

PAPER DETAILS

TITLE: Akifer Sistemlerinde Depolanan Dnapi Karisimlerinin Yerinde Kimyasal Yikama Teknolojisi
Ile Islahinin Incelenmesi

AUTHORS: Nihat Hakan AKYOL,Taylan ACILIOGLU

PAGES: 1-8

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/2405924>



ETOXEC

Environmental Toxicology and Ecology

© Environmental Toxicology and Ecology,
2022, Vol. 2 (1).



Akifer Sistemlerinde Depolanan DNAPL Karışımlarının Yerinde Kimyasal Yıkama Teknolojisi ile İslahının İncelenmesi

Nihat Hakan Akyol^{1*}, Taylan Acılioğlu¹

Article Info

*Corresponding author:

Institution: 'Kocaeli
Üniversitesi Mühendislik
Fakültesi Jeoloji Müh
Bölümü

e-mail: nakyl81@yahoo.com

ORCID: 0000-0003-0389-5631

Article history

Received: 10.01.2022

Accepted: February 12.02.2022

Available online: 29.04.2022

Keywords:

DNAPL, Cyclodextrine,
Dichloroethene, Surfactant,
Tetrachloroethene, Trichloroethene

Anahtar Kelimeler:

DNAPL, Dikloroetilen, Kompleks
şeker, Tetrakloroetilen, Trikloroetilen,
Yüzey aktif madde

How to Cite: N.H. Akyol, T. Acılioğlu,
"Akifer Sistemlerinde Depolanan Dnapl
Karışımlarının Yerinde Kimyasal Yıkama
Teknolojisi İle İslahının İncelenmesi ",
Environmental Toxicology and Ecology,
c. 2, sayı. 1, ss. 1-8, Nis. 2022.

ÖZET

Trikloroetilen (TCE), tetrakloroetilen (PCE) ve Dikloroetilen (DCE) yeraltı suyu akifer sistemlerinde en çok gözlenen klorlu organik bileşiklerden olup kanserojen etkisinden ötürü insan sağlığı için ciddi tehlike oluşturmaktadır. Bu bileşikler tekil ya da karışım olarak yeraltına genellikle DNAPL olarak girerek çoğunlukla akiferlerin tabanını oluşturan kil ya da ana kaya içerisinde (çanak) yüksek doygunlukta depolanarak uzun süreli çözünmüş faz kirletici kaynağı üretmektedir. Yerinde kimyasal yıkama (ISCF) organik kirleticilerin yeraltından uzaklaştırılması için kullanılan önemli ıslah tekniklerindendir. Çalışmanın amacı; akifer sistemlerin tabanında depolanmış yüksek doygunluktaki DNAPL karışım (TCE, PCE ve DCE) kütlelerinin yıkama ajanları (SDS, Tween 80, MCD ve su) ile ıslah performanslarının etkinliğinin değerlendirilmesidir. Kimyasal yıkama ajanlarıyla (SDS, Tween 80, MCD ve su) heterojen sistemlerde depolanan DNAPL karışım (TCE, PCE, DCE) kaynak zonları büyük oranda ıslah edilmesine rağmen, fiziksel ortam heterojenliği geniş ölçekte aşamalı konsantrasyon davranışı sergilemiştir. Sonuçlara göre, yıkamanın ilk anlarında organik kirletici hidrolik olarak elverişli zonlardan (matriks) gelirken, geç zamanlarda yüksek doygunluktaki hidrolik olarak elverişli olmayan zonlardan (çanak) gelmektedir. Sonuç olarak, bu çalışmadan elde edilecek sonuçlar, ulusal ve uluslararası alandaki önemli bilgi eksikliğine katkıda bulunacak ve arazi uygulamalarının geliştirilmesine yardımcı olacaktır.

Investigation of In situ chemical flushing technology for DNAPL mixtures resided in aquifer systems

ABSTRACT

Contamination of groundwaters by chlorinated solvents such as trichloroethylene (TCE, tetrachloroethylene (PCE) and dichloroethylene (DCE) is awidespread problem worldwide. These compounds causes serious threat for human health due to being human carcinogen. Chlorinated solvents generally enter the subsurface as single and mixture form of dense non aqueous pHase liquids (DNAPLs) and accumulation generally occurs in aquifers where the DNAPL mass is most likely pooled at the bottom of aquifers and become a long-term aqueous pHase source zone for groundwater contamination. Surfactant enhanced aquifer remediation (SEAR) is groundwater remediation techniques used to remove organic pollutants from the subsurface environment. The objective of the project is to test the reagent (SDS, Tween 80, MCD and water) flushing for DNAPL mixtures (TCE, PCE, DCE) trapped in heterogeneous porous media. Results showed that most of DNAPL source zones were remediated but, physical heterogeneity led to extensive sequential concentration behavior. The results also emphasized that in the early stage, some portion of organic liquid is hydraulically accessible (matrix) whereas the later stage of mass removal was controlled by the more poorly-accessible mass (pool) associated with higher-saturation zones.

