

Miljøstyrelsen

Projekt om frigivelse og transport af flygtige tjærekomponenter i jord

Hovedprojekt, fase 1

September 1988

FORELØBIGT TRYK

Projektgruppen:

Laboratoriet for teknisk hygiejne, Dth
Institut for Kemiteknik, Dth
Kemisk-analytisk laboratorium, TI
Rambøll & Hannemann
COWIconsult

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
Strandgade 29
1401 København K

FORORD

Denne rapport er udarbejdet for Miljøstyrelsen som et led i fase 1 af "Projekt om frigivelse og transport af flygtige tjærekompontener i jord". Rapporten er udarbejdet af en projektgruppe bestående af Thomas H. Christensen, Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, DtH, Rafiqul Gani, Institut for Kemiteknik, DtH, Henrik Olsen, Kemisk-Analytisk Laboratorium, TI, Jens Kjems Toudal og Niels Thygesen, Rambøll & Hannemann og Lizzi Andersen, COWIconsult.

Lyngby, september 1988

ABSTRACT

I nærværende rapport, som er et led i fase 1 af "Projekt om frigivelse og transport af flygtige tjærekompener i jord", er opstillet en første skitse til en fysisk samt en beregningsmæssig model til beskrivelse af frigivelse og transport af flygtige tjærekompener i jord. Der er foretaget en gennemgang af de i modellen indgående parametre såsom relevante komponenter og forureningssituationer, samt stof- og jordspecifikke egenskaber. Der er udført vurderinger m.h.t. valg af størrelsesordener samt væsentligheden for beregningsresultaterne af de indgående parametre. Dette er bl.a. foregået ved hjælp af følsomhedsberegninger ved variation af parametrene inden for det relevante interval. Som resultat er dels peget på de betydende mekanismer og parametre samt opstillet et design for den eksperimentelle afprøvning af teorier og verifikation af modellerne, som skal iværksættes i projektets fase 2, inden den endelige modelformulering foretages i fase 3.

INDEHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1. INDLEDNING	1
1.1 Den generelle problemstilling	1
1.2 Projektbeskrivelse	4
2. TJÆRE: PRODUKTER, KOMPONENTER OG EGENSKABER	7
2.1 Tjæreproduktion og -anvendelse	7
2.2 Karakterisering af tjære	9
2.3 Tjærekomponenternes egenskaber	12
3. JORDMATRICEN	16
3.1 Betydende jordegenskaber	18
4. FYSISK-KEMISK MODELUNIVERS	22
4.1 Karakterisering af tjærekomponenterne	22
4.2 Karakterisering af jordtyper	24
4.3 Karakterisering af forurenings-situationer	24
5. MODELKONCEPT FOR DAMPBREGNINGERNE	28
5.1 Modelling af initialkoncentrationen	29
5.2 Modelling af gastransporten	36
6. VURDERING AF MODELPARAMETRENE'S BETYDNING	38
6.1 Fasefordelingsberegninger	38
6.1.1 Vurdering af stofegenskabernes betydning	39
6.1.2 Vurdering af jordegenskabernes betydning	41
6.1.3 Vurdering af betydning af blandinger	43
6.2 Beregning af gasfase-transport i jord	49
6.3 Sammenfatning	56
7. KONKLUSION	57
8. LITTERATUR	60

BILAG:

Bilag 1. BESKRIVELSE AF FASEFORDELINGSBEREGNINGER VED HJÆLP AF UNIFAC

1. Beskrivelse af VLE-beregningsproceduren
2. Beregning af fordampningen af et tjæreprodukt
3. Beregning ved mere end 2 faser eller i tilfælde af at dampfasen mangler
4. Væske-væske ligevægt, LLE
5. UNIFAC gruppebidrags-metoden

Bilag 2. EKSPERIMENTELT DESIGN

1. Modelkomponenter
2. Fasefordeling i modelstoffer
3. Fasefordeling i tjæreforureninger
4. Diffusiv transport

Bilag 3. SYMBOLLISTE

Baggrund

1. INDLEDNING

I de seneste år har det i en række tilfælde, hvor man har ønsket at nyttiggøre tidligere industrigrunde - herunder de gamle gasværksgrunde - til anden anvendelse, f.eks. beboelse, kontorbyggeri eller lignende, vist sig, at grundene var forurenede med en række kulbrinter og phenoler, som bl.a. indgår som komponenter i tjære.

Nogle af disse forurenede grunde er også blevet undersøgt som led i de undersøgelsesrækker, der er iværksat med ikrafttræden af lov om kemikalieaffaldsdepoter.

I forbindelse med ønsket om at bebygge grundene igen er der bl.a. behov for vurderinger af, hvilke dampformige påvirkninger der kan forekomme f.eks. i kælderrum og på udendørsarealer fra jordforureningen med kulbrinter, phenoler m.m., som ofte findes både over og under grundvandsspejlet.

1.1 Den generelle problemstilling

En jordforurening kan opstå via spild (vedvarende eller ved uheld), ved udsivning fra lossepladser, ved utætte tanke og rørledninger. Er jorden først forurenede, kan de forurenende stoffer spredes på følgende måder:

- via nedsivning til grundvandet.
- via spredning i og med grundvandsstrømmen.
- via gasfasetransport i den umættede zone.
- via fordampning fra jordoverfladen eller evt. fra vandoverflader.
- via spredning i atmosfæren.

De forurenende stoffer kan endvidere:

- adsorberes til jordpartiklerne (reversibelt eller irreversibelt).
- omdannes kemisk.
- omdannes biologisk.
- omdannes fotokemisk.
- optages i planter og dyr (herunder mennesker).

Omdannelsen af de forurenende stoffer kan føre til dannelse af andre stoffer, som også er uønskede i miljøet.

Der er således mange muligheder for spredning og omsætning af en jordforurening, se f.eks. fig. 1.1. I nærværende rapport ses der væsentligst på spredning i dampform samt hvilke af de øvrige mekanismer, der kan have indflydelse på dette.

Dampafgivelse fra forurenede jord kan bl.a. give anledning til følgende problemer (bl.a. /22/):

- lugt (selv over store afstande)
- misfarvning af jorden
- væksthæmning
- eksplosion og brande
- sundhedsskadelige effekter på dyr og mennesker.

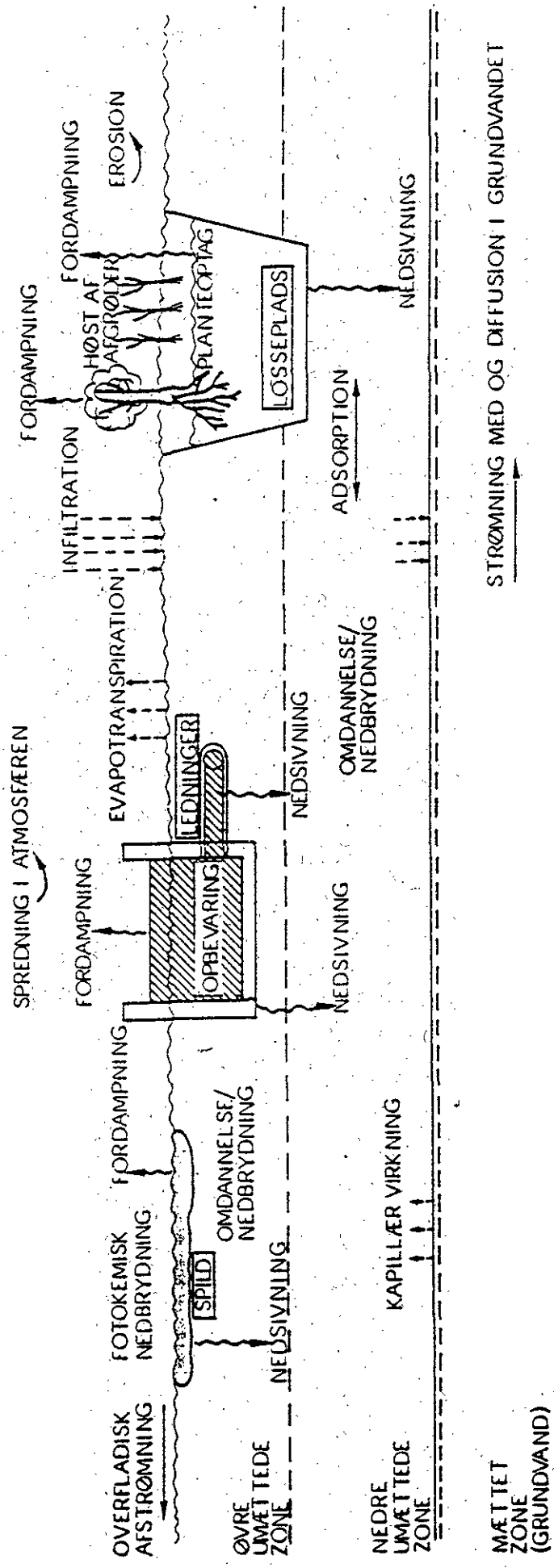


Fig. 1.1 - Jordforureninger og deres transportveje

1.2 Projektbeskrivelse

Financieret af Miljøstyrelsen er iværksat et projekt til nærmere beskrivelse af ovennævnte problemstilling og med det overordnede formål at opstillet et værktøj, som gør det muligt ud fra målelige udgangsparametre vedrørende forureningens og jordens beskaffenhed at beregne transporten i dampfasen af komponenter fra en tjæreforurening i undergrunden gennem overliggende, uforurenede jordlag til jordoverfladen eller til bygninger, samt at vurdere dette værktøjs nøjagtighed.

Forprojekt

Som led i dette projekt gennemførte en projektgruppe bestående af:

- Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole
- Institut for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Højskole
- Kemisk-analytisk laboratorium, Teknologisk Institut
- Rambøll & Hannemann
- COWIconsult

i efteråret 1986 et forprojekt med følgende hovedformål:

- at specificere vidensniveauet på det beskrevne felt via dels en oversigtlig gennemgang af foreliggende litteratur, dels kontakt til/besøg på 2-3 udenlandske institutioner, der arbejder med området.

Forprojektet er afrapporteret i "Frigivelse og transport af dampformige komponenter fra jord forurennet med tjære m.m., forprojekt, litteraturgennemgang, juni 1988" af ovennævnte projektgruppe for Miljøstyrelsen.

Hovedprojekt, fase 1

I december 1987 iværksattes fase 1 af det egentlige hovedprojekt. Formålet med projektets fase 1 er at identificere og beskrive hovedproblemstillingen i det samlede problemkompleks med baggrund i den eksisterende viden i en forståelsesmodel for transporten med henblik på at kunne formulere konkrete principper og specifikationer for de nødvendige laboratorieundersøgelser.

Formålet med hovedprojektets 2 øvrige faser er intil videre defineret som følger:

Fase 2

Formålet med projektets fase 2 er gennem laboratorieundersøgelser at indsamle forøget viden om de mekanismer/processer, som i fase 1 er identificeret som de væsentligste i transportforløbet, samt at udfylde huller i eksisterende viden med hensyn til projektets hovedformål.

Fase 3

Formålet med projektets fase 3 er at sammenfatte den i fase 1 opstillede forståelsesmodel med de i fase 2 opnåede resultater af laboratorieundersøgelserne, således at et samlet beregningsværktøj kan udarbejdes. Desuden skal begrænsninger og usikkerhedsmomenter i beregningsværktøjet beskrives.

Aktiviteter

I det følgende gives en kort beskrivelse af aktiviteterne i fase 1:

o Med baggrund i foretagne undersøgelser af tjæreforureninger i Danmark at

- karakterisere forskellige tjæreprодукter med hensyn til hvilke enkeltkomponenter disse indeholder, og i hvilke størrelsesordener
- formulere hvilke enkeltkomponenter, der er mest relevante
- belyse hvilke nedbrydningsprodukter, der kan opstå, specielt med henblik på dannelse af mere flygtige forbindelser
- karakterisere og gruppere enkeltkomponenter i henhold til deres kemisk/fysiske egenskaber.

- o Med udgangspunkt i danske jordtyper at karakterisere disse med henblik på senere parametervalg i den eksperimentelle fase.
- o Med udgangspunkt i forprojektet at afgrænse de relevante mekanismer og delprocesser, samt ved kombination af disse ved beregninger at identificere de mest betydende delprocesser samt de begrænsende faktorer. Dette vil bl.a. omfatte
 - indledende fasefordelingsberegning på udvalgte stoffer og stofblandinger
 - indledende beregning af damptransport i jord, idet der udelukkende ses på diffusiv transport
 - overslagsberegninger af modellernes følsomhed overfor parameterændringer
 - kombination af ovenstående beregninger.
- o På grundlag af ovenstående at udvælge en række karakteristiske enkeltkomponenter for en tjæreforurening til brug i den eksperimentelle fase. Ved udvælgelsen bør toksikologiske kriterier inddrages.
- o Formulering af det relevante modelunivers.
- o Ligeledes på grundlag af ovenstående at opstille forsøgsprincipper samt en samlet forsøgsplan og de nødvendige specifikationer.

2. TJÆRE: PRODUKTER, KOMPONENTER OG EGENSKABER

I nærværende projekt er det valgt at bruge tjære og tjærekomponenter som eksemplificerende stofgruppe til belysning af forskellige aspekter omkring dampafgivelse fra forurenende stoffer. Dette skyldes to forhold:

Tjære, en hyppigt forekommende forurening

- Tjære og tjærekomponenter er, næsteften olieprodukter, nogle af de hyppigst forekommende forurenende stoffer på forurenede grunde/kemikalieaffaldsdepoter. Dette skyldes dels det store antal gasværksgrunde (hvor tjære er et biprodukt), dels den især tidligere store anvendelse af tjære til alle mulige formål, enten direkte eller som udgangspunkt for forskellige produktioner (tagpap, vejmaterialer, farvestofproduktion, pharmaceutica o.s.v.).

Tjærekomponenter har vidt forskellige egenskaber

- Tjære indeholder en række komponentgrupper med forskellige fysisk-kemiske egenskaber, som kan have forskellig indflydelse på dels deres egen dels de øvrige komponentgruppers dampafgivelse.

2.1 Tjæreproduktion og -anvendelse

Tjære dannes i princippet ved en ufuldstændig forbrænding (en mere eller mindre iltfri pyrolyse) af organisk materiale. Tjære kan således dannes ved pyrolyse af træ, halm, råolie samt kul. Stenkulstjære blev især tidligere fremstillet som biprodukt på gasværker, der var lagt an på fremstilling af gas til koge- og belysningsformål. Den største mængdemæssige produktion af tjære foregår i dag på koksværker, der fremstiller koks til f.eks. højovnsdrift. Pr. år produceres ifølge /7/ og /25/ ca. 16 mill. ton stenkulstjære på verdensplan. P.g.a. sammenhængen med koksværkerne og dermed jern- og stålproduktionen foregår tjærefremstillingen nu væsentligst i lande med en betydende stålproduktion.

Der findes ingen tjæreproducerende virksomheder i Danmark siden de gamle kulgasværker lukkede. TARCO-NORD A/S i Nyborg, der er et procesteknisk anlæg til oparbejdelse af tjæreprodukter, importerer således råtjæren.

Stenkulstjære opstår som kondensat ved opvarmning af stenkul ved gas- eller koksframstilling. Ved opvarmning af kullene afgives først vand, dernæst carbonhydrider og andre organiske stoffer, der ved fortætning danner en af kulstøv sortfarvet, tyktflydende substans: tjære. Ved lavtemperatur forkoksning (500-600°C) fås en tjære med et relativt stort indhold af alifatiske og alicykliske carbonhydrider.

Denne fremgangsmåde giver et særligt højt tjæreudbytte og særligt letantændelige koks. Med stigende afgasningstemperatur fås aftagende koks og tjæreudbytte og stigende gasudbytte. Koksene bliver mere kompakte, og tjærens karakter skifter fra alifatiske til aromatiske forbindelser, idet der ved højere temperatur sker en dehydrogenerering af de primært dannede alifatiske og alicykliske forbindelser under dannelse af aromatiske forbindelser og hydrogen. Stenkul indeholder foruden carbon, hydrogen og oxygen også svovl (1-3%) og nitrogen (1%). Disse forbindelser omdannes ved forgasningen dels til flygtige forbindelser: Hydrogensulfid, carbon-disulfid, carbonylsulfid, ammoniak, hydrogencyanid, og frit nitrogen, som indgår i rågassen og fjernes fra denne ved forskellige rensemetoder, og til dels mindre flygtige svovl- og nitrogenforbindelser, som indgår i tjæren.

