

Szennyezőanyagok rediffúziójának laboratóriumi vizsgálata DKS-permeabiméterrel

Laboratory testing of rediffusion of contaminants using DKS-permeameter

SZÉKELY ISTVÁN, KOVÁCS VIRÁG, DR. MADARÁSZ TAMÁS

Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Környezetgazdálkodási Intézet, tudományos segédmunkatárs, hgszi@uni-miskolc.hu

Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, MSc hallgató, virag95@gmail.com

Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Környezetgazdálkodási Intézet, egyetemi docens, hgmt@uni-miskolc.hu

Absztrakt. A világ számos helyén és hazánkban is gyakori problémának számít, hogy a heterogén felépítésű felszín alatti rendszereket érintő szénhidrogén-szennyezések akár több évtizeden át is fennállhatnak. A kármentesítési eljárások során csak a porózus rétegek megtisztítása lehetséges, így a későbbiekben a vízzáró rétegekben visszamaradó szennyezés a koncentráció-gradiens megfordulásának hatására visszadiffundál a már megtisztított rétegekbe. Ezt a folyamatot rediffúzióknak nevezzük, és eredményeként a kármentesítésen átesett rétegekben idővel újra megjelenik a korábbi szennyezés.

Annak érdekében, hogy a folyamat végbemenetelét és a befolyásoló paraméterek szerepét jobban megértsük, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar laboratóriumában több mérőszorozatot is kivitelezésre került egy, a rediffúzió modellezésére átalakított laborszekcióval, a DKS-permeabiméterrel. A kísérletek során a DKS-permeabiméterbe mesterségesen elszennyezett talajminták kerültek beépítésre, melyből a rediffúzió révén kioldódó szennyezőanyag-koncentrációkat spektrofotometriás mérésekkel követtük nyomon.

Abstract. Decades long hydrocarbon contaminations effecting heterogenous groundwater systems is a common problem both in Hungary and worldwide. Only the treatment of aquifer layers is possible with remediation technologies, so the contaminations remained in the aquitards are released back to the treated porous layer after the treatment due to the changes in concentration-gradient. This process is the so-called back-diffusion: as a result, the previously removed contaminations appear in the remediated layer again.

In order to get better understanding of the rediffusion process and the influencing parameters series of measurements were carried out at the University of Miskolc Faculty of Earth Science and Engineering using a special laboratory device called DKS-permeameter. With the help of some small modifications it can be used for the modeling of back-diffusion. Artificially contaminated soil samples were built in the DKS-permeameter from which contaminant release occurred due to back-diffusion. The concentration values were determined with spectrophotometric measurements.

1. Bevezetés

A szénhidrogén szennyezések gyakori kármentesítési módszere az úgynevezett „pump&treat” technológia, melynek során az érintett rétegekből szivattyúzással eltávolítják a szennyeződést, majd a helyére tiszta vizet áramoltatnak. [1] A módszer alapvetően hatékony, viszont a több évtizedig fennálló szénhidrogénszennyezéssel érintett területeken a kármentesítés után a korábban már eltávolított szennyezőanyag ismét megjelenik. A jelenség az úgynevezett rediffúzió miatt következik be: a heterogén felépítésű felszín alatti rendszerekben a szennyeződés csak a jó vízvető képességű rétegekből távolítható el, az ez alatt elhelyezkedő vízzáró rétegekben megmarad a szennyezés, ami később a kialakuló koncentráció-gradiens hatására visszadiffundál a már megtisztított rétegbe.