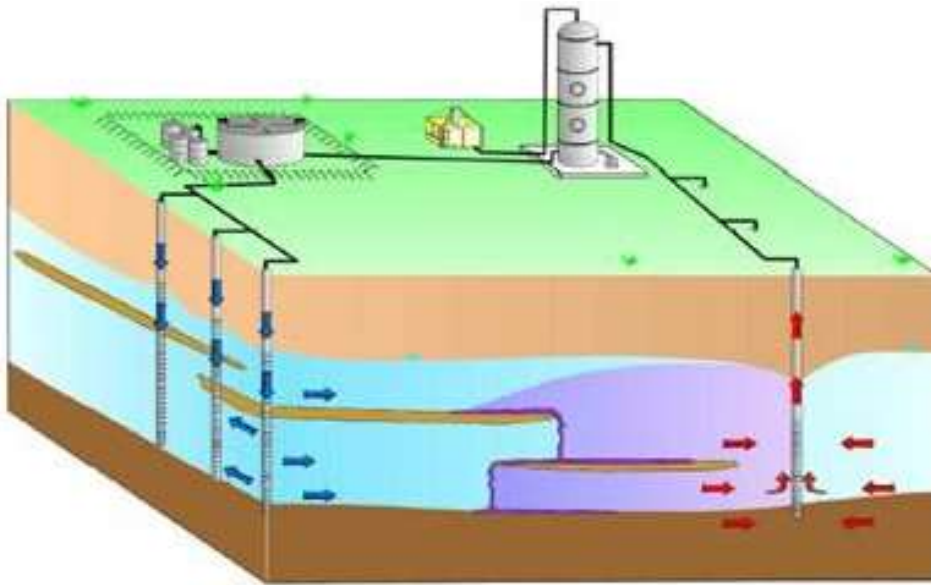


1. GİRİŞ

Klorlu solventler önemli DNAPL (Yoğun Suyla Karışmayan Organik Kirletici) kirletici gruplarından olup metal sanayinde ve havacılıkta yağ çözücü, kuru temizlemede ve elektronik sanayi gibi birçok alanda kimyasal solvent olarak kullanılmaktadır. Klorlu solventler yeraltına çoğunlukla DNAPL (Dense non-aqueous phase liquids) olarak girerler. Dolayısıyla, yeraltında çok az miktarlarda bulunsalar dahi, çözünmüş faz üretme potansiyeline sahip olup, büyük hacimlerde yeraltı su kütlelerini kirletme riski oldukça yüksektir. DNAPL'ların yeraltındaki hareketi DNAPL miktarına, özelliğine, fiziksel ortam özelliklerine ve akım koşullarına bağlıdır [1]. Yeterli miktarda DNAPL mevcudiyetinde, su tablasından aşağıya doğru geçirgenliği düşük bir katmanla karşılaşınca kadar göç eder [2]. Doygun zonda DNAPL kütlelerinin bir kısmı suda çözünürken, bir kısmı ise matriks içerisinde artık DNAPL olarak depolanabilir Diğer kısmı ise yer altı suyu akifer sistemlerinin tabanını oluşturan geçirimsiz kil ya da ana kaya içerisindeki çatlaklarda veya üzerinde depolanabilmektedir. Bu kütleler özellikle bu noktalarda yüksek doygunlukta DNAPL birikintileri oluşmasına olanak sağlayarak, uzun vadede yer altı su kaynakları için potansiyel risk oluşturmaktadır.

Yerinde kimyasal yıkama teknolojisi (ISCF), akiferlerin kaynak zonlarındaki DNAPL kütlelerini uzaklaştırmada kullanılan önemli ıslah teknolojilerinden biridir (Şekil 1). Bu teknolojiye yüzey aktif madde, alkol, kosolvent ya da kompleks şekerler gibi kimyasalların suya ilavesi ile DNAPL'ların çözünürlüğü artırılarak ve yüzey gerilimi azaltılarak su ile yıkamaya göre daha etkin bir uzaklaştırma sağlanmaktadır [3-9].

DNAPL kaynak zonların yıkama kimyasallarla ıslahı ile ilgili son yıllardaki çalışmalar çoğunlukla tek tip DNAPL kütleler ile yapılmıştır [10-13]. Ancak, klorlu solventlerle kirlenmiş sahaların çoğunda karışım halinde de gözlenmiştir. Çalışmanın amacı; akifer sistemlerin tabanında depolanmış yüksek doygunlukta DNAPL karışım (TCE, PCE ve DCE) kütlelerinin yıkama ajanları (SDS, Tween 80, MCD ve su) ile ıslah performanslarının etkinliğinin değerlendirilmesidir.