Tjære har gennem tiden haft mangeartede formål til vej- og tagdækningsmaterialer, gulvbelægning o.a. Tjære har endvidere været - og er stadig til en vis grad - et vigtigt råmateriale for den organisk kemiske industri, hvor forskellige tjærefraktioner bliver anvendt til produktion af opløsningsmidler, farvestoffer, beskyttelsesmidler, pharmaceutica, blødgørere o.s.v. Tjærebegen anvendes i dag bl.a. ved fremstilling af elektroder til aluminiumsproduktion. Størstedelen af verdens produktion af aromater stammer dog nu fra olieindustrien, og brugen af tjære i asfalt ophørte de fleste steder omkring 1970.

2.2 Karakterisering af tjære

Det fremgår af ovenstående, at sammensætningen af tjære kan variere og er afhængig af de benyttede kuls indhold af organiske stoffer, kvælstof, svovl og andet, samt en række proces tekniske forhold som temperatur, iltindhold etc. I tabel 2.1 er angivet hovedkomponenterne i tjære samt typiske massefylder ved 20°C.

Tabel 2.1 - Sammensætningen af stenkulstjære, efter [25].

	Vægt %
Vand	2 - 6
Kulstof	85 - 95
Brint	5 - 8
Kvælstof	0,6 - 1,7
Svovl	0,6 - 1,2
Aske	1 - 10
Massefylde ved 20°C, g/cm ³	1,06- 1,18

Tjæren består af talrige enkeltkomponenter i varierende mængde og indeholder såvel alifatiske som alicycliske og aromatiske strukturer med diverse funktionelle grupper, hvor grundstofferne kulstof, brint, ilt, svovl og kvælstof indgår. I tabel 2.2 er angivet indholdet i tjære af en række af de væsentligste enkeltkomponenter.

Tabel 2.2 - Væsentligste enkeltkomponenter i tjære, bl.a. efter /25/.

	Vægt %
Benzen	0,1 - 0,4
Toluen	0,1 - 0,4
Xylener	0,1 - 0,4
Phenol	1,0 - 3,0
Cresoler	0,8 - 3,1
Xylenoler	0,2 - 3,6
Højerekogende phenoler	0,3 - 11,0
Naphthalen	2,2 - 11,3
Methylnaphthalener	1,1 - 2,0
Acenaphthen	0,1 - 1,3
Fluoren	0,3 - 2,0
Diphenylenoxid	0,6 - 2,0
Anthracen	0,3 - 1,8
Phenanthren	0,4 - 9,8
Pyren	1,0 - 2,0
Chrysen	0,5 - 1,0
Benzpyrener	0,7 - 1,5
S-forbindelser (f.eks. thiophen)	1,0 - 2,0
N-forbindelser (f.eks. pyridin, carbazol)	1,8 - 3,1

Udover disse væsentlige enkeltkomponenter består tjæren af 55-65% beg. Begen består af højmolekylære PAH'er med op til 30-40 ringe, mindre mængder heterocycliske komponenter såsom acridiner, 5-15% "Carbon black" (kulstøv) samt en lille smule uorganiske salte (bl.a. Zn, Pb og Na).

Tjære karakteriseres ofte ud fra forskellige destillationsfraktioner relateret til et kogepunktsinterval, der er den første rådestillation, før tjæren videreforarbejdes. I nedenstående tabel 2.3 findes en skematisk fremstilling af 5 destillationsfraktioner. Antallet af fraktioner er arbitrært, og afhænger naturligvis af de valgte kogepunktsintervaller.

Tabel 2.3 - Tjærefraktioner ved forskellige temperaturintervaller.

Fraktion	Temperatur	
Letolie	30 - 180°C	Første fraktion består af letolie og vand. Fraktionen består af benzen og homologer: toluen, xylener, ethylbenzener. Desuden findes lidt pyridinbaser (pyridin-homologer), thiophen og phenol, samt nogle forbindelser, der let polymeriseres til harpiksagtige stoffer (styren, inden, cumaron).
Mellemolie	180-240°C	Hovedbestanddelen er phenoler og homologer, toluen, naphthalener, pyridinbaser og quionolin. Selvom pyridinbaserne koger lavere, kommer de hovedsageligt med i mellemolien, da den samtidige tilstedeværelse af phenol nedsætter deres damptryk.
Tungolie	240-270°C	Naphthalen og phenoler.
Anthracenolie	270-360°C	Hovedsageligt anthracen.
Restprodukt	> 360 °C	Består hovedsageligt af højere aromatiske forbindelser f.eks. PAH. I mindre grad af alifater og alicykliske forbindelser. En større del af fraktionen er kulstøv. Benævnes ofte beg.

2.3 Tjærekomponenternes egenskaber

Hvorledes en kemisk komponent vil opføre sig i miljøet, afhænger af dets forskellige fysisk-kemiske egenskaber. I det følgende er listet en række egenskaber, og der er givet en kort beskrivelse af deres betydning for især dampafgivelsen.

Damptryk

Damptrykket af en komponent kan populært beskrives som opløseligheden af en komponent i luft ved en ligevægt mellem luft og væske/fast-fasen af komponenten. Jo højere et damptryk en komponent har, jo større er sandsynligheden for at genfinde dampe af komponenten i den umættede zone over en jorddækket forurening. Afgivelsen af dampe fra enkeltkomponenter i f.eks. en tjæreforurening vil ændre forureningens sammensætning med tiden.

Vandopløselighed

Opløseligheden af en komponent defineres som koncentrationen af komponenten i en mættet opløsning, dvs. når vandfasen er i ligevægt med væske/fast-fasen af stoffet. Jo mere vandopløseligt en komponent er, jo større en andel af komponenten vil befinde sig i porevandet i jorden. Den varierende vandopløselighed af f.eks. tjærekomponenter bevirker, at sammensætningen af en tjæreforurening vil ændre sig dels med afstanden i vandstrømmingens retning, dels med tiden efterhånden som enkeltkomponenterne udvaskes i større eller mindre grad.

Henry's lov konstanten

Henry's lov konstanten er defineret som forholdet mellem koncentrationen af en komponent i henholdsvis dampfasen og væskefasen. Dette kan enten udtrykkes dimensionsløst eller som forholdet mellem partialtrykket af komponenten i dampfasen og væskekoncentrationen af komponenten, f.eks. som damptrykket divideret med vandopløseligheden. Jo større Henry's lov konstanten er, jo større er komponentens tilbøjelighed til at befinde sig i dampfasen. Ifølge /8/ viser feltnmålinger, at en komponent vil være mere tilbøjeligt til at findes i væskefasen, end det beregningsmæssigt skulle være tilfældet ud fra Henry's lov konstanten. Det antages i samme reference, at det bl.a. kan skyldes, at den forudsatte ligevægtstilstand ikke opnås i naturen.

Adsorption

En komponents adsorption til jordmatricen menes væsentligst at ske til jordens indhold af organisk stof. Fordelingen af komponenten mellem adsorberet og opløst fase vil for relativt lave koncentrationer kunne beskrives ved en lineær funktion, $C_A = K_D \times C_V$, hvor C_A og C_V er koncentrationen af komponenten henholdsvis adsorberet og opløst, og K_D er fordelingskoefficienten.

For jord med et indhold af organisk stof, $\lambda > 0,1\%$ og for udissocierbare stoffer vil

$$K_D = \lambda \times K_{oc}$$

hvor K_{oc} er fordelingskoefficienten i forhold til jordens organiske kulstof. Denne koefficient kan igen ofte korreleres til komponentens oktanol-vand forhold, K_{ow} , som udtrykker komponentens fordelingskoefficient mellem oktanol og vand. Sammenhængen mellem K_{oc} og K_{ow} vil ofte være rimelig ensartet for en given komponentgruppe, f.eks. kulbrinter, men kan variere væsentligt mellem typer af komponenter med forskellig kemisk sammensætning, f.eks. klorerede og ikke-klorerede forbindelser.

Ved lavt indhold af organisk stof, $\lambda < 0,1\%$ ved man endnu ikke så meget om adsorptionsprocesserne. Nogle undersøgelser, omtalt i /26/, tyder på, at konkurrence mellem de enkelte komponenter kan få betydning i disse tilfælde. Dette vil tilsyneladende også afhænge af komponenternes koncentration, komponenternes egenskaber samt jordtypen.

Adsorption af dissocierbare organiske stoffer vides der ikke meget om. Enkelte undersøgelser af organiske syrer tyder ifølge /26/ på en sammenhæng med stoffets syrekonstant og miljøets pH udover med K_{ow} . Sorptionsforholdene for organiske baser synes at være yderst komplicerede. Afhængigt af forholdet mellem syrekonstanten og miljøets surhedsgrad synes adsorption både at kunne ske til jordens organiske fase og ved ionbytning til den uorganiske del af jorden.

Densitet

Et forurenings massefylde (d.v.s. massefylden af en opløsning af forurenede komponenter eller af en evt. fri fase) relativt til vands vil have betydning for hvor i grundvandstrømmen, forureningen indlejres i forhold til grundvandspejlet. Dette vil igen have betydning for forureningskomponenternes mulighed for at fordampe, når først de har nået grundvandszonen. Forureningskomponenter med massefylde mindre end 1,0, lav opløselighed og højt damptryk vil især give anledning til dampafgivelse.

Smeltepunkt/kogepunktet

En komponents smelte- og kogepunkt siger noget om i hvilken tilstand, komponenten kan tænke sig at befinde sig i naturen. Generelt er der en sammenhæng mellem lavt kogepunkt og højt damptryk og dermed sandsynligheden for en dampafgivelse. Såfremt en komponents damptryk ikke kendes, findes der empiriske formler til estimation heraf på grundlag af smelte- og kogepunktet, se f.eks. /29/. Disse estimationsformler er igen typisk gyldige for en bestemt type af komponenter.

Molvægt

En komponents molvægt er defineret som summen af vægten af de atomer, som indgår i komponenten. For visse typer af komponenter er der ifølge /40/ en tendens til, at Henry's lov konstanten stiger med stigende molvægt. Dette er dog ikke entydigt tilfældet for tjærekompenerter.

Dielektrisk konstant

En komponents dielektriske konstant indgår omvendt proportionalt i udtrykket for tiltrækningskraften mellem 2 ladninger på komponenten divideret med afstanden mellem disse opløftet til 2. potens.

I en lerjord vil den dielektriske konstant influere på, om lerjorden sveller eller krymper. Væsker med en stor dielektrisk konstant som f.eks. vand får ler til at svulle, mens væsker med en lille dielektrisk konstant, som f.eks. xylene får lerjorden til at krympe og øger dermed jordens permeabilitet, efter at den har været i kontakt med den pågældende komponent. Dette vil kunne indvirke på både væske- og damptransporten i en jord, der har været i kontakt med komponenter med en lille dielektrisk konstant.

I tabel 2.4 er angivet en oversigt over nogle af disse fysisk-kemiske egenskaber for en række af tjærekomponenterne.

Tabel 2.4 - Diverse fysisk-kemiske egenskaber for en række tjærekomponenter, efter bl.a. /29/, /40/, /55/ og /56/.

	P° kPa	S mg/l	H kPa ³ /mol	log K_{ow}	mp °C	bp °C	d g/cm ³	MW
Benzen	12,7	1780	0,55	2,13	6	80	0,88	78,1
Toluen	3,8	515	0,67	2,69	-95	111	0,87	92,1
m-Xylen	1,10	170	0,70	3,20	-48	139	0,86	106,2
o-Xylen	0,88	175	0,50	3,12	-25	144	0,88	106,2
p-Xylen	1,17	185	0,71	3,15	13	138	0,86	106,2
Phenol	0,027	82000	0,00003	1,48	41	182	1,07	94,1
m-Cresol	0,011	26000	0,00005	1,97	12	202	1,04	108,1
o-Cresol	0,032	25000	0,00014	1,97	31	191	1,04	108,1
p-Cresol	0,015	17000	0,00010	1,94	35	202	1,03	108,1
Xylenoler***	0,03	4200	0,0009	2,35	68	219	1,02	122,2
Naphthalen	0,011	32	0,043	3,37	80	218	1,15	128,9
1-methylnaphthalen	$8,8 \times 10^{-3}$	28	0,045	3,87	-22	245	1,03	142,2
2-methylnaphthalen	$9,0 \times 10^{-3}$	25	0,041	3,86	35	241	0,99	142,2
Dimethyl-naphthalener***	$2,5-4 \times 10^{-3}$	8	0,080	4,42	-14	259		156,2
Acenaphthen	$3,5 \times 10^{-3}$	3,9	0,024	4,07	96	278	0,90	154,2
Fluoren	$8,9 \times 10^{-3}$	1,9	0,0085	4,18	116	295	1,20	166,2
Phenanthren	$2,5 \times 10^{-3}$	1,2	0,004	4,57	101	339	1,03	178,2
Anthracen	$1,4 \times 10^{-3}$	0,08	0,006	4,45	216	340	1,25	178,2
Fluorantnen	$1,0 \times 10^{-3}$	0,24	0,22	5,22	111	375	1,25	202,3
Pyren	$8,9 \times 10^{-3}$	0,15	0,0012	5,09	156	393	1,27	202,3
Benz(a)anthracen	$6,7 \times 10^{-3}$	0,012	$1,3 \times 10^{-8}$	5,91	160	435		228,3
Chrysen	$1,5 \times 10^{-3}$	0,002	0,017	5,91	254	488	1,27	228,3
Benz(e)pyren	$3,5 \times 10^{-3}$	0,004	0,0022	6,50	230			252,3
Benz(b)pyren	$6,7 \times 10^{-3}$	0,004	$4,3 \times 10^{-8}$	6,04	175	311		252,3
Benz(ghi)perylen	$1,9 \times 10^{-3}$	0,0003	0,0017	7,23				276,0
Thiophen	10,7	3600	0,25	1,81	-34	84	1,06	84,1
Pyridin	2,67	145000	0,0015	0,63	-42	115	0,98	79,1

* estimeret værdi, øvrige værdier er eksperimentelt bestemt.

** data gælder 3,5-xylenol

*** data gælder 1,3-dimethylnaphthalen

hvor: P° = damptryk ved 25°C i kPa
 S = opløselighed i vand ved 25°C i mg/l (i visse tilfæld ved 20°C)
 K_{ow} = vand-oktanol forholdet
 mp = smeltepunkt i °C
 bp = kogepunkt i °C
 d = massefylde i g/cm³
 MW = molvægt

3. JORDMATICEN

Hvorledes en forurening opføre sig i jorden afhænger også af jordmiljøets sammensætning samt af en række faktorer, der beskriver dette miljø.

Jordmiljøet eller jordmatricen kan opfattes som bestående af 4 dele:

- jordpartiklerne (den mineralske fraktion)
- organisk kulstof
- porevand
- poreluft.

Det faste stof, d.v.s. jordpartiklerne og det organisk kulstof, udgør her i landet typisk 55-65% (vol.) i de lidt dybere jordlag (50-100 cm under jordoverfladen), mens vand- og luftindholdet vil variere med bl.a. afstanden til grundvandsspejlet og også med årstiden.

Jordpartiklerne

Jordpartiklerne, den mineralske fraktion, stammer fra forvitrede bjergarter. De opdeles efter partikelstørrelse i ler (< 0,002 mm), silt (0,002 til 0,02 mm), finsand (0,02 til 0,2 mm), grovsand (0,2 til 2 mm) og sten (> 2 mm). Fordelingen mellem de enkelte størrelser benævnes jordens tekstur.

Jordens tekstur afhænger af, hvorledes de på gældende jordlag er aflejret og kan variere både geografisk og i forskellige dybder. En klassificering af 3,5 mio ha jord, pløjelaget, i Danmark (væsentligst landbrugsjord) viser den i tabel 3.1 anførte fordeling.

Tabel 3.1 Fordeling af jordtyper i Danmark, /19/.