2. Rediffúzió

A felszín alatti talajrétegekben a szennyeződések különböző transzportfolyamatok révén terjednek, térbeli szóródásukat diszperzióknak nevezik. Kiemelt jelentőségű diszperziós folyamat a diffúzió, melynek során az anyagok áramlása a térbeli kémiai potenciál-különbségek miatt következik be. A szennyezett területeken a leggyakoribb felszín alatti rétegrend szerint felül valamilyen nagy áteresztőképességű réteg található (pl. homok vagy kavics), ez alatt pedig kis áteresztőképességű, leginkább agyagos összetételű vízzáró réteg helyezkedik el. Szennyeződés során az ilyen helyszíneken a felső, nagyságrendekkel nagyobb áteresztőképességű zónából az alatta elhelyezkedő vízzáró rétegbe a szennyezőanyag főleg diffúzió útján terjed át. [2]

A diffúzió folyamatának éppen a fordítottja játszódik le a rediffúzió során, ilyenkor a diffúzió iránya megfordul. A szennyezett terület kármentesítése után a nagy áteresztőképességű réteg tiszta, viszont az alatta található vízzáró rétegekből a szennyeződést nem lehet eltávolítani. A koncentráció-gradiens hatására a vízadó alsó része felől ismét megindul a megtisztított réteg elszennyeződése a korábban már eltávolított szennyezőanyaggal. Az újból megjelent szennyezés távolabbi területekre is képes eljutni, ugyanis a visszaoldódás után csóvaként vándorol tovább. [3] [4]

A rediffúzió jelenségének tényleges létezését különböző kutatások terepi, illetve laboratóriumi körülmények között is bizonyították. Terepi felméréseik eredményét Liu and Ball 2002-ben publikálták, kutatásuk kifejezetten a rediffúzió természetes körülmények között való megfigyelésére irányult. Kísérletüket Delaware-ben, a Dover Air Force Base területén végezték, ahol a felül elhelyezkedő homokos vízadó, és az alatta található vízzáró réteg tetraklóretilénnel és triklóretilénnel voltak szennyezve. A terület kármentesítése után tesztcellákat határoltak le a felszín alatt, majd innen folyamatosan fúrómagmintákat vettek, ezekben mérték a szennyezettségi értékeket különböző időpontokban. A módszerrel bizonyítani tudták a rediffúzió létezését áramlásmentes körülmények között: a vízzáró rétegből a szennyezés visszadiffundált a vízadóba, emiatt hosszútávú szennyezőanyag-forrásként funkcionált. [4]

A jelenséget Chapman and Parker 2005-ben szintén terepi körülmények között vizsgálták Connecticut egyik DNAPL-lel szennyezett ipari területén. A szennyezőanyag jellegzetessége, hogy nagy sűrűsége miatt egészen a vízadó réteg aljáig hatol. A földtani adottságok hasonlóak voltak a korábban említett

kutatás helyszínéhez: felül egy nagy áteresztőképességű vízádó, alatta pedig egy vízzárórtege helyezkedik el, és itt is föld alatti tesztcellákat hoztak létre a vizsgálathoz, de a magminták elemzésén túl ebben a kísérletben a transzportfolyamatok megismerése érdekében numerikus szimulációra is sor került a területen lévő monitoring kutakból származó adatokból. Kísérletük bizonyította, hogy a szennyezett vízzáró rétegből a legnagyobb kioldódás a rediffúzió első 5-10 évében várható, illetve, hogy a rediffúzió révén a vízádóba visszakerült szennyezőanyag csóvaként fog terjedni. [3]

Számos valós, terepi eset vizsgálatával Yang és társai 2017-es cikkükben a rediffúzió folyamatát 3 szakaszra osztották fel. Időben előre haladva először a szennyezőanyag vízádóba történő bejutása történik, és a szennyezés lefelé haladva eléri a vízrekesztő réteget is, majd akkumulálódik benne. A következő lépés a kármentesítési művelet, melynek során a nagy áteresztőképességű réteg megtisztul, azonban az alatta lévő agyagos rétegből a szennyeződés nem távolítható el. A jelenség harmadik lépcsőfoka a vízzáró rétegből történő hosszútávú, kis koncentrációjú szennyezőanyag-visszaoldódás. [5]

