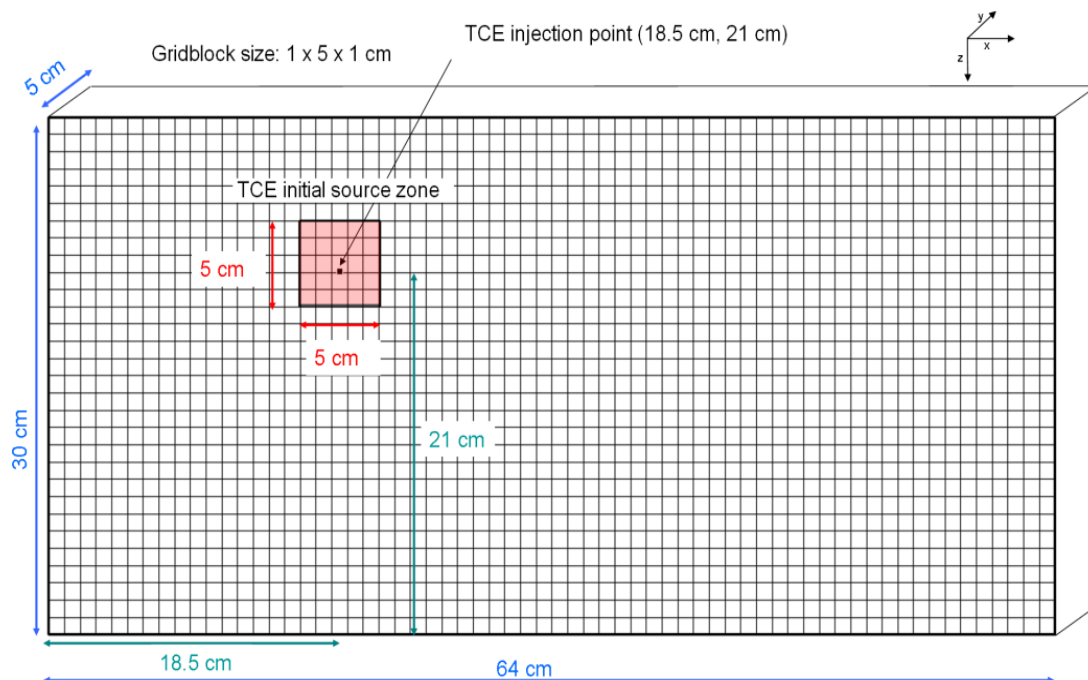
Κατά τη διάρκεια της μοντελοποίησης που έλαβε χώρα στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε εισαγωγή και επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων των πειραμάτων έκπλυσης με αιθανόλη με σκοπό την όσο καλύτερη προσομοίωσή τους από το μοντέλο προσομοίωσης της υπόγειας ροής UTCHEM. Στο UTCHEM-9.0 έγινε εισαγωγή δεδομένων που αφορούσαν τόσο τις ιδιότητες του NAPL (διαλυτότητα, διεπιφανειακή τάση κ.α.) όσο και παράμετροι που αφορούσαν τις ιδιότητες του πορώδους μέσου (υδραυλική αγωγιμότητα, πορώδες κ.α.).

Ο κώδικας του μοντέλου UTCHEM έχει δεχθεί πολλές μετατροπές και προσθήκες κατά τη διάρκεια των ετών. Η έκδοση που εφαρμόζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία σε ό,τι αφορά τον υπολογισμό της διεπιφανειακής τάσης χρησιμοποιεί την υπολογιστική μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Li and Fu (1992). Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την ακριβή προσομοίωση της μεταβολής της διεπιφανειακής τάσης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της αιθανόλης (όσο αυξάνεται η μάζα της προστιθέμενης αιθανόλης τόσο μεγαλύτερη είναι η μείωση της διεπιφανειακής τάσης που συντελείται). Οι τροποποιήσεις του αρχικού κώδικα εφαρμόστηκαν από τους Liang and Falta (2008).

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εισαγωγή των δεδομένων και τα βήματα που έγιναν για την ανάπτυξη του μοντέλου ούτως ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

6.1 Χωρική διακριτοποίηση

Για τη μοντελοποίηση της δισδιάστατης δεξαμενής που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων έκπλυσης με αιθανόλη, είναι αρχικά απαραίτητη η χωρική διακριτοποίησή της. Για τη δημιουργία του πλέγματος τόσο στην οριζόντια όσο και κάθετη διεύθυνση χρησιμοποιήθηκε ισοδιάσταση που είναι ίση με 1cm . Έτσι λοιπόν, δημιουργήθηκαν 64 ισομεγέθεις στήλες και 30 γραμμές ίσου μεγέθους. Συνεπώς, το πλέγμα που δημιουργήθηκε για τη διακριτοποίηση της πειραματικής διάταξης αποτελούνταν από 1920 στοιχεία-μπλοκς. Στην **Εικόνα 25** που ακολουθεί παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της διακριτοποίησης της δεξαμενής. Επιπλέον, στην εικόνα αυτή παρουσιάζεται και το σημείο έγχυσης του TCE καθώς και η αρχική ζώνη ρύπανσης που προκαλείται από την έγχυση του TCE. Το σημείο έγχυσης του TCE έγινε στις συντεταγμένες (18.5, 21). Ενώ, οπτικά παρατηρήθηκε ότι η ζώνη έγχυσης που δημιουργήθηκε από την προσθήκη του TCE ήταν 5cm επί 5cm .



Εικόνα 25: Διακριτοποίηση του μοντέλου, σημείο έγχυσης του TCE και ζώνη ρύπανσης που προκαλείται από την έγχυση του TCE.

Για την εφαρμογή των παραπάνω στον κώδικα του UTCHEM-9.0 δόθηκαν συγκεκριμένες τιμές στις αντίστοιχες παραμέτρους του κώδικα. Έτσι λοιπόν, συμπληρώθηκαν ως εξής οι παράμετροι του κώδικα:

- $NX = 64$: αριθμός στοιχείων-μπλοκς στη διεύθυνση x
- $NY = 1$: αριθμός στοιχείων-μπλοκς στη διεύθυνση y
- $NZ = 30$: αριθμός στοιχείων-μπλοκς στη διεύθυνση z
- $IDXYZ = 0$: σταθερά που υποδεικνύει ότι το μέγεθος των στοιχείων-μπλοκς είναι αμετάβλητο και στις τρεις διευθύνσεις
- $IUNIT = 1$: συμβολίζει τη χρήση του μετρικού συστήματος μονάδων
- $DX1 = 0.01$: μέγεθος των μπλοκς στη διεύθυνση x (σε m)
- $DY1 = 0.01$: μέγεθος των μπλοκς στη διεύθυνση y (σε m)
- $DZ1 = 0.01$: μέγεθος των μπλοκς στη διεύθυνση z (σε m)

6.2 Αρχικές συνθήκες

Έχοντας κάνει τη χωρική διακριτοποίηση της πειραματικής δεξαμενής και γνωρίζοντας τόσο τις συντεταγμένες έγχυσης του TCE αλλά και την αρχική ζώνη ρύπανσής του μπορεί πλέον να υπολογιστεί ο κορεσμός του νερού σε κάθε μπλοκ του πλέγματος. Για την υδατική φάση αρχικά έγινε η υπόθεση ότι ο κορεσμός του νερού είναι 100% ή αλλιώς το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού στην υδατική φάση είναι ίσο με 1 σε όλη τη δεξαμενή εκτός από τη ζώνη έγχυσης του TCE. Γνωρίζοντας το πορώδες του μέσου και σε συνδυασμό με τις διαστάσεις της ζώνης

ρύπανσης που ήταν $5cm$ επί $5cm$ επί $5cm$ μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος πόρων ως εξής:

$$\text{όγκος πόρων} = 0.36 \cdot 5 \cdot 5 \cdot 5 \Rightarrow \text{όγκος πόρων} = 45cm^3$$

Όμως, η ποσότητα NAPL που προστέθηκε ήταν ίση με $10ml$ έτσι μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι ο κορεσμός του NAPL στη ζώνη ρύπανσης είναι:

$$\text{κορεσμός NAPL} = \frac{10}{45} \Rightarrow \text{κορεσμός NAPL} = 0.22 \text{ (στη ζώνη έγχυσης)}$$

Συνεπώς, ο κορεσμός του νερού στη ζώνη έγχυσης είναι:

$$\text{κορεσμός νερού} = 1 - 0.22 \Rightarrow \text{κορεσμός νερού} = 0.78 \text{ (στη ζώνη έγχυσης)}$$

Έτσι, ουσιαστικά γίνεται η υπόθεση ότι η μάζα του NAPL στη ζώνη αυτή για $t = 0$ είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη. Για την εισαγωγή των τιμών κορεσμού του νερού στο μοντέλο ισχύει ότι:

- $SWI = 2$: υποδηλώνει ότι οι αρχικές τιμές κορεσμού του νερού για κάθε στοιχείο-μπλοκ του πλέγματος καθορίζονται από το χρήστη (υπάρχουν και οι επιλογές της σταθερής τιμής του κορεσμού για κάθε layer ή ακόμη και της σταθερής τιμής του κορεσμού του νερού για όλα τα στοιχεία-μπλοκς του πλέγματος που όμως δεν επιλέγονται στην παρούσα εφαρμογή)

Επομένως, εισήχθησαν 1920 τιμές κορεσμού (όσος είναι και ο αριθμός των στοιχείων του πλέγματος) εκ των οποίων μόνο αυτές που αντιστοιχούν εντός της ζώνης έγχυσης ήταν ίσες με 0.78 ενώ οι υπόλοιπες ήταν ίσες με τη μονάδα.

6.3 Οριακές συνθήκες

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που πρέπει να καθοριστεί σε οποιοδήποτε μοντέλο είναι οι οριακές συνθήκες που διέπουν το υπό μελέτη πρόβλημα. Αρχικά, έγινε προσπάθεια μοντελοποίησης με τη χρήση οριακών συνθηκών οι οποίες προσομοίωναν την ύπαρξη σταθερών (κλειστών) ορίων δυναμικού στα αριστερά και τα δεξιά της πειραματικής διάταξης. Χρησιμοποιήθηκαν λοιπόν οριακές συνθήκες που αντιστοιχούν σε επίπεδα νερού $h_1 = 30cm$ στην αριστερή πλευρά της κύριας διάταξης και $h_2 = 25cm$ στη δεξιά πλευρά. Έτσι, στον κώδικα του μοντέλου εισήχθησαν οι παρακάτω μεταβλητές:

- $IBOUND = 1$: ο όρος αυτός δείχνει ότι σταθερά όρια δυναμικού ορίζονται στην κορυφή, στα αριστερά και τα δεξιά του πεδίου μελέτης
- $izone = 0$: η παράμετρος αυτή ορίζει τη ζώνη η οποία μοντελοποιείται, στην προκειμένη περίπτωση είναι η κορεσμένη (είναι εφικτό να μοντελοποιείται ταυτόχρονα και η κορεσμένη και η ακόρεστη ζώνη)

Επειδή στην παράμετρο *IBOUND* δόθηκε η τιμή 1 είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός των μεταβλητών που ακολουθούν:

- $IBL = IBR = 1$: οι παράμετροι αυτοί δείχνουν ότι τόσο στην αριστερή όσο και στη δεξιά πλευρά της διάταξης καθορίζονται σταθερά όρια δυναμικού
- $IBT = 1$: το ανώτατο όριο της κορεσμένης ζώνης είναι ανοιχτό, καθώς ο υδροφορέας είναι ελεύθερος (η παράμετρος αυτή δείχνει εάν ο υδροφορέας είναι ελεύθερος ή περιορισμένος)
- $PBL = 104.265$: πίεση στο κέντρο του ανώτατου στρώματος του αριστερού ορίου (επειδή $IUNIT = 1$, οι μονάδες της πίεσης εισάγονται σε kPa)

$$PBL = P_{ατμ.} + \gamma \cdot h \Rightarrow PBL = 101.325 + \frac{9800 \cdot 0,3}{1000} \Rightarrow PBL = 104.325 kPa$$

- $PBR = 103.775$: πίεση στο κέντρο του ανώτατου στρώματος του δεξιού ορίου (επειδή $IUNIT = 1$, οι μονάδες της πίεσης εισάγονται σε kPa)

$$PBR = P_{ατμ.} + \gamma \cdot h \Rightarrow PBR = 101.325 + \frac{9800 \cdot 0,25}{1000} \Rightarrow PBR = 103.775 kPa$$

- $C1BL = C1BR = 1$: συγκέντρωση του νερού στην υδατική φάση στο αριστερό και δεξί όριο αντιστοίχως (εισάγονται σε μονάδες κλάσματος όγκου)
- $C5BL = C5BR = 0$: συγκέντρωση του χλωρίου στην υδατική φάση στο αριστερό και δεξί όριο αντιστοίχως (εισάγονται σε μονάδες κλάσματος όγκου)
- $C6BL = C6BR = 0$: συγκέντρωση του ασβεστίου στην υδατική φάση στο αριστερό και δεξί όριο αντιστοίχως (εισάγονται σε μονάδες κλάσματος όγκου)

Εφαρμόζοντας τα παραπάνω παρατηρήθηκε ότι ο τύπος αυτός οριακών συνθηκών δεν προσομοίωνε επαρκώς τα πειραματικά αποτελέσματα κι έτσι εισήχθη η έννοια των ψευδό-πηγαδιών. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ψευδό-πηγάδια, ένα ως αριστερό όριο προσομοίωσης του επιπέδου του νερού με $h_1 = 30cm$ και ένα ως δεξί όριο προσομοίωσης του επιπέδου του νερού με $h_2 = 25cm$. Τα ψευδό-πηγάδια αυτά λειτουργούν ως ανοιχτά όρια και ελέγχονται από την απόλυτη πίεση για την προσομοίωση της ροής. Για τη χρήση των ψευδό-πηγαδιών στον κώδικα του μοντέλου αντί για τα παραπάνω εφαρμόστηκαν τα ακόλουθα:

- $IBOUND = 0$: ο όρος αυτός δείχνει ότι δεν καθορίζονται σταθερά όρια δυναμικού
- $izone = 0$: η παράμετρος αυτή ορίζει τη ζώνη η οποία μοντελοποιείται, στην προκειμένη περίπτωση είναι η κορεσμένη (είναι εφικτό να μοντελοποιείται ταυτόχρονα και η κορεσμένη και η ακόρεστη ζώνη)

Επειδή στις παραπάνω δύο μεταβλητές δόθηκαν οι συγκεκριμένες τιμές είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός των μεταβλητών που ακολουθούν:

- $NWELL = 2$: συνολικός αριθμός πηγαδιών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της μοντελοποίησης (συμπεριλαμβάνονται και τα ψευδό-πηγάδια)
- $IRO = 2$: χρήση του μοντέλου Peaceman για τον υπολογισμό της ισοδύναμης ακτίνας των πηγαδιών
- $ITSTEP = 1$: οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές του χρονικού βήματος εισάγονται σαν αριθμοί Courant
- $NWREL = 0$: αριθμός αληθινών πηγαδιών που χρησιμοποιήθηκαν στη μοντελοποίηση

Για το αριστερό ψευδό-πηγάδι που λειτουργεί ως πηγάδι έγχυσης (η ροή έχει κατεύθυνση από τα αριστερά προς τα δεξιά) ισχύουν τα ακόλουθα:

- $IDW = 1$: αριθμός πηγαδιού (θεωρήθηκε ότι το αριστερό ψευδό-πηγάδι το πρώτο κατά αύξοντα αριθμό)
- $IW = 1$: πρώτος δείκτης του πλέγματος της δεξαμενής, στο οποίο περιέχεται το μελετώμενο πηγάδι (εξαρτάται από τη διεύθυνση στην οποία ολοκληρώνεται το πηγάδι, στην προκειμένη περίπτωση παράλληλα στη διεύθυνση z)
- $JW = 1$: δεύτερος δείκτης του πλέγματος της δεξαμενής, στο οποίο περιέχεται το μελετώμενο πηγάδι (επειδή το ψευδό-πηγάδι ολοκληρώνεται παράλληλα στη διεύθυνση z , η παράμετρος αυτή παίρνει την τιμή της διεύθυνσης y)
- $IFLAG = 3$: η επισήμανση αυτή αναφέρεται σε πηγάδι έγχυσης που περιορίζεται από την πίεση
- $RW = 0.0005$: ακτίνα ψευδό-πηγαδιού (σε μέτρα)
- $SWELL = 0.0$: skin factor για το 1^ο ψευδό-πηγάδι (αδιάστατο μέγεθος)
- $IDIR = 3$: το 1^ο ψευδό-πηγάδι ολοκληρώνεται παράλληλα στη διεύθυνση z
- $IFIRST = 1$: το πρώτο στοιχείο-μπλοκ στο οποίο ολοκληρώνεται το 1^ο ψευδό-πηγάδι είναι το 1^ο
- $ILAST = 30$: το τελευταίο στοιχείο-μπλοκ στο οποίο ολοκληρώνεται το 1^ο ψευδό-πηγάδι είναι το 30^ο
- $IPRF = 0$: το υπό μελέτη πηγάδι είναι πλήρως ολοκληρωμένο

Για το δεξί ψευδό-πηγάδι που λειτουργεί ως πηγάδι παραγωγής ισχύει ότι:

- $IDW = 2$: αριθμός πηγαδιού
- $IW = 64$: πρώτος δείκτης του πλέγματος της δεξαμενής, στο οποίο περιέχεται το μελετώμενο πηγάδι (εξαρτάται από τη διεύθυνση στην οποία

ολοκληρώνεται το πηγάδι, στην προκειμένη περίπτωση παράλληλα στη διεύθυνση z)

- $JW = 1$: δεύτερος δείκτης του πλέγματος της δεξαμενής, στο οποίο περιέχεται το μελετώμενο πηγάδι (επειδή το ψευδό-πηγάδι ολοκληρώνεται παράλληλα στη διεύθυνση z , η παράμετρος αυτή παίρνει την τιμή της διεύθυνσης y)
- $IFLAG = 2$: η επισήμανση αυτή αναφέρεται σε πηγάδι παραγωγής που περιορίζεται από την πίεση
- $RW = 0.0005$: ακτίνα ψευδό-πηγαδιού (σε μέτρα)
- $SWELL = 0.0$: skin factor για το 2^ο ψευδό-πηγάδι (αδιάστατο μέγεθος)
- $IDIR = 3$: το 2^ο ψευδό-πηγάδι αναπτύσσεται παράλληλα στη διεύθυνση z
- $IFIRST = 6$: το πρώτο στοιχείο-μπλοκ στο οποίο ολοκληρώνεται το 2^ο ψευδό-πηγάδι είναι το 6^ο
- $ILAST = 30$: το τελευταίο στοιχείο-μπλοκ στο οποίο ολοκληρώνεται το 2^ο ψευδό-πηγάδι είναι το 30^ο
- $IPRF = 0$: το υπό μελέτη πηγάδι είναι πλήρως ολοκληρωμένο

Τόσο για το 1^ο όσο και για το 2^ο ψευδό-πηγάδι ισχύουν τα ακόλουθα:

- $ICHECK = 0$: δε γίνεται κανένας έλεγχος στα όρια της παροχής ή της πίεσης και δεν υπάρχει αυτόματο κλείσιμο για το πηγάδι έγχυσης που διέπεται από περιορισμούς πίεσης
- $PWFMIN = 0.0$: ελάχιστη πίεση ροής στη βάση της οπής (καθορίζεται στο ανώτατο στρώμα του εκάστοτε πηγαδιού σε μονάδες kPa)
- $PWFMAX = 50000$: μέγιστη πίεση ροής στη βάση της οπής (καθορίζεται στο ανώτατο στρώμα του εκάστοτε πηγαδιού σε μονάδες kPa)
- $QTMIN = 0.0$: ελάχιστη συνολική παροχή (καθορίζεται στο ανώτατο στρώμα του εκάστοτε πηγαδιού σε μονάδες m^3/day),
- $QTMAX = 10000$: μέγιστη συνολική παροχή (καθορίζεται στο ανώτατο στρώμα του εκάστοτε πηγαδιού σε μονάδες m^3/day)

Πρέπει να σημειωθεί ότι, οι παραπάνω συνολικές παροχές στην περίπτωση των πηγαδιών παραγωγής εισάγονται με αρνητικό πρόσημο. Στη συνέχεια, για το 1^ο ψευδό-πηγάδι που είναι πηγάδι έγχυσης και υφίσταται περιορισμό πίεσης ισχύει ότι:

- $ID = 1$: αύξων αριθμός πηγαδιού
- $QI(M, L) = 0.0161495$: παροχή έγχυσης πηγαδιού στην υδατική φάση (στην ελαϊκή και την φάση μικρογαλακτώματος η παροχή είναι μηδενική)
- $C(M, KC, L)$: συγκέντρωση του KC^{th} συστατικού, στη φάση L του πηγαδιού M

- i. Στην περίπτωση που δεν εισάγεται καθόλου αιθανόλη τότε μόνο η συγκέντρωση του νερού στην υδατική φάση είναι ίση με τη μονάδα (για το ψευδό-πηγάδι έγχυσης), ενώ οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις όλων των συστατικών και για όλες τις φάσεις είναι μηδενικές.
 - ii. Η δεύτερη περίπτωση που μελετήθηκε κατά τη διάρκεια της μοντελοποίησης, ήταν της προσθήκης 20% κατά όγκο αιθανόλης. Εδώ η συγκέντρωση του νερού στην υδατική φάση είναι ίση με 0.8 και η αντίστοιχη συγκέντρωση της αιθανόλης στη φάση μικρογαλακτώματος είναι 0.2. Όπως και πριν οι συγκεντρώσεις όλων των υπόλοιπων συστατικών σε όλες τις φάσεις είναι μηδενικές.
 - iii. Η τρίτη περίπτωση που μελετήθηκε ήταν της προσθήκης 50% κατά όγκο αιθανόλης. Η συγκέντρωση επομένως του νερού στην υδατική φάση είναι ίση με 0.5 και η αντίστοιχη συγκέντρωση της αιθανόλης στη φάση μικρογαλακτώματος είναι 0.5. Και σε αυτή την περίπτωση οι συγκεντρώσεις όλων των υπόλοιπων συστατικών σε όλες τις φάσεις είναι μηδενικές.
- $PWF = 101.325$: πίεση στο άνω άκρο του πηγαδιού (σε kPa)

Για το 2^ο ψευδό-πηγάδι που είναι πηγάδι παραγωγής και υφίσταται περιορισμό πίεσης ισχύει ότι:

- $ID = 2$: αύξων αριθμός πηγαδιού
- $PWF = 101.325$: πίεση ροής στο άνω άκρο του πηγαδιού (σε kPa)

6.4 Σχετική διαπερατότητα και τριχοειδής πίεση

Για τον καθορισμό της σχετικής διαπερατότητας και της τριχοειδούς πίεσης του πορώδους μέσου χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο των Brooks-Corey. Η διαδικασία έγχυσης του διαλύματος έκπλυσης υποτέθηκε ότι έχει την κατεύθυνση της ρόφησης καθ' όλη τη διάρκεια της έγχυσης. Δηλαδή, στο μοντέλο UTCHEM, αυτό εκφράστηκε από την επιλογή της παρακάτω παραμέτρου:

- $IPERM = 0$: χρησιμοποιείται το μοντέλο ρόφησης των Brooks-Corey για τον καθορισμό της σχετικής διαπερατότητας και της τριχοειδούς πίεσης (εναλλακτικά μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι τύποι μοντέλων ανάλογα με τον αριθμό των φάσεων και της δυνατότητας συμπερίληψης του φαινομένου της υστέρησης)

Άλλοι παράμετροι που αφορούν τη σχετική διαπερατότητα και είναι αναγκαία η εισαγωγή τους στο UTCHEM (εισάγονται στο μοντέλο γιατί χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ρόφησης των Brooks-Corey για τον καθορισμό της σχετικής

διαπερατότητας και της τριχοειδούς πίεσης), είναι αυτοί που αναφέρονται σε μικρούς και μεγάλους τριχοειδείς αριθμούς:

- $P1RW = P2RW = P3RW = 0.46$ [Corey 1994]: τελική σχετική διαπερατότητα του νερού, του NAPL και του μικρογαλακτώματος αντιστοίχως, σε χαμηλούς τριχοειδείς αριθμούς και για το σύνολο της δεξαμενής (αδιάστατος αριθμός)
- $E1W = E2W = E3W = 4$ [Corey 1994]: δείκτης φασικής σχετικής διαπερατότητας για την υδατική, τη φάση του NAPL και τη φάση μικρογαλακτώματος αντιστοίχως, σε χαμηλούς τριχοειδείς αριθμούς και για το σύνολο της δεξαμενής (αδιάστατος αριθμός)
- $P1RC = P2RC = P3RC = 1$: τελική σχετική διαπερατότητα του νερού, του NAPL και του μικρογαλακτώματος αντιστοίχως, σε υψηλούς τριχοειδείς αριθμούς και για το σύνολο της δεξαμενής (αδιάστατος αριθμός)
- $E13C = E23C = E31C = 1$: δείκτης φασικής σχετικής διαπερατότητας για την υδατική, τη φάση του NAPL και τη φάση μικρογαλακτώματος αντιστοίχως, σε υψηλούς τριχοειδείς αριθμούς και για το σύνολο της δεξαμενής (αδιάστατος αριθμός)

Οι δείκτες που σχετίζονται με τις παραμέτρους της σχετικής διαπερατότητας για τους μεγάλους τριχοειδείς αριθμούς θεωρήθηκαν ίσοι με τη μονάδα, ούτως ώστε η σχετική διαπερατότητα να είναι συνάρτηση μόνο του κορεσμού για την περίπτωση μεγάλων τριχοειδών αριθμών.

Για την τριχοειδή πίεση επειδή εφαρμόζεται το μοντέλο των Brooks-Corey ισχύουν τα ακόλουθα:

- $ICPC = 0$: σταθερή τιμή τελικής τριχοειδούς πίεσης για όλο το πεδίο μελέτης
- $IEPC = 0$: σταθερή τιμή εκθέτη τριχοειδούς πίεσης για όλο το πεδίο μελέτης
- $IOW = 0$: η καμπύλη τριχοειδούς πίεσης απευθύνεται σε έντονα διαβρέξιμα από το νερό πετρώματα
- $CPC0 = 2$ [Corey, 1994]: τελική τιμή τριχοειδούς πίεσης για όλο το πεδίο μελέτης
- $EPC0 = 5.032$: εκθέτης τριχοειδούς πίεσης για όλο το πεδίο μελέτης (αδιάστατο μέγεθος)

Επιπλέον σε ό,τι αφορά το δείκτη κατανομής του μεγέθους των πόρων, θεωρήθηκε ότι είναι ίσος με 2, κάτι το οποίο είναι χαρακτηριστικό των πορωδών μέσων που παρουσιάζουν ομοιότητες με τη λεπτή άμμο που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν πρόβλημα [Agaoglu et al., 2012].

6.5 Άλλες παράμετροι μοντελοποίησης

Η ενίσχυση της διαλυτότητας του NAPL με τη χρήση μιγμάτων νερού και αιθανόλης υπολογίστηκε από τις συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το Διάγραμμα Τριαδικής Φάσης.

Στο UTCHEM ήταν απαραίτητη η εισαγωγή παραμέτρων σχετικά με το ιξώδες. Αρχικά, στο μοντέλο καθορίστηκαν οι τιμές του ιξώδους για το νερό και το NAPL στη θερμοκρασία αναφοράς. Έτσι ισχύει ότι:

- $VIS = 1.0$: το ιξώδες του νερού στη θερμοκρασία αναφοράς, σε μονάδες $cp = mPa.s$
- $VIS = 0.6$: το ιξώδες του NAPL στη θερμοκρασία αναφοράς, σε μονάδες $cp = mPa.s$
- $TEMPV = 0.0$: θερμοκρασία δεξαμενής

Επιπλέον, έγινε η εισαγωγή των παραμέτρων που ακολουθούν:

- $ALPHAV1 = 4$: $1^{ος}$ συστατικός φασικός παράγοντας ιξώδους
- $ALPHAV2 = 0.65$: $2^{ος}$ συστατικός φασικός παράγοντας ιξώδους
- $ALPHAV3 = 1.2$: $3^{ος}$ συστατικός φασικός παράγοντας ιξώδους
- $ALPHAV4 = 1$: $4^{ος}$ συστατικός φασικός παράγοντας ιξώδους
- $ALPHAV5 = 1$: $5^{ος}$ συστατικός φασικός παράγοντας ιξώδους

Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων παίρνουν μόνο θετικές τιμές και επιλέχθηκαν από σχετικά στοιχεία του μοντέλου UTCHEM για το TCE. Επιπροσθέτως, τα δεδομένα των συστατικών σε ό,τι αφορά το μέγεθος της πυκνότητας είναι:

- $DEN1 = 0.998$: η πυκνότητα του νερού σε μονάδες g/cm^3
- $DEN2 = 1.46$: η πυκνότητα του NAPL σε μονάδες g/cm^3
- $DEN23 = 1.46$: συντελεστής του NAPL στη φάση του μικρογαλακτώματος που λαμβάνεται υπόψιν στους υπολογισμούς πυκνότητας
- $DEN3 = 0.789$: η πυκνότητα της αιθανόλης σε μονάδες g/cm^3
- $DEN7 = DEN8 = 0.0$: πυκνότητα της πρώτης και της δεύτερης αλκοόλης αντιστοίχως (δεν έχει γίνει η χρήση αλκοολών στην παρούσα εργασία)
- $IDEN = 2$: λαμβάνεται υπόψιν η επίδραση της βαρύτητας (κρίνεται αναγκαία η ρύθμιση αυτή γιατί το TCE συγκαταλέγεται στην κατηγορία των DNAPLs και άρα η κίνησή του και η συμπεριφορά του εξαρτάται από τις δυνάμεις βαρύτητας)

Συν τοις άλλοις, για τον υπολειμματικό κορεσμό σε χαμηλούς και υψηλούς τριχοειδείς αριθμούς ισχύει ότι:

- $ITRAP = 0$: ο υπολειμματικός κορεσμός δεν εξαρτάται από τον τριχοειδή αριθμό

- $ISRW = 0$: ο τύπος του υπολειμματικού κορεσμού που χρησιμοποιήθηκε είναι σταθερός για όλη την πειραματική διάταξη
- $S1RWC = 0.2$ [Shah et al., 1995; Fortin et al., 1997]: υπολειμματικός κορεσμός της υδατικής φάσης που αντικαθίσταται από το NAPL, σε χαμηλούς τριχοειδείς αριθμούς (σε μονάδες κλάσματος)
- $S2RWC = 0.2$ [Shah et al., 1995; Fortin et al., 1997]: υπολειμματικός κορεσμός της ελαϊκής φάσης που αντικαθίσταται από το νερό, σε χαμηλούς τριχοειδείς αριθμούς (σε μονάδες κλάσματος)
- $S3RWC = 0.2$ [Shah et al., 1995; Fortin et al., 1997]: υπολειμματικός κορεσμός της φάσης μικρογαλακτώματος που αντικαθίσταται από το νερό, σε χαμηλούς τριχοειδείς αριθμούς (σε μονάδες κλάσματος)

Ενώ, για μεγάλους τριχοειδείς αριθμούς εφαρμόζονται τα ακόλουθα:

- $S1RC = S2RC = S3RC = 0.05$: υπολειμματικός κορεσμός της υδατικής, της ελαϊκής και της φάσης μικρογαλακτώματος αντιστοίχως, σε υψηλούς τριχοειδείς αριθμούς (σε μονάδες κλάσματος)

Ακόμη, οι παράμετροι του Hand για το TCE με τη χρήση του πειραματικού Διαγράμματος Τριαδικής Φάσης και άλλων βιβλιογραφικών πηγών είναι:

- $C2PLC = 0.45$ [καθορίστηκε πειραματικά]: συγκέντρωση του TCE στο plait point στον Τύπο $II(+)$ (σε μονάδες κλάσματος όγκου)
- $C2PRC = 1.0$: συγκέντρωση του TCE στο plait point στον Τύπο $II(-)$ (σε μονάδες κλάσματος όγκου)
- $EPSME = 0.01$: κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (ελάχιστη συγκέντρωση αλκοόλης για το σχηματισμό μικκυλίων, σε μονάδες κλάσματος όγκου)
- $IHAND = 0$: για τον καθορισμό της συμπεριφοράς φάσης εφαρμόζεται ο κανόνας του Hand
- $IFGHBN = 0$: ως δεδομένα εισόδου εισάγονται τα ύψη της διμοδικής καμπύλης

Για τη διεπιφανειακή τάση του TCE οι απαραίτητοι για το μοντέλο παράμετροι είναι:

- $FULIX0 = -3.8$
- $FULIK = 2$ [Li and Fu, 1992]
- $XIFTW = 1.55$: η παράμετρος αυτή συμβολίζει το $\log_{10} \sigma_{wo}$, όπου σ_{wo} είναι η διεπιφανειακή τάση του NAPL και του νερού της διεπιφάνειας (σε μονάδες $\text{dynes/cm} = \text{mN/m}$)

Μερικές ακόμη σημαντικές παράμετροι μοντελοποίησης, μεταξύ αυτών και ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης είναι οι εξής:

- $ISTOP = 0$: ο μέγιστος και ελάχιστος χρόνος έγχυσης εισάγεται σε *days*
- $TMAX = 1.208$: συνολικός χρόνος έγχυσης (μέγιστος χρόνος προσομοίωσης), σε *days*
- $COMPR = 0.0$: συμπιεστότητα εδάφους σε $1/kPa$
- $PSTAND = 101.325$: πίεση αναφοράς στην οποία καθορίστηκε ο όγκος πόρων και η συμπιεστότητα του εδάφους
- $D111 = 0.0$: βάθος του πρώτου στοιχείου-μπλοκ (της χωρικής διακριτοποίησης)
- $PINIT = 101.325$: αρχική πίεση της πειραματικής διάταξης στο βάθος $HINIT$, σε kPa (η αρχική πίεση θεωρείται ότι είναι η πίεση της υδατικής φάσης)
- $HINIT = 0.0$: βάθος στο οποία καθορίζεται η αρχική πίεση $PINIT$, σε m
- $ITSTEP = 1$: οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές του χρονικού βήματος εισάγονται σαν αριθμοί Courant

Το UTCHEM διαθέτει τις ακόλουθες επιλογές για τον καθορισμό του αυτόματου χρονικού βήματος:

1. Επιλογή με βάση τη μέθοδο των σχετικών αλλαγών για τα πρώτα τρία συστατικά.
2. Μία μέθοδος που μπορεί ακόμη να εφαρμοστεί είναι αυτή των σχετικών αλλαγών όλων των συστατικών.
3. Η τρίτη και τελευταία μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι αυτή των αλλαγών στην αδιάστατη συγκέντρωση όλων των συστατικών.

Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος των σχετικών αλλαγών όλων των συστατικών ($IMES = 3$) και με τη χρήση του αριθμού Courant που ορίζεται από τη σχέση που παρουσιάζεται ακολούθως:

$$C = \frac{Q \cdot \Delta t}{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \varphi}$$

όπου:

- C : αριθμός Courant
- Q : μέγιστη παροχής έγχυσης/παραγωγής για κάθε μπλοκ

Επιπλέον ο αριθμός Courant για τη μέθοδο των σχετικών αλλαγών όλων των συστατικών ($IMES = 3$) εφαρμόζει την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta t^{n+1} = \Delta t^n \min \left(\frac{\Delta C_{lim,k}}{\max_{i=1}^{NBL} |\Delta C_{i,k}|} \right) \quad \text{για } k = 1, \dots, n_c$$

όπου:

- $\Delta t_{min} \leq \Delta t^{n+1} \leq \Delta t_{max}$
- $\Delta C_{lim,k}$: είναι το κλάσμα της αρχικής ή συγκέντρωσης έγχυσης (οποιαδήποτε εκ των δύο αυτών συγκεντρώσεων είναι μεγαλύτερη) του KC^{th} συστατικού

Τέλος, στο UTCHEM από τη χρήση των δεδομένων που παρέχει ο οδηγός χρήσης του ίδιου του μοντέλου, εισάγεται η μέγιστη και ελάχιστη τιμή που μπορεί να λάβει ο αριθμός Courant ανάλογα με τη διαδικασία που μοντελοποιείται, έτσι επιλέχθηκαν οι παρακάτω μέγιστες και ελάχιστες τιμές:

- $CNMIN = 0.01$: ελάχιστος αριθμός Courant
- $CNMAX = 0.1$: μέγιστος αριθμός Courant

7. Αποτελέσματα μοντελοποίησης

7.1 Βαθμονόμηση ροής

Ένα σημαντικό στάδιο της διαδικασίας της μοντελοποίησης των πειραματικών αποτελεσμάτων ήταν η βαθμονόμηση της ροής. Αυτό επετεύχθη μέσω των αλλαγών που έγιναν στο μέγεθος της εγγενούς διαπερατότητας (που είχε προσδιοριστεί πειραματικά) ούτως ώστε να υπάρχει ταύτιση της πειραματικά μετρημένης ταχύτητας ροής και της αντίστοιχης ταχύτητας ροής που προέκυψε από την εφαρμογή του μοντέλου UTCHEM. Για τη σύγκριση αυτή ήταν αναγκαία η γνώση της σχέσης που συνδέει την έννοια των pore volumes και του χρόνου σε days. Η σχέση αυτή είναι η ακόλουθη:

$$PV = \frac{u_x t}{L}$$

όπου:

- PV : όγκοι πόρων, αδιάστατο μέγεθος (προκύπτει από το μοντέλο)
- u_x : ταχύτητα διαρροής υπογείων υδάτων σε m/day
- t : χρόνος σε days (προκύπτει από το μοντέλο)
- L : μήκος ροής στον όγκο ελέγχου παράλληλα με τη ροή των υπογείων υδάτων (στην πειραματική διάταξη η τιμή αυτή είναι σταθερή και ίση με $0.64m$)

Στα πειράματα στα οποία η ταχύτητα ροής ήταν ίση με $u_x = 3 m/day$ η διαδικασία μοντελοποίησης ξεκίνησε με τιμή εγγενούς διαπερατότητας ίση με $18000mD$. Όμως, με τη χρήση της ανωτέρω σχέσης προέκυψε ότι, αυτή η τιμή της υδραυλικής αγωγιμότητας αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη ταχύτητα ροής από αυτήν που είχε καθοριστεί πειραματικά. Έτσι κρίθηκε σκόπιμο να μειωθεί η τιμή της διαπερατότητας μέχρι να υπάρξει ταύτιση των δύο ταχυτήτων ροής. Η νέα λοιπόν τιμή της εγγενούς διαπερατότητας που προέκυψε ήταν ίση με $16740mD$. Στο μοντέλο UTCHEM η εγγενής διαπερατότητα εισάγεται ως εξής:

- $IPERM X = IPERMY = IPERMZ = 0$: σταθερή διαπερατότητα, σε όλη τη δεξαμενή στις διευθύνσεις x , y και z
- $IMOD = 0$: οι ιδιότητες της δεξαμενής δεν τροποποιούνται
- $PERMXC = PERMYC = PERMZC = 16740$: εγγενής διαπερατότητα στις διευθύνσεις x , y και z (παραμένει αμετάβλητη, σε mD)

7.2 Βαθμονόμηση μάζας

Η βαθμονόμησης της μεταφοράς μάζας (συγκέντρωση TCE) έγινε αρχικά με τη διόρθωση της πειραματικής τιμής του συντελεστή εγκάρσιας και διαμήκους

διασποράς. Είχε προσδιοριστεί ότι η τιμή της εγκάρσιας διασποράς είναι ίση με 0.05 ενώ γενικά και από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η διαμήκης διασπορά είναι συνήθως της τάξης του 10% της εγκάρσιας. Βέβαια, στην προσπάθεια βελτίωσης της διαδικασίας των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης έγιναν κάποιες μικρό-αλλαγές στην τιμή της διαμήκου διασποράς (μιας και η ίδια σαν μέγεθος δεν είναι άμεσα μετρήσιμη), με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί ότι μια μείωση της τιμής της βελτίωνε σε μικρό βαθμό τα αποτελέσματα του μοντέλου. Στο UTCHEM τα δύο αυτά μεγέθη εισήχθησαν ως:

- $ALPHAL(1) = ALPHAL(2) = ALPHAL(3) = 0.05$: εγκάρσια διασπορά στην υδατική, την ελαϊκή και τη φάση μικρογαλακτώματος αντιστοίχως σε m (προέκυψε από τα τεστ ανίχνευσης ιχνηθετών)
- $ALPHAT(1) = ALPHAT(2) = ALPHAT(3) = 0.008$: διαμήκης διασπορά στην υδατική, την ελαϊκή και τη φάση μικρογαλακτώματος αντιστοίχως (σε m)

Όλα αυτά αναφέρονταν σε συνθήκες ισορροπίας. Επειδή όμως τα αποτελέσματα απείχαν αρκετά από τα πειραματικά (παρατηρήθηκε υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων TCE στην έξοδο), έγινε προσπάθεια βαθμονόμησης της μάζας με αλλαγή του συντελεστή μεταφοράς μάζας και κατ' επέκταση την εφαρμογή συνθήκης μη ισορροπίας. Αρχικά λοιπόν, για τη συνθήκη ισορροπίας για το μοντέλο ίσχυε ότι:

- $IMASS = 1$: είναι επιτρεπτή η επιλογή της διαλυτότητας του NAPL στο νερού απουσία επιφανειοδραστικού-αλκοόλης
- $icor = 0$: σταθερός συντελεστής μεταφοράς μάζας

Επιπλέον, στην περίπτωση στην οποία ισχύει ότι $IMASS = 1$ η διαλυτότητα του NAPL είναι:

- $WSOL = 0.00068$: συγκέντρωση ισορροπίας του NAPL στην υδατική φάση απουσία επιφανειοδραστικού/συνδιαλύτη (προέκυψε με διαλυτότητα 1000 που είναι λίγο κάτω από το 1100 που προτείνεται από τη βιβλιογραφία)

Γενικά, η διαλυτότητα του NAPL και κατ'επέκταση η συγκέντρωση ισορροπίας του στην υδατική φάση διατηρήθηκε σταθερή παρότι με την αλλαγή της συγκέντρωσης της αιθανόλης μεταβάλλεται κι διαλυτότητα (άλλωστε αυτός και είναι τόσο ο στόχος της τεχνικής της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση συνδιαλυτών), επειδή η παράμετρος $WSOL$ αναφέρεται στη συγκέντρωση ισορροπίας απουσία συνδιαλύτη. Εισάγοντας στο UTCHEM την προσθήκη της χρησιμοποιούμενης ποσότητας αλκοόλης εφαρμόζονται από το ίδιο το μοντέλο οι ανάλογες αλλαγές στην τιμή της διαλυτότητας και της συγκέντρωσης ισορροπίας του NAPL στην υδατική φάση.

Για την εφαρμογή της συνθήκης μη ισορροπίας στο UTCHEM ισχύει ότι:

- $IMASS = 2$: είναι επιτρεπτή η επιλογή της διαλυτότητας του ελαίου στο νερού σε συνθήκες μη ισορροπίας
- $icor = 0$: σταθερός συντελεστής μεταφοράς μάζας
- $ISOL = 1$: εφαρμόζεται ρητή μέθοδος επίλυσης των υπολογισμών της μεταφοράς μάζας σε δυναμικές συνθήκες
- $CNEM = 0.0005 - 1000$ [Parker et al., 2004]: συντελεστής μεταφοράς μάζας του NAPL στην υδατική φάση ανεξάρτητα από την παρουσία ή μη επιφανειοδραστικού/συνδιαλύτη

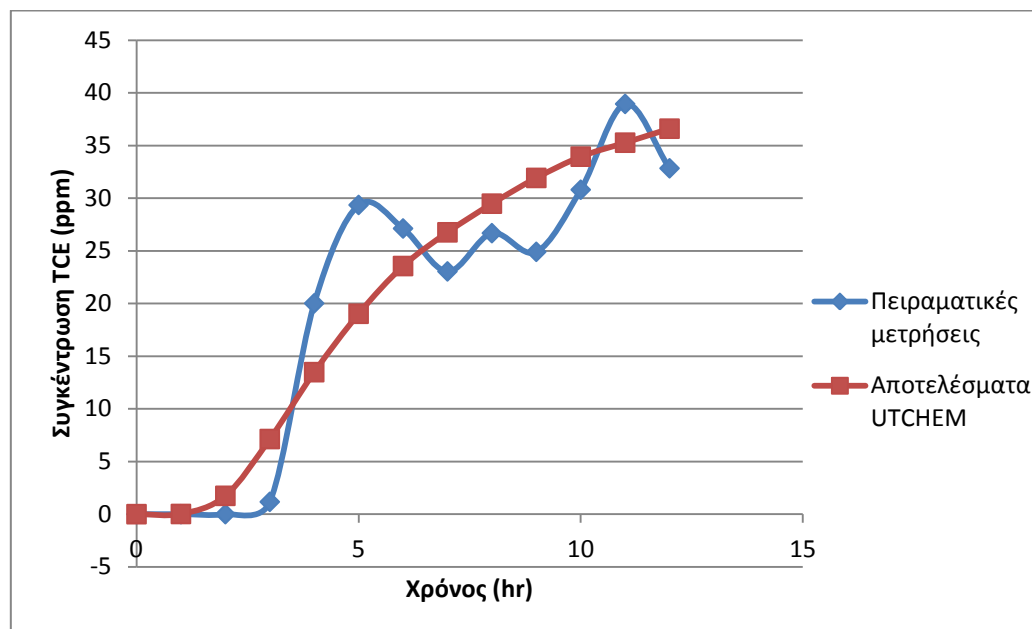
Γενικά, για την εύρεση της κατάλληλης τιμής του συντελεστή μεταφοράς μάζας διενεργήθηκαν πολλές δοκιμές, ενώ σε κάθε πείραμα η τιμή που τελικά επιλέχθηκε ήταν διαφορετική από τις αντίστοιχες των πειραμάτων με διαφορετική συγκέντρωση αιθανόλης όπως είναι αναμενόμενο, καθώς η παράμετρος $CNEM$ εξαρτάται από την παρουσία ή απουσία συνδιαλύτη. Το κριτήριο με το οποίο επελέγη η τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας ήταν η εύρεση της τιμής του που προκαλούσε το μικρότερο δυνατό σφάλμα στη διαδικασία βαθμονόμησης.

7.3 1^η Μοντελοποίηση

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας το πρώτο πείραμα που μοντελοποιήθηκε με τη χρήση του μοντέλου UTCHEM, ήταν αυτό της απουσίας αιθανόλης. Αυτό είχε ως στόχο τη μελέτη της φυσικής διαδικασίας ανάκτησης του NAPL, χωρίς την ενίσχυση των μηχανισμών της διαλυτότητας και της ακινητοποίησής του και κατ'επέκταση τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας της τεχνικής της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση συνδιαλυτών. Επιπλέον, πέρα από τους λόγους σύγκρισης που προαναφέρθηκαν κρίθηκε απαραίτητη η διεξαγωγή και στη συνέχεια η μοντελοποίηση του πειράματος μηδενικής συγκέντρωσης αιθανόλης στο διάλυμα έκπλυσης, προκειμένου να γίνει η βαθμονόμηση της ροής και άρα να επιτευχθεί η συμφωνία μεταξύ της μετρημένης ταχύτητας του πειράματος και της αντίστοιχης που προέκυψε από το μοντέλο (η διαδικασία της βαθμονόμησης της ροής γίνεται μόνο μία φορά για κάθε ταχύτητα ροής, απουσία αιθανόλης) για τον καθορισμό της κατάλληλης τιμής της εγγενούς διαπερατότητας. Η τιμή της εγγενούς διαπερατότητας δύναται να μεταβληθεί ελαφρώς από πείραμα σε πείραμα καθώς η δεξαμενή αδειάζεται μετά το τέλος κάθε πειράματος και ξαναγεμίζεται με καινούριο πορώδες υλικό.

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του TCE στις τρεις θύρες εξόδου της πειραματικής διάταξης και στη συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος τους. Επίσης, υπολογίστηκε και ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων που προέκυψαν από το UTCHEM και έγινε η σύγκρισή τους με τα

αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Τα αποτελέσματα τόσο του πειράματος όσο και της διαδικασίας μοντελοποίησης εμφανίζονται συγκεντρωτικά στο **Διάγραμμα 10** που ακολουθεί και αναφέρονται σε μεγάλη ταχύτητα ροής που είναι περίπου ίση με 3 m/day .

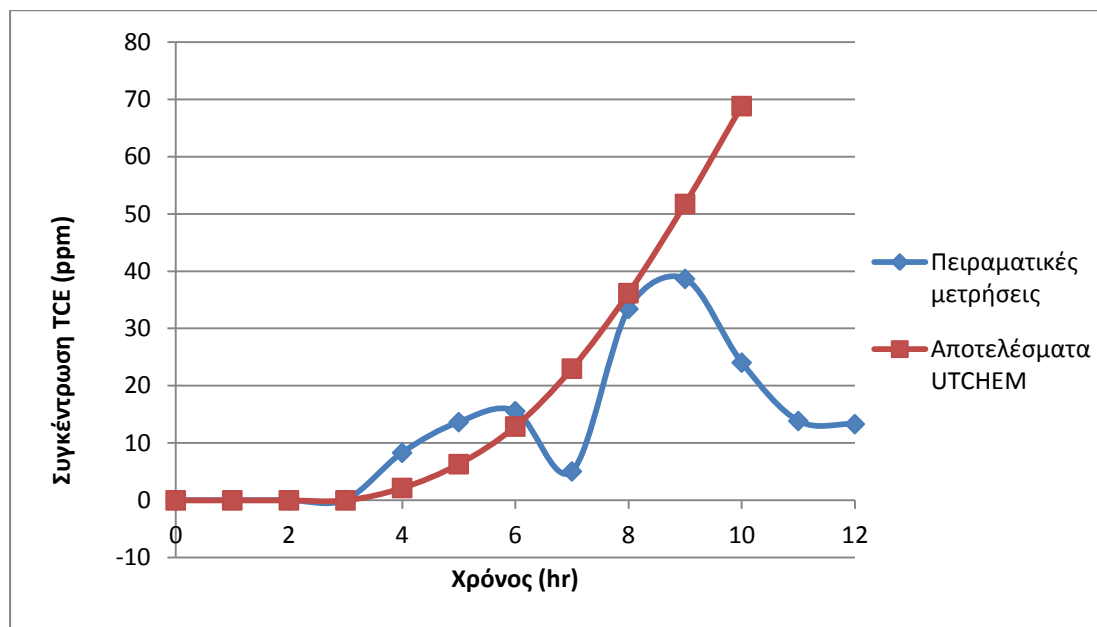


Διάγραμμα 10: Αποτελέσματα 1^{ης} μοντελοποίησης για την περίπτωση μηδενικής συγκέντρωσης αιθανόλης και μεγάλης ταχύτητας ροής

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι εύκολα παρατηρήσιμο ότι παρουσιάζεται μεγάλη συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και του πειράματος. Όπως είναι αναμενόμενο, με την πάροδο του χρόνου και την εξέλιξη του πειράματος η συγκέντρωση του TCE που ανακτάται αυξάνεται. Αυτή η αυξανόμενη συγκέντρωση ανάκτησης στις θύρες εξόδου οφείλεται στην κίνηση και μεταφορά του NAPL και τη διαλυτοποίηση του στην υδατική φάση. Με τη χρήση του δείκτη *RMSE* υπολογίστηκε το σφάλμα των πειραματικών μετρήσεων και των αποτελεσμάτων του UTCHEM και βρέθηκε ότι είναι ίσος με: $RMSE = 4.836\text{ ppm}$. Έτσι, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι το μοντέλο αποτυπώνει αρκετά καλά τη γενική συμπεριφορά του NAPL όπως προκύπτει και από το δείκτη *RMSE*. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει μια ασυμφωνία μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και των αποτελεσμάτων του UTCHEM σε κάποιες ενδιάμεσες μετρήσεις. Οι πειραματικές μετρήσεις της χρονικής περιόδου των $6 - 10\text{ hr}$ είναι μικρότερες από την αντίστοιχη μετρημένη συγκέντρωση του TCE τη χρονική στιγμή των 5 hr κάτι το οποίο δεν είναι εφικτό να προκύψει σαν αποτέλεσμα από το UTCHEM, καθώς οι συγκεντρώσεις ανάκτησης που υπολογίζονται από αυτό είναι διαρκώς αυξανόμενες. Ένας σημαντικός παράγοντας της διαδικασίας της μοντελοποίησης (στην περίπτωση των δυναμικών συνθηκών) ήταν ο συντελεστής μεταφοράς μάζας. Στην περίπτωση του διαλύματος έκπλυσης με μηδενική συγκέντρωση αιθανόλης ο συντελεστής μεταφοράς μάζας που προέκυψε ήταν ίσος με 8 day^{-1} .