Jordtype	%
Grovsandet jord	24
Finsandet jord	10
Lerblandet sandjord	28
Sandblandet lerjord	24
Lerjord og svær lerjord	7
Humusjord m.m.	7

Organisk stof

Jordens indhold af organisk stof består af mere eller mindre omsatte rester af planter og dyr. Slutproduktet for omsætningen af det organiske stof er humus, som er meget stabilt. Humus er kemisk set meget heterogent og består for den mest nedbrydelige del mest af aminosyrer, phenoler m.m., mens den mere stabile del består dels af aromatiske, dels alifatiske forbindelser. Hyppigt forekommende funktionelle grupper er alkohol- og ætergrupper.

I de øverste jordlag vil humusindholdet variere meget fra 1-2% i de mest humusfattige jorde til 80% i tørvejorde. I de lidt dybere jordlag (under rodzonen), som er mere relevante i denne sammenhæng, vil humusindholdet ofte være på 0,2 til 0,4% eller mindre. I grove grundvandsførende jordlag vil det organiske indhold være mindre end 91%.

Mikrobiologi

Udover det døde organiske stof i jorden, findes også et stort antal levende organismer som f.eks. bakterier og svampe. Disse organismer kan have stor betydning ved de forurenende stoffers omsætning i jordmiljøet. I landbrugsjord kan der være mere end 1 mia bakterier i 1 g jord, mens der i dybere jordlag typisk er 1-10 mill bakterier pr. g.

Klimaforhold

Nedbør og temperatur kan også have betydning for de forurenende stoffers transport og omsætning i jorden.

Nedbørsmængden varierer dels geografisk, dels med årstiden. Da en stor del af nedbøren falder om sommeren, er jorden dog sjældent meget udtørret i længere perioder ad gangen.

Temperaturen varierer meget i de øverste jordlag, men bliver mere og mere konstant med stigende dybde. I 75 cms dybde varierer temperaturen mellem ca. 2°C i februar-marts og ca. 17°C i juli-august. I 7 m's dybde varierer temperaturen kun mellem ca. 8°C og ca. 10°C, /19/.

3.1 Betydende jordegenskaber

I det følgende er anført en række jordspecifikke egenskaber, og der er givet en kort beskrivelse af den pågældende egenskabs betydning for især damptransporten.

Jorden tekstur

Jordens tekstur beskriver som nævnt forholdet mellem de enkelte partikelstørrelser i den pågældende jordtype. Et højt lerindhold vil generelt betyde stor markkapacitet (vandbindingsevne), stor kationbytningskapacitet og formindsket diffusionskoefficient. I lagdelte jorde vil vand- og damptransporten således ofte foregå hurtigst i de grovere lag.

Porøsitet

Jordens porøsitet, d.v.s. den procentielle del af jordlegemet, som ikke er faststof, vil sammen med vandindholdet have væsentlig betydning for dampafgivelsen og damptransporten i jordlagene.

Porefordelingen

Porestørrelsesfordelingen har betydning for jordens evne til at binde vand. Ved inddelingen benyttes følgende klassedeling:

stor porer	> 30 μm
middel porer	30 - 0,2 μm
små porer	< 0,2 μm

De store porer er i det væsentlige luftfyldte bortset fra under nedbør, hvor de tjener til at afdræne jorden. Middelporerne er vandfyldte ved markkapacitet (vandmætning af jorden), mens de små

porer stort set altid er vandfyldte. I de små porer er diffusionshastigheden således meget væsentligt reduceret (se under vandindhold). I fig. 3.1 er efter /8/ angivet sammenhængen mellem median pore-størrelse, vandindhold og diffusionskoefficienten for radon. I den mere tørre ende af skalaen kan forskellen i porefordeling betyde en størrelsesorden til forskel i diffusionskoefficient.

Porefordelingen varierer mellem de enkelte jordtyper. Sandjordene har ifølge /18/ 20-30% store porer, normalt med stigende z i dybden. Små porer udgør 2-7%. I lerjordene er andelen af store porer typisk 10-15%, men kan for enkelte jorde udgøre under 10%. Små porer udgør 10-15% og andelen af middelstore porer 15-20%. Lerjorde indeholder således en relativt meget større andel af små porer, hvilket vil nedsætte den diffusive flux ganske væsentligt i lerjord i forhold til i sandjorde.

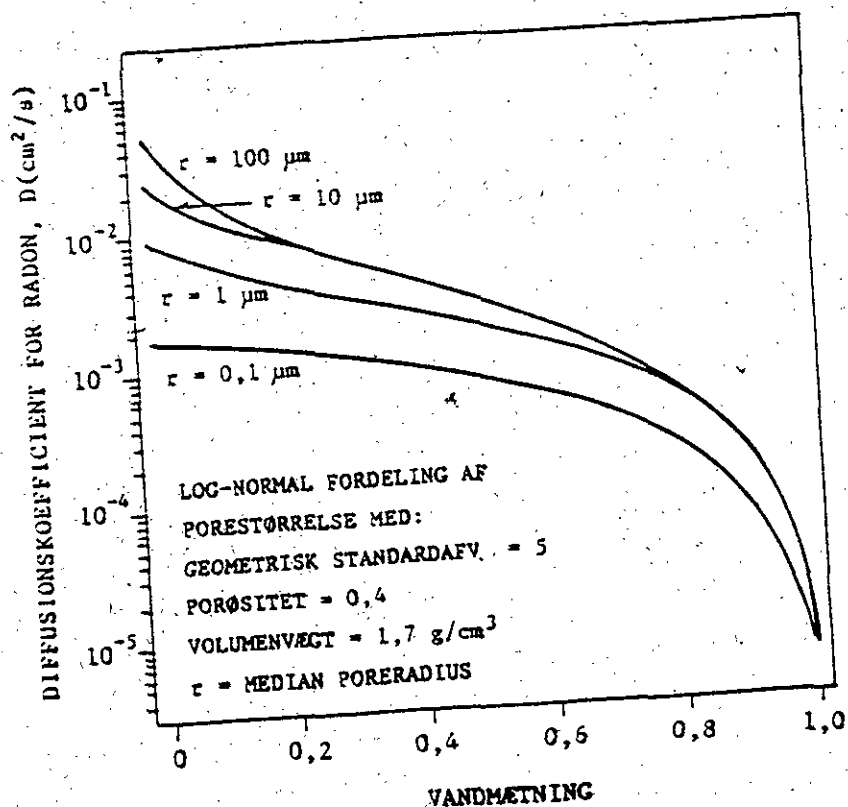


Fig. 3.1 Diffusionskoefficienten (for radon) som funktion af vandindhold og porefordelingen (median porestørrelse), efter /8/.

Retention

Retentionen er et udtryk for jordens evne til at binde væske, typisk vand. Denne hænger sammen med jordens porefordeling og dermed med teksturen, se ovenfor. For sandjorde er hovedparten af vandet svagt bundet, mens vandet er stærkere bundet i lerjordene.

Retentionen af en evt. fri kemikaliefase kan være anderledes end for vandet. Laboratoriemålinger omtalt i /8/ viser, at selv efter langvarig ventilering af jord kan de være restgasmængder tilbage. Dette forklares ved, at det er umuligt at transportere gasbobler gennem de smalleste porer, så længe trykforskellen $P_{gas} - P_{vand}$ er mindre end kapillarrykket i jorden. Disse gasbobler vil derfor spærre for både gas- og vandtransporten i visse porer. Dette bevirker bl.a. at det er vanskeligt både at ventilere eller skylle den sidste restgasmængde ud.

Tykkelse af umættet zone

Ved udbredelsen af en forurening med grundvandsstrømmen vil tykkelsen af den umættede zone eller dybden til grundvandsspejlet have betydning dels for en afgassende komponent mulighed for at blive opløst i pore- og grundvandet, dels for den resulterende dampkoncentration ved overfladen.

Vandindhold

Jordens vandindhold har stor betydning for muligheden for damptransport gennem jorden. Ilt's diffusionskoefficient i vand er f.eks. ca. 10.000 gange mindre end i luft. Derfor vil et øget vandindhold i jorden betyde et mindre luftfyldt porevolumen og dermed en ringere mulighed for at en dampfase kan bevæge sig med en rimelig fluxhastighed.

Endvidere vil et øget vandindhold i jorden både i den initielt forurenede zone og i zonen ovenover betyde forøget mulighed for, at forureningskomponenten opløses i vandfasen.

Vandindholdet i jorden afhænger udover nedbørsforhold og afstand til grundvandsspejlet også af jordteksturen. Som nævnt indeholder lerjorde en større andel bundet porevand end sandjorde. Lerjorde har endvidere et højere vandindhold ved mætning end sandjorde. En lagdeling af jorden i sandede og lerede lag får altså betydning for damptransporten i jorden, bl.a. for om dampen breder sig mere eller mindre ud til siderne under sin transport mod jordoverfladen.

Organisk stof

Jordens indhold af organisk stof har en væsentlig betydning for adsorptionen af organiske forureningskomponenter især de ikke-polære forbindelser. Størrelsesandelen af indholdet af organisk stof i de lidt dybere jordlag under rodzonen ligger typisk på 0,1 - 0,2% angivet som organisk kulstof.

Der kan principielt også ske en adsorption til jordmineralerne, men den er som hovedregel af mindre størrelse.

Mikrobiel omsætning

Som nævnt indeholder jorden selv i de lidt dybere lag et ganske væsentligt antal bakterier, der kan medvirke til en omsætning af forureningskomponenterne. Omsætningen vil afhænge af antallet og arten af tilstedeværende mikroorganismer, og ofte vil en kortere eller længere tilpasningsperiode være nødvendig før en omsætning egentligt går igang. Endvidere er det nødvendigt med tilstedeværelsen af et iltningsmiddel samt de nødvendige næringssalte. I nogle tilfælde fungerer forureningskomponenterne ikke som egentligt næringssubstrat for bakterierne, men omsættes "ved siden af" omsætningen af et mere egnet substrat (cometabolisme). Det fremgår af ovenstående, at de nødvendige betingelser for en væsentlig mikrobiel omsætning af forureningskomponenter ofte ikke vil være tilstede.

4. FYSISK-KEMISK MODELUNIVERS

Ved vurdering/beregning af dampafgivelsen fra en tjæreforurening vil følgende forhold spille ind:

- tjærekomponenternes egenskaber
- jordmiljøets egenskaber
- forureningssituationens karakteristika.

I nærværende kapitel er forsøgt foretaget en systematisering af ovenstående med henblik på opstilling af et modelkoncept, som muliggør en beregning af dampafgivelsen under nødvendigt hensyntagen til de afgørende karakteristika.

4.1 Karakterisering af tjærekomponenterne

På baggrund af den bl.a. i kapitel 2 foretagne beskrivelse af hvilke fysiske-kemiske egenskaber ved en komponent, der har betydning for dampafgivelsen, samt sammenfatningen af disse for de forskellige tjærekomponenter er i tabel 4.1 foretaget en inddeling af tjærekomponenterne i grupper med afgørende forskellige egenskaber.

Ved beregningerne kan de enkelte grupper i større eller mindre grad repræsenteres af en enkelt komponent fra gruppen. Valget af enkeltkomponent kan i forbindelse med vurderinger bl.a. afhænge af komponenternes toksicitet.

Tabel 4.1 Gruppeinddeling af tjærekomponenter efter forskellige fysisk-kemisk egenskaber

Gruppe nr.		Eksempler	Egenskaber
1	Benzen og alkylbenzener	Benzen, toluen, xylen, ethylbenzen	Højt damptryk, relativt stor opløselighed, relativt ringe adsorption, neutrale
2	Phenoler og andre strukturer med O og OH som funktionel gruppe	Phenol, cresoler, xylenoler, cathecol, diphenylenoxid	Medium damptryk, stor opløselighed, ringe adsorption, syreegenskaber
3	Naphthalen og alkyl-naphthalener	Naphthalen, metylnaphthalener, dimethylnaphthalener	Medium damptryk, medium opløselighed, medium adsorption, neutrale
4	Polyaromatiske hydrocarboner, PAH'er	Phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, chrysen, benz(a)pyren	Lavt damptryk, lav opløselighed, høj adsorption, neutrale
5	N-holdige forbindelser	Pyridin, quinolin, acridin, carbazol	Baseegenskaber, varierende egenskaber iøvrigt
6	S-holdige forbindelser	Thiophen, thionaphthen, benzothiophener, diphenylsulfid	Neutrale, varierende egenskaber iøvrigt
7	Beg	Indeholder: Carbon black, PAH'er med op til 30-40 ringe	Meget lavt damptryk, meget lav opløselighed, neutrale

4.2 Karakterisering af jordtyper

Ved gennemgangen i kapitel 3. af hvilke egenskaber, der har afgørende betydning for dampafgivelsen, ses det, at det afgørende bliver, om der er tale om en sandjord eller en lerjord. Et resumé af forskellighederne er givet i tabel 4.2.

Tabel 4.2 Forskelle i jordspecifikke egenskaber for sand- og lerjorde

Egenskab	Sandjord	Lerjord
Tekstur	lavt lerindhold	højt lerindhold
Porefordeling	få små porer	mange små porer
Retention	svag binding	stærk binding
Mærkekapacitet	mindre	større
CEC	lille	stor

CEC = kationbytningskapacitet

Udover jordtypen vil jordens indhold af organisk stof have betydning samt indholdet og arten af levende mikroorganismer.

4.3 Karakterisering af forureningssituationer

Typer af tjæreforurening

Ved et tjærespild - uanset årsagen til dette - vil der principielt kunne forekomme 3 typer af tjæreforureninger (se fig. 4.1):

- A. Egentlig tjære, svarende til den oprindelige sammensætning, hvor der hverken er sket væsentlig udvaskning eller fordampning.
- B. "gammel" tjære, hvor de flygtige og letopløselige komponenter er væk.
- C. tjæreforurennet vand, hvor kun de rimeligt opløselige komponenter forefindes.

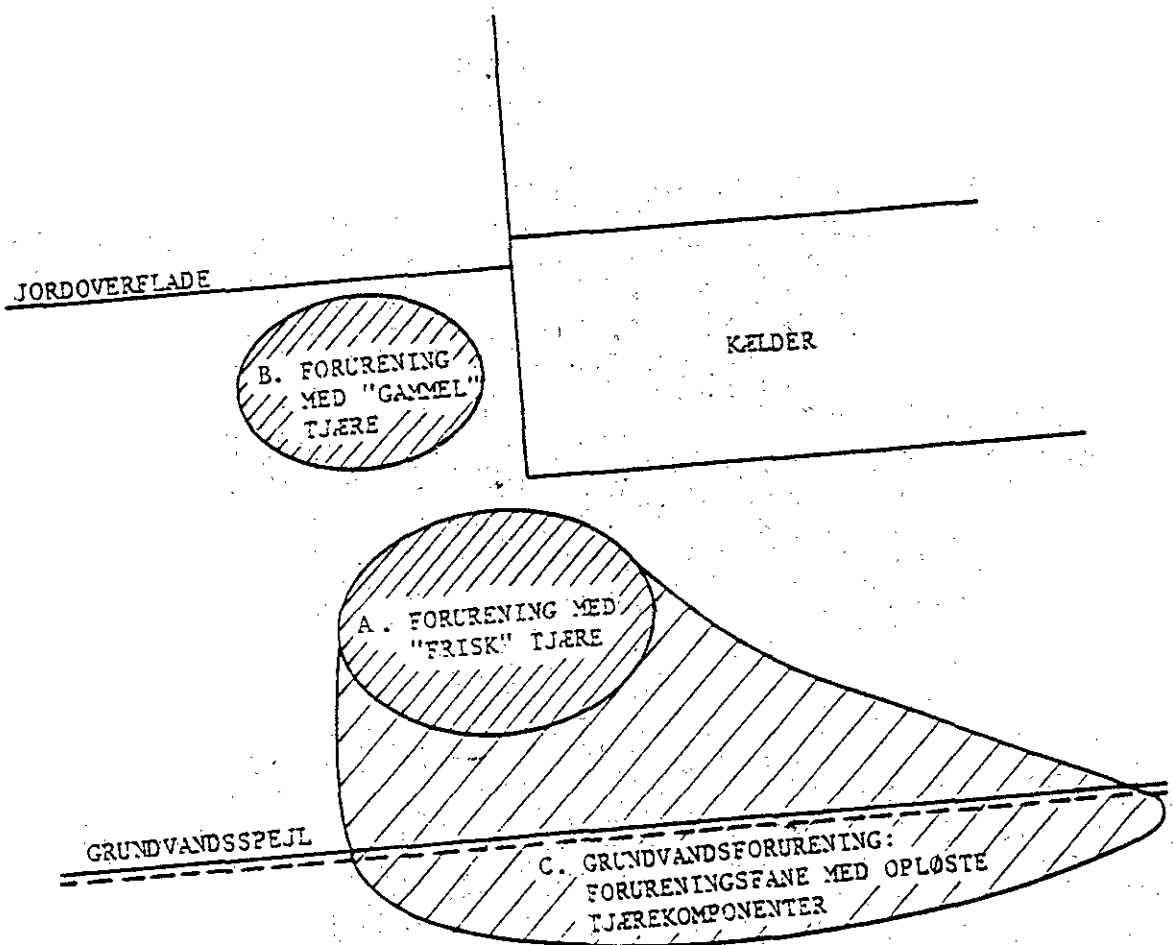


Fig. 4.1 Overordnet fysisk model

Tages der udgangspunkt i gruppeinddelingen i afsnit 4.1 kan der skønmæssigt gives en karakterisering af sammensætningen af tjæreforureningen i de enkelte forureningssituationer.