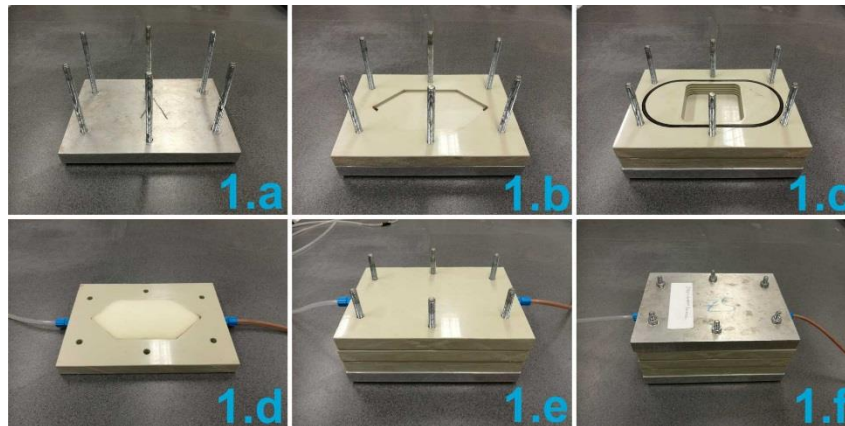
Laboratóriumi körülmények között Chapman és társai vizsgálták a rediffúziót 2012-ben. Egy üvegtartályt váltakozva töltöttek meg homokkal és beleágyazott agyaglencsékkel. Ezen a tartályon keresztül bromid és fluoreszcein indikátor tartalmú vizet áramoltattak, majd miután a mesterségesen elszennyezett oldat telítette a rendszert, a kármentesítés szimulálása érdekében desztillált vízzel helyettesítették a korábbi oldatot. Kísérletük egyik célja a szennyeződés térbeli terjedésének nyomon követése volt. A fluoreszcein indikátor révén bizonyították, hogy a „kármentesítés” után az új szennyezés az agyaglencséből indul ki, és diffundál be a homokba a koncentrációkülönbség miatt; másrészt a tartályból kifolyó oldatból folyamatosan mintát vettek, és spektrofotométeres koncentrációvizsgálat után megállapították, hogy az idő előrehaladtával a szennyezőanyag-koncentrációk csökkenni fognak. [6]

3. DKS-permeabiméter

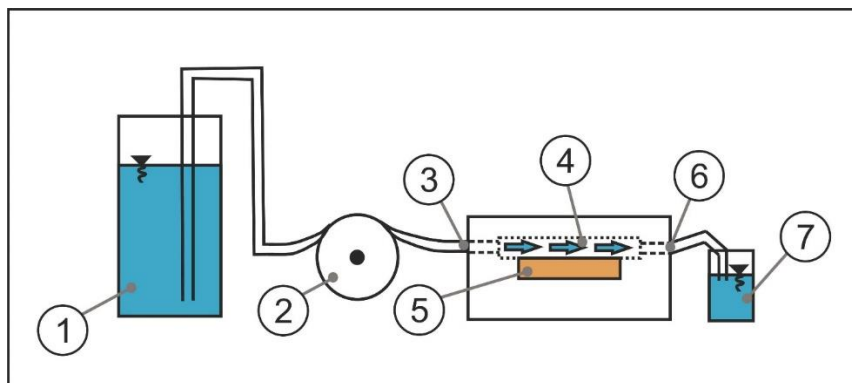
A Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar laboratóriumában a rediffúziót vizsgáló kísérletek egy speciális laboerszközzel, a DKS-permeabiméterrel kerültek kivitelezésre. A berendezés a Ruhr Egyetem Talajmechanikai Intézetében lett kifejlesztve azzal a céllal, hogy a hulladéklerakók alatt található agyagos összetételű aljzatszigetelések transzportfolyamatait vizsgálják vele. Az eszköz neve is a transzportfolyamatok modellezésére utal: Diffusion – Convection – Sorption. A DKS-permeabiméter megalkotása és a vele folytatott első kísérletek a Jessberger-Onnich pároshoz köthetők: fő céljuk az említett transzportfolyamatokat befolyásoló paraméterek és azok szerepének meghatározása volt. [7]