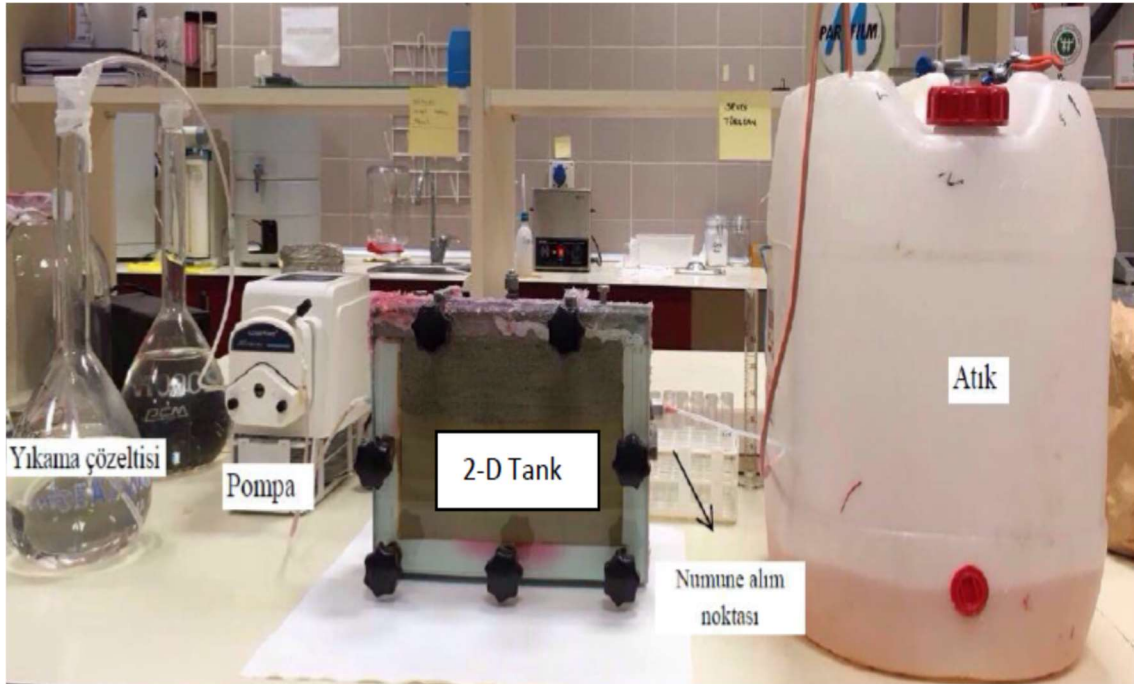
Şekil 1. Yerinde kimyasal yıkama teknolojisinin şematik gösterimi [14].



2. MATERYAL ve METOD

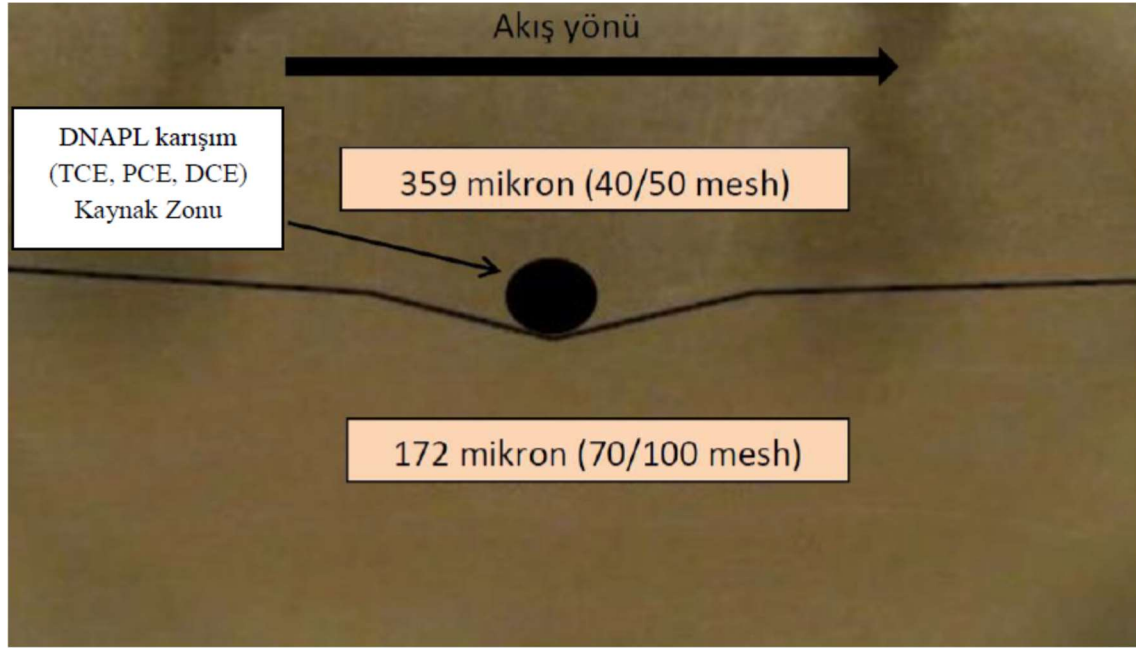
Deneylerde kullanılan 2-D tank paslanmaz çelikten, ön yüzü ise DNAPL dağılımının gözlemlenebilmesi için cam malzemesinden yapılmıştır (Boy:20 cm, En:30 cm, Kalınlık:5 cm) (Şekil 2). DNAPL enjeksiyonları tankın orta noktasından düşük geçirgenlikteki zona yüksek doygunlukta yapılması amaçlanmıştır. Tankın sol ve sağ yanına solüsyon giriş ve çıkışı sağlayacak enjeksiyon delikleri açılmıştır. Tankın iç kısmına enjekte edilen çözeltinin daha iyi yayılmasını sağlayacak paslanmaz çelik bir filtre (12 μ m) yerleştirilmiştir. Tankın girişi paslanmaz çelik boruyla peristaltik pompaya bağlanırken, çıkışında ise bir örnek alma yapısı oluşturulmuştur.