I tjæreforureninger af type A vil - afhængigt af tjærens produktionsform, de pågældende kul samt eventuel raffinering - findes alle typer af tjærekomponenter i varierende forhold:

1. alkylbenzener:	1-3%
2. phenoler:	2-10%
3. naphthalener:	5-15%
4. PAH'er:	10-20%
5. N-forbindelser:	2-3%
6. S-forbindelser:	1-2%
7. beg:	50-70%

I gamle tjæreforureninger (type B) er alkylbenzener og phenoler stort set forsvundet eller i hvert fald kun til stede i meget små koncentrationer. Dette vil svare til en tjæresammensætning som følger:

1. alkylbenzener:	0-1%
2. phenoler:	1-3%
3. naphthalener:	10-20%
4. PAH'er:	20-30%
5. N-forbindelser:	2-3%
6. S-forbindelser:	1-2%
7. beg	60-80%

I opløste tjæreforureninger (type C), eksempelvis forureningsfaner i grundvandszonen nedstrøms for et tjærespild, er der kun et yderst begrænset indhold af PAH'er og et varierende indhold af alkylbenzener og phenoler (som typisk er den dominerende komponent). I dette tilfælde vil sammensætningen af tjæreforureningen principielt være som følger:

1. alkylbenzener:	10-15%
2. phenoler:	30-40%
3. naphthalener:	10-20%
4. PAH'er:	5-10%
5. N-forbindelser:	10-15%
6. S-forbindelser:	5-15%
7. beg	0%

I de situationer, hvor det er relevant at foretage en beregning af dampafgivelsen, vil total tjæreindholdet baseret på foretagne danske undersøgelser typisk variere mellem 0,001 og 2% (vægt %).

Jordens porøsitet, ϵ , vil generelt variere mellem 35 og 45% (volumen %) [18] og vandindholdet, θ , vil i de enkelte forureningssituationer typisk variere som følger (se fig. 4.1):

- A: $\theta = 10-20\%$ (volumen %)
 B: $\theta = 5-10\%$ (volumen %)
 C: $\theta = \text{porøsitet} + \text{tjæreindhold} = 35-45\%$

Omregnet til vægt % vil det betyde, at jordens porevolumen indeholder tilnærmelsesvis de i tabel 4.3 angivne vægt % af henholdsvis tjære og vand i de 3 forureningssituationer.

Tabel 4.3 Porevolumenets indhold af total tjære og vand i de 3 forureningssituationer (vægt %).

	Situation A	Situation B	Situation C
Tjære, vægt %	0,005-15	0,005-20	0,002-5
Vand, vægt %	85 - ~100	80 - ~100	95 - ~100
Luft, vægt %	~0	~0	~0
Ialt, vægt %	100	100	100

5. MODELKONCEPT FOR DAMPBREGNINGERNE

Problemstillingen ved vurderingen af dampafgivelsen fra en flygtig forurening i jorden kan illustreres som vist i fig. 5.1.

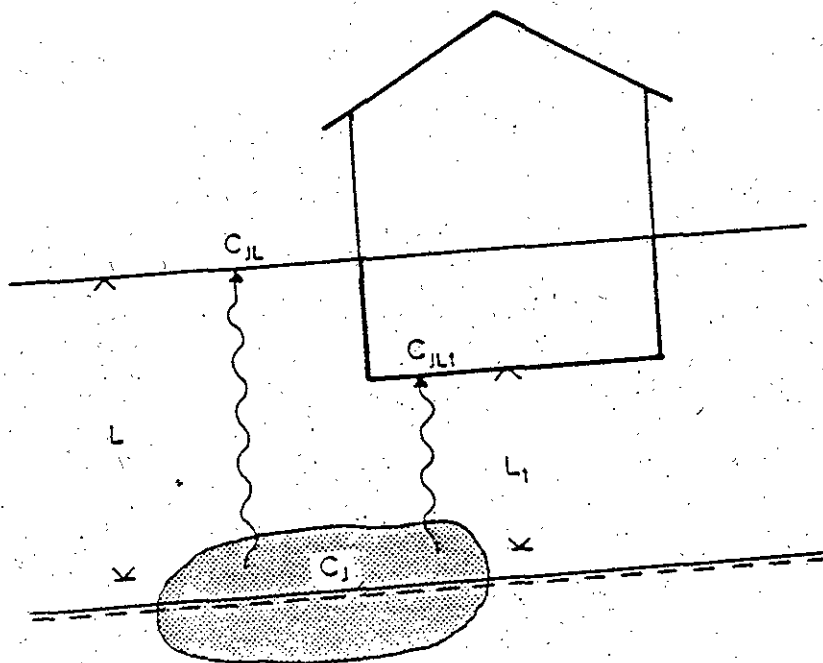


Fig. 5.1 Problemstilling ved vurdering af dampafgivelsen fra en flygtig forurening i jorden

Problemstilling

For at kunne beregne den resulterende koncentration enten inde i en bygning eller udendørs skal der dels findes et udtryk for koncentrationen i gasfasen af den pågældende komponent i selve det forurenede område, dels vides noget om transporten af komponenter i jordlagene mellem det forurenede område og det sted hvor den resulterende koncentration ønskes at vurderet.

Initialgaskoncentrationen i det forurenede område kan principielt måles, men da det er forbundet med en række måletekniske vanskeligheder, vil man ofte vælge at udtage en jordprøve i det forurenede lag og analysere for dens indhold af de relevante

komponenter. En model for dampafgivelsen skal således på baggrund af dette måleresultat estimere den forventelige gaskoncentration i det forurenede område.

En beregningsmodel for dampafgivelsen fra en tjæreforurening i jorden vil således i princippet indeholde 2 hovedelementer:

- En beregningsmodel for initialkoncentrationen af de enkelte tjærekonponenter i det forurenede område.
- En beregningsmodel for damptransporten fra forureningsstedet til jordoverfladen/kælder- eller gulvkonstruktionen.

5.1 Modellering af initialkoncentrationen

Bestemmelsen af initialkoncentrationen i det forurenede område foregår i dag ofte efter en af de to følgende modeller:

- ved hjælp af en beregning ud fra loven om ideale gasser.
- ved hjælp af en beregning af fasefordelingen af de enkelte komponenter.

Ved beregning ud fra loven om ideale gasser tages der alene udgangspunkt i, at koncentrationen af en enkeltkomponent, i , i en blanding af ideale gasser kan beregnes ud fra viden om den pågældende komponents damptryk og molfraktionen af komponenten i blandingen/forureningen:

$$C_{i1} = P_i^{\circ} \times X_i \times V \times M_i / (R \times T)$$

hvor

Lov om ideale gasser

C_{i1} = Koncentration af komponent i i dampfasen i det forurenede område.
 P_{i0} = Damptrykket af komponent i
 X_i = Molfraktion af komponent i i forureningen
 V = Molrumfang
 M_i = Molvægten af komponent i
 R = Gaskonstanten
 T = Temperatur i °K

Ved denne beregning tages der altså hensyn til, at der er tale om en blanding af komponenter, men det antages, at der er tale om en "fri kemikalieblanding", hvor komponenterne dels ikke interagerer indbyrdes og dels ikke påvirkes af det omgivende jordmiljø, f.eks. gennem opløsning i porevandet eller adsorption til jorden.

Fasefordeling

I de eksisterende modeller for fasefordeling af et stof beregnes stoffets fordeling mellem

- en gasfase
- en fase opløst i porevandet i jorden
- en fase adsorberet til det organiske stof i jorden
- en ren kemikaliefase

Dette er søgt illustreret i fig. 5.2.

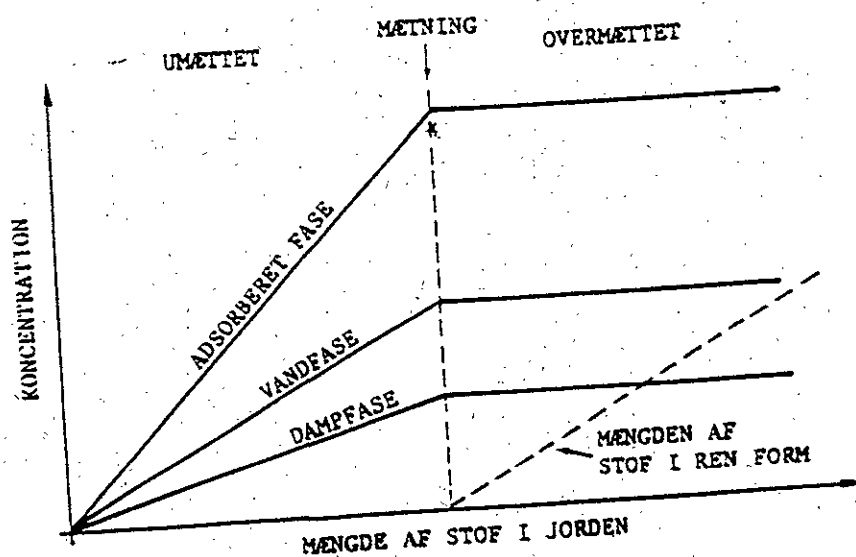


Fig. 5.2 Fasefordeling af et stof i jorden

Efterhånden som kemikaliekoncentrationen stiger, vil man nå et mætningspunkt, hvor alle faser samtidigt afviser at indeholde mere af stoffet. Tilføres yderligere stof, vil det udgøre en separat "kemikaliefase", som kan presse noget af vandet eller luften væk. En komponent vil opføre sig forskelligt, afhængigt af om miljøet er umættet, mættet eller overmættet.

En række forskellige forskergrupper har arbejdet med fasefordelingsbegrebet ("partitioning"), se bl.a. /6/, /27/, /41/, /42/, og /59/, men det er især en canadisk forskergruppe omkring Donald Mackay ved University of Toronto, som har udviklet begrebet og dets anvendelse meget langt /30/, /32/, /35/, /36/, /37/, /38/ og /39/.

Fugacitet

Mackay anvender fugacitetsbegrebet, når ligevægt og transport mellem faser skal beskrives. Fugacitet, f , defineres som et kemisk stofs tendens til at undslippe en given fase og måles i trykenheder. Når tendensen til at undslippe er lige stor fra to faser A og B, er stoffet i ligevægt i de to faser, $f_A = f_B$. Ved lave koncentrationer er fugaciteten proportional med koncentrationen, $C: C = Z \times f$, hvor Z er en fugacitetskapacitetskonstant. Z vil for hver fase afhænge af temperatur, tryk og det pågældende stof.

For en given fugacitet vil koncentrationen C være lav, hvis Z er lav, og der vil således kun behøves en lav stofmængde for at medføre en tendens til at undslippe den pågældende fase. Stoffer vil således ophobes i faser, hvor Z er stor, altså hvor høje koncentrationer kan opnås uden at medføre en høj fugacitet.

Kemikaliefase

I den rene kemikaliefase vil fugaciteten almindeligvis være tilnærmelsesvis lig stoffets damptryk, p° . Hvis stoffets molrumfang er lig V (m^3/mol), er $Z = C/f = 1/(P^\circ \times V)$.

Dampfase

I dampfasen eller atmosfæren er fugaciteten lig partialtrykket, p , hvorfor $Z = C/f = n/(V \times p) = 1/(R \times T)$, hvor n er mol, V er volumen, R er gaskonstanten og T er temperaturen i °K. I dampfasen er Z således uafhængigt af det specifikke stof, og almindeligvis lig med ca. $40 \text{ mol/m}^3 \times \text{atm}$.

Væskefase

I væskefasen er partialtrykket p (eller fugaciteten) som regel lig $H \times C$, hvor H = Henry's lov konstanten. Z er således lig $1/H$. H kan beregnes som forholdet mellem stoffets damptryk, P° , og opløselighed, S .

Adsorberet fase

I den fase, som er adsorberet til jordpartiklerne, beregnes Z som $10^{-6} K_D \times C/H$, hvor K_D er fordelingskoefficienten mellem adsorberet stof og stof i væskefasen, og C er koncentrationen af adsorberet stof målt i g/m^3 . Mackay et al udtrykker også Z via oktanol-vandforholdet K_{ow} på følgende måde: $Z = 0,411 \times \lambda \times K_{ow} \times \rho/H$, hvor λ er jordmaterialets indhold af organisk kulstof angivet som fraktion og ρ er jordens volumenvægt i kg/l .

Ved fasefordelingsberegninger tages der således højde for den enkelte komponents interaktion med det omgivende miljø, men der tages ikke højde for, at der er tale om en blanding, hvor enkeltkomponenterne kan interagere med hinanden.

Fugacitetsligevægt for blandinger

En mere korrekt formulering af fugacitetsligevægtene ville være

$$(y_i \gamma_i f_i^\circ)_j = (x_i \phi_i f_i^\circ)_k$$

hvor y_i og x_i er molfraktionen af komponent i i henholdsvis fase j og k , hvor γ_i og ϕ_i er aktivitetskoefficienter og f_i° er fugaciteten af den rene komponent ved samme temperatur, tryk og fase som gældende for blandingen.

I disse beregninger indgår således aktivitetskoefficienterne, som enten kan bestemmes eksperimentelt eller estimeres.

Ved fasefordelingsberegning på blandinger bestående udelukkende af aromater vil aktivitetskoefficienterne tilnærmelsesvis være lig 1, og beregningerne vil principielt kunne foretages som for enkeltkomponenter. Ved indhold af phenoler, N- og S-forbindelser, således som der er tale om for tjære, vil aktivitetskoefficienterne være forskellige fra 1, hvorfor man her er nødt til at tage højde for, at der er tale om en blanding. Af andre stoffer, som kan forventes at være til stede i tilknytning til tjæreforureninger, og som kan influere på aktivitetskoefficienterne kan nævnes saltvand og ammoniakvand.

Modellering af ligevægtsforhold

Modellering af ligevægtsforhold mellem:

Kemikaliefase (fast stof \leftrightarrow væskefilm) \leftrightarrow poreluft

Kemikaliefase (fast stof \leftrightarrow væskefilm) \leftrightarrow porevand \leftrightarrow poreluft.