Az 1. ábrán megtekinthetők az eszköz részei és felépítése, 2. ábrán pedig a működésének folyamata. A mérésorozatunk során a DKS-permeabimétert az eredeti elrendezéshez képest kissé átalakítva használtuk, hogy az eszköz a rediffúzió mérésére alkalmas legyen: az eszköz alsó áramlási lemezét nem használtuk. A minta a DKS-permeabiméter 80 x 80 x 20 mm-es mintatároló rekeszébe van beépítve, efelett desztillált víz áramlik, ami a természetes talajvízáramlást szimulálja. A desztillált víz a víztároló tartályból indul, majd az eszközhöz csatlakoztatott perisztaltikus pumpa áramoltatja át a mintán. A DKS-

permeabiméterbe a víz a bemeneti ágon jut be, majd az áramlási lemezen áthaladva a kimeneti ágon kifolyik, és mintatartó edénybe érkezik. [7] [8]



1. ábra: A DKS-permeabiméter részei és felépítése (1.a: alaplemez; 1.b: alsó áramlási lemez; 1.c: mintatartó rekesz; 1.d-1.e: felső áramlási lemez; 1.f: nyomólemez)



2. ábra: A mérések során alkalmazott mérési elrendezés (1. Desztillált víz tartály; 2. Perisztaltikus pumpa; 3. Bemeneti ág; 4. Áramlási lemez; 5. Beépített talajminta; 6. Kimeneti ág; 7. Mintatartó edény)

4. A rediffúziót vizsgáló laboratóriumi mérőszorozat

A mérések során az eszköz mintatartó rekeszébe mesterségesen elszennyezett agyagminta lett beépítve. A szennyezőanyag dimetil-szulfoxid (DMSO) és fluoreszcein indikátor keveréke, ennek köszönhetően az agyagmintából kioldódó, és az eszkből kifolyó oldat koncentrációja pontosan meghatározható spektrofotométer segítségével. Korábban már folytak hasonló kísérletek, amik a rediffúziót vizsgálták DKS-permeabiméterrel, de ott a szennyezőanyag-koncentráció közvetetten, a kémiai oxigénigény (KOI) méréssel lett meghatározva, ami nem adott kellően pontos képet a folyamat lefutásáról.

A mérőszorozat elsődleges célja, hogy egy olyan módszer kerüljön kidolgozásra, amely segítségével a rediffúziót befolyásoló tényezők szerepe számszerűsítve, kellő pontossággal határozhatók meg. További szempont volt, hogy a mérések reprodukálhatók legyenek, illetve az is, hogy egyfajta mérési protokoll kerüljön kialakításra.

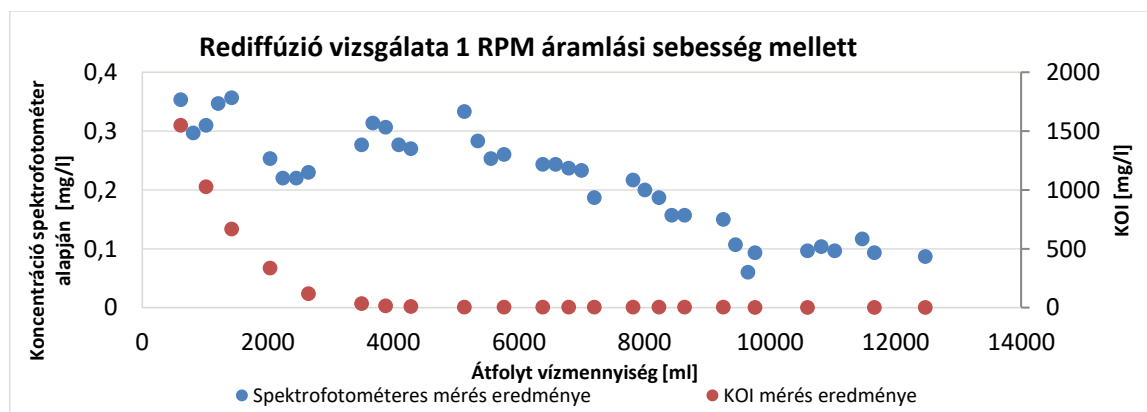
A kísérletekhez minden esetben agyagmintát használtunk. 300 g agyagmintához szennyezőanyagként 160 ml desztillált víz, 40 ml DMSO és 8 mg fluoreszcein keveréke lett hozzáadva.