Tank deneyleri ile farklı fiziksel ortam heterojenlikleri yansıtmak amacıyla düşük organik karbon içeriğine sahip (% O.C~0.05) silis kumları kullanılmıştır. Silis kumları Kocaeli Gebze’de faaliyet gösteren Santoz Sanayi Tozları San. Tic. Lim. Şti’den temin edilmiştir. Elde edilen kuvars kumları oluşturulmak istenen farklı fiziksel ortam heterojenliği oluşturması amacıyla elekten geçirilerek arzu edilen boyutlara getirilmiştir. Tank deneyleri kapsamında 2 farklı boyutta (359 μ m (40/50 mesh) ve 172 μ m (70/100 mesh)) silis kumları kullanılmıştır. Bunlar içerisinde, 70/100 mesh geçirimsiz tabandan oluşan çanağı temsil ederken, 40/50 mesh silis kum ise geçirimli ortamı (matriks) temsil etmektedir (Şekil 3).



Şekil 2. İki boyutlu tank deney düzeneği

Heterojen jeolojik sistemlerde depolanan yüksek doygunluktaki DNAPL karışımlarının farklı yıkama ajanlarıyla (Yüzey aktif madde (Tween80 ve SDS), kompleks şeker (MCD) ve su) ile ıslah performanslarının değerlendirilmesi 2 boyutlu tank deneyleriyle amaçlanmıştır. Yıkama deneyleri sırasında zamana bağlı örnekler alınarak TCE, PCE ve DCE analizleri GC FID ile analiz edilmiştir.



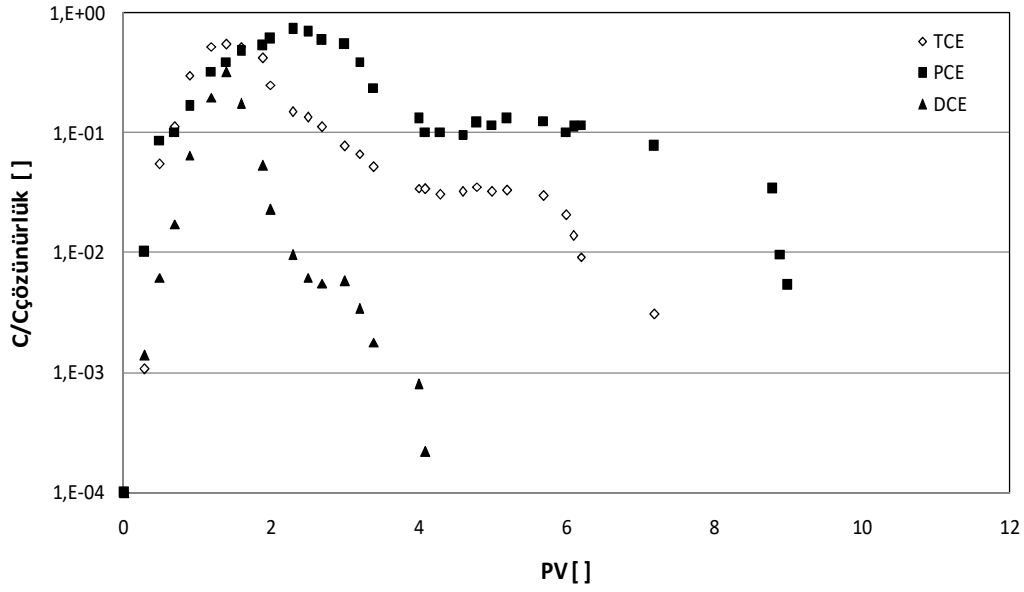
Şekil 3. Silis kumlardan oluşturulan fiziksel heterojenlik ve temsili DNAPL karışım enjeksiyonu