Porevand \leftrightarrow poreluft (for forureningsfaner)

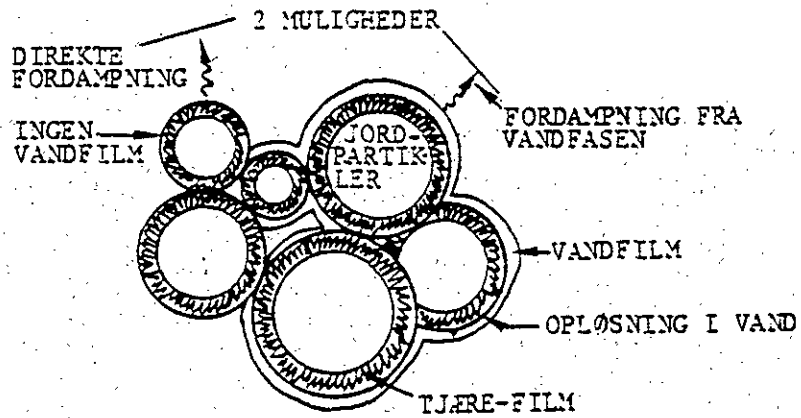
kan principelt ske via UNIFAC-modellering. UNIFAC er et af de mest udviklede systemer til estimation af aktivitetskoefficienter (UNIFAC = UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients, hvor UNIQUAC = Universal Quasi Chemical). UNIFAC er udviklet af forskere på Danmarks tekniske Højskole og universitetet i Dortmund og er principielt beskrevet i /11/.

Systemet kan både behandle væskeblandinger, ligevægtsfordelinger mellem damp- og væskefase samt mellem fast og væskefase. De enkelte funktioner er beskrevet i en lang række artikler, se f.eks. /12/, /13/, /16/, /17/ og /45/. Betydningen af variationer i andelen af de enkelte typer af tjærekomponenter (se afsnit 4.3) samt vurdering af betydende faseovergange i systemet er nærmere beskrevet i kapitel 6.

UNIFAC-modellering kan i princippet ske både for blandinger af grupper af enkeltkomponenter (se afsnit 4.3) samt for blandinger af enkeltkomponenter eventuelt for en kombination af grupper og enkelte meget betydende enkeltkomponenter.

Modellering af fasefordelingen vil - afhængigt af forureningstypen (A-C, se tidligere) - kunne tage udgangspunkt i en fysisk model som vist i fig. 5.3

UMETTET ZONE (SIT. A+B):



METTET ZONE (SIT. C):

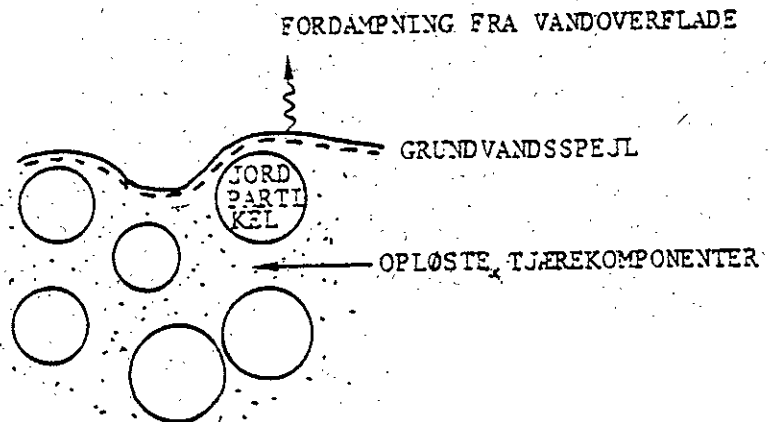


Fig. 5.3 Principiel fysisk micro-model som grundlag for fasefordelingsberegningerne.

Modellering af adsorption. Modellering af adsorption kan med det eksisterende modelværktøj ske for enkeltkomponenterne (se tidligere i dette afsnit). Det er derimod ikke umiddelbart muligt i flerkomponentsystemer med aktivitetkoefficienter forskellige fra én.

5.2 Modellering af gasfase-transport i jord

Stoffer, der befinder sig i gasfasen, kan bevæge sig gennem jorden i horizontal og vertikal retning ved konvektiv og/eller diffusiv transport.

Ingen konvektiv transport. I de fleste tilfælde er der ingen egentlig gasdannelse og gasstrøm igennem jordmatrixen i tilknytning til denne type forurening, så der vil blive set bort fra konvektiv gastransport.

Model for diffusiv transport. Den diffusive transport skyldes molekylernes egenbevægelse og er således forårsaget af koncentrationsforskelle. Den diffusive gasflux pr. tidsenhed kan beskrives ved Fick's lov.

$$J_D(t) = -D_J \times dC/dx$$

hvor

J_D = den diffusive flux

D_J = stoffets diffusionskoefficient i jord

dC/dx = koncentrationsgradienten.

Diffusionskoefficienten i jord

Stoffets diffusionskoefficient i jord afhænger udover af det enkelte stof eller blandingen af disse, af jordens porøsitet, ϵ , vandindhold, θ , og tortuositet, τ , hvor tortuositeten er et udtryk for form og størrelse af porerne.

Der er opstillet mange forskellige udtryk for sammenhængen mellem komponenters diffusionskoefficient i jordluft og i friluft. De fleste af disse udtryk kan principielt bringes på følgende form:

$$D_J = D_L \times a \times (\epsilon - b \times \theta)^c / (d \times \epsilon^e \times \tau^f + g),$$

hvor a, b, c, d, e, f, og g er empirisk bestemte konstanter (nærmere beskrevet i afsnit 6.2).

Genopløselighed og
adsorption

Endvidere bør der vurderes, om beregningerne skal indkorporere genopløsning af dampene i nedsivende vand samt adsorption på jordmatricen. Da disse forhold vil variere ned igennem et jordprofil, kan det overvejes, om beregningerne kan gøres i iterative step, som kan simulere dette.

I denne fase af projektet er størrelsesordenen af de enkelte faktorerers betydning vurderet nærmere, se kapitel 6.

6. VURDERING AF MODELPARAMETRENES BETYDNING

Som det fremgår af kapitel 5, kan der opstilles et modelsystem for beregning af dampafgivelse fra flygtige forureninger i jord. Modelsystemet består af 2 adskilte modeldele, som beregner henholdsvis:

- udgangskoncentrationen i dampfasen af de relevante komponenter i den forurenede zone.
- den diffusive gasflux og dermed den resulterende koncentration i enten inde- eller udemiljøet.

I nærværende kapitel er det søgt belyst, hvilke af de i disse to beregningsmodeller indgående parametre, der har størst betydning for beregningsresultatet, således at det i forbindelse med en eksperimentel kontrol/ændring af modelsystemet i projektets fase 2 kan sikres, at en vurdering af netop disse parametre indgår med særlig vægt.

6.1 Fasefordelingsberegninger

Ved fasefordelingsberegningerne indgår, som det fremgår af afsnit 5.1, følgende parametre:

Fasefordelingsparametre

- P° , stoffets damptryk
- S , stoffets opløselighed i vand
- K_D , fordelingskoefficienten mellem adsorberet og opløst fase, som (se afsnit 2.3) igen er afhængig af
- K_{ow} , oktanol-vandforholdet
- λ , jordens indhold af organisk stof
- ρ , jordens volumenvægt
- pK_a , stoffets syrekonstant (for stoffer med syre- eller baseegenskaber)
- γ_1 , stoffets aktivitetskoefficient i den pågældende fase.

Endvidere vil de forudsatte volumenfraktioner af de enkelte faser også have betydning for fasefordeling, d.v.s. parametrene.

ϵ , jordens porøsitet

θ , jordens vandindhold

For at vurdere de enkelte parametres betydning er i det følgende med varierende parametre udført en række fasefordelingsberegninger efter Mackay's ligevægtsmodel som principielt beskrevet i afsnit 5.1 (der med hensyn til en detaljeret beskrivelse af beregningerne henvises til Mackay's egne artikler, f.eks. /30/, /357 og /36/). Ved de her foretagne beregninger er forudsat umættede forhold, hvilket tilnærmelsesvis vil svare til tjæreforureninger på under 1% totaltjære.

6.1.1 Vurdering af stofegenskaberens betydning

Udføres der fasefordelingsberegninger med fastholdt ϵ , θ , λ og ρ og de i tabel 2.4 anførte stofegenskaber samt uden hensyntagen til syre-baseegenskaber og evt. interaktion mellem komponentgrupperne ($\gamma \sim 1,0$), fås de i tabel 6.1 angivne Z -fordelinger på de enkelte faser for en repræsentant for hver af de enkelte grupper af tjærekomponenter, bortset fra beg.

Tabel 6.1 - Fasefordeling af tjærekomponenter efter Mackay's ligevægtsmodel.

Gruppe nr.	Repræsentativ komponent	Fordeling i		
		Jord, %	Vand, %	Luft, %
1	Benzen	58,6	30,9	10,4
2	Phenol	38,8	61,2	<0,1
3	Naphthalen	96,5	3,3	0,2
4	Phenanthren	99,6	0,2	0,2
5	Pyridin	6,2	93,7	0,1
6	Thiophen	44,6	48,1	7,3

$$\begin{aligned} \epsilon &= 0,3 \\ \theta &= 0,12 \\ \lambda &= 0,002 \\ \rho &= 1,8 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Fasefordelingen følger som forventet komponenternes markante fysisk-kemiske egenskaber: de hydrofobe stoffer (naphthalen og phenanthren) adsorberes, de letopløselige (phenol og pyridin) findes i vandfasen, og stofferne med (relativt) højt damptryk (benzen og thiophen) findes i dampfasen.

Hensyntagen til syre-baseegenskaber

Tages der ved fasefordelingsberegningen for phenol hensyn til phenols syreegenskaber, og anvendes som tilnærmelse den i /26/ angivne regressionssammenhæng for K_D :

$$K_D = \lambda \times 1,05 \times (K_{ow})^{0,62} / (1 + K_a / [H^+])$$

fås med samme ϵ , θ , λ og ρ som før samt med en antagelse af en pH-værdi for porevandet på 6,85 følgende fasefordeling af phenol:

- i jord: 0,1%
- i vand: 99,9%
- i luft: <0,1%

Det ses heraf, at hensynstagen til en komponents syreegenskaber kan få afgørende betydning for fasefordelingen. Størrelsen af henholdsvis pH og λ har, ligeledes ifølge /26/, også stor betydning for adsorptionsforholdene for organiske syrer.

For organiske baser gælder ifølge /26/ bl.a. at $\log K_{ow}$ skal være $>2,5$ for at adsorptionen kan estimeres som for neutrale komponenter.

For pyridin, hvis $\log K_{ow}$ (= 0,63) er væsentligt mindre end 2,5, vil adsorptionen formentlig hovedsageligt være styret af ionbytning eller af en kombineret ionbytning og fasefordeling.

Fasefordelingen af pyridin og andre tjerebaser kan således på nuværende tidspunkt alene vurderes ud fra målinger, og beregninger af ovenstående art vil kunne give et væsentligt forkert resultat.

6.1.2 Vurdering af jordegenskabernes betydning

Jordens indhold af organisk stof, λ

Foretages fasefordelingsberegninger for fastholdt ϵ , θ og ρ og varieres λ mellem 0,0005 og 0,01, ses den i tabel 6.2 anførte variation i andelen af henholdsvis benzen og phenanthren i jordluften.

Tabel 6.2 - Variation af indholdet i jordluften som funktion af jordens indhold af organisk kulstof, λ .

λ	Benzen i jord-, luft, %	Phenanthren i jord-, luft, %
0,0005	18,5	0,9
0,001	14,7	0,4
0,002	10,4	0,2
0,005	5,5	0,1
0,01	3,1	<0,1

Det ses heraf, at jordens indhold af organisk stof har afgørende betydning for den initiale dampkoncentration. Da λ kan variere betydeligt med jorddybden, vil det derfor også have betydning, i hvilken dybde initialforureningen befinder sig.

Jordens,
volumenvægt ρ

Ifølge /18/ varierer jordens volumenvægt mellem 1,5 g/cm³ for sandede jorde til 1,6 g/cm³ for lerede jorde med mulighed for større afvigelser i tilfælde af særlige jordtyper. Variationer i denne størrelsesorden vil ikke have nogen afgørende betydning for estimeringen af fasefordelingen.

Jordens porøsitet, ϵ

Porøsiteten af typiske danske jorde varierer ifølge /18/ mellem ca. 35 og ca. 45%. Antages det, at jorden har et vandindhold på 10% (vol. %) uanset porøsiteten, vil en variation indenfor dette interval med de øvrige forudsætninger fastholdt medføre den i tabel 6.3 angivne variation i indholdet af henholdsvis benzen og phenanthren i jordluften.

Tabel 6.3 - Variation af indholdet i jordluften som funktion af porøsiteten, ved fastholdt vandindhold, $\theta = 10\%$.

ϵ %	Benzen i jord- luft, %	Phenanthren i jord- luft, %
0,35	15,2	0,3
0,40	18,5	0,4
0,45	21,9	0,6

Det ses, at variationer i porøsiteten har nogen betydning, mest for de hydrofobe stoffer.

Jordens vandindhold, θ

Vandindholdet i jorden i den umættede zone vil for sandjorde kunne variere mellem ca. 2% (vol. %) og markkapacitet, ca. 15% og for lerjorde mellem ca. 10% og markkapacitet, ca. 20%. Ved vandindhold større end markkapacitet vil der ske en afdræning af jorden. Ved grundvandsspejlet vil vandindholdet

selvfølgelig kunne stige indtil porøsiteten. Variationer indenfor dette samlede interval vil for en fastholdt porøsitet på 40% og iøvrigt fastholdte forudsætninger som ovenfor medføre variationer i indholdet af henholdsvis benzen og phenanthren som angivet i tabel 6.4.

Tabel 6.4 - Variation af indholdet i jordluften som funktion af jordens vandindhold, θ .

θ	Benzen i jordluft, %	Phenanthren i jordluft, %
0,02	28,4	0,5
0,05	24,2	0,5
0,10	18,5	0,4
0,20	10,2	0,3

Det ses heraf, at også jordens vandindhold vil have betydning for initialkoncentrationen.

6.1.3 Vurdering af betydning af blandinger

Ud fra en række indledende beregninger ved hjælp af UNIFAC-beregningssystemerne for væske-væske ligevægte og væske-gasfase ligevægte er betydningen af komponenternes interaktion søgt vurderet. I disse beregninger indgår jordmatricen ikke som aktiv komponent. Principperne bag de foretagne beregninger er beskrevet i bilag 1.

Beregningsforudsætninger

I UNIFAC-beregningerne repræsenteres de enkelte grupper af tjærekomponenter (se afsnit 4.1) ved et valgt stof, der igen beskrives ved hjælp af en række subgrupper, som stoffet kan opdeles i. Ved de her foretagne beregninger er valgt de i tabel 6.5 angivne stoffer som repræsentant for de enkelte grupper. I tabel 6.5 er endvidere angivet de anvendte mol-%, som stofblandingen forudsættes at bestå af for de 3 forskellige situationer, der hver

især skal illustrere de 3 karakteristiske forureningssituationer A, B og C beskrevet i afsnit 4.3. I alle 3 situationer er forudsat at tjæreforureningen udgør 10% af tjære/vandblandingen i porevolumenet, jfr. tabel 4.3.

Valget af de repræsentative stoffer er bl.a. baseret på muligheden for at bruge viden fra UNIFAC-biblioteket vedrørende hovedparametrene baseret på eksperimentelle data, som stammer fra forsøg med stoffer, der så vidt muligt ligner de stoftyper, som ønskes betragtet.

Tabel 6.5 - Modelstoffer og udgangssammensætning for UNIFAC-beregningerne i de 3 karakteristiske forureningssituationer.

Gruppe nr.	Rep. stof	Mol %		
		Sit. A	Sit. B	Sit. C
1	Benzen	0,42	0,09	1,03
2	Phenol	0,53	0,23	2,27
3	Naphthalen	1,31	0,83	0,84
4	Phenanthren	2,02	3,42	0,32
5	Pyridin	0,64	0,26	1,01
6	Pentanthiol	0,32	0,14	0,76
7	Hexaethylbenzen	4,76	5,03	3,77
(8)	Vand	90,00	90,00	90,00

Valg af modelstoffer

De valgte modelstoffer er opdelt i subgrupper som angivet i tabel 6.6.

Som det fremgår af tabellerne, har det ikke altid været muligt at repræsentere en gruppe af tjærekomponenter med det mest velegnede modelstof, idet der ikke har foreligget eksperimentelle data for alle ønskede stoffer. Dette betyder, at resultaterne af UNIFAC-beregningerne vil kunne forbedres væsentligt rent kvantitativt, når der via de laboratorieforsøg, som planlægges udført i fase 2 af nærværende projekt, etableres et grundlag for kalibrering af beregningerne.