7.4 2^η Μοντελοποίηση

Το δεύτερο πείραμα έκπλυσης που μοντελοποιήθηκε ήταν αυτό της προσθήκης 20% κατά όγκο αιθανόλης, για μεγάλες ταχύτητες ροής όπως και στο 1^ο πείραμα. Σκοπός της προσθήκης αιθανόλης ήταν ενίσχυση της διαλυτότητας του TCE και άρα η ενίσχυση της ανάκτησής του. Στο **Διάγραμμα 11** που ακολουθεί παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά αποτελέσματα όσο και τα αποτελέσματα του μοντέλου.



Διάγραμμα 11: Αποτελέσματα 2^{ης} μοντελοποίησης για την περίπτωση της προσθήκης 20% κατά μάζα συγκέντρωσης αιθανόλης παρουσία μεγάλων ταχυτήτων ροής

Τόσο στο 1^ο όσο και στο 2^ο πείραμα οι μετρήσεις που διεξήχθησαν είχαν συνολική διάρκεια 12hr (έγινε μία μέτρηση κάθε μία ώρα, σε κάθε μία από τις τρεις θύρες εξόδου της πειραματικής διάταξης). Επειδή όμως στο 2^ο πείραμα οι δύο τελευταίες μετρήσεις βρέθηκαν να είναι σημαντικά μικρότερες από την αντίστοιχη μέτρηση της χρονικής στιγμής των 10hr αυτές δεν ελήφθησαν υπόψιν κατά τη διαδικασία της μοντελοποίησης. Ακόμη, όπως συνέβη άλλωστε και στο 1^ο πείραμα η χρονική μέτρηση των 7hr είναι μικρότερη από την προηγούμενη των 6hr, κάτι όμως που δεν μπορεί να προβλέψει το μοντέλο αφού τα αποτελέσματα που προκύπτουν από αυτό έχουν αυξητικές τάσεις σε ό,τι αφορά τις συγκεντρώσεις ανάκτησης TCE κι έτσι με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η απόκλιση των πειραματικών μετρήσεων και των αποτελεσμάτων του μοντέλου. Ο δείκτης *RMSE* υπολογίστηκε ότι είναι: $RMSE = 14.16 ppm$ (σε αυτόν δεν έχουν συμπεριληφθεί οι δύο τελευταίες χρονικά μετρήσεις). Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι το μοντέλο αποτυπώνει αρκετά καλά τις αρχικές μετρήσεις της συγκέντρωσης του TCE, ενώ στις τελευταίες χρονικά μετρήσεις οι αποκλίσεις που παρατηρούνται είναι μεγαλύτερες.

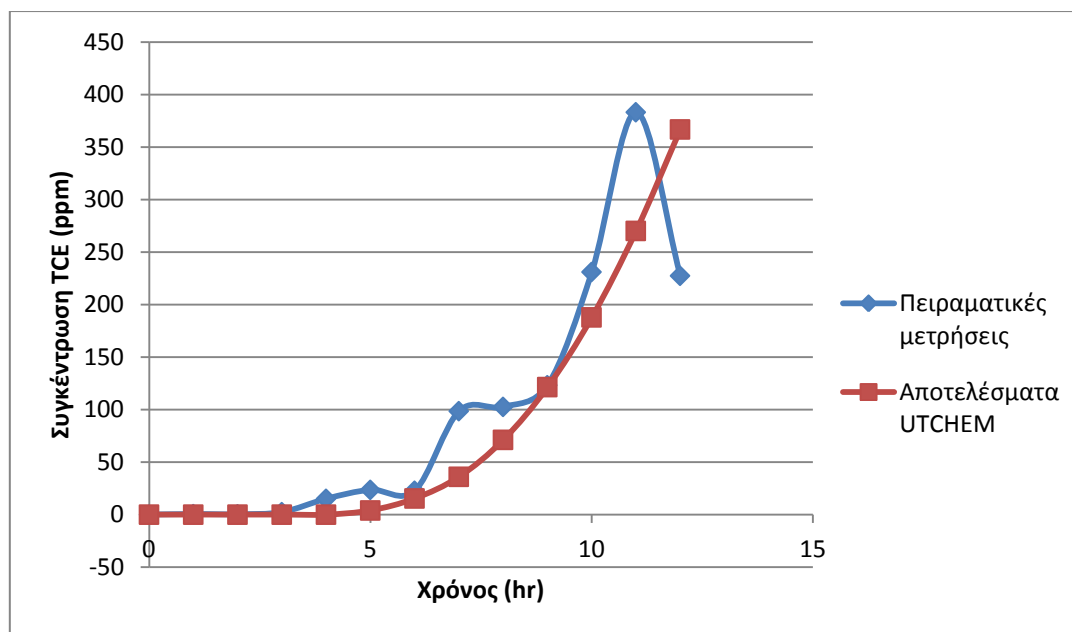
Στην περίπτωση της μηδενικής συγκέντρωσης αιθανόλης (1^ο πείραμα) στο διάλυμα έκπλυσης ο κύριος μηχανισμός που επηρεάζει το βαθμό ανάκτησης του NAPL είναι

αυτός της διάλυσής του στην υδατική φάση. Με την προσθήκη όμως της αιθανόλης στο 2^ο πείραμα, παρουσιάζεται σημαντική μείωση της διεπιφανειακής τάσης η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του TCE. Επομένως, στη δεύτερη περίπτωση ο μηχανισμός που επηρεάζει την ανάκτηση του TCE είναι η ενισχυμένη διαλυτότητα. Εξαιτίας λοιπόν της ελαφρώς ενισχυμένης διαλυτότητας του TCE λόγω της αιθανόλης, η μέγιστη συγκέντρωση του 2^{ου} πειράματος ήταν μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του 1^{ου} πειράματος.

Στο 2^ο πείραμα ο συντελεστής μεταφοράς μάζας που οδήγησε στην καλύτερη βαθμονόμηση του μοντέλου ήταν ίσος με $3day^{-1}$. Σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα παρατηρείται μια διαφοροποίηση στο συντελεστή μεταφοράς μάζας.

7.5 3^η Μοντελοποίηση

Το τρίτο κατά σειρά πείραμα έκπλυσης που μοντελοποιήθηκε ήταν αυτό στο οποίο έγινε η προσθήκη 50% κατά όγκο αιθανόλης (παρουσία μεγάλης ταχύτητας ροής). Σε σχέση με τα προηγούμενα δύο πειράματα, εδώ η ανάκτηση του TCE που πραγματοποιήθηκε ήταν σημαντικά μεγαλύτερη (έφτασε να είναι μίας τάξης μεγαλύτερη σε σχέση με τις προηγούμενες περιπτώσεις). Σε αυτό συνετέλεσε αρχικά η κατά πολύ αυξημένη διαλυτότητα του NAPL εξαιτίας της προσθήκης μεγάλης συγκέντρωσης αιθανόλης, η προσθήκη της οποίας οδήγησε στη ραγδαία μείωση της διεπιφανειακής τάσης. Επιπλέον, η προσθήκη της αιθανόλης πέρα από την ενίσχυση του μηχανισμού της διαλυτότητας αύξησε και την κινητοποίηση του TCE. Συνεπώς, η αυξημένη ανάκτηση του TCE οφείλεται τόσο στην ενίσχυση της διαλυτότητας όσο και στην ενίσχυση της κινητοποίησης του TCE. Βέβαια, παρότι ο συνδυασμός των δύο αυτών μηχανισμών έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη και ταχύτερη ανάκτηση του ρύπου (δηλαδή είναι απαραίτητος μικρότερος αριθμός όγκων πόρων για την πλήρη απομάκρυνση του ρύπου) η κινητοποίηση του NAPL ενέχει τον κίνδυνο της κατακόρυφης κίνησής του (το TCE που χρησιμοποιήθηκε έχει πυκνότητα μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του νερού κι έτσι ευνοείται η κατακόρυφη κίνησή του εξαιτίας των δυνάμεων της βαρύτητας) και άρα την περαιτέρω εξάπλωση του ρύπου σε άλλα στρώματα του υπεδάφους. Συνεπώς, πρέπει να εφαρμόζεται με προσοχή και ανάλογα με το πεδίο μελέτης η τόσο μεγάλη έγχυση αιθανόλης. Στο **Διάγραμμα 12** που παρουσιάζεται στη συνέχεια, εμφανίζονται συνοπτικά οι πειραματικές μετρήσεις και τα αποτελέσματα του μοντέλου.



Διάγραμμα 12: Αποτελέσματα 3^{ης} μοντελοποίησης για την περίπτωση της προσθήκης 50% κατά μάζα συγκέντρωσης αιθανόλης παρουσία μεγάλων ταχυτήτων ροής

Όπως είναι εμφανές από το παραπάνω διάγραμμα, το UTCHEM καταφέρνει να προσομοιώσει επαρκώς την ανάκτηση του NAPL. Ο δείκτης *RMSE* για την 3^η μοντελοποίηση είναι ίσος με 55.238ppm (έχουν συμπεριληφθεί και οι δύο τελευταίες μετρήσεις). Η κύρια ασυμφωνία των αποτελεσμάτων του πειράματος και του μοντέλου έγκειται κυρίως στις δύο τελευταίες μετρήσεις. Στην προτελευταία μέτρηση το μοντέλο υποτιμά τη συγκέντρωση εξόδου του TCE σε σχέση με την αντίστοιχη μετρημένη πειραματικά, ενώ στην αμέσως επόμενη μέτρηση παρουσιάζεται ραγδαία μείωση της συγκέντρωσης του TCE σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα. Σε γενικές γραμμές πάντως πρέπει να τονιστεί ότι το μοντέλο τείνει να υπερτιμά τις συγκεντρώσεις του NAPL με το πέρασμα του χρόνου προσομοίωσης καθώς σύμφωνα με αυτό οι ποσότητες του ρύπου που ανακτώνται είναι συνεχώς αυξανόμενες κάτι που δεν είναι σύμφωνο με τα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι το διάλυμα έκπλυσης στην πειραματική διάταξη παύει να περνά από τη ζώνη του NAPL, καθώς επιλέγει άλλα μονοπάτια ροής. Έτσι, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου περιορίζεται σημαντικά. Επιπλέον τα προαναφερθέντα ενισχύονται και από το γεγονός ότι έχει παραμείνει σημαντική ποσότητα του NAPL στο σύστημα. Στη μοντελοποίηση αυτού του πειράματος ο συντελεστής μεταφοράς μάζας που εφαρμόστηκε ήταν ίσος με 4.5 day^{-1} . Όπως και στις μοντελοποιήσεις των προηγούμενων δύο πειραμάτων έτσι και εδώ δεν παρατηρείται ταύτιση των συντελεστών μεταφοράς μάζας που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των τριών μοντελοποιήσεων.

Στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 5**) παρουσιάζεται μια συνοπτική λίστα των κύριων παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο UTCHEM για τη μοντελοποίηση των τριών πειραμάτων.

Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στις τρεις μοντελοποιήσεις

Πορώδες	0.36
Εγγενής διαπερατότητα	16740mD (βαθμονομημένη τιμή)
Διαμήκης διασπορά	5cm ^a
Εγκάρσια διασπορά	0.8cm ^a
Διεπιφανειακή τάση για το TCE	$k_{li\&fu} = 2^b$, $X_o = -3.8$
Παράμετροι τριχοειδούς πίεσης	$\lambda = 2^c$, $P_{bl} = 5.032kPa$
Υπολειμματικός κορεσμός (για μικρούς τριχοειδείς αριθμούς)	$S^{low} = 0.2^d$ (για όλες τις φάσεις)
Υπολειμματικός κορεσμός (για μεγάλους τριχοειδείς αριθμούς)	$S^{high} = 0.05$ (για όλες τις φάσεις)

^a: Η διαμήκης διασπορά υπολογίστηκε από τα τεστ ανίχνευσης ιχνηθέτη, η εγκάρσια διασπορά υποτέθηκε ότι είναι το 10% της διαμήκου διασποράς, ^b: Li and Fu (1992), ^c: Corey (1994) ^d: Shah *et al.*, (1995); Fortin *et al.*, (1997)

8. Συμπεράσματα

Συνολικά στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας διενεργήθηκαν οι μοντελοποιήσεις τριών πειραμάτων έκπλυσης με συνδιαλύτη. Τα πειράματα αυτά διέφεραν ως προς την περιεχόμενη σε αυτά αιθανόλη (0%, 20% και 50% κατά όγκο) με σκοπό την εκτίμηση και αξιολόγηση της επίδρασης της προσθήκης αιθανόλης στη διάλυση του TCE και κατ'επέκταση στο βαθμό ανάκτησής του. Τα συμπεράσματα που συνάχθηκαν από την παρούσα εργασία είναι καταλυτικής σημασίας για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της τεχνικής της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση συνδιαλυτών.

Αρχικά, πρέπει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες ισορροπίας που εφαρμόστηκαν στην αρχή της βαθμονόμησης του μοντέλου δεν κατάφεραν να προσομοιώσουν επαρκώς τα πειραματικά αποτελέσματα, μιας και στην πλειοψηφία τους τα αποτελέσματα του μοντέλου υπερεκτίμησαν τις ποσότητες ανάκτησης του TCE σε σχέση με αυτές που πειραματικά είχαν προσδιοριστεί. Έτσι κατέστη αναγκαία η χρήση συνθηκών μη ισορροπίας για την καλύτερη βαθμονόμηση του μοντέλου, όπως έχει προταθεί και στη βιβλιογραφία. Η παράμετρος η οποία διαδραμάτισε το σημαντικότερο ρόλο στη διαδικασία της βαθμονόμησης ήταν αυτή του συντελεστή μεταφοράς μάζας. Στον πίνακα (Πίνακας 6) που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς μάζας που εφαρμόστηκαν στη διαδικασία μοντελοποίησης και για τα τρία πειράματα έκπλυσης με συνδιαλύτη καθώς και οι κύριοι μηχανισμοί που επηρέασαν το βαθμό ανάκτησης του TCE.

Πείραμα	Ποσοστό περιεχόμενης αιθανόλης (%)	Ταχύτητα ροής (m/day)	Κύριοι μηχανισμοί ανάκτησης	Συντελεστής μεταφοράς μάζας (day^{-1})
1 ^ο	0	3.00	Διάλυση	8.0
2 ^ο	20	3.00	Ενισχυμένη διάλυση	3.0
3 ^ο	50	3.00	Ενισχυμένη διάλυση & κινητοποίηση	4.5

Πίνακας 6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τριών μοντελοποιήσεων

Όπως είναι εμφανές από τον παραπάνω πίνακα οι τιμές του συντελεστή μεταφοράς μάζας παρουσίασαν αλλαγές μεταξύ των τριών. Η αλλαγή αυτή στην τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας οφείλεται στη χρήση διαφορετικών ποσοστών αιθανόλης σε κάθε πείραμα. Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι με το πέρας κάθε πειράματος αφαιρούνταν από την πειραματική διάταξη το πληρωτικό υλικό (άμμος) ούτως ώστε αυτή να πλυθεί (με σκοπό την αποφυγή ύπαρξης υπολειπόμενης ρύπανσης μεταξύ των πόρων της άμμου) και γέμιζε εκ νέου με νέα άμμο (παρόμοιων μηχανικών ιδιοτήτων). Έτσι η αλλαγή αυτή στο πορώδες μέσο είναι εφικτό να προκάλεσε με τη σειρά της κάποιες αλλαγές ανάμεσα στις τιμές των διαφόρων παραμέτρων σε κάθε πείραμα.

Πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι ενώ στις αρχικές μετρήσεις το μοντέλο προσομοίωνε με σχετική ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα, στις τελευταίες χρονικά μετρήσεις η απόκλιση που παρατηρούνταν ήταν σημαντική. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υιοθέτηση μιας ενιαίας τιμής για το συντελεστή μεταφοράς μάζας για όλη τη χρονική διάρκεια του πειράματος. Γι' αυτό το λόγο ίσως είναι καταλληλότερη η χρήση ενός μειούμενου συντελεστή μεταφοράς μάζας για τη μοντελοποίηση ολόκληρου του πειράματος έκπλυσης. Έτσι, προτείνεται η χρήση δύο συντελεστών μεταφοράς μάζας για την μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων ενός πειράματος έκπλυσης. Αρχικά, χρησιμοποιείται ένας μεγαλύτερος συντελεστής προκειμένου να μοντελοποιηθούν οι πρώτες πειραματικές μετρήσεις (χρήση αυτού του συντελεστή μέχρι τη χρονική τιμή στην οποία συναντάται η μεγαλύτερη μετρούμενη συγκέντρωση TCE στις θύρες εξόδου) και στη συνέχεια προτείνεται η χρήση ενός μικρότερου συντελεστή μεταφοράς μάζας για την προσομοίωση των επόμενων πειραματικών μετρήσεων οι οποίες όπως φάνηκε και από τα τρία πειράματα που εκτελέστηκαν παρουσιάζουν τάσεις ελάττωσης. Η μείωση στο συνολικό ρυθμό μεταφοράς μάζας είναι πιθανό να οδηγήσει σε μείωση της περιοχής επαφής μεταξύ του NAPL και του διαλύματος έκπλυσης.

Επιπλέον, ενώ χρησιμοποιείται ομοιογενής άμμος για τη διεξαγωγή των πειραμάτων έκπλυσης είναι αναπόφευκτο να μην παρουσιάζονται μεταβολές στο μέγεθος και την κατανομή των πόρων του πορώδους μέσου. Αυτή η έστω και μικρή ύπαρξη ανομοιογένειας είναι εφικτό να οδηγήσει στην ανάπτυξη προτιμησιακών μονοπατιών ροής. Επομένως, ένας πιθανός λόγος ο οποίος είναι εφικτό να προκαλεί τη μείωση των συγκεντρώσεων του TCE όπως αυτή διαπιστώθηκε μέσω των τελευταίων χρονικά πειραματικών μετρήσεων είναι η ύπαρξη των προτιμησιακών μονοπατιών ροής. Σε αυτή την περίπτωση, το ρευστό κατά την κίνησή του δεν περνά μέσα από τη ζώνη ρύπανσης του NAPL αλλά γύρω από αυτήν, με αποτέλεσμα να αναιρείται η ενίσχυση του μηχανισμού διάλυσης που έχει επιτευχθεί με την προσθήκη της αιθανόλης. Το αποτέλεσμα της ύπαρξης αυτών των μονοπατιών είναι η σημαντική μείωση της ανάκτησης του NAPL σε σχέση με αυτήν που προβλέπεται από το UTCHEM καθώς αυτό δε βρίσκεται σε θέση να προβλέψει την ύπαρξή τους.

Όλες οι μοντελοποιήσεις που έγιναν στην παρούσα εργασία διεξήχθησαν με τη χρήση της διαμήκους διασποράς που προέκυψε από το τεστ ανίχνευσης ιχνηθετών. Το εύρος των αποτελεσμάτων που προέκυψε από τα τεστ αυτά ήταν το $0.2 - 0.8m$, ενώ τελικά χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή του εύρους αυτού ($0.5m$). Παρότι δοκιμάστηκαν αλλαγές στην τιμή αυτής της παραμέτρου, δεν επετεύχθη σημαντική μείωση του σφάλματος με αποτέλεσμα η τελική τιμή της διαμήκους διασποράς να παραμείνει ίση με $0.5m$. Ανάλογη διαδικασία ακολουθήθηκε και για την προσδιορισμό της εγκάρσιας διασποράς. Γενικά, από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι αυτή αποτελεί το 10% της διαμήκους διασποράς. Έτσι, το μέγεθος αυτό κατά τη χρήση του μεταφέρει δύο είδη σφαλμάτων. Το πρώτο οφείλεται στο ότι για την τιμή

της διαμήκους διασποράς χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή του εύρους τιμών που προέκυψε από τα τεστ ανίχνευσης ιχνηθετών και το δεύτερο είναι η θεώρηση που γίνεται ότι η εγκάρσια διασπορά είναι το 10% της διαμήκους διασποράς. Παρότι οι δοκιμές στις τιμές των δύο αυτών μεγεθών δεν οδήγησαν στην καλύτερη βαθμονόμηση του μοντέλου, παρόλα αυτά μελλοντικά κρίνεται αναγκαίος ο ακριβής προσδιορισμός των μεγεθών αυτών για την επίτευξη όσο το δυνατό μεγαλύτερης ακρίβειας των τιμών που παράγονται από το μοντέλο (και άρα τη μείωση των ασυμφωνιών μεταξύ μοντέλου και πειραμάτων).

Τέλος, σε ό,τι αφορά την % κατά όγκο προσθήκη αιθανόλης, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα των πειραμάτων όσο μεγαλύτερη είναι η προσθήκη της αιθανόλης στο διάλυμα έκπλυσης τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό ανάκτησης του NAPL. Για του λόγου το αληθές, όταν προστίθεται αιθανόλη σε ποσοστό 50% κατά όγκο (3^ο Πείραμα) τότε οι συγκεντρώσεις του TCE στις θύρες εξόδου είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των πρώτων δύο πειραμάτων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αυξημένη ανάκτηση του TCE στο τελευταίο πείραμα.

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, εύκολα συνάγεται το συμπέρασμα ότι η τεχνική της ενισχυμένης αποκατάστασης υδροφορέων με τη χρήση συνδιαλυτών είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος η οποία όμως είναι ταυτόχρονα και ιδιαίτερα απαιτητική για τη μοντελοποίηση της. Μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν τόσο την αποτελεσματικότητα της μεθόδου όσο και την ακρίβεια της μοντελοποίησης είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας, η % κατά όγκο προσθήκη της αλκοόλης, η ταχύτητα της ροής, η δημιουργία προτιμησιακών μονοπατιών ροής, η ετερογένεια του πορώδους μέσου, η δυσκολία καθορισμού των συντελεστών της διαμήκους και εγκάρσιας διασποράς κ.α.

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

- Γιδαράκος Ε. και Αϊβαλιώτη Μ., Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους, εκδόσεις Ζυγός, 2005.
- Λατινόπουλος Π. και Θεοδοσίου Ν., Σημειώσεις του μαθήματος Εκμετάλλευση και Προστασία των Υπόγειων Υδατικών Πόρων, ΑΠΘ, 2007.
- Καλογεράκης Ν., Σημειώσεις του μαθήματος Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείο Κρήτης, 2013.
- Καρατζάς Γ.Π., Σημειώσεις του μαθήματος Ροή Υπογείων Υδάτων και Μεταφορά Ρύπων, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείο Κρήτης, 2000.
- Κουτσογιάννης Δ. και Ξανθόπουλος Θ., Σημειώσεις του μαθήματος Τεχνική Υδρολογία, ΕΜΠ, 1999.
- Πανταζίδου Μ., Ξενίδης Α., Παπασιώπη Ν., Σημειώσεις του μαθήματος Αποκατάσταση Ρυπασμένων Χώρων, ΕΜΠ, 2004.
- Schnoor, J.L., Περιβαλλοντικά μοντέλα- Τύχη και Μεταφορά Ρύπων στον Αέρα, Νερό και Έδαφος, εκδόσεις Τζιόλα, 2003.
- Streeter, V., Bedford, K. and Benjamin, W., Μηχανική Ρευστών, εκδόσεις Fountas, 1993.

Ξένη βιβλιογραφία

- Abriola, L.M. and Pinder, G.F., A Multiphase Approach to the Modeling of Porous Media Contamination by Organic Compounds: 2. Numerical Simulation, Water Resources Res., 21 (1), 19, 1985a.
- Abriola, L.M. and Pinder, G.F., Two-Dimensional Numerical Simulation of Subsurface Contamination by Organic Compounds - A Multiphase Approach, Proceedings of Specialty Conference on Computer Applications in Water Resources, ASCE, 1985b.
- Abriola, L. M., Pope, G. A. and Wade, W. H., Surfactant Enhanced Remediation of Aquifers Contaminated by Dense Non-Aqueous Phase Liquids, Quarterly progress report for Dec. 1991-Feb. 1992 to R. S. Kerr Laboratories, U.S. EPA, Ada, OK., 1992.
- Abriola, L.M., Dekker T.J. and Pennell, K.D., Surfactant Enhanced Solubilization of Residual Dodecane in Soil Columns: 2. Mathematical Modeling, Environmental Science and Technology, 27(12), 2341-2351, 1993.
- Agaoglu, B., Scheytt, T. and Coptý, N.K., Laboratory Scale Experiments and Numerical Modeling of Cosolvent flushing of Multi-component NAPLs in Saturated Porous Media. J. Contam. Hydrol., 140-141, 80-84, 2012.

- Anderson, M.P. and Woessner, W.W., Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Adjective Transport, Academic Press, 1992.
- Baehr, A.L. and Corapcioglu, M.Y., Groundwater Contamination by Petroleum Products: 2. Numerical Solution, Water Resour. Res., 23(10), 201, 1987.
- Bear, J. and Cheng, A.H.D., Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport, Springer, 2010.
- Bhuyan, D., Pope, G. A. and Lake, L. W., Mathematical Modeling of High-pH Chemical Flooding, Soc. Pet. Eng. Reservoir Eng., May, 1990.
- Bhuyan, D., Pope, G. A. and Lake, L. W., Simulation of High-pH Coreflood Experiments Using a Compositional Chemical Flood Simulator, Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Anaheim, CA, Feb. 20-22, 1991.
- Brandes, D. and Farley, K.J., Importance of Phase Behavior on the Removal of Residual DNAPLs from Porous Media by Alcohol Flooding. Journal of Water Environment Research 65, 869-878, 1993.
- Brooks R.H. and Corey, A.D., Properties of Porous Media Affecting Fluid Flow, J. Irrig. Drain. Div., 6, 61, 1966.
- Brown, C.L., Pope, G.A., Abriola L.M. and Sepehrnoori, Simulation of Surfactant Enhanced Aquifer Remediation, Water Res. Res., 30(11), 2959-2977, 1994.
- Camilleri, D., Fil, A., Pope, G.A., Rouse B.A. and Sepehrnoori, K., Comparison of an Improved Compositional Micellar/Polymer Simulator With Laboratory Core Floods, Soc. Pet. Eng. Reservoir Eng., Nov., 1987a.
- Camilleri, D., Fil, A., Pope G.A. and Sepehrnoori, K., Improvements in Physical-Property Models Used in Micellar/Polymer Flooding, Soc. Pet. Eng. Reservoir Eng., Nov., 1987b.
- Camilleri, D., Lin, E., Ohno, T., Engelsens, S., Pope G.A. and Sepehrnoori, K., Description of an Improved Compositional Micellar/Polymer Simulator, Soc. Pet. Eng. Reservoir Eng., Nov., 1987c.
- Corey, A.D., Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media, Water Resources Publications, Colorado, 1994.
- Datta Gupta, A., Lake, W., Pope, G.A., Sepehrnoori, K., and King, M.J., High Resolution Monotonic Schemes for Reservoir Fluid Flow Simulation, In Situ, 15(3), 289-317, 1991.
- Datta Gupta, A., L. W. Lake, L. W. Pope, G. A., K. Sepehrnoori, K. and M. J. King, M. J., High Resolution Monotonic Schemes for Reservoir Fluid Flow Simulation, In Situ, 15(3), 289-317, 1991.
- Dawson, C. N. Godunov-Mixed Methods for Advection-Diffusion Equations in Multidimensions, SIAM Journal on Numerical Analysis, 3(5), 1315-1332, 1993.

- Delshad, Mojdeh, Freeze, G.A., Jackson, R.E., McKinney, D.C., Pope, G.A., Sepehrnoori, K., Sharma, M.M. and Speitel, G.E., Jr., Three-Dimensional NAPL Fate and Transport Model, poster presented at RSKERL Ground Water Research Seminar, Oklahoma City, OK, June 1-3, 1994.
- Domenico, P.A. and Schwartz, F.W., Physical and Chemical Hydrogeology, Wiley, 1998.
- EPA, DNAPL Remediation: Selected Projects Approaching Regulatory Closure, 542-R-04-016, 2004.
- Faust, J.C., Guswa, J.H. and Mercer, J.W., Simulation of Three-Dimensional Flow of Immiscible Fluids within and Below the Saturated Zone, Water Resour. Res., 25(12), 2449, 1989.
- Fetter, C.W., Applied Hydrogeology, Second Edition, Merrill, 1988.
- Fetter, C.W., Contamination Hydrology, Second Edition, Prentice Hall, 1999.
- Fetter, C.W., Contaminant Hydrogeology, Second Edition, Merrill, 1993.
- Fortin, J., Jury, W.A. and Anderson, M.A., Enhanced Removal of Trapped Nonaqueous Phase Liquids from Saturated Soil using Surfactant Solutions. Journal of Contaminant Hydrology 24, 247-267, 1997.
- Fountain, J.C., Field Test of Surfactant Flooding: Mobility Control of Dense Nonaqueous Phase Liquids, Chapter 15 in Transport and Remediation of Subsurface Contaminants , D. A. Sabatini and R.C. Knox (eds.), American Chemical Society Symposium Series 491, ACS, Washington, DC, 1992.
- Fountain, J.C. and Hodge, D.S., Extraction of Organic Pollutants Using Enhanced Surfactant Flushing: Initial Field Test (Part 1), Project Summary, New York Center for Hazardous Waste Management, State University of New York at Buffalo, Buffalo, NY, Feb., 1992.
- Hand, D.B., Dimeric Distribution: I. The Distribution of a Consolute Liquid Between Two Immiscible Liquids, J. of Physics and Chem., 34, 1961-2000, 1939.
- Huling, S.G. and Weaver, J.W. Dense Nonaqueous Phase Liquids, EPA/540/4-91/002., 1991.
- Hunt, J.R., Sitar, N. and Udell, K.S., Nonaqueous Phase Liquid Transport and Cleanup, 1. Analysis of Mechanisms, Water Resour. Res., 24(8): 1247-1258, 1988a.
- Hunt, J.R., Sitar, N. and Udell, K.S., Nonaqueous Phase Liquid Transport and Cleanup, 2. Experimental Studies, Water Resour. Res., 24(8): 1259-1269, 1988b.
- Imhoff, P.T., Jaffe, P.R. and Pinder G.F., An Experimental Study of Complete Dissolution of a Nonaqueous Phase Liquid in Saturated Porous Media, Water Resour. Res., 30, 307-320, 2003.

- Jawitz, J.W., Sillan, R.K., Annable, M.D., Suresh, P., Rao C. and Warner, K., In-situ alcohol flushing of a DNAPL source zone at a dry cleaner site. *Environmental Science and Technology* 34, 3722-3729, 2000.
- Kalurachchi, J.J. and Parker, J.C., Modeling Multicomponent Organic Chemical Transport in Three-Phase Porous Media," *J. of Contaminant Transport*, 5, 349, 1990.
- Laboratoire Jacques-Louis Lions, Σημειώσεις.
- Lake, L.W., Enhanced Oil Recovery, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliff, NJ, 1989.
- Liang, H. and Falta, R.W., Modeling Field-Scale Cosolvent Flooding for DNAPL Source Zone Remediation. *J. Contam. Hydrol.*, 96, 1-16, 2008.
- Letniowski F.W. and Forsyth, P.A., A Control Volume Finite Element Approach for Three-Dimensional NAPL Groundwater Contamination, University of Waterloo, Ontario, Canada, Dept. of Computer Science, Report No. CS90-21, May, 1990.
- Leverett, M.C., Capillary Behavior in Porous Solids," *Trans. AIME*, 142, 152, 1941.
- Li, Buqiang and Fu, Jufu, Interfacial Tensions of Two-Liquid-Phase Ternary Systems. *J. Chem. Eng. Data.*, 37(2), 172-174, 1992.
- Liu, J., Delshad, M., Pope G.A. and Sepehrnoori, K., Application of Higher Order Flux-Limited Methods in Compositional Simulations, *Journal of Transport in Porous Media*, 16, 1-29, 1994.
- Lunn, S.R.D. and Kueper, B.H., Removal of Pooled Dense, Nonaqueous Phase Liquids from Saturated Porous Media using Upward Gradient Alcohol Floods. *Water Resources Research* 33, 2207-2219, 1997.
- Lyman, W.J., Reehl, W.F. and Rosenblatt, D.H., Handbook of Chemical Property Estimation Methods-Environmental Behavior of Organic Compounds. McGraw-Hill, New York, NY, 1982.
- Mackay, D.M. and Cherry, J.A., Groundwater Contamination: Pump-and-Treat Remediation, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 630-636, 1989.
- Mackay, D.M., Roberts, P.V. and Cherry, J.A., Transport of Organic Contaminants in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 19(5): 384-392, 1985.
- Mayer, A.S. and Miller, C.T., A Compositional Model for Simulating Multiphase Flow, Transport and Mass Transfer in Groundwater Systems, paper presented at the Eighth International Conference on Computational Methods in Water Resources, Venice, Italy, June 11-15, 1990.
- Mercer, J.W. and Cohen, R.M., A Review of Immiscible Fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation, *J. Contam. Hydrol.*, 1990.