A kísérletek során eddig az áramlási sebesség, mint befolyásoló paraméter szerepe lett vizsgálva. Először a perisztaltikus pumpa fordulatszáma 1 RPM volt, ami átlagosan 8,137 ml/óra hozamot jelent, majd ezután gyors áramlási sebesség mellett, 90 RPM-nél is vizsgáltuk a jelenséget, ami 688,889 ml/óra hozamnak felelt meg. Az eszközből kifolyó oldat koncentrációjának változását az eszközön átfolyt vízmennyiség (hozam) függvényében vizsgáltuk. A visszaoldódó szennyezőanyag koncentrációját KOI mérésével, és közvetlen módon, spektrofotometriás mérésével is vizsgáltuk annak érdekében, hogy lássuk, hogy vajon az új módszer helyes eredményeket ad-e. A KOI méréses vizsgálatokat már korábban is használták a Miskolci Egyetemen hasonló kísérletekben (pl. Demián Szabolcs „Dimetil-szulfóoxiddal szennyezett vízrekesztő rétegből történő szennyezőanyag visszaoldódás jelenségének vizsgálata DKS-permeabiméterrel” című 2016-os szakdolgozata), így azokkal kapcsolatban már volt tapasztalatunk, ennek köszönhetően volt mihez viszonyítani a spektrofotometriás mérések eredményeit. [9]

4.1 A rediffúzió vizsgálata 1 RPM áramlási sebességnél

A 3. ábrán mind a KOI, mind a spektrofotometriás mérések eredményeiből látszik, hogy a rediffúzió lejátszódásakor kezdetben a szennyezőanyag nagy koncentrációkban oldódik ki a mintából; ez a szakasz viszonylag rövid ideig tart. Ezt követi egy olyan átmeneti szakasz, ahol egyre csökkenő szennyezőanyag-koncentrációk mérhetők a kifolyó oldatokban, majd a rediffúzió utolsó, és egyben leghosszabb szakaszában egy minimális értékű, de tartósan jelen lévő kioldódás játszódik le.

A folyamat lefutása mindkét mérési módszer eredményeiben jól tükröződik, azonban a KOI mérés kevésbé pontos eredményeket ad, a két mérés által kapott rediffúzióra vonatkozó eredmények tendenciája azonban azonos.

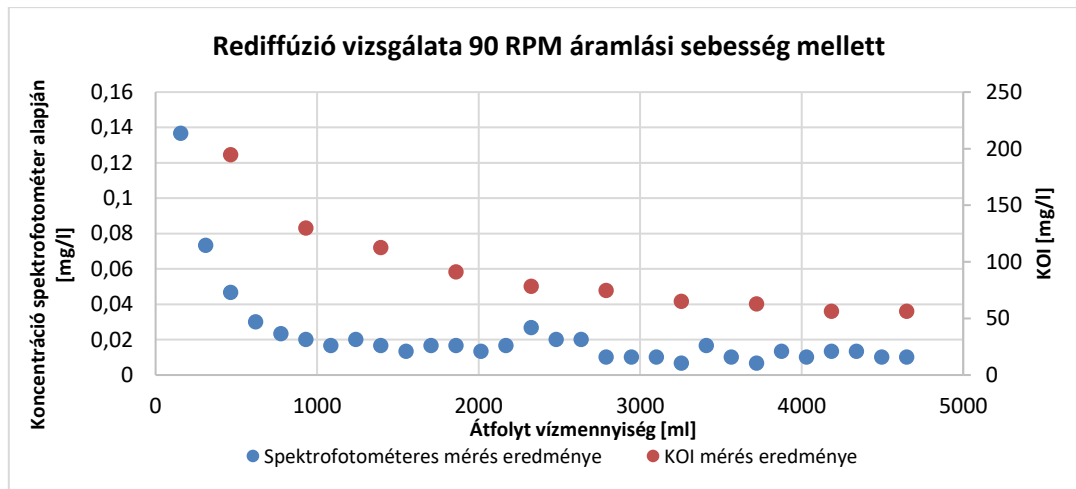


3. ábra: Az 1 RPM mellett lejátszódó rediffúzió mérési eredményei

4.2 A rediffúzió vizsgálata 90 RPM áramlási sebesség mellett

90 RPM áramlási sebesség mellett a lejátszódó rediffúzió eredményeit tükröző KOI és spektrofotométeres görbék jól követik egymást, lefutásuk tendenciája azonos, csakúgy, mint 1 RPM