Tabel 6.6 - Tilstedeværelse af subgrupper i de enkelte modelstoffer.

Sub- gruppe	Gruppe nr. (jfr. tabel 6.5)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CH ₃	0	0	0	0	0	1	6	0
CH ₂	0	0	0	0	0	3	0	0
CH = CH	0	0	4	5	0	0	0	0
CHC	0	0	0	2	0	0	0	0
C = C	0	0	1	0	0	0	0	0
ACH	6	5	0	0	0	0	5	0
ACCH ₂	0	0	0	0	0	0	6	0
H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	1
ACOH	0	1	0	0	0	0	0	0
C ₅ H ₅ N	0	0	0	0	1	0	0	0
CH ₂ SH	0	0	0	0	0	1	0	0

Tallene i øverste linie angiver gruppe nr. Tallene i tabellen angiver antal subgrupper af den omtalte slags i de pågældende modelstoffer.

Nøjagtighed

Et andet problem ved de indledende beregninger er, at UNIFAC-modellen i den foreliggende udgave opererer med en beregningsnøjagtighed på 10^{-6} mol, hvilket for de involverede tjærekomponenter i flere tilfælde ligger klart i overkanten af de koncentrationer i både damp- og væskefasen, som er miljømæssigt relevante. Det er muligt at justere modellen, således at nøjagtigheden forøges med adskillige størrelsesordener. Da denne justering kræver en del tid, har det ikke været muligt inden for tidsrammerne af fase 1 af projektet. Dette har influeret på 2 forhold:

For det første har det beregningsteknisk været nødvendigt at hæve temperaturen i modelsystemet i forhold til en relevant omgivelsestemperatur på omkring 20°C for at sikre dannelsen af en dampfase med tilstrækkelig høj koncentration til, at den oversteg beregningsnøjagtigheden.

For det andet har det ikke været muligt at forsøge at modellere adsorption via tilførsel af et modelstof, som skulle repræsentere det organiske stof i jorden, idet dette stof ville få en resulterende opløselighed, der lå under beregningsnøjagtigheden.

Begge disse forhold vil kunne ændres i forbindelse med UNIFAC-beregningerne i tilknytning til laboratorieforsøgene i fase 2.

Kvalitative resultater

Alligevel har de udførte indledende beregninger givet nogle kvalitative resultater, der illustrerer en blandings indflydelse på fordelingen. Disse resultater er sammenfattet i det følgende dels for damp/væske ligevægte, altså vurdering af resulterende dampkoncentrationer, dels for væske/væske ligevægte, altså vurdering af den opløste fraktion.

Damp/væske-ligevægt

Hvis man udelukkende er interesseret i hvor meget, der fordampes og i sammensætningen af dampfasen, behøver man ikke betragte væske-væske ligevægten. I så tilfælde kan beregningerne gennemføres for kun to faser (én dampfase og én væskefase). Senere kan væskefasen opdeles yderligere i to faser. I dette tilfælde gælder

$$y_i = \gamma_i^L \times \frac{P_i^* \times x_i}{P}$$

hvor y_i = molfraktionen af komponent i i dampfasen

x_i = molfraktionen af komponent i i væskefasen

P_i^* = komponent i 's damptryk

γ_i^L = er aktivitetskoefficient for komponent i i væskefasen

P = det totale tryk

Ofte antages

$$\gamma_i^L \sim 1$$

Men for phenoler, N- og S forbindelser er

$$\gamma_i^L > 1$$

i væskefasen. Dette betyder, at antagelsen $\gamma_i^L \sim 1$ vil medføre en mindre fordampet mængde end det reelt forekommende. For eksempel viser beregningerne, at antagelsen af $\gamma_i^L \sim 1$ ved tilstedeværelsen af phenoler i tjæreblandingen medføre en fordampet phenolmængde, som er ca. 3 gange mindre end ved anvendelsen af γ_i^L -værdier fastsat ved hjælp af UNIFAC. For N-forbindelser (f.eks. pyridin) vil forenklingen medføre en estimeret dampafgivelse, der er ca. 7 gange mindre end det korrekte.

Væske/væske-ligevægt

Ved væske/væske-ligevægt (LLE) kan opløseligheden af en komponent beregnes som (udledt fra (4) i bilag 1):

$$S_i = 55,55 \frac{x_i^I \times \gamma_i^I}{\gamma_i^{II}} \text{ mol/l vand}$$

hvor I er tjærefasen

II er vandfasen

I dette ligningsudtryk vil γ_i^{II} mindskes, hvis x_i^I mindskes og omvendt. En almindelig tilnærmelse ved beregningen af S_i er at bruge γ_i^{II} -værdier svarende til de rene stoffer (d.v.s. $\gamma_i^{II} \sim 1,0$) og at sætte $\gamma_i^I = 1,0$.

Foretagne UNIFAC-beregninger viser, at for blandinger er $\gamma_i^{II} < \gamma_i^{II}$ for de rene stoffer og $\gamma_i^I > 1$ for polære komponenter.

Den resulterende effekt af ovennævnte tilnærmelse afhænger derfor af forholdet mellem m_1 og m_2 i ligningen

$$S_i = 55,55 \times \frac{x_i^I \times 1,0 \times m_1}{(\gamma_i^{II}) \text{ rent stof} \times m_2}$$

$$\text{Hvis } \frac{m_1}{m_2} \sim 1$$

er fejlen negligibel. Men ofte vil forøgelsen af m_1 være større end reduktion af m_2 , og derfor vil

$$\frac{m_1}{m_2} > 1$$

Dette vil medføre, at den estimerede opløselighed med de anvendte simplifikationer bliver mindre end den reelle opløselighed.

Med de nævnte mulige forbedringer af UNIFAC-beregningerne skønnes det, at det vil være muligt at foretage et stort antal beregninger for en bred vifte af relevante tjæresammensætninger og herved opstille en slags regressionsligninger for aktivitetkoefficienter og opløseligheder som funktion af tjæresammensætningen, således at det vil være muligt at bruge disse i fasefordelingsberegningerne fremover.

6.2 Beregning af gasfase-transport i jord

Ved beregning af gasfase-transporten i jorden tages udgangspunkt i Fick's lov for stationære forhold:

$$J_D = D_J \times (C_{JL} - C_J)/L$$

hvor

$$D_J = D_L \times (a \times (\varepsilon - b \times \theta)^c / (d \times \varepsilon^e \times \tau^f + g))$$

Heri indgår - udover den initielle dampkoncentration i det forurenede område - følgende parametre:

- D_L , stoffets diffusionskoefficient i luft
- C_{JL} , stoffets koncentration ved jordoverfladen (eller tilsvarende inde i bygningen)
- ε , jordens porøsitet
- θ , jordens vandindhold
- τ , jordens tortuositet
- L , tykkelsen af det gennemsivede jordlag

samt, hvor der tages hensyn til genopløsning i infiltrerende nedbør samt adsorption på vejen op gennem jordlaget,

- H , Henry's lov konstanten = P°/S
- ρ , jordens volumenvægt
- λ , jordens indhold af organisk stof
- K_{ow} , vand-oktanolfordholdet (for ikke polære stoffer ellers K_D estimeret på anden vis)
- v_v , nedbørens infiltrationshastighed

Diffusionskoefficient i luft, D_L

Et stofs diffusionskoefficient i luft estimeres ofte, hvis den ikke er kendt, ud fra formlen

$$D_L \times \sqrt{MW} = \text{konstant, (f.eks. lig } 0,93 \text{ cm}^2/\text{s} \times (\text{g/mol})^{1/2})$$

hvor MW = stoffets molvægt.

Ved de her relevante komponenter vil molvægten variere mellem 70 og 300, hvilket vil medføre en faktor ca. 4 til forskel på den resulterende koncentration.

C_{L}

Det forudsættes som regel ved beregningerne, at $C_{L} \sim 0$ relativt til C_{J} . Man skal her være opmærksom på, at dette ikke altid vil være tilfældet, da der kan findes en vis baggrundskoncentration af forskellige i princippet miljøfremmede stoffer afhængigt af lokalitet m.m., og dennes betydning vil afhænge af størrelsen af C_{J} .

Diffusionskoefficienten
i jord, D_{J}

Som nævnt i afsnit 5.2 er der opstillet mange forskellige udtryk for sammenhængen mellem diffusionskoefficient i jord, D_{J} , og stoffets diffusionskoefficient i luft. De fleste af disse udtryk kan principielt bringes på følgende form:

$$D_{J} = D_{L} \times (a \times (E - b \times \theta)^c / (d \times e^{\alpha \times \tau} + g)).$$

I tabel 6.7 er opstillet en oversigt over de indgående konstanter i en række forskellige formler for D_{J} .

Tabel 6.7 - Konstanter i forskellige formeludtryk for D_J som funktion af D_L , $D_J = D_L \times a \times (\epsilon - b \times \theta)^c / (d \times \epsilon^e \times \tau^f + g)$

Reference	a	b	c	d	e	f	g
/28/	0,66	0	1	1	0	0	0
/47/	1	0	1	1	0	1	0
/50/,/54/	1	0	4/3	1	0	0	0
/52/	1	0	1	$\sqrt{3}$	0	0	0
/48/**	1	0	1,5	1	0	0	0
	1	0	2,1	1	0	0	0
/46/	2	0	1	-1	1	0	3
	1	0	2	1	0	0	0
	1	0	1,5	1	0	0	0
	9	0	1	13	0	0	0
	1	0	1	2	0	0	0
	1	0	2	3	0	0	0
/4/,/10/,/24/	1	1	10/3	1	2	0	0
/32/*	4	1	3,4	1	0	0	0
	0,65	1	2,0	1	0	0	0
	0,2	1	1,3	1	0	0	0
/3/	1,04	1	2,02	1	0	0	0

* afhængig af jordstrukturen.

** sand: $c = 1,5$; topjord: $c = 2,1$.

I /4/ inkorporeres endvidere en faktor, β , der skal tage højde for hvor stor en del af stoffet, der adsorberes på jordpartiklerne og opløses i porevandet.

For D_J haves her i alt følgende udtryk:

$$D_J = D_L \times (\epsilon - \theta)^{10/3} / (\beta \times \epsilon^2)$$

hvor

$$\beta = -\theta + \frac{\theta}{H} + \frac{\rho \times K_{oc} \times \lambda}{H}$$

- K_{oc} = stoffets adsorptionskoefficient i forhold til organisk kulstof
 λ = andelen af organisk kulstof i selve jordmaterialet
 H = Henry's lovkonstanten.

Indsættes i formlerne i tabel 6.7 f.eks. $\epsilon = 0,35$, $\theta = 0,10$ og $\tau = \epsilon^{0.3422}$ (τ indgår kun i formlen, der svarer til den 2. linje i tabel 6.7), fås for de første 12 formler, hvor θ ikke indgår, at D_J/D_L kan variere imellem 0,041 og 0,501 med $\bar{x} = 0,208$ og $SD = 0,123$

I de formler, hvor θ indgår, fås tilsvarende, at D_J/D_L varierer mellem 0,033 og 0,080 med $\bar{x} = 0,051$ og $SD = 0,020$.

Det ses således, at det har ganske stor betydning hvilket formeludtryk, der anvendes, for sammenhængen mellem D_J og D_L .

Det må forventes, at de enkelte formeludtryk kan være afhængige af den jordtype, de er påvist for. Dette fremgår dog kun sjældent, af litteraturen, hvor formlen er angivet. For de i tabel 6.7 anførte formler er sådanne betragtninger således kun fremført i /21/ og /48/.

Porøsiteten, ϵ

Varieres porøsiteten, ϵ , i de alt 16 formeludtryk (der er 2, der er ens) mellem $\epsilon = 0,35$ og $\epsilon = 0,45$, varierer middelværdi og standardafvigelse for D_J/D_L for henholdsvis de formeludtryk, hvor θ ikke indgår, og for dem, hvor θ indgår (θ fastholdt lig 0,10) som angivet i tabel 6.8.

Tabel 6.8 Variation i D_J/D_L som funktion af

ε	\bar{x}	D_J/D_L	SD
0,35	0,208		0,123
0,40	0,245		0,123
0,45	0,289		0,131
0,35 ($\theta = 0,10$)	0,051		0,020
0,40 ($\theta = 0,10$)	0,074		0,028
0,45 ($\theta = 0,10$)	0,103		0,038

Det ses, at variationer i ε har betydning, størst i de formeludtryk, hvor θ også indgår.

Vandindholdet, θ

Varieres jordens vandindhold, θ , i de 5 formler, hvor θ indgår, mellem $\theta = 0,02$ og $\theta = 0,20$, varierer middelværdi og standardafvigelse for forholdet D_J/D_L som angivet i tabel 6.9 (ε fastholdt lig 0,40).

Tabel 6.9 Variation i D_J/D_L som funktion af θ .

θ	\bar{x}	D_J/D_L	SD
0,02	0,144		0,083
0,05	0,103		0,039
0,10	0,074		0,028
0,20	0,045		0,041

Det ses at variationer i θ spiller en stor rolle.

Jordstrukturen

Ifølge /21/ afhænger konstanterne a og c i formeludtrykket af jordstrukturen:

ensartet strukturet jord:	a = 4	c = 3,4
svagt strukturet jord:	a = 0,65	c = 2,0
stærkt strukturet jord:	a = 0,2	c = 1,3.

At jordstrukturen får en væsentlig betydning fremgår af tabel 6.10, hvor D_J/D_L er angivet som funktion af henholdsvis ε ($\theta = 0,10$) og θ ($\varepsilon = 0,40$) for de 3 strukturtyper.

Tabel 6.10 Variation i D_J/D_L som funktion af jordstrukturen

	ensartet	svagt strukturet	stærkt strukturet
$\varepsilon = 0,35, \theta = 0,10$	0,036	0,041	0,033
$\varepsilon = 0,40, \theta = 0,10$	0,067	0,059	0,042
$\varepsilon = 0,45, \theta = 0,10$	0,113	0,080	0,051
$\theta = 0,02, \varepsilon = 0,40$	0,149	0,094	0,057
$\theta = 0,05, \varepsilon = 0,40$	0,113	0,080	0,051
$\theta = 0,10, \varepsilon = 0,40$	0,067	0,059	0,042
$\theta = 0,20, \varepsilon = 0,40$	0,017	0,026	0,025

Det ses, at variationen med henholdsvis ε og θ følger helt forskellige forløb for de 3 strukturtyper.

Genopløsning i
i nedsivende vand

Ved infiltration af nedbøren i den umættede zone vil der principielt være mulighed for, at de opstigende dampe kan genopløses i dette vand. Tages der højde for dette, kan gasfluxen ifølge /48/ udtrykkes som

$$J_D = (C_J - C_{JL}) \times \left(\frac{D_J}{L} - \frac{v_v}{2H} \right)$$

hvor H = Henry's lov konstanten i dette tilfælde skal udtrykkes dimensionsløst

v_v = nedbørens infiltrationshastighed.

For de her betragtede stoffer, for L i størrelsesordenen 1 m og for v_v i størrelsesordenen 1 m pr. år vil det første led i den sidste parentes have størrelsesordenen 10^{-6} , mens det sidste led har størrelsesordenen 10^{-8} til 10^{-9} . Det har således ingen reel betydning for den resulterende gasflux.

Om sommeren vil der også kunne ske en opadrettet vandtransport i jorden p.g.a. evapotranspirationen, hvilket principielt kan fremme transport af stof til jordoverfladen. Dette er dog kun relevant for ubebyggede arealer, og nærværende problemstilling vedrørende damptransport af sundhedsskadelige stoffer i jord er altovervejende af betydning i forbindelse med bebyggelse af et areal, idet luftskifteforholdene normalt vil være flere størrelsesordener dårligere indendørs i forhold til udendørs. Der vil derfor blive set bort fra opadrettet vandtransport i denne sammenhæng.

Adsorption

Den del af den opstigende gas, som genopløses, vil principielt også kunne adsorberes til jordmatricen. Muligheden for, at adsorption kan ske, afhænger bl.a. af vandhastigheden, og ifølge /26/ vil en adsorption med de ovenfor nævnte infiltrationshastigheder reelt være mulig. I tilfælde af et højt indhold af opløst organisk stof i det infiltrerende vand vil dette dog teoretisk set kunne hæmme adsorptionen til jorden. Adsorption vil således principielt kunne nedsætte gasfluxen så længe adsorptionskapaciteten i det på gældende jordvolumen ikke er opbrugt. Herefter vil adsorptionen ikke have nogen reducerende virkning.