- Ne-Zheng Sun, Mathematical Modeling of Groundwater Pollution, Springer, 1989.
- Nelson, R.C. and Pope, G.A., Phase Relationships in Chemical Flooding, Soc. Pet. Eng. J., 18, 325-338, Trans. AIME, 265, Oct., 1978.
- 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, 1995.
- Parker, J. C., Lenhard R. J. and Koppusamy, T. A., Parametric Model for Constitutive Properties Governing Multiphase Flow in Porous Media, Water Resour. Res., 23(4), 618-624, 1987.
- Parker, J.C. and Park, E., Modeling Field-Scale Dense Nonaqueous Phase Liquid Dissolution Kinetics in Heterogeneous Aquifers, Water Resources Research, Vol. 40, W05109, doi: 10.1029/2003WR002807, 2004.
- Pennell, K.D., Jin, M., Abriola, L.M. and Pope, G.A., Surfactant Enhanced Remediation of Soil Columns Contaminated by Residual Tetrachloroethylene, J. Contaminant Hydrology, 16, 35-53, 1994.
- Perlman, H., Makropoulos, C. and Koutsoyiannis, D., Geological Survey U.S., 2005.
- Pierre, C.ST., Martel, R., Gabriel, U., Lefebvre, R., Robert, T. and Hawari, J., TCE Recovery Mechanisms Using Micellar and Alcohol Solutions: Phase Diagrams and Sand Column Experiments, J. Cont. Hydr., 155-192, 2004.
- Pope, G.A. and Nelson, R.C., A Chemical Flooding Compositional Simulator. Soc. Petrol. Eng. J., 18(5), 339-354, 1978.
- Powers, S.E., Loureiro, C.O., Abriola L.M. and Weber, Jr., Theoretical Study of the Significance of Nonequilibrium Dissolution of Nonaqueous Phase Liquids in Subsurface Systems, Water Resour. Res., 27(4), 463-477, 1991.
- Powers, S. E., Abriola L. M. and Weber, W. J., Jr., An Experimental Investigation of Nonaqueous Phase Liquid Dissolution in Saturated Subsurface System: Steady-State Mass Transfer Rates, Water Resour. Res., 28(10), 2691-2705, 1992.
- Prouvost, L., Pope, G.A. and Rouse, B.A., Microemulsion Phase Behavior: A Thermodynamic Modeling of the Phase Partitioning of Amphiphilic Species, Soc. Pet. Eng. J., 693-703, Oct., 1985.
- Prouvost, L., Satoh, T., Pope, G.A. and Sepehrnoori, K., A New Micellar Phase-Behavior Model for Simulating Systems With Up to Three Amphiphilic Species, SPE 13031, Proceedings of the 59th Annual Meeting of the Society of Petroleum Engineers, Houston, TX, Sept., 1984b.
- Prouvost, L., Pope, G.A. and Sepehrnoori, K., Modeling of Phase Behavior of Micellar Systems Used for EOR, Surfactants in Solution, 4, Mittal and Bothorel (eds.), Plenum Press, 1986.

- Qin, X.S., Huang, G.H. and He, L., Simulation and Optimization Technologies for Petroleum Waste Management and Remediation Process Control. *J. Env. Manage.*, 90(1), 54–76, 2009.
- Reitsma, S. and Kueper, B.H., Non-equilibrium Alcohol Flooding Model for Immiscible Phase Remediation: 1. Equation Development. *Advances in Water Resources* 21, 649–663, 1998a.
- Reitsma, S. and Kueper, B.H., Non-equilibrium Alcohol Flooding Model for Immiscible Phase Remediation: 2. Model Development and Application. *Advances in Water Resources* 21, 663–678, 1998b.
- Roeder, E. and Falta, R.W., Modeling Unstable Alcohol Flooding of DNAPL-Contaminated Columns, *Advances in Water Resources*, 803-819, 2001.
- Salager, J.L., Vasquez, E., Morgan, J.C., Schechter, R.S. and Wade, W.H., Optimum Formulation of Surfactant-Oil-Water Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior, *Soc. Pet. Eng. J.*, 23, 107, 1979.
- Sale, T.C. and Piontek, K., In Situ Removal of Waste Wood-Treating Oils from Subsurface Materials, U.S., EPA, Forum on Remediation of Wood Preserving Sites, San Francisco, Calif., 24pp., Oct., 1988.
- Satoh, T., Treatment of Phase Behavior and Associated Properties Used in a Micellar-Polymer Flood Simulator, M.S. thesis, The University of Texas at Austin, 1984.
- Shah, F.H., Hadim, H.A. and Korfiatis, G.B., Laboratory Studies of Air Stripping of VOC-Contaminated Soils. *J. Soil Contam.*, 4(1), 93–109, 1995.
- Sleep, B.E. and Sykes, J.F., Numerical Simulation of Three-Phase Multi-Dimensional Flow in Porous Media, *Computational Methods in Subsurface Hydrology*, G. Gambolati et al. (eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- Sleep, B.E. and Sykes, J.F., Compositional Simulation of Groundwater Contamination by Organic Compounds: 1. Model Development and Verification, *Water Resour. Res.*, 29(6), 1697-1708, June, 1993.
- Smith, J.C., Delshad, M., Pope, G.A., Anderson, W.G. and Marcel, D., Analysis of Unsteady-State Displacements Using a Capacitance-Dispersion Model, *In Situ*, 12(1 & 2), 1988.
- Sorbie, K.S., *Polymer-Improved Oil Recovery*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1991.
- Surkalo, H., Enhanced Alkaline Flooding, *J. Pet. Technol.*, 42(1): 6-7, 1990.
- Sweby, P.K., High Resolution Schemes Using Flux Limiters for Hyperbolic Conservation Laws, *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 21(5), 995-1011, 1984.
- Todd, M.R., *Groundwater Hydrology*, New York: Wiley, c1980, 1923.
- UTCHEM-9.0, Technical Documentation & Users Guide, 2000.

- Van Genuchten, M.T., A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils, Soil Science Society of America Journal, 44, 892-989, 1980.
- West, C.C. and Harwell, J.H., Surfactant and Subsurface Remediation, Environmental Science & Technology, 26(12), 2324-2330, 1992.
- Wilson, D.J., Soil Clean Up by In-Situ Surfactant Flushing: I. Mathematical Modeling, Separation Science and Technology, 24, 863-892, 1989.
- Wilson, D.J. and Clarke, A.N., Soil Clean Up by In-Situ Surfactant Flushing: IV. A Two-Component Mathematical Model, Separation Science and Technology, 26(9), 1177-1194, 1991.
- Wunderlich, R.W., Fountain, J.C. and Jackson, R.E., In-Situ Remediation of Aquifers Contaminated with Dense Nonaqueous Phase Liquids by Chemically Enhanced Solubilization, Third Annual West Coast Conference on Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater, Long Beach, CA, March 9-12, 1992.

Ιστοσελίδες

- <http://toxics.usgs.gov/definitions/napls.html>
- <http://www.webpages.uidaho.edu/etox/lectures/lecture18/NAPLS.pdf>
- <http://www.epa.gov/>
- <https://water.usgs.gov/edu/watercyclegreek.html>
- <http://www2.epa.gov/science-and-technology/land-waste-and-cleanup-science>
- http://www.michigan.gov/documents/deq/deq-rrd-NAPLResourceDocument_464472_7.pdf
- http://mycourses.ntua.gr/course_description/index.php?cidReq=PSTGR1095
- http://www.cpge.utexas.edu/?q=UTChem_GI
- <http://clu-in.org/products/aatdf/chap4.htm>
- <http://www.prosodol.gr/?q=el/node/220>
- <http://www.itia.ntua.gr/el/docinfo/115/>

Παράρτημα

Κώδικας 1^{ης} Μοντελοποίησης

HEAD FILE

```
0%ETH.
NX      NY      NZ      N      NWELL
64      1      30      8      0
NTW      NTA
0      0
NO      NPHAS
0      3
NSUB      MSUB
0      0
```

INPUT FILE

```
9CC*****
*****
CC
*
CC      BRIEF DESCRIPTION OF DATA SET : UTCHEM (VERSION 9.3 )
*
CC
*
CC*****
*****
CC
*
CC  ALCOHOL FLOOD, 3DETHA 64X1X30
*
CC
*
CC  LENGTH (M) : 0.64          PROCESS : ALCOHOL
*
CC  THICKNESS (M) : 0.01      INJ. RATE (GRAD.) :
*
CC  WIDTH (M) : 0.3          COORDINATES : CARTESIAN
*
CC  POROSITY : 0.36
*
CC  GRID BLOCKS : 64X1X30
*
CC  DATE :
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC*****
*****
```

```

CC
*
CC    RESERVOIR DESCRIPTION
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC
*----RUNNO
0%ETH.
CC
CC
*----TITLE
3-Dimensional
CHECK IFT BY UTCHEM VERSION 9.3
BATCH TEST ETHANOL/TCE/WATER ()
CC3
CC SIMULATION FLAGS
*---- IMODE IMES IDISPC ICWM ICAP IREACT IBIO ICOORD ITREAC
ITC IGAS IENG
          1    3    3        0    0    0    0    1    0    0
0    0
CC3
CC NO. OF GRIDBLOCKS, FLAG SPECIFIES CONSTANT OR VARIABLE GRID
SIZE, UNIT
*----NX    NY    NZ    IDXYZ    IUNIT
          64    1    30    0        1
CC3
CC CONSTANT GRID BLOCK SIZE IN X, Y, AND Z
*----DX1          DY1          DZ1
          0.01    0.01    0.01
CC++++
CC TOTAL NO. OF COMPONENTS, NO. OF TRACERS, NO. OF GEL
COMPONENTS
*----N    NO    NTW NTA    NGC NG    NOTH
          8    0    0    0    0    0    0
CC++++
CC NAME OF SPECIES
*---- SPNAME(I) FOR I=1,N
WATER
OIL
SURF.
POLYMER
ANION
CALCIUM
ALCOHOL
GAS(NO)
CC++++
CC FLAG INDICATING IF THE COMPONENT IS INCLUDED IN
CALCULATIONS OR NOT
*----ICF(KC) FOR KC=1,N
          1    1    0    0    0    0    0    0
CC

```

```

CC*****
*****
CC
*
CC    OUTPUT OPTIONS
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC++++
CC FLAG FOR PV OR DAYS TO PRINT OR TO STOP THE RUN
*----ICUMTM  ISTOP  IOUTGMS
      0      0      0
CC
CC FLAG INDICATING IF THE PROFILE OF KCTH COMPONENT SHOULD BE
WRITTEN
*----IPRFLG(KC),KC=1,N
      1  1  0  0  0  0  0  0
CC
CC FLAG FOR individual map files
*----IPPRES IPSAT IPCTOT IPBIO IPCAP IPGEL IPALK IPTEMP IPOBS
      1      1      1      0      0      0      0      0
CC++++
CC FLAG for individual output map files
*----ICKL IVIS IPER ICNM ICSE ihystp ifoamp inoneq
      1      1      1      1      0      0      0      0
CC
CC FLAG for variables to PROF output file
*----IADS IVEL IRKF IPHSE
      0      0      0      0
CC
CC*****
*****
CC
*
CC    RESERVOIR PROPERTIES
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC++++
CC MAX. SIMULATION TIME ( Pore Volumes)
*---- TMAX
      1.208
CC
CC ROCK COMPRESSIBILITY (1/PSI), STAND. PRESSURE(PSIA)
*----COMPR  PSTAND
      0.      101.325
CC
CC FLAGS INDICATING CONSTANT OR VARIABLE POROSITY, X,Y,AND Z
PERMEABILITY
*----IPOR1 IPERMX IPERMY IPERMZ IMOD

```


[illegible]

[illegible]

144


```

*----INITIAL OIL CONC. IN AQ IN EACH GRIDBLOCK
      1920*0.0
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      PHYSICAL PROPERTY DATA
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC
CC OIL CONC. AT PLAIT POINT FOR TYPE II(+)AND TYPE II(-), CMC
*---- C2PLC      C2PRC      EPSME      IHAND
          0.45      1.0      0.01      0
CC
CC FLAG INDICATING TYPE OF PHASE BEHAVIOR PARAMETERS
*---- IFGHBN
          0
CC SLOPE AND INTERCEPT OF BINODAL CURVE AT ZERO, OPT., AND
2XOPT SALINITY
CC FOR ALCOHOL 1
*----HBNS70 HBNC70 HBNS71 HBNC71 HBNS72 HBNC72
          0.000  0.585  0.000  0.585  0.000  0.585
CC SLOPE AND INTERCEPT OF BINODAL CURVE AT ZERO, OPT., AND
2XOPT SALINITY
CC FOR ALCOHOL 2
*----HBNS80 HBNC80 HBNS81 HBNC81 HBNS82 HBNC82
          0.      0.585  0.      0.585  0.      0.585
CC
CC LOWER AND UPPER EFFECTIVE SALINITY FOR ALCOHOL 1 AND
ALCOHOL 2
*----CSEL7  CSEU7  CSEL8  CSEU8
          .0008  .001  0.      0.
CC
CC THE CSE SLOPE PARAMETER FOR CALCIUM AND ALCOHOL 1 AND
ALCOHOL 2
*----BETA6  BETA7  BETA8
          0.0      0.      0.
CC
CC FLAG FOR ALCOHOL PART. MODEL AND PARTITION COEFFICIENTS
*----IALC  OPSK7O  OPSK7S  OPSK8O  OPSK8S
          0      0.000001  0.000001  0.      0.0
CC
CC NO. OF ITERATIONS, AND TOLERANCE
*----NALMAX  EPSALC
          20      .0001
CC
CC ALCOHOL 1 PARTITIONING PARAMETERS IF IALC=1
*----AKWC7  AKWS7  AKM7  AK7      PT7
          4.671  1.79  48.  35.31  .222
CC
CC ALCOHOL 2 PARTITIONING PARAMETERS IF IALC=1

```

```

*----AKWC8    AKWS8    AKM8    AK8        PT8
      0.        0.        0.        0.        0.
CC
CC IFT MODEL FLAG
*---- IFT
      2
CC
CC INTERFACIAL TENSION PARAMETERS
*----FULIX0    FULIK
      -3.8      2
CC
CC LOG10 OF OIL/WATER INTERFACIAL TENSION
*----XIFTW
      1.55
CC
CC MASS TRANSFER FLAG
*----IMASS    icor
      2        0
CC
CC OIL SOLUBILITY
*----WSOL
      0.00068
CC
CC FLAG indicating the solution scheme for the non-equilibrium
mass transfer calculations,coefficient of non-equilibrium mass
transfer of oil in aqueous phase with or without surfactant
*----ISOL    CNEM
      1        8
CC
CC CAPILLARY DESATURATION PARAMETERS FOR PHASE 1, 2, AND 3
*----ITRAP    T11        T22        T33
      0        10000.    10000.    10000.
CC
CC RELATIVE PERM. FLAG (0:IMBIBITION COREY,1:FIRST DRAINAGE
COREY)
*----IPERM
      0
CC
CC FLAG FOR CONSTANT OR VARIABLE REL. PERM. PARAMETERS
*----ISRW    IPRW    IEW
      0        0        0
CC
CC CONSTANT RES. SATURATION OF PHASES 1,2,AND 3 AT LOW
CAPILLARY NO.
*----S1RWC    S2RWC    S3RWC
      0.20    0.20    0.20
CC
CC CONSTANT ENDPOINT REL. PERM. OF PHASES 1,2,AND 3 AT LOW
CAPILLARY NO.
*----P1RW    P2RW    P3RW
      0.46    0.46    0.46
CC
CC CONSTANT REL. PERM. EXPONENT OF PHASES 1,2,AND 3 AT LOW
CAPILLARY NO.
*----E1W    E2W    E3W
      4.      4.      4.