TCE, PCE ve DCE zamana bağlı dağılım grafikleri oluşturularak kütle balans hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalarla kütle (TCE, PCE ve DCE) giderim değerleri elde edilmiştir. TCE, PCE ve DCE giderim yüzdeleri su ile yıkama deneyi hariç %97'nin üzerindedir. Tüm deney koşullarında DNAPL doygunluğu %0.04, gerçek hız 10 cm/saat olarak seçilmiştir.

3. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

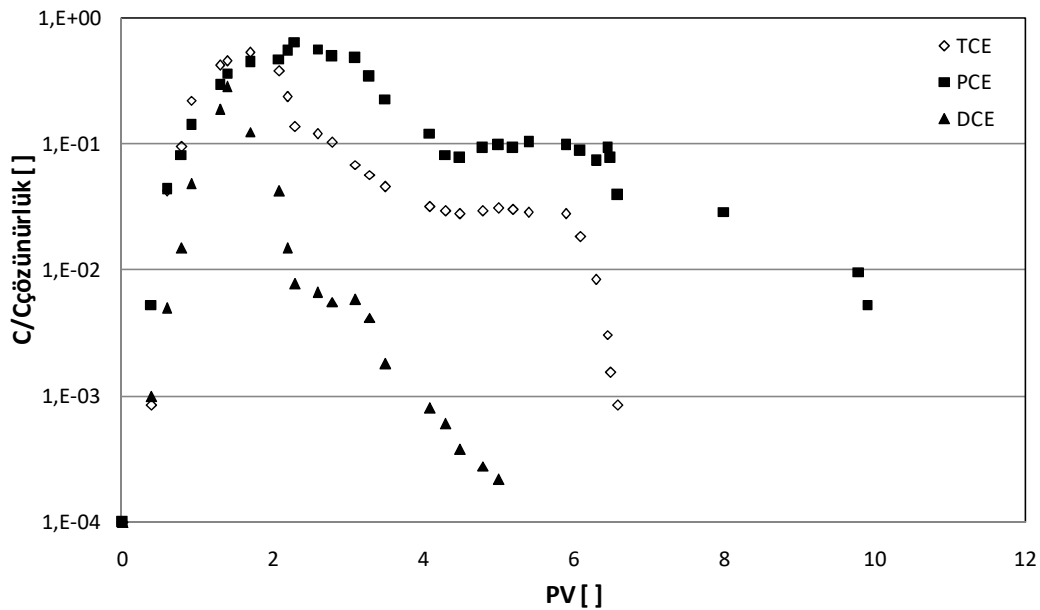
Klorlu bileşikler tehlikeli atık sahaların çoğunda gözlenebilmektedir. Bu tür bileşikler çoğunlukla akiferlerin tabanında (çanak), DNAPL birikintisi şeklinde depolanabilmektedir. Yeraltında bulunan suda çözünmeyen organik bileşiklerin uzun dönem kirletici kaynağı olduğu ve uygulanan saha ıslahının maliyetini ve ıslah süresini önemli derecede artırdığı bilinmektedir. Çalışma kapsamında; DNAPL karışımlarının (TCE, PCE ve DCE) heterojen özellikteki silis kumlu gözenekli ortamlarda farklı yıkama ajanlarıyla (Tween 80, SDS, MCD ve su) ıslah performansı tank deneyleriyle test edilmiştir.

Silis kumlu heterojenliğin yansıtıldığı birinci deneyde; DNAPL karışım (TCE, PCE, DCE) enjeksiyon sonrası %5 Tween 80 çözeltisi devamlı olarak tanka enjekte edilmiştir. Deney sırasında TCE, PCE ve DCE'nin zamana bağlı değişimi Şekil 4.'de görülmektedir. Tween 80 enjeksiyonun başlaması ile TCE konsantrasyonu hızlı bir şekilde artarak yaklaşık 3,3 saat sonunda en yüksek değer olan 705 mg/L'ye ulaşmıştır. Bu değer daha sonra azalmaya başlamıştır. 9,5. ve 14. saatler aralığında TCE konsantrasyonu 40-45 mg/L civarında duraylı değerlerde seyredip 21. saat sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür. PCE konsantrasyonu 5,4 saat sonunda en yüksek değer olan 151 mg/L'ye ulaşmıştır. Daha sonra azalmaya başlayan bu değer 9,5. ve 14,7. saatler arasında yaklaşık 20-25 mg/L seviyeler arasında gözlenip 22. saat sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür. DCE konsantrasyonu 3,3 saat sonunda en yüksek değer olan 1601 mg/L'ye ulaşmıştır. Daha sonra azalmaya başlayan bu değer 6 ve 7. saatler arasında yaklaşık 30 mg/L seviyelerinde duraylı seviyelere erişip 9,8 saat sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür.