Grænselag

I princippet vil især plantedækkede jordlag medføre en grænselagseffekt ved gassens overgang fra jorden til atmosfæren. Som tidligere nævnte betragtes her i hovedsagen kun bebyggede arealer, hvorfor der vil blive set bort fra grænselagseffekter af ovennævnte art i modelopstillingen.

6.3 Sammenfatning

Det fremgår af de to foregående afsnit (6.1 og 6.2), at de enkelte parametre, som kan indgå i en samlet damptransportmodel, vil have variende betydning for beregningsresultatet. Skal dette sammenfattes kort, ses:

- stoffets fysiske-kemiske egenskaber er afgørende, idet det kun er komponenter med relativt høje damptryk, der reelt vil få betydning medmindre forureningskoncentrationen er meget høj.
- adsorptionsforholdene og modelleringen af disse har væsentlig betydning for beregningen af den intitielle dampkoncentration, og her spiller jordens indhold af organisk kulstof og stoffernes eventuelle syre-baseegenskaber en stor rolle.
- variationer i porøsiteten spiller i sig selv en mindre rolle mens variationer i jordens vandindhold, altså i den effektive porøsitet ($\epsilon - \theta$), har relativt stor betydning.
- komponentblandingerne interaktion har afgørende betydning specielt for komponenter med syre-baseegenskaber.
- struktureringen af jordlagene tillige med jordtypen har en væsentlig indflydelse, formentlig via sin betydning for den effektive porøsitet.

7. KONKLUSION

Udfra gennemgangen af problemstillingen i det foregående er i nærværende kapitel sammenfattet, hvilke delspørgsmål en eksperimentel fase skal afklare/verificere inden en endelig modelbeskrivelse og beregningsapparat kan fastlægges.

En eksperimentel eftervisning skal afprøve beregningsmodellens 2 dele:

- beregningen af initialkoncentrationen i jordmiljøet.
- beregningen af gastransporten via diffusion.

Initialkoncentration

Med hensyn til beregningen af initialkoncentrationen i jordmiljøet på grundlag af et fasefordelingskoncept skal der foretages sammenligninger af

- specifikke forsøg
- UNIFAC-beregninger
- traditionelle fasefordelingsberegninger, alt ved tilstræbelser af og under forudsætning af ligevægtstilsande.

Enkeltkomponenter

Både forsøg og beregninger bør indledningsvis operere med repræsentative enkeltkomponenter, i første omgang i blanding med vand i et relevant forhold (jfr. tabel 4.3). Det bør foretages for bl.a. at sikre, at der eksperimentelt er styr på systemet, samt at modellerne rent beregningsteknisk fungerer efter hensigten.

Ved disse forsøg og beregninger kan hensigtsmæssigt anvendes repræsentative enkeltkomponenter for de 7 forskellige komponentgrupper som skitseret i tabel 4.1, tabel 6.1 og tabel 6.5

Blandinger

Derefter bør der foretages forsøg med stadig mere komplekse blandinger af disse enkeltkomponenter i vand for at afklare betydningen af blanding af komponenterne på de resulterende partialtryk og for herigennem at søge at opstille udtryk for de aktivitetskoefficienter, der bør indgå i fasefordelingsligningerne. Der skal udføres samhoørende UNIFAC-beregninger for at beregne aktivitetskoefficienterne.

Der skal her anvendes blandinger af enkeltkomponenterne beskrevet under det foregaaende punkt, og blandingerne skal dække bredt inden for de 3 tjæreforureningstyper, der er karakteriseret i afsnit 4.3. Eksperimentelt vil det formentlig i dampfasen kun være muligt at maae på de flygtigere komponenter, hvilket vil være i overensstemmelse med de følsomhedsvurderinger, der er beskrevet i tilknytning til tabel 6.1. De tunge komponenter bør dog indgå i nogle af blandinger for at afklare deres betydning for dampafgivelsen af de flygtige komponenter.

Adsorption

Jordmiljøets indflydelse bør eksperimentelt vurderes ved udførelse af forsøg, hvor der udover tjærekomponenterne og vand tilføres jord til det eksperimentelle system, idet det fremgår af følsomhedsvurderingerne i tilknytning til tabel 6.2, at adsorption kan spille en væsentlig rolle afhængigt af jordens indhold af organisk kulstof. Denne parameter bør derfor varieres mellem forsøgsopstillingerne. Endvidere bør betydningen af komponenternes syre-baseegenskaber vurderes.

Porøsitet og vandindhold

Af følsomhedsvurderingerne fremgår, at jordtypen bl.a. via porøsiteten samt især jordens vandindhold synes at have en væsentlig betydning, se bl.a. afsnit 4.2 og 6.1.2. Det bør eksperimentelt vurderes ved at lade både ler- og sandjord indgå i ovennævnte forsøg med blandinger af tjærekomponenter, vand og jord. Endvidere bør forholdet mellem jord, vand, tjære og luft varieres i de enkelte forsøgsopstillinger. Specifikt bør tjæreindholdet

varieres for at belyse betydningen af, om der er mættede forhold og altså en fri fase til stede eller ej.

UNIFAC-beregninger
og andre fasefordelings-
beregninger

Der skal ved alle disse forsøg udføres sammenlignende UNIFAC-beregninger samt fasefordelingsberegninger både med og uden de aktivitetskoefficienter, som UNIFAC-beregningerne har frembragt.

Det bør ved UNIFAC-beregningerne afprøves om det er muligt at lade en relevant komponent, der simulerer det organiske kulstof i jordmiljøet, indgå i disse beregninger.

Gasfasetransport

Overordnet synes det rimeligt og relevant at simulere gasfasetransporten i de her betragtede tilfælde ved hjælp af Fick's lov. Vidensbehovet vedrører her en bedre fysisk forståelse for jordmiljøets indflydelse på gasfasetransporten formuleret via sammenhængen mellem diffusionskoefficienten i jord, D_j , og diffusionskoefficienten i luft, D_L .

Her er der behov for at få belyst betydningen af jordtypen (sandjorde \leftrightarrow lerjorde), måske beskrevet via porefordelingen og porøsiteten, samt af jordens vandindhold, således at der er en reel fysisk forståelse bag formeludtrykket og en viden om, hvilke forskelle i jordtype m.m., der betinger forskelle i formeludtrykket.

Eksperimentelt design

En skitsering af det eksperimentelle design til eftervisning af det ovenfor beskrevne er givet i bilag 2.

8. LITTERATUR

- /1/ Aamand, C.: Tjærekompagniet, Dansk Kemi, vol. 65, no. 1, (1984).
- /2/ Banerjee, S.: Calculation of Water Solubility of Organic Compounds with UNIFAC-Derived Parameters, Env. Sci. & Technol., vol. 19, no. 4, pp. 369-370, (1985).
- /3/ ten Berge, W.: Soil Contamination with Volatile Organic Chemicals and the Estimation of Impact on Human Health, in: Assink, J.W.: van den Brink, W.J. (eds.): Contaminated Soil, First International TNO Conference on Contaminated Soil, 11-15 November, 1985, Utrecht, The Netherlands, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1986.
- /4/ Bomberger, D.C., et al: Environmental Fate and Transport at the Terrestrial - Atmospheric Interface, in: Swann, R.L., Eschenroeder, A. (eds.): Fate of Chemicals in the Environment, ACS Symposium Series, no. 225, (1983).
- /5/ Bruell, C.J.; Hoag, G.E.: The Diffusion of Gasoline-Range Hydrocarbon Vapors in Porous Media. Experimental Methodologies, University of Lowell, Lowell, MA, USA, 1986.
- /6/ Cohen, Y.; Ryan, P.A.: Environmental Distribution of Aerosol-Bound Pollutants, Preprint of Extended Abstract, Conference of the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, Miami, Florida, USA, April 28-May 5, 1985.
- /7/ Collin, G.; Zander, M.: Aspekte moderner Steinkohlenteerchemie, Chemie in unserer Zeit, vol. 17, no. 6, pp. 181-189, (1983).

- /8/ Devitt, D.A. et al: Soil Gas Sensing for Detection and Mapping of Volatile Organics, National Water Well Association, Dublin, Ohio, 1987.
- /9/ Edwards, N.T.: Polyaromatic Hydrocarbons (PAH's) in the Terrestrial Environment, Journ. of Environ. Qual., vol. 12, no. 4, pp. 427-441, (1983).
- /10/ Farmer, W.J.; Yang, M.S.; Letey, J.; Spencer, W.F.: Land Disposal of Hexachlorobenzene Wastes. Controlling Vapor Movement in Soil, Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, USEPA, Cincinnati, Ohio, USA. EPA-600/2-80-119, August 1980.
- /11/ Fredenslund, Aa.; Gmehling, J.I.; Rasmussen, P.: Vapor-Liquid Equilibrium using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- /12/ Fredenslund, Aa.; Michelsen, M.L.; Sørensen, J.M.: Liquid-Liquid Equilibrium Calculations using Activity Coefficients Models, 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, Berlin (West), 17-21 March, 1980.
- /13/ Fredenslund, Aa.; Rasmussen, P.: From UNIFAC to SUPERFAC - and back?, Fluid Phase Equilibria, vol. 24, pp. 115-150, (1985).
- /14/ Gani, R.: Prediction of Oil Solubilities in Water with the UNIFAC (LLE) Model, Phase Equilibria and Separation Processes, Inst. for Kemiteknik, Dth, May 1987.
- /15/ Gas Engineer's Handbook, Industrial Press, 1977.
- /16/ Gmehling, J.G.; Andersen, T.F.; Prausnitz, J.M.: Solid-Liquid Equilibria using UNIFAC, Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 17, no. 4, pp. 260-273, (1978).

- /17/ Gmehling, J.G.; Rasmussen, P.; Fredenslund, Aa.: Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group-Contribution. Revision and Extension. 2, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 21, no. 1, pp. 118-127, (1982).
- /18/ Hansen, L.: Jordtyper ved Statens Forsøgsstationer, Statens Forsøgsvirksomhed i Plante-kultur, 1312. Beretning, Særtryk af Tidskrift for Planteavl, vol. 80, pp. 742-758, (1976).
- /19/ Helweg, A. (ed.): Kemiske stoffer i land-jordsmiljøer, Teknisk Forlag, København, 1988.
- /20/ Hoag, G.E.; Baehr, A.L.; Marley, M.C.: In-situ Recovery of Hydrocarbon Contaminated Soil Utilizing the Induced Soil Venting Process, University of Connecticut, Storrs, Conn., USA, 1986.
- /21/ Hoeks, J.; Rijtema, P.E.: Milieuaspeten bij transport via ondergrondse pipleidingen, Tijdschrift voor Vervoerswetenschap, Vol. 18, no. 1, pp. 157-179 (1982).
- /22/ James, S.C.; Kinman, R.N.; Nutini, D.L.: Toxic and Flammable Gases, in Smith, M.A. (ed.): Contaminated Land, Reclamation and Treatment, NATO Series on the Challenges of Modern Society, vol. 8, Plenum Press, New York, 1985.
- /23/ Jensen, S.K. et al: Nedbrydelighed af miljø-fremmede organiske stoffer, Lossepladsprojek-tet, Udredningsrapport U1, Lyngby, 1987.
- /24/ Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J.: Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: I. Model Description, Journal of Environmental Quality, Vol. 12, no. 4 pp. 558-564, (1983).

- /25/ Kirk, R.E.; Othmer, D.F.: Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. ed., vol. 22, pp. 564-600, John Wiley, New York, N.Y., 1983.
- /26/ Kjeldsen, P.; Larsen, T.: Sorption af organiske stoffer i jord og grundvand, Lossepladsprojektet, Rapport P5-1.
- /27/ Klöpffer, W.; Rippen, G.; Frische, R.: Physico-chemical Properties as Useful Tools for Predicting the Environmental Fate of Organic Chemicals, Ectotoxicology and Environmental Safety, vol. 6, pp. 294-301, (1982).
- /28/ Lutton, R.J.; Regan, G.L.; Jones, L.W.: Design and Construction of Covers for Solid Waste Landfills, Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, USEPA, Cincinnati, Ohio, USA, EPA-600/2-79-165, August 1979.
- /29/ Lyman, W.J.; Reehl, W.F.; Rosenblatt, D.H. (eds.): Handbook of Chemical Property Estimation Methods, Environmental Behavior of Organic Compounds, McGraw-Hill, New York, 1982.
- /30/ Mackay, D.: Finding Fugacity Feasible, Environmental Science & Technology, vol. 13, no. 10, pp. 1218-1223, (1979).
- /31/ Mackay, D.; Bobra, A.; Chan, D.W.; Shiu, W.Y.: Vapor Pressure Correlations for Low-Volatility Environmental Chemicals, Environmental Science and Technology, vol. 16, no. 10, pp. 645-649, (1982).
- /32/ Mackay, D.; Hoag, G.E.: A Perspective on the Behaviour of Chemicals Spilled in Soil, Spill Technology Newsletter, pp. 53-71, June 1986.

- [33] Mackay, D.; Leinonen, P.J.: Rate of Evaporation of Low-Solubility Contaminants from Water Bodies to Atmosphere, Environmental Science and Technology, vol. 9, no. 13, pp. 1178-1180, (1975).
- [34] Mackay, D.; Matsugu, R.S.: Evaporation Rates of Liquid Hydrocarbon Spills on Land and Water, Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 51, no. 8, pp. 434-439, (1973).
- [35] Mackay, D.; Paterson, S.: Calculating Fugacity, Env. Sci. & Techn., vol. 15, no. 9, pp. 1006-1014, (1981).
- [36] Mackay, D.; Paterson, S.: Fugacity Revisited, Env. Sci. & Techn., vol. 16, no. 12, pp. 654A-660A, (1982).
- [37] Mackay, D.; Patterson, S.; Cheung, B.: A Model for Evaluating the Behaviour of Environmental Chemicals, Preprint Extended Abstract, Conference of the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, Miami, Florida, USA, April 28-May 5, 1985.
- [38] Mackay, D.; Patterson, S.; Cheung, B.; Brock Neely, W.: Evaluating the Environmental Behaviour of Chemicals with a Level III Fugacity Model, Chemosphere, vol. 14, no. 3/4, pp. 335-374, (1985).
- [39] Mackay, D.; Paterson, S.; Joy, M.: Application of Fugacity Models to the Estimation of Chemical Distribution and Resistance in the Environment, ACS Symposium Series, no. 225, pp. 175-196, (1983).
- [40] Mackay, D.; Shiu, W.Y.: Henry's Law Constants for Organic Compounds, Journ. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 10, no. 4, (1981).

- [41] McCall, P.J.; Laskowski, D.A.; Swann, R.L.; Dishburger, H.J.: Estimation of Environmental Partitioning of Organic Chemicals in Model Ecosystems, Residue Review, vol. 85, pp. 231-244, (1983).
- [42] McCall, P.J.; Swann, R.L.; Laskowski, D.A.: Partition Models for Equilibrium Distribution of Chemicals in Environmental Compartments, in Swann, R.L., Eschenroeder, A. (eds.): Fate of Chemicals in the Environment, ACS Symposium Series, no. 225, (1983).
- [43] Michelsen, M.L.: The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation, Fluid Phase Equilibria, no. 9, pp. 21-40, (1982).
- [44] Milne, D.P.: Acid Tars: Their Production, Treatment and Disposal in the UK, Waste Management and Research, vol. 4, pp. 407-418, (1986).
- [45] Olsen, E.; Andersen, P.M.: Substitution: En metode til at overholde arbejdsmiljølovens krav til luftkvaliteten, Dansk Kemi, no. 5, pp. 146-153, (1986).
- [46] Probst, K.; Wohlfahrt, K.: Empirische Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten in porösen Systemen, Chem.-Ing.-Tech., vol. 51, no. 7, pp. 737-739, (1979).
- [47] Ruddy, E.N.; Buyanovsky, G.A.; Marrero, T.R.: A Model of Carbon Dioxide Distribution and Movement about the Air-Soil Interface, Preprint Extended Abstract, Conference of the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, Miami, Florida, USA, April 28 - May 5, 1985.