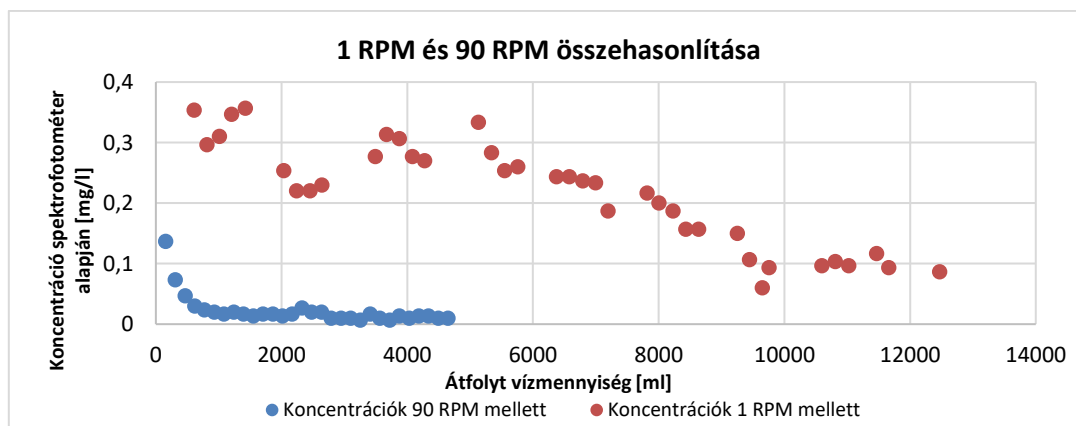
áramlási sebesség mellett (4. ábra). Az itt mért koncentrációértékek azonban kisebbek, mint 1 RPM-es fordulatszám mellett.



4. ábra: A 90 RPM mellett lejátszódó rediffúzió mérési eredményei

4.3 1 RPM és 90 RPM áramlási sebességek mellett kapott eredmények összehasonlítása

Mivel mind a KOI, mind a spektrofotométeres mérések tendenciájukban azonos mérési eredményeket adtak, de a spektrofotométeres eredmények pontosabban mutatták a folyamat lefutását, ezért a különböző áramlási sebességek mellett végrehajtott kísérleteket a közvetlen koncentrációértékekkel hasonlítottuk össze. Az összehasonlító diagram az 5. ábrán látható.



5. ábra: Az 1 RPM és 90 RPM melletti rediffúzió eredményeinek összehasonlítása

A folyamat elméletét nézve azt az eredményt várnánk, hogy a rediffúzió leggyorsabban a nagy áramlási sebesség alkalmazásakor játszódna le, mivel ekkor a legnagyobb a koncentráció-gradiens. Az elvárásoktól eltérően azonban 90 RPM mellett nagyon alacsony koncentrációértékeket tudunk csak mérni; szinte csak a jelenség lejátszódásának kezdetekor kaptunk kimutatható eredményeket, vagyis a vizsgált szennyezőanyag-koncentráció mellett végig alacsony értékeket kaptunk. Nagy valószínűség

szerint a folyamat, illetve a mérési eredmények azért alakultak így, mert a gyors áramlás mellett a minta hígulásának mértéke is nagy volt.

A kapott adatokból arra a következtetésre jutottunk, hogy a valóságban olyan szennyezett területek esetében, ahol a talajvíz nagy sebességgel áramlik, a kármentesítést követően a monitoring kutakban lehetséges, hogy a rediffúzió miatt kialakuló új szennyezés nem is lesz detektálható. Amennyiben ez valóban így van, abban az esetben előfordulhat, hogy a "D" kármentesítési határérték-túllépés nem is fog bekövetkezni.