Şekil 4. Yüzey aktif maddeli (Tween80) yıkama ile TCE, PCE ve DCE'nin zamana bağlı değişimi (1PV=2,38saat)

İkinci deneyde tank %5 SDS ile yıkanmıştır (Şekil 5.) SDS enjeksiyonun başlaması ile TCE konsantrasyonu hızlı bir şekilde artarak yaklaşık 4 saat sonunda en yüksek değer olan 684 mg/L'ye ulaşmıştır. Bu değer daha sonra azalmaya başlamıştır. 9,7. ve 14. saatler aralığında TCE konsantrasyonu 35-40 mg/L civarında duraylı değerlerde seyredip 23. saat sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür. PCE konsantrasyonu 5,5 saat sonunda en yüksek değer olan 133 mg/L'ye ulaşmıştır. Daha sonra azalmaya başlayan bu değer 10. ve 15. saatler arasında yaklaşık 20-25 mg/L seviyeler arasında gözlenip 24. saat sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür. DCE konsantrasyonu 3,5 saat sonunda en yüksek değer olan 1410 mg/L'ye ulaşmıştır. Daha sonra azalmaya başlayan bu değer 6 ve 7. saatler arasında yaklaşık 30 mg/L seviyelerinde duraylı seviyelere erişip 11 saat sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür.

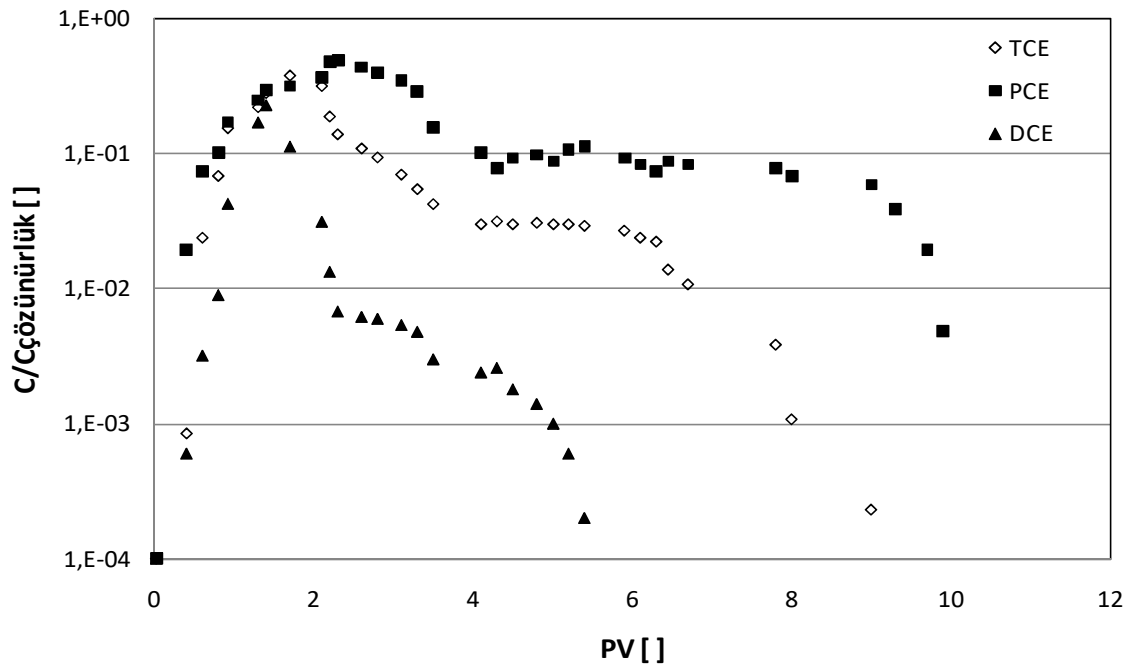


Şekil 5. Yüzey aktif maddeli (SDS) yıkama ile TCE, PCE ve DCE'nin zamana bağlı değişimi.