- /48/ Saathof, G.; Schecker, H.-G.: Chemical Exchange Rates between Soil and Air, in: Assink, J.W.; van den Brink, W.J. (eds.): Contaminated Soil, First International TNO Conference on Contaminated Soil, 11-15 November, 1985, Utrecht, The Netherlands, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1986.
- /49/ Sax, N.J.: Dangerous Properties of Industrial Materials, 5th ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
- /50/ Shen, T.T.: Air Quality Assessment for Land Disposal of Industrial Wastes, Environmental Management, vol. 6, no. 4, pp. 297-305, (1982).
- /51/ Skaarup, J. et al: Forurenede industrigrunde, Lossepladsprojektet, Udredningsrapport U2, Lyngby, 1988.
- /52/ Thibodeaux, L.J.: Estimating the Air Emissions from Hazardous Waste Landfills, Journal of Hazardous Materials, no. 4, pp. 235-244, (1981).
- /53/ Thibodeaux, L.J.; Hwang, S.T.: Landfarming of Petroleum Wastes - Modeling the Air Emission Problem, Environmental Progress, vol. 1, no. 1, pp. 42-46, (1982).
- /54/ Thibodeaux, L.J.; Springer, C.; Riley, L.M.: Models of Mechanisms for the Vapor Phase Emission of Hazardous Chemicals from Landfills, Journal of Hazardous Materials, no. pp. 63-74, (1982).
- /55/ Verschueren, K.: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1977.
- /56/ Weast, R.C.; Astle, M.J. (eds.): Handbook Chemistry and Physics, both ed., CRC Press Inc., West Palm Beach, Florida, 1979.

- /57/ Wilson, D.C.; Stevens, C.: Problems Arising from the Redevelopment of Gas Works and Similar Sites, Harwell, UK, 1981.
- /58/ Windholz, M. (ed.): The Merck Index, 10th ed., Merck & Co., Inc., Rahway, New Jersey, 1983.
- /59/ Yoshida, K.; Shigeoka, T.; Yamauchi, F.: Non-Steady-State Equilibrium Model for the Preliminary Prediction of the Fate of Chemicals in the Environment, Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 7, pp. 179-190, (1983).

BILAG 1
 BESKRIVELSE AF FASEFORDELINGSBEREGNINGER VED HJÆLP
 AF UNIFAC

1. BESKRIVELSE AF VLE-BEREGNINGSPROCEDUREN

Isotugacitetskriteriet for ligevægt mellem damp- og væskefasen (VLE) kan udtrykkes som følger:

$$y_i = \gamma_i^L \times \frac{P_i^* \times x_i}{P} \quad (1)$$

hvor y_i = molfraktionen af komponent i i dampfasen

x_i = molfraktionen af komponent i i væskefasen

P_i^* = komponent i 's damptryk

γ_i^L = er aktivitetskoefficient for komponent i i væskefasen

P = det totale tryk

Ved opstillingen af ligning (1) forudsættes det, at dampfasen opfører sig som en ideal blanding. (1) er iøvrigt gældende for lavere totaltryk (mindre en 10 atm.).

2. BEREGNING AF FORDAMPNINGEN AF ET TJÆREPRODUKT

Det antages, at tjæren kan beskrives som en blanding, hvor

$$z_i, \quad i = 1, 2, \dots, NC$$

er molfraktionen af de enkelte komponenter i tjæreblandingen.

Beregningsproblemet kan defineres som følger:

hvis NT mol tjæreblanding

og NW mol vand blandes

skal følgende sammensætninger bestemmes:

$$Y_i, \quad i = 1, 2, \dots, NC + 1 \quad (+1 \text{ for vandet})$$

$$X_i, \quad i = 1, 2, \dots, NC + 1$$

således at ligning (1) er opfyldt.

Det er således ved løsningen af dette problem nødvendigt at anvende en iterativ metode, hvor

- 1) Antag værdier for N^L , n_i^L for alle i
 hvor
 N^L = det totale antal mol i væskefasen,
 n_i^L = antal mol af komponent i i væskefasen
- 2) Bestem N^V , n_i^V for alle i ,
 hvor
 N^V = det totale antal mol i dampfasen
 $= N^T + N^W - N^L$,
 n_i^V = antal mol af komponent i i dampfasen
 $= n_i^T + n_i^W - n_i^L$
- 3) Beregn for alle i

$$y_i = \frac{n_i^V}{N^V}$$

$$x_i = \frac{n_i^L}{N^L}$$

- 4) Bestem $\underline{x}^L = (T, P, \underline{x}, \text{parametre})$ for alle i
 ved en given temperatur T , et givet totaltryk,
 P , en given sammensætning \underline{x} af væskefasen og
 givne P_i^* (ved anvendelse af Antoine konstant-
 er).
- 5) Check isofugacitetskriteriet (ligning (1)).
 Hvis det er opfyldt gå videre med 7), ellers gå
 videre med 6).
- 6) Antag nye værdier for N^L og n_i^L og gentag fra
 2).

- 7) Løsning fundet, omregn molfraktionerne x og y til opløst mængde, S_1 (i mg/l vand):

$$S_1 = (X_1) \times (55.55) \times (M_1^w) \times (1000) \quad (2)$$

$$\left[\frac{\text{g mol}}{\text{g mol}} \right] \left[\frac{1}{18} \frac{\text{g mol}}{\text{cm}^3} \right] \left[\frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{L}} \right] \left[\frac{M_1^w \text{ g}}{\text{g mol}} \right] \left[\frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} \right]$$

Fordampet mængde, V_1 (i mg/g tjære):

$$V_1 = (y_1) \times \left(\frac{M_1^w}{M_{\text{tjære}}^w} \right)$$

$$\left[\frac{\text{g mol}}{\text{g mol}} \right] \left[\frac{M_1^w \text{ g}}{\text{gmol}} \right] \left[\frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} \right] \left[\frac{\text{g mol}}{M_{\text{tjære}}^w \text{ g}} \right]$$

hvor

M_1^w = molekylvægten af komponent i

$M_{\text{tjære}}^w$ = molekylvægten af tjæreblandingen

3. BEREGNING VED MERE END 2 FASER ELLER I TILFÆLDE AF AT DAMPFASEN MANGLER

Ved de aktuelle temperaturer, tryk samt tjære- og vandblandinger kan forekomme to tilfælde:

- der er ingen dampfase men to væskefaser
- der er to væskefaser og en dampfase.

Når isofugacitetskriteriet, ligning (1), er opfyldt, og sammensætningerne y og x er bestemt, kan det checkes om de tilhørende faser er stabile, se /43/. Hvis dette er tilfældet, er yderligere beregninger overflødige.

Hvis nogen af faserne er ustabile, vil denne fase blive delt i to faser, og de tilhørende sammensætninger kan bestemmes som beskrevet ovenfor.

4. VÆSKE-VÆSKE LIGEVEGT, LLE

Isotugacitetskriteriet for ligevægten mellem to væskefaser kan beskrives som følger:

$$\gamma_1^I \times x_1^I = \gamma_1^{II} \times x_1^{II} \quad \text{for alle } i \quad (4)$$

hvor index I og II angiver de to faser.

Som ved VLE-beregningerne, vil en tjæreblandingen beskrevet ved hjælp af

$$z_i, \quad i = 1, 2, \dots, NC$$

blive bragt i forbindelse med vand. Den resulterende sammensætning af tjære- og vandfasen (den opløste fase) kan så beregnes ved en tilsvarende iterativ metode. Således vil x_1^I og x_1^{II} for alle i blive iterativt bestemt for givne N_T (= det totale antal mol af tjæreblanding) og N_W (= det totale antal mol af vand).

5. UNIFAC GRUPPEBIDRAGS-METODEN

Som det fremgår af ligning (1) og (4) kræver VLE- og LLE-beregningerne en fastlæggelse af aktivitetskoefficienterne, γ_1^L , i væskefasen. For mange ikke-polære komponenter vil aktivitetskoefficienten være meget tæt på 1,0. Men for blandinger, hvor der indgår polære komponenter (f.eks. phenoler, N-forbindelser og S-forbindelser) er denne tilnærmelse ikke længere gyldig. Tjæreblandinger vil typisk indeholde disse sidstnævnte komponenter i varierende omfang.

UNIFAC gruppebidragsmetoden, se /11/, kan i sådanne tilfælde bruges til at estimere de nødvendige aktivitetskoefficienter.

Nøjagtigheden af estimationerne afhænger af, hvor godt UNIFAC-parametrene kan tilfredsstille betingelserne for det konkrete problem, dvs.

$$\gamma_1^L = \gamma(T, \underline{x}, \text{modelparametre}).$$

Fordelen ved UNIFAC er, at da de samme molekylære grupper indgår i mange forskellige stoffer, kan parametrene vedrørende en bestemt molekylgruppe anvendes i forbindelse med beregninger for mange forskellige stoffer og stofblandinger.

BILAG 2 - EKSPERIMENTELT DESIGN

1. FORMÅL

Behov for eksperimentel eftervisning

Beregningsmodellerne diskuteret i de forrige afsnit er ikke i nævneværdigt omfang eftervist eksperimentelt, hvilket svækker tilliden til beregningerne, især i lyset af de mange antagelser der gøres, når flere komponenter findes i blanding.

På denne baggrund foreslås gennemført en række eksperimentelle undersøgelser til eftervisning af beregningsmodellernes centrale dele: Beregningen af komponenternes koncentrationer i gasfasen i umiddelbar nærhed af forureningen og disse gasformige komponenters diffusion gennem de overliggende jordlag. De eksperimentelle undersøgelser vil således belyse de to aspekter adskilt og vil i begge tilfælde skulle verificere gennemførte beregninger. I kapitel 6 er vurderet og i afsnit 6.3 sammenfattet hvilke parametre i modellerne, der især har betydning, og som derfor bør eksperimentelt vurderes.

2. MODELKOMponenter

I de eksperimentelle undersøgelser indgår en række udvalgte komponenter som modeller for de tidligere nævnte (se tabel 4.1) karakteristiske stofgrupper i tjæreforureninger. Det er nødvendigt at arbejde med velkontrollerede, kunstige forureninger, for at kunne eftervise om modellerne er sandfærdige, når tilstrækkelige dataværdier for de indgående parametre er tilgængelige. De udvalgte modelkomponenter er: Benzen, phenol, naphthalen, phenanthren, pyridin og thiophen.

For så vidt angår gasfasekoncentrationerne over forureningen vil der også blive gennemført forsøg med prøver af forekommende tjæreforureninger.

3. FASEFORDDELING: MODELSTOFFER

I batch systemer med kendte volumener af luft, væske og jord, udføres fase- og vægtsforsøg med en række enkeltkomponenter og med komponentblandinger.

Forsøgene tænkes udført i 3 l glaskolber med "mini- niert" ventiler, hvorigennem gas- og væskeprøver kan udtages med sprøjter med forskellig kanylélængde. Batchen equilibrerer ved 10°C på rystebord i 20 timer. Forsøgene skal eksperimentelt kvantificere fasefordelingen (gas-væske og gas-væske-jord) for stigende komponentmængde tilført batchen. De enkelte forsøgsserier er:

- o Enkeltkomponenter i gas-væske systemer: For de 6 enkeltkomponenter gennemføres målingerne for ca. 8 konsekutive stoftilførsler (stigende totalmængde): Med dublikater og varierende gas-væske forhold ialt 10 serier med ialt ca. 80 prøver (én komponent i hver).
- o Blandinger i gas-væske systemer: Der etableres 3 blandinger svarende til de 3 typiske forurenings-sammensætninger, idet hver serie omfatter ca. 8 konsekutive stoftilførsler. Med dublikater ialt 40 prøver (op til 6 komponenter i hver).
- o Enkeltkomponenter i jord-gas-væske systemer: Som ved gas-væske systemer, idet forsøgene nu gennemføres for 2 jordtyper hver i 2 mængder. D.v.s. ialt med dublikater ca. 250 prøver (én komponent i hver).
- o Blandinger i jord-gas-væske systemer: Som ved gas-væske systemer, idet forsøgene nu gennemføres for 2 jordtyper hver i 2 mængder. D.v.s. ialt med dublikater ca. 150 prøver (op til 6 komponenter i hver).

Til alle forsøg gennemføres modelberegninger; disse benyttes også til at specificere de præcise forsøgsbetingelser.

4. FASEFORDELING: TJÆREFORURENINGER

Fra aktuelle sager indsamles 5 typiske gamle og 5 typiske nye tjæreforureninger. Disse underkastes gængs analyse, og fasefordelingsberegninger gennemføres. Endvidere gennemføres eksperimentel bestemmelse af gas- og væskesammensætningen i batchforsøg af samme art som benyttet i 7.2. Gas og væske karakteriseres ved GC-MS, således at også andre end modelkomponenterne identificeres.

5. DIFFUSIV TRANSPORT

For modelkomponenterne benzen, naphtalen og thiopen undersøges den diffusive gasfasetransport, idet den diffusive flux gennem et velkontrolleret jordlag beregnes og måles. Forsøgene har til formål at identificere en anvendelig relation mellem komponenternes diffusionskoefficient i luft og i jordmediet. Der udvælges ialt 10 jordtyper spændende fra lerjorde til grove sandjorde, der hver undersøges ved 3 forskellige vandindhold. Den effektive luftfyldte porøsitet vil indgå som hovedparameter. Flux-målingerne gennemføres i hvert forsøg 4-5 gange for at sikre stationaritet. Forsøgene udføres også med blandinger af flere komponenter. Ialt gennemføres 65 eksperimenter fordelt som

- o 5 indledende forsøg med benzen til afprøvning af eksperimentelle opstillinger og procedurer (2 jordtyper, 2 søjlelængder, benzen alene, benzen i blanding).
- o 30 forsøg med benzen for 10 jorder ved 3 vandindhold.
- o 20 forsøg med naphthalen og thiopen for udvalgte jorder og vandindhold.
- o 10 forsøg med komponentblandinger for udvalgte jorder og vandindhold. Komponentblandingerne skal her være identiske med de tidligere undersøgte komponentblandinger.

Forsøgsenheden vil bestå af en stålcyllinder med 3 kompartments: nederst et reservoir, hvortil fri fase af de aktuelle komponenter kan tilføres, således at der opnås en konstant damp sammensætning, i midten et velpakket jordlag (3-4 cm tykt), og øverst et kammer som ved hjælp af en konstant luftstrøm tømmes for opdiffunderende komponenter. Fluxen af disse bestemmes enten ved kombinerede flux- og gassammensætningsmålinger eller ved recirkulation over et filter, som efter en given tidsperiode ekstraheres.

BILAG 3

SYMBOLLISTE

- C = koncentration
- C_T = koncentrationen af det fordampende stof i bunden af det afdækkende jordlag
- C_{JL} = koncentrationen af det fordampende stof ved jordoverfladen
- C_v = koncentrationen af stoffet i vandfasen
- D_J = stoffets diffusionskoefficient i jord
- D_L = stoffets diffusionskoefficient i luften
- D_v = stoffets diffusionskoefficient i porevandet eller i vand generelt
- f_A = fugaciteten i fase A
- H = Henry's lov konstanten
- J_A = fordampning af et stof, flux
- J_D = diffusiv flux
- J_J = gasfluxen igennem et jordlag
- J_K = konvektiv flux
- K_D = fordelingskoefficienten
- K_{oc} = fordelingskoefficienten over for det organiske kulstof i jorden
- K_{ow} = oktanol-vandforholdet
- L = tykkelsen af jordlaget
- n = antal mol

p° = damptryk

p = partialtryk af et stof

R = gaskonstanten

S = opløselighed

T = temperatur i $^{\circ}\text{K}$

t = tiden

V = molrumfang

v_v = den konstante væskehastighed i jorden, opad- eller nedadret

Z = fugacitetskapacitetskonstanten

γ_i = aktivitetskoefficient for stoffet i en given fase

ϵ = jordens porøsitet

θ = jordens vandindhold

λ = jordens indhold af organisk kulstof

ρ = jordens massefylde

τ = jordens tortuositet