```

```

CC
CC WATER AND OIL VISCOSITY , RESERVOIR TEMPERATURE
*----VIS1    VIS2    TEMPV
      1.      0.6    0.
CC
CC VISCOSITY PARAMETERS
*----ALPHAV1 ALPHAV2  ALPHAV3  ALPHAV4  ALPHAV5
      4        0.65      1.2      1        1
CC
CC PARAMETERS TO CALCULATE POLYMER VISCOSITY AT ZERO SHEAR
RATE
*----AP1      AP2      AP3
      52.      2340.    40000.
CC
CC PARAMETER TO COMPUTE CSEP,MIN. CSEP, AND SLOPE OF LOG VIS.
VS. LOG CSEP
*----BETAP CSE1  SSLOPE
      2.      .01     .175
CC
CC PARAMETER FOR SHEAR RATE DEPENDENCE OF POLYMER VISCOSITY
*----GAMMAC  GAMHF  POWN
      4.      20.     1.1
CC
CC FLAG FOR POLYMER PARTITIONING, PERM. REDUCTION PARAMETERS
*----IPOLYM EPHI3 EPHI4 BRK    CRK
      1        1.     1.0    1000.  0.0186
CC
CC SPECIFIC WEIGHT FOR COMPONENTS 1,2,3,7,AND 8 , AND GRAVITY
FLAG
*----DEN1  DEN2  DEN23  DEN3  DEN7  DEN8 IDEN
      0.998  1.46  1.46  0.789  0.0   0.   2
CC
CC FLAG FOR CHOICE OF UNITS ( 0:BOTTOMHOLE CONDITION , 1:
STOCK TANK)
*-----ISTB
      0
CC
CC COMPRESSIBILITY FOR VOL. OCCUPYING COMPONENTS 1,2,3,7,AND 8
*----COMPC(1)  COMPC(2)  COMPC(3)  COMPC(7)  COMPC(8)
      0.        0.        0.        0.        0.
CC
CC CONSTANT OR VARIABLE PC PARAM., WATER-WET OR OIL-WET PC
CURVE FLAG
*----ICPC  IEPC  IOW
      0      0      0
CC
CC CAPILLARY PRESSURE PARAMETER, CPC0
*----CPC0
      2
CC
CC CAPILLARY PRESSURE PARAMETER, EPC0
*----EPC0
      5.032
CC
CC MOLECULAR DIFFUSION COEF. KCTH COMPONENT IN PHASE 1
(D(KC) , KC=1,N)

```

```

*----D(1) D(2) D(3) D(4) D(5) D(6) D(7) D(8) D(9)
      0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.
CC
CC MOLECULAR DIFFUSION COEF. OF KCTH COMPONENT IN PHASE 2
(D(KC),KC=1,N)
*----D(1) D(2) D(3) D(4) D(5) D(6) D(7) D(8) D(9)
      0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.
CC
CC MOLECULAR DIFFUSION COEF. OF KCTH COMPONENT IN PHASE 3
(D(KC),KC=1,N)
*----D(1) D(2) D(3) D(4) D(5) D(6) D(7) D(8) D(9)
      0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.
CC
CC LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DISPERSIVITY OF PHASE 1
*----ALPHAL(1)      ALPHAT(1)
      .05      .008
CC
CC LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DISPERSIVITY OF PHASE 2
*----ALPHAL(2)      ALPHAT(2)
      .05      .008
CC
CC LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DISPERSIVITY OF PHASE 3
*----ALPHAL(3)      ALPHAT(3)
      .05      .008
CC
CC FLAG TO SPECIFY ORGANIC ADSORPTION CALCULATION
*----IADSO
      0
CC
CC SURFACTANT AND POLYMER ADSORPTION PARAMETERS
*----AD31 AD32 B3D      AD41 AD42 B4D      IADK IADS1 FADS
REFK
      0.0      0.0 1000. 0.7      0.      100. 0      0      0
500
CC
CC PARAMETERS FOR CATION EXCHANGE OF CLAY AND SURFACTANT
*----QV      XKC      XKS      EQW
      0.0      .0      .0      419.
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      WELL DATA
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC
CC FLAG FOR RIGHT AND LEFT BOUNDARY
*---- IBOUND  ize
      0      0
CC

```

```

CC TOTAL NUMBER OF WELLS, WELL RADIUS FLAG, FLAG FOR TIME OR
COURANT NO.
*----NWELL      IRO      ITSTEP  NWREL
          2          2          1      0
CC3
CC WELL ID, LOCATIONS, SPECIFYING WELL TYPE, WELL RADIUS, SKIN
*----IDW IW JW IFLAG RW SWELL IDIR IFIRST ILAST IPRF
          1  1  1  3    0.0005  0.  3    1    30    0
CC
CC WELL NAME
*----WELNAME
LEFT_PW
CC
CC ICHECK, MAX. AND MIN. ALLOWABLE BOTTOMHOLE PRESSURE AND RATE
*----ICHECK PWFMIN PWFMAX QTMIN QTMAX
          0          0.0    50000.  0.0  10000.
cc3
CC WELL ID, LOCATIONS, SPECIFYING WELL TYPE, WELL RADIUS, SKIN
*----IDW IW JW IFLAG RW SWELL IDIR IFIRST ILAST IPRF
          2   64  1  2    0.0005  0.  3     6    30    0
CC
CC WELL NAME
*----WELNAME
RIGHT_PW
CC
CC ICHECK, MAX. AND MIN. ALLOWABLE BOTTOMHOLE PRESSURE AND RATE
*----ICHECK PWFMIN PWFMAX QTMIN QTMAX
          0          0.0    50000.  0.0  10000.
CC
CC ID, INJ. RATE AND INJ. COMP. FOR RATE CONS. WELLS FOR EACH
PHASE (L=1,3)
*----ID,QI (M,L)  C (M,KC,L)
          1   0.0161495  1    0.0    0.0    5*0.0
          1    0.0      0.000    0.0    0.0    5*0.0
          1    0.0      0.0      0.0    0.0    5*0.0
CC
CC ID, FLOWING BOTTOM HOLE PRESSURE (on pressure constraint)
*----ID PWF
          1  101.325
CC
CC ID, FLOWING BOTTOM HOLE PRESSURE (on pressure constraint)
*----ID PWF
          2  101.325
CC
CC CUM. INJ. TIME , AND INTERVALS (PV OR DAY) FOR WRITING TO
OUTPUT FILES
*----TINJ      CUMPR1      CUMHI1      WRHPV      WRPRF      RSTC
          1.208      0.041      0.041      0.041      0.041      1.25
CC
CC FOR IMES=3, THE INI. TIME STEP, TOLERANCE FOR CONCEN. CHANGE,
MAX. AND MIN. COURANT NUMBER
*----DT      DELC      CNMAX      CNMIN
          1E-8      8*0.01      0.1      0.01

```

Κώδικας 2^{ης} Μοντελοποίησης

HEAD FILE

```
20%ETH.
NX      NY      NZ      N      NWELL
64      1      30      8      2
NTW      NTA
0      0
NO      NPHAS
0      3
NSUB      MSUB
0      0
```

INPUT FILE

```
9CC*****
*****
CC
*
CC      BRIEF DESCRIPTION OF DATA SET : UTCHEM (VERSION 9.3 )
*
CC
*
CC*****
*****
CC
*
CC      ALCOHOL FLOOD, 3DETHA 64X1X30
*
CC
*
CC      LENGTH (M) : 0.64                      PROCESS : ALCOHOL
*
CC      THICKNESS (M) : 0.01                    INJ. RATE (GRAD.) :
*
CC      WIDTH (M) : 0.3                        COORDINATES : CARTESIAN
*
CC      POROSITY : 0.36
*
CC      GRID BLOCKS : 64X1X30
*
CC      DATE : 09/06/2015
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      RESERVOIR DESCRIPTION
*
```

```

CC
*
CC*****
*****
CC
CC
*----RUNNO
20%ETH.
CC
CC
*----TITLE
3-Dimensional
CHECK IFT BY UTCHEM VERSION 9.3
BATCH TEST ETHANOL/TCE/WATER ()
CC3
CC SIMULATION FLAGS
*---- IMODE IMES IDISPC ICWM ICAP IREACT IBIO ICOORD ITREAC
ITC IGAS IENG
          1      3      3          0      0      0          0      1      0          0
0      0
CC3
CC NO. OF GRIDBLOCKS, FLAG SPECIFIES CONSTANT OR VARIABLE GRID
SIZE, UNIT
*----NX      NY      NZ      IDXYZ      IUNIT
          64      1      30      0          1
CC3
CC CONSTANT GRID BLOCK SIZE IN X, Y, AND Z
*----DX1      DY1      DZ1
          0.01      0.01      0.01
CC++++
CC TOTAL NO. OF COMPONENTS, NO. OF TRACERS, NO. OF GEL
COMPONENTS
*----N      NO      NTW      NTA      NGC      NG      NOTH
          8      0      0      0      0      0      0
CC++++
CC NAME OF SPECIES
*---- SPNAME(I) FOR I=1,N
WATER
OIL
SURF.
POLYMER
ANION
CALCIUM
ALCOHOL
GAS(NO)
CC++++
CC FLAG INDICATING IF THE COMPONENT IS INCLUDED IN
CALCULATIONS OR NOT
*----ICF(KC) FOR KC=1,N
          1      1      1      0      0      0      0      0
CC
CC*****
*****
CC
*
```



```

CC      OUTPUT OPTIONS
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC++++
CC FLAG FOR PV OR DAYS TO PRINT OR TO STOP THE RUN
*----ICUMTM  ISTOP  IOUTGMS
      0      0      0
CC
CC FLAG INDICATING IF THE PROFILE OF KCTH COMPONENT SHOULD BE
WRITTEN
*----IPRFLG(KC),KC=1,N
      1  1  1  0  0  0  0  0
CC
CC FLAG FOR individual map files
*----IPPRES IPSAT IPCTOT IPBIO IPCAP IPGEL IPALK IPTEMP IPOBS
      1      1      1      0      0      0      0      0      0
CC++++
CC FLAG for individual output map files
*----ICKL IVIS IPER ICNM ICSE ihystp ifoamp inoneq
      1      1      1      1      0      0      0      0
CC
CC FLAG for variables to PROF output file
*----IADS IVEL IRKF IPHSE
      0      0      0      0
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      RESERVOIR PROPERTIES
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC++++
CC MAX. SIMULATION TIME ( Pore Volumes)
*---- TMAX
      1.208
CC
CC ROCK COMPRESSIBILITY (1/PSI), STAND. PRESSURE(PSIA)
*----COMPR  PSTAND
      0.      101.325
CC
CC FLAGS INDICATING CONSTANT OR VARIABLE POROSITY, X,Y,AND Z
PERMEABILITY
*----IPOR1 IPERMX IPERMY IPERMZ IMOD
      0      0      0      0      0
CC
CC CONSTANT POROSITY
*----PORC1

```


155

[illegible]

[illegible]


```

*----INITIAL SURF. CONC. IN AQ IN EACH GRIDBLOCK
      1920*0.0
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      PHYSICAL PROPERTY DATA
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC
CC OIL CONC. AT PLAIT POINT FOR TYPE II(+)AND TYPE II(-), CMC
*---- C2PLC      C2PRC      EPSME      IHAND
      0.45      1.0      0.01      0
CC
CC FLAG INDICATING TYPE OF PHASE BEHAVIOR PARAMETERS
*---- IFGHBN
      0
CC SLOPE AND INTERCEPT OF BINODAL CURVE AT ZERO, OPT., AND
2XOPT SALINITY
CC FOR ALCOHOL 1
*----HBNS70 HBNC70 HBNS71 HBNC71 HBNS72 HBNC72
      0.000 0.585 0.000 0.585 0.000 0.585
CC SLOPE AND INTERCEPT OF BINODAL CURVE AT ZERO, OPT., AND
2XOPT SALINITY
CC FOR ALCOHOL 2
*----HBNS80 HBNC80 HBNS81 HBNC81 HBNS82 HBNC82
      0.      0.585 0.      0.585 0.      0.585
CC
CC LOWER AND UPPER EFFECTIVE SALINITY FOR ALCOHOL 1 AND
ALCOHOL 2
*----CSEL7 CSEU7 CSEL8 CSEU8
      .0008 .001 0.      0.
CC
CC THE CSE SLOPE PARAMETER FOR CALCIUM AND ALCOHOL 1 AND
ALCOHOL 2
*----BETA6 BETA7 BETA8
      0.0 0.      0.
CC
CC FLAG FOR ALCOHOL PART. MODEL AND PARTITION COEFFICIENTS
*----IALC OPSK7O OPSK7S OPSK8O OPSK8S
      0      0.000001 0.000001 0.      0.0
CC
CC NO. OF ITERATIONS, AND TOLERANCE
*----NALMAX EPSALC
      20      .0001
CC
CC ALCOHOL 1 PARTITIONING PARAMETERS IF IALC=1
*----AKWC7 AKWS7 AKM7 AK7 PT7
      4.671 1.79 48. 35.31 .222
CC
CC ALCOHOL 2 PARTITIONING PARAMETERS IF IALC=1

```

```

*----AKWC8    AKWS8    AKM8    AK8        PT8
      0.        0.        0.        0.        0.
CC
CC IFT MODEL FLAG
*---- IFT
      2
CC
CC INTERFACIAL TENSION PARAMETERS
*----FULIX0    FULIK
      -3.8      2
CC
CC LOG10 OF OIL/WATER INTERFACIAL TENSION
*----XIFTW
      1.55
CC
CC MASS TRANSFER FLAG
*----IMASS    icor
      2        0
CC
CC OIL SOLUBILITY
*----WSOL
      0.00068
CC
CC FLAG indicating the solution scheme for the non-equilibrium
mass transfer calculations,coefficient of non-equilibrium mass
transfer of oil in aqueous phase with or without surfactant
*----ISOL    CNEM
      1        3
CC
CC CAPILLARY DESATURATION PARAMETERS FOR PHASE 1, 2, AND 3
*----ITRAP    T11        T22        T33
      0        10000.    10000.    10000.
CC
CC RELATIVE PERM. FLAG (0:IMBIBITION COREY,1:FIRST DRAINAGE
COREY)
*----IPERM
      0
CC
CC FLAG FOR CONSTANT OR VARIABLE REL. PERM. PARAMETERS
*----ISRW    IPRW    IEW
      0        0        0
CC
CC CONSTANT RES. SATURATION OF PHASES 1,2,AND 3 AT LOW
CAPILLARY NO.
*----S1RWC    S2RWC    S3RWC
      0.20    0.20    0.20
CC
CC CONSTANT ENDPOINT REL. PERM. OF PHASES 1,2,AND 3 AT LOW
CAPILLARY NO.
*----P1RW    P2RW    P3RW
      0.46    0.46    0.46
CC
CC CONSTANT REL. PERM. EXPONENT OF PHASES 1,2,AND 3 AT LOW
CAPILLARY NO.
*----E1W    E2W    E3W
      4.      4.      4.

```



```

CC
CC WATER AND OIL VISCOSITY , RESERVOIR TEMPERATURE
*----VIS1    VIS2    TEMPV
      1.      0.6    0.
CC
CC VISCOSITY PARAMETERS
*----ALPHAV1 ALPHAV2  ALPHAV3  ALPHAV4  ALPHAV5
      4        0.65      1.2      1        1
CC
CC PARAMETERS TO CALCULATE POLYMER VISCOSITY AT ZERO SHEAR
RATE
*----AP1      AP2      AP3
      52.      2340.    40000.
CC
CC PARAMETER TO COMPUTE CSEP,MIN. CSEP, AND SLOPE OF LOG VIS.
VS. LOG CSEP
*----BETAP CSE1  SSLOPE
      2.      .01     .175
CC
CC PARAMETER FOR SHEAR RATE DEPENDENCE OF POLYMER VISCOSITY
*----GAMMAC  GAMHF  POWN
      4.      20.     1.1
CC
CC FLAG FOR POLYMER PARTITIONING, PERM. REDUCTION PARAMETERS
*----IPOLYM EPHI3 EPHI4 BRK    CRK
      1        1.     1.0   1000.  0.0186
CC
CC SPECIFIC WEIGHT FOR COMPONENTS 1,2,3,7,AND 8 , AND GRAVITY
FLAG
*----DEN1  DEN2  DEN23  DEN3  DEN7  DEN8 IDEN
      0.998  1.46  1.46  0.789  0.0   0.    2
CC
CC FLAG FOR CHOICE OF UNITS ( 0:BOTTOMHOLE CONDITION , 1:
STOCK TANK)
*-----ISTB
      0
CC
CC COMPRESSIBILITY FOR VOL. OCCUPYING COMPONENTS 1,2,3,7,AND 8
*----COMPC(1)  COMPC(2)  COMPC(3)  COMPC(7)  COMPC(8)
      0.        0.        0.        0.        0.
CC
CC CONSTANT OR VARIABLE PC PARAM., WATER-WET OR OIL-WET PC
CURVE FLAG
*----ICPC  IEPC  IOW
      0      0      0
CC
CC CAPILLARY PRESSURE PARAMETER, CPC0
*----CPC0
      2
CC
CC CAPILLARY PRESSURE PARAMETER, EPC0
*----EPC0
      5.032
CC
CC MOLECULAR DIFFUSION COEF. KCTH COMPONENT IN PHASE 1
(D(KC) , KC=1,N)

```

```

*----D(1) D(2) D(3) D(4) D(5) D(6) D(7) D(8) D(9)
      0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.
CC
CC MOLECULAR DIFFUSION COEF. OF KCTH COMPONENT IN PHASE 2
(D(KC),KC=1,N)
*----D(1) D(2) D(3) D(4) D(5) D(6) D(7) D(8) D(9)
      0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.
CC
CC MOLECULAR DIFFUSION COEF. OF KCTH COMPONENT IN PHASE 3
(D(KC),KC=1,N)
*----D(1) D(2) D(3) D(4) D(5) D(6) D(7) D(8) D(9)
      0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.
CC
CC LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DISPERSIVITY OF PHASE 1
*----ALPHAL(1)      ALPHAT(1)
      .05      .008
CC
CC LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DISPERSIVITY OF PHASE 2
*----ALPHAL(2)      ALPHAT(2)
      .05      .008
CC
CC LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DISPERSIVITY OF PHASE 3
*----ALPHAL(3)      ALPHAT(3)
      .05      .008
CC
CC FLAG TO SPECIFY ORGANIC ADSORPTION CALCULATION
*----IADSO
      0
CC
CC SURFACTANT AND POLYMER ADSORPTION PARAMETERS
*----AD31 AD32 B3D      AD41 AD42 B4D      IADK IADS1 FADS
REFK
      0.0      0.0 1000. 0.7      0.      100. 0      0      0
500
CC
CC PARAMETERS FOR CATION EXCHANGE OF CLAY AND SURFACTANT
*----QV      XKC      XKS      EQW
      0.0      .0      .0      419.
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      WELL DATA
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC
CC FLAG FOR RIGHT AND LEFT BOUNDARY
*---- IBOUND  ize
      0      0
CC