5. Összegzés, jövőbeli célok

Egy új és innovatív laboreszköz, a DKS-permeabiméter segítségével folytatott, rediffúzióra vonatkozó kísérletsorozat eredményeként számos következtetést sikerült levonnunk. A DKS-permeabiméter kis átalakítással alkalmas a rediffúzió folyamatának vizsgálatára különböző áramlási sebességek mellett. A kioldódó szennyezőanyag koncentrációértékeinek mérésére a közvetlen eredményeket adó spektrofotometriás vizsgálat szintén használható. Mind a lassú, mind a gyors áramlási sebességek mellett hasonló a rediffúzió lefutása, azonban eltérő koncentrációértékek jelentek meg a szennyezett mintákból kioldódva.

Annak érdekében, hogy a rediffúziót befolyásoló paraméterekről minél pontosabb képet kapjunk, a jövőben szükséges lesz megvizsgálni az áramló víz hőmérsékletének, a koncentráció-gradiensnek, valamint a talaj vízvezető képességének hatását is. A kísérletsorozat eredményeinek felhasználásával következtetni lehet a valós területeken végrehajtott kármentesítések hatásosságára, és az az után esetlegesen megjelenő rediffúzió mértékére is. A mérésekből akár arra is lehet következtetni, hogy a vizsgált területen meg fog-e jelenni a rediffúzió miatt újabb szennyezés, és ha igen, az fog-e határérték túllépést eredményezni.

6. Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a Miskolc Egyetemen Műszaki Földtudományi Karának GINOP-2.3.2-15-2016-00031 jelű „Innovatív megoldások a felszín alatti vízkészletek fenntartható hasznosítása érdekében” című projektjének részeként – a Széchenyi 2020 program keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Strukturális és Beruházási Alapok társfinanszírozásával valósul meg.

The research was carried out within the GINOP-2.3.2-15-2016- 00031 “Innovative solutions for sustainable groundwater resource management” project of the Faculty of Earth Science and Engineering of the University of Miskolc in the framework of the Széchenyi 2020 Plan, funded by the European Union, co-financed by the European Structural and Investment Funds.

7. Felhasznált irodalom

- [1] Filep Gy. – Kovács B. – Lakatos J.- Madarász T. – Szabó I. 2002: Szennyezett területek kármentesítése; Miskolci Egyetemi Kiadó, 142-143.

- [2] Kovács B. 2004: Hidrodinamikai és transzportmodellezés (Processing MODFLOW környezetben) I., GÁMA-GEO Kft., Miskolc, 50-55.
- [3] Chapman S. W. – Parker B. L. 2005: Plume persistence due to aquitard back diffusion following dense nonaqueous phase liquid source removal or isolation; *Water Resources Research*, Vol. 41, W12411
- [4] Liu C. – Ball W. P. 2002: Back Diffusion of Chlorinated Solvent Contaminants from a Natural Aquitard to a Remediated Aquifer Under Well-Controlled Field Conditions: Predictions and Measurements; *Ground Water*, Vol. 40, No. 2, 175-184.
- [5] Yang M. – Annable M. D. – Jawitz J. W. 2017: Field-scale forward and back diffusion through low-permeability zones; *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 202, 47-58.
- [6] Chapman S. W. – Parker B. L. – Sale T. C. – Doner L. A. 2012: Testing high resolution numerical models for analysis of contaminant storage and release from low permeability zones; *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 136-137, 106-116.
- [7] Mahler C-F. – Velloso R. Q. 2001: Diffusion and sorption experiments using a DKS permeameter; *Engineering Geology*, Vol. 60, 173-179.
- [8] Koll A. 2011: Anwendung von DKS- Permeametern zur Untersuchung von chromkontaminiertem Boden, Masterarbeit, Leoben, 33-41.
- [9] Demián Sz. 2016: Dimetil-szulfooxiddal szennyezett vízrekesztő rétegből történő szennyezőanyag visszaoldódás jelenségének vizsgálata DKS-permeabiméterrel; BSc szakdolgozat, Miskolci Egyetem, 24-34.