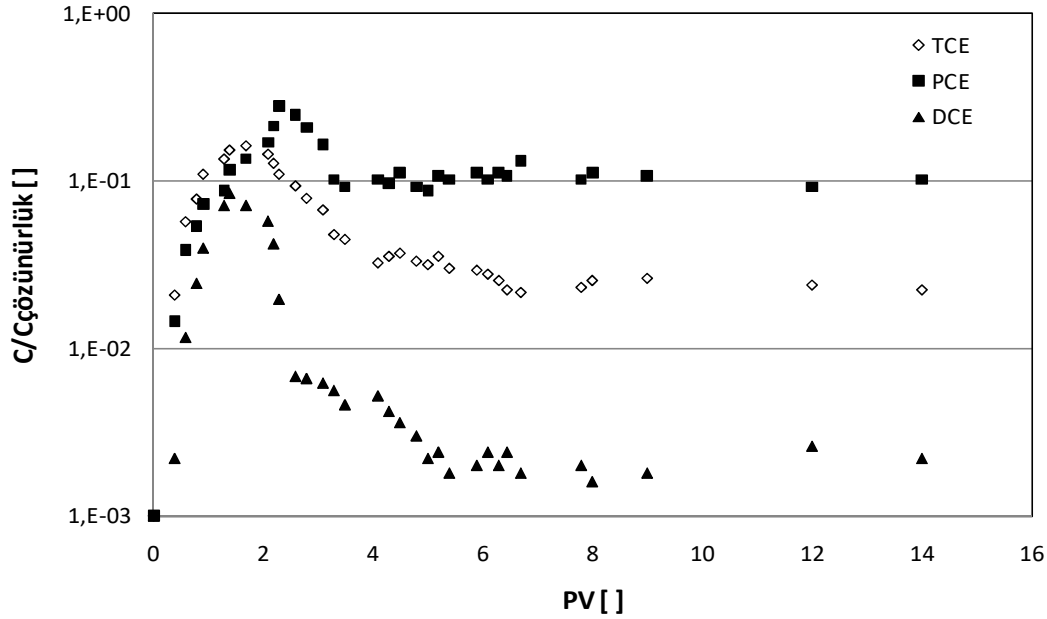
(1 PV= 2,38 saat)

Üçüncü deneyde tank % 5 MCD ile yıkanmıştır (Şekil 6). MCD enjeksiyonunun başlaması ile TCE konsantrasyonu hızlı bir şekilde artarak yaklaşık 4 saat sonunda en yüksek değer olan 493 mg/L'ye ulaşmıştır. Bu değer daha sonra azalmaya başlamıştır. 10. ve 15. saatler aralığında TCE konsantrasyonu 30-40 mg/L civarında duraylı değerlerde seyredip 25. saat sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür. PCE konsantrasyonu 5,5 saat sonunda en yüksek değer olan 101 mg/L'ye ulaşmıştır. Daha sonra azalmaya başlayan bu değer 10. ve 20. saatler arasında yaklaşık 15-20 mg/L seviyeler arasında gözlenip 26. saat sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür. DCE konsantrasyonu 3,3 saat sonunda en yüksek değer olan 1150 mg/L'ye ulaşmıştır. Daha sonra azalmaya başlayan bu değer 6 ve 8. saatler arasında yaklaşık 30 mg/L seviyelerinde duraylı seviyelere erişip 13 saat sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür.



Şekil 6. Kompleks şekerli (MCD) yıkama ile TCE, PCE ve DCE'nin zamana bağlı değişimi. (1 PV= 2,38 saat)

Dördüncü deneyde tank su ile yıkanmıştır. Su enjeksiyonunun başlaması ile TCE konsantrasyonu hızlı bir şekilde artarak yaklaşık 4 saat sonunda en yüksek değer olan 210 mg/L'ye ulaşmıştır (Şekil 7). Bu değer daha sonra azalmaya başlamıştır. 10. saat itibariyle TCE konsantrasyonu 30-40 mg/L civarında duraylı değerlerde seyredip 34. saate kadar aynı seviyelerde devam etmiştir. PCE konsantrasyonu 5,5 saat sonunda en yüksek değer olan 58 mg/L'ye ulaşmıştır. Daha sonra azalmaya başlayan bu değer 8. saat itibariyle 15-20 mg/L seviyeler arasında gözlenip 34. saate kadar aynı seviyelerde devam etmiştir. DCE konsantrasyonu 3,3 saat sonunda en yüksek değer olan 421 mg/L'ye ulaşmıştır. Daha sonra azalmaya başlayan bu değer 12. saat itibariyle 10-15 mg/L seviyeler arasında gözlenip 34. saate kadar aynı seviyelerde devam etmiştir.