```

```

CC TOTAL NUMBER OF WELLS, WELL RADIUS FLAG, FLAG FOR TIME OR
COURANT NO.
*----NWELL      IRO      ITSTEP  NWREL
          2          2          1      0
CC3
CC WELL ID, LOCATIONS, SPECIFYING WELL TYPE, WELL RADIUS, SKIN
*----IDW IW JW IFLAG RW SWELL IDIR IFIRST ILAST IPRF
          1  1  1  3    0.0005  0.  3    1    30    0
CC
CC WELL NAME
*----WELNAME
LEFT_PW
CC
CC ICHECK, MAX. AND MIN. ALLOWABLE BOTTOMHOLE PRESSURE AND RATE
*----ICHECK PWFMIN PWFMAX QTMIN QTMAX
          0          0.0    50000.  0.0  10000.
cc3
CC WELL ID, LOCATIONS, SPECIFYING WELL TYPE, WELL RADIUS, SKIN
*----IDW IW JW IFLAG RW SWELL IDIR IFIRST ILAST IPRF
          2   64  1  2    0.0005  0.  3     6    30    0
CC
CC WELL NAME
*----WELNAME
RIGHT_PW
CC
CC ICHECK, MAX. AND MIN. ALLOWABLE BOTTOMHOLE PRESSURE AND RATE
*----ICHECK PWFMIN PWFMAX QTMIN QTMAX
          0          0.0    50000.  0.0  10000.
CC
CC ID, INJ. RATE AND INJ. COMP. FOR RATE CONS. WELLS FOR EACH
PHASE (L=1,3)
*----ID,QI (M,L)  C (M,KC,L)
          1    0.0167114  0.80    0.0    0.20    5*0.0
          1    0.0        0.000    0.0    0.0    5*0.0
          1    0.0        0.0      0.0    0.0    5*0.0
CC
CC ID, FLOWING BOTTOM HOLE PRESSURE (on pressure constraint)
*----ID PWF
          1  101.325
CC
CC ID, FLOWING BOTTOM HOLE PRESSURE (on pressure constraint)
*----ID PWF
          2  101.325
CC
CC CUM. INJ. TIME , AND INTERVALS (PV OR DAY) FOR WRITING TO
OUTPUT FILES
*----TINJ      CUMPR1      CUMHI1      WRHPV      WRPRF      RSTC
          1.208      0.041      0.041      0.041      0.041      1.25
CC
CC FOR IMES=3, THE INI. TIME STEP, TOLERANCE FOR CONCEN. CHANGE,
MAX. AND MIN. COURANT NUMBER
*----DT      DELC      CNMAX      CNMIN
          1E-8      8*0.01      0.1      0.01

```

Κώδικας 3ης Μοντελοποίησης

HEAD FILE

```
50%ETH.
NX      NY      NZ      N      NWELL
64      1      30      8      2
NTW      NTA
0      0
NO      NPHAS
0      3
NSUB      MSUB
0      0
```

INPUT FILE

```
9CC*****
*****
CC
*
CC      BRIEF DESCRIPTION OF DATA SET : UTCHEM (VERSION 9.3 )
*
CC
*
CC*****
*****
CC
*
CC      ALCOHOL FLOOD, 3DETHA 64X1X30
*
CC
*
CC      LENGTH (M) : 0.64                      PROCESS : ALCOHOL
*
CC      THICKNESS (M) : 0.01                    INJ. RATE (GRAD.) :
*
CC      WIDTH (M) : 0.3                        COORDINATES : CARTESIAN
*
CC      POROSITY : 0.36
*
CC      GRID BLOCKS : 64X1X30
*
CC      DATE : 11/06/2015
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      RESERVOIR DESCRIPTION
*
```

```

CC
*
CC*****
*****
CC
CC
*----RUNNO
50%ETH.
CC
CC
*----TITLE
3-Dimensional
CHECK IFT BY UTCHEM VERSION 9.3
BATCH TEST ETHANOL/TCE/WATER ()
CC3
CC SIMULATION FLAGS
*---- IMODE IMES IDISPC ICWM ICAP IREACT IBIO ICOORD ITREAC
ITC IGAS IENG
          1      3      3          0      0      0      0      1      0      0
0      0
CC3
CC NO. OF GRIDBLOCKS, FLAG SPECIFIES CONSTANT OR VARIABLE GRID
SIZE, UNIT
*----NX      NY      NZ      IDXYZ      IUNIT
          64      1      30      0          1
CC3
CC CONSTANT GRID BLOCK SIZE IN X, Y, AND Z
*----DX1      DY1      DZ1
          0.01      0.01      0.01
CC++++
CC TOTAL NO. OF COMPONENTS, NO. OF TRACERS, NO. OF GEL
COMPONENTS
*----N      NO      NTW      NTA      NGC      NG      NOTH
          8      0      0      0      0      0      0
CC++++
CC NAME OF SPECIES
*---- SPNAME(I) FOR I=1,N
WATER
OIL
SURF.
POLYMER
ANION
CALCIUM
ALCOHOL
GAS(NO)
CC++++
CC FLAG INDICATING IF THE COMPONENT IS INCLUDED IN
CALCULATIONS OR NOT
*----ICF(KC) FOR KC=1,N
          1      1      1      0      0      0      0      0
CC
CC*****
*****
CC
*
```

```

CC      OUTPUT OPTIONS
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC++++
CC FLAG FOR PV OR DAYS TO PRINT OR TO STOP THE RUN
*----ICUMTM  ISTOP  IOUTGMS
      0      0      0
CC
CC FLAG INDICATING IF THE PROFILE OF KCTH COMPONENT SHOULD BE
WRITTEN
*----IPRFLG(KC),KC=1,N
      1  1  1  0  0  0  0  0
CC
CC FLAG FOR individual map files
*----IPPRES IPSAT IPCTOT IPBIO IPCAP IPGEL IPALK IPTEMP IPOBS
      1      1      1      0      0      0      0      0      0
CC++++
CC FLAG for individual output map files
*----ICKL IVIS IPER ICNM ICSE ihystp ifoamp inoneq
      1      1      1      1      0      0      0      0
CC
CC FLAG for variables to PROF output file
*----IADS IVEL IRKF IPHSE
      0      0      0      0
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      RESERVOIR PROPERTIES
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC++++
CC MAX. SIMULATION TIME ( Pore Volumes)
*---- TMAX
      1.208
CC
CC ROCK COMPRESSIBILITY (1/PSI), STAND. PRESSURE(PSIA)
*----COMPR  PSTAND
      0.      101.325
CC
CC FLAGS INDICATING CONSTANT OR VARIABLE POROSITY, X,Y,AND Z
PERMEABILITY
*----IPOR1 IPERMX IPERMY IPERMZ IMOD
      0      0      0      0      0
CC
CC CONSTANT POROSITY
*----PORC1

```


168

[illegible]

[illegible]

CC3
CC

CC3
CCCC3
CC

```

*----INITIAL SURF. CONC. IN AQ IN EACH GRIDBLOCK
      1920*0.0
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      PHYSICAL PROPERTY DATA
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC
CC OIL CONC. AT PLAIT POINT FOR TYPE II(+)AND TYPE II(-), CMC
*---- C2PLC      C2PRC      EPSME      IHAND
          0.45      1.0      0.01      0
CC
CC FLAG INDICATING TYPE OF PHASE BEHAVIOR PARAMETERS
*---- IFGHBN
          0
CC SLOPE AND INTERCEPT OF BINODAL CURVE AT ZERO, OPT., AND
2XOPT SALINITY
CC FOR ALCOHOL 1
*----HBNS70 HBNC70 HBNS71 HBNC71 HBNS72 HBNC72
          0.000  0.585  0.000  0.585  0.000  0.585
CC SLOPE AND INTERCEPT OF BINODAL CURVE AT ZERO, OPT., AND
2XOPT SALINITY
CC FOR ALCOHOL 2
*----HBNS80 HBNC80 HBNS81 HBNC81 HBNS82 HBNC82
          0.      0.585  0.      0.585  0.      0.585
CC
CC LOWER AND UPPER EFFECTIVE SALINITY FOR ALCOHOL 1 AND
ALCOHOL 2
*----CSEL7  CSEU7  CSEL8  CSEU8
          .0008  .001  0.      0.
CC
CC THE CSE SLOPE PARAMETER FOR CALCIUM AND ALCOHOL 1 AND
ALCOHOL 2
*----BETA6  BETA7  BETA8
          0.0      0.      0.
CC
CC FLAG FOR ALCOHOL PART. MODEL AND PARTITION COEFFICIENTS
*----IALC  OPSK7O  OPSK7S  OPSK8O  OPSK8S
          0      0.000001  0.000001  0.      0.0
CC
CC NO. OF ITERATIONS, AND TOLERANCE
*----NALMAX  EPSALC
          20      .0001
CC
CC ALCOHOL 1 PARTITIONING PARAMETERS IF IALC=1
*----AKWC7  AKWS7  AKM7  AK7      PT7
          4.671  1.79  48.  35.31  .222
CC
CC ALCOHOL 2 PARTITIONING PARAMETERS IF IALC=1

```

```

*----AKWC8    AKWS8    AKM8    AK8        PT8
      0.        0.        0.        0.        0.
CC
CC IFT MODEL FLAG
*---- IFT
      2
CC
CC INTERFACIAL TENSION PARAMETERS
*----FULIX0    FULIK
      -3.8      2
CC
CC LOG10 OF OIL/WATER INTERFACIAL TENSION
*----XIFTW
      1.55
CC
CC MASS TRANSFER FLAG
*----IMASS    icor
      2        0
CC
CC OIL SOLUBILITY
*----WSOL
      0.00068
CC
CC FLAG indicating the solution scheme for the non-equilibrium
mass transfer calculations,coefficient of non-equilibrium mass
transfer of oil in aqueous phase with or without surfactant
*----ISOL    CNEM
      1        4.5
CC
CC CAPILLARY DESATURATION PARAMETERS FOR PHASE 1, 2, AND 3
*----ITRAP    T11        T22        T33
      0        10000.    10000.    10000.
CC
CC RELATIVE PERM. FLAG (0:IMBIBITION COREY,1:FIRST DRAINAGE
COREY)
*----IPERM
      0
CC
CC FLAG FOR CONSTANT OR VARIABLE REL. PERM. PARAMETERS
*----ISRW    IPRW    IEW
      0        0        0
CC
CC CONSTANT RES. SATURATION OF PHASES 1,2,AND 3 AT LOW
CAPILLARY NO.
*----S1RWC    S2RWC    S3RWC
      0.20    0.20    0.20
CC
CC CONSTANT ENDPOINT REL. PERM. OF PHASES 1,2,AND 3 AT LOW
CAPILLARY NO.
*----P1RW    P2RW    P3RW
      0.46    0.46    0.46
CC
CC CONSTANT REL. PERM. EXPONENT OF PHASES 1,2,AND 3 AT LOW
CAPILLARY NO.
*----E1W    E2W    E3W
      4.    4.    4.

```

```

CC
CC WATER AND OIL VISCOSITY , RESERVOIR TEMPERATURE
*----VIS1    VIS2    TEMPV
      1.      0.6    0.
CC
CC VISCOSITY PARAMETERS
*----ALPHAV1 ALPHAV2  ALPHAV3  ALPHAV4  ALPHAV5
      4        0.65      1.2      1        1
CC
CC PARAMETERS TO CALCULATE POLYMER VISCOSITY AT ZERO SHEAR
RATE
*----AP1      AP2      AP3
      52.      2340.    40000.
CC
CC PARAMETER TO COMPUTE CSEP,MIN. CSEP, AND SLOPE OF LOG VIS.
VS. LOG CSEP
*----BETAP CSE1  SSLOPE
      2.      .01     .175
CC
CC PARAMETER FOR SHEAR RATE DEPENDENCE OF POLYMER VISCOSITY
*----GAMMAC  GAMHF  POWN
      4.      20.     1.1
CC
CC FLAG FOR POLYMER PARTITIONING, PERM. REDUCTION PARAMETERS
*----IPOLYM EPHI3 EPHI4 BRK    CRK
      1        1.     1.0   1000.  0.0186
CC
CC SPECIFIC WEIGHT FOR COMPONENTS 1,2,3,7,AND 8 , AND GRAVITY
FLAG
*----DEN1  DEN2  DEN23  DEN3  DEN7  DEN8 IDEN
      0.998  1.46  1.46  0.789  0.0   0.    2
CC
CC FLAG FOR CHOICE OF UNITS ( 0:BOTTOMHOLE CONDITION , 1:
STOCK TANK)
*-----ISTB
      0
CC
CC COMPRESSIBILITY FOR VOL. OCCUPYING COMPONENTS 1,2,3,7,AND 8
*----COMPC(1)  COMPC(2)  COMPC(3)  COMPC(7)  COMPC(8)
      0.        0.        0.        0.        0.
CC
CC CONSTANT OR VARIABLE PC PARAM., WATER-WET OR OIL-WET PC
CURVE FLAG
*----ICPC  IEPC  IOW
      0      0      0
CC
CC CAPILLARY PRESSURE PARAMETER, CPC0
*----CPC0
      2
CC
CC CAPILLARY PRESSURE PARAMETER, EPC0
*----EPC0
      5.032
CC
CC MOLECULAR DIFFUSION COEF. KCTH COMPONENT IN PHASE 1
(D(KC) , KC=1,N)

```

```

*----D(1) D(2) D(3) D(4) D(5) D(6) D(7) D(8) D(9)
      0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.
CC
CC MOLECULAR DIFFUSION COEF. OF KCTH COMPONENT IN PHASE 2
(D(KC),KC=1,N)
*----D(1) D(2) D(3) D(4) D(5) D(6) D(7) D(8) D(9)
      0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.
CC
CC MOLECULAR DIFFUSION COEF. OF KCTH COMPONENT IN PHASE 3
(D(KC),KC=1,N)
*----D(1) D(2) D(3) D(4) D(5) D(6) D(7) D(8) D(9)
      0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.   0.
CC
CC LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DISPERSIVITY OF PHASE 1
*----ALPHAL(1)      ALPHAT(1)
      .05      .008
CC
CC LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DISPERSIVITY OF PHASE 2
*----ALPHAL(2)      ALPHAT(2)
      .05      .008
CC
CC LONGITUDINAL AND TRANSVERSE DISPERSIVITY OF PHASE 3
*----ALPHAL(3)      ALPHAT(3)
      .05      .008
CC
CC FLAG TO SPECIFY ORGANIC ADSORPTION CALCULATION
*----IADSO
      0
CC
CC SURFACTANT AND POLYMER ADSORPTION PARAMETERS
*----AD31 AD32 B3D AD41 AD42 B4D IADK IADS1 FADS
REFK
      0.0   0.0 1000. 0.7   0.   100. 0   0   0
500
CC
CC PARAMETERS FOR CATION EXCHANGE OF CLAY AND SURFACTANT
*----QV      XKC      XKS      EQW
      0.0      .0      .0      419.
CC
CC*****
*****
CC
*
CC      WELL DATA
*
CC
*
CC*****
*****
CC
CC
CC FLAG FOR RIGHT AND LEFT BOUNDARY
*---- IBOUND  ize
      0      0
CC

```

```

CC TOTAL NUMBER OF WELLS, WELL RADIUS FLAG, FLAG FOR TIME OR
COURANT NO.
*----NWELL      IRO      ITSTEP  NWREL
          2          2          1      0
CC3
CC WELL ID, LOCATIONS, SPECIFYING WELL TYPE, WELL RADIUS, SKIN
*----IDW IW JW IFLAG RW SWELL IDIR IFIRST ILAST IPRF
          1  1  1  3    0.0005  0.  3    1    30    0
CC
CC WELL NAME
*----WELNAME
LEFT_PW
CC
CC ICHECK, MAX. AND MIN. ALLOWABLE BOTTOMHOLE PRESSURE AND RATE
*----ICHECK PWFMIN PWFMAX QTMIN QTMAX
          0          0.0    50000.  0.0  10000.
cc3
CC WELL ID, LOCATIONS, SPECIFYING WELL TYPE, WELL RADIUS, SKIN
*----IDW IW JW IFLAG RW SWELL IDIR IFIRST ILAST IPRF
          2   64  1  2    0.0005  0.  3     6    30    0
CC
CC WELL NAME
*----WELNAME
RIGHT_PW
CC
CC ICHECK, MAX. AND MIN. ALLOWABLE BOTTOMHOLE PRESSURE AND RATE
*----ICHECK PWFMIN PWFMAX QTMIN QTMAX
          0          0.0    50000.  0.0  10000.
CC
CC ID, INJ. RATE AND INJ. COMP. FOR RATE CONS. WELLS FOR EACH
PHASE (L=1,3)
*----ID,QI (M,L)  C (M,KC,L)
          1    0.0167114  0.50    0.0    0.50    5*0.0
          1    0.0        0.000    0.0    0.0    5*0.0
          1    0.0        0.0      0.0    0.0    5*0.0
CC
CC ID, FLOWING BOTTOM HOLE PRESSURE (on pressure constraint)
*----ID PWF
          1  101.325
CC
CC ID, FLOWING BOTTOM HOLE PRESSURE (on pressure constraint)
*----ID PWF
          2  101.325
CC
CC CUM. INJ. TIME , AND INTERVALS (PV OR DAY) FOR WRITING TO
OUTPUT FILES
*----TINJ      CUMPR1      CUMHI1      WRHPV      WRPRF      RSTC
          1.208      0.041      0.041      0.041      0.041      1.25
CC
CC FOR IMES=3, THE INI. TIME STEP, TOLERANCE FOR CONCEN. CHANGE,
MAX. AND MIN. COURANT NUMBER
*----DT      DELC      CNMAX      CNMIN
          1E-8      8*0.01      0.1      0.01

```