Şekil 7. Suyla yıkama ile TCE, PCE ve DCE'nin zamana bağlı değişimi. (1 PV= 2,38 saat)

Sonuç olarak, kullanılan yıkama ajanları (Tween 80, SDS, MCD) ile DNAPL karışımları ile heterojen jeolojik sistemlerdeki kaynak zonları başarılı bir şekilde ıslah edilmesine rağmen, teknolojinin başarısı sahaya özgü olup saha karakterizasyonu, tutunma, geri-bırakma, çözünme (dissolüsyon) ve oksidasyona etki eden tüm faktörler detaylı bir şekilde laboratuvar ölçeğinde araştırılmalıdır. Karakterize edilen tüm unsurların arazi ölçeğinde uygulamaya geçmeden önce belirlenmesi saha çalışmalarının planlanmasında kullanılması teknolojinin başarısını, süresini ve maliyetini olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir.

Finansman

Yazarlar bu çalışmanın araştırılması, yazarlığı veya yayınlanması için herhangi bir maddi destek almamıştır.

Çıkar Çatışması/Ortak Çıkar Beyanı

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması veya ortak çıkar beyan edilmemiştir.

Yazarların Katkısı

Yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Etik Kurul Onayı

Bu çalışma etik kurul izni veya herhangi bir özel izin gerektirmez.

Araştırma ve Yayın Etiği Bildirgesi

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde Environmental Toxicology and Ecology Dergisinin bilimsel, etik ve alıntı kurallarına uyduklarını ve toplanan veriler üzerinde herhangi bir tahrifat yapmadıklarını beyan ederler. Ayrıca karşılaşılabilecek etik ihlallerden Environmental Toxicology and Ecology ve yayın kurulunun hiçbir sorumluluğu olmadığını ve bu çalışmanın Environmental Toxicology and Ecology dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.



KAYNAKLAR

- [1] Feenstra S., Cherry J. A. 1988. “Subsurface contamination by dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) chemicals”, The International Association of Hydrogeologists, Halifax, Nova Scotia.
- [2] Mercer J. W., Cohen R. M. (1990). A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization, and remediation, Journal of Contaminant Hydrology, 6, 107-163
- [3] Boving T. B., Brusseau M. L. (2000). Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: Comparison of several solubilization agents, Journal of Contaminant Hydrology, (42), 51-67.
- [4] Tick G. R., Lourenso F., Wood A. L., Brusseau M. L. (2003). Pilot-scale demonstration of cyclodextrin as a solubility-enhancement agent for the remediation of a tetrachloroethene-contaminated aquifer, Environmental Science and Technology, 37, 5829-5834.
- [5] Tick, G.R., Rincon, E.A. (2009). Effect of enhanced solubilization agents on dissolution and mass flux from uniformly distributed immiscible liquid trichloroethene (TCE) in homogeneous porous media. Water, Air, & Soil Pollution, 204, 1-4, 315-332.
- [6] Difilippo E. L., Carroll K. C., Brusseau M. L. (2010). Impact of organic-liquid distribution and flow-field heterogeneity on reductions in mass flux, Journal of Contaminant Hydrology, 115, 14–25.
- [7] Akyol N. H., Russo Lee A., Brusseau M. L. (2013). Impact of enhanced-flushing reagents and organic liquid distribution on mass removal and mass discharge reduction, Water, Air and Soil Pollution, 224, 1731.
- [8] Javanbakht G., Goual L. (2016). Impact of Surfactant Structure on NAPL Mobilization and Solubilization in Porous Media. Industrial and Engineering Chemistry Research, 55, 11736-11746.
- [9] Wu B., Li H., Du X., Zhong L., Yang B., Du P., Gu Q., Li F. (2016). Correlation between DNAPL distribution area and dissolved concentration in surfactant enhanced aquifer remediation effluent: A two-dimensional flow cell study, Chemosphere, 144, 2142-2149.
- [10] Akyol N. H., Yolcubal I. (2013). Oxidation of Nonaqueous PHase Trichloroethylene with Permanganate in Epikarst, Water, Air and Soil Pollution, 224, 1573, 1-19.
- [11] Akyol, N.H. 2018. Surfactant-enhanced permanganate oxidation on mass-flux reduction and mass removal relationship for pool-dominated TCE source zones in heterogeneous porous media, Water, Air and Soil Pollution, 229, 285. doi.org/10.1007/s11270.
- [12] Akyol, N.H., Turkkan S. (2018). Effect of cyclodextrine-enhanced dissolution on mass removal and mass discharge reduction for TCE source zones in heterogeneous porous media, Water, Air and Soil Pollution, 229.
- [13] Karaoglu, A.G., Coptu, N.K., Akyol, N.H., Kilavuz, S.A., Babaei, M. 2019. “Experiments and sensitivity coefficients analysis for multiphase flow model calibration of enhanced DNAPL dissolution” Journal of Contaminant Hydrology 225 (2019) 103515.
- [14] Naval Facilities Engineering Command (Deniz Tesisleri Mühendislik Komutanlığı)