

Adam WORSZTYNOWICZ

Instytut Ekologii Terenów Przemysłowych
40-833 Katowice, ul. Kossutha 6

MODELOWANIE WPŁYWU OPORÓW RUCHU MASY NA SZYBKOŚĆ DEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ W PROCESACH BIOREMEDIACJI *EX SITU* GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH SUBSTANCJAMI ROPOPOCHODNYMI

Streszczenie. Omówiono wpływ oporów ruchu masy na szybkość degradacji zanieczyszczeń w procesach bioremediacji *ex situ* gruntów zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi. Przedstawiono opracowany w Instytucie Ekologii Terenów Przemysłowych uproszczony model migracji tych substancji w złożach preparowanych.

MODELING OF MASS TRANSFER INFLUENCE ON CONTAMINANT DEGRADATION RATE IN *EX SITU* BIOREMEDIATION OF PETROLEUM DERIVATIVES CONTAMINATED SOIL

Summary. Contaminant mass transfer effects on *ex situ* bioremediation rate of petroleum contaminated soils are briefly discussed. A simplified model of contaminant migration in prepared beds, developed in the Institute for Ecology of Industrial Areas (IETU), is presented.

WSTĘP

Bioremediacja jest metodą wykorzystującą procesy biologiczne do rozkładu, transformacji, wiązania lub przestrzennego ograniczenia oddziaływania zanieczyszczeń organicznych lub nieorganicznych w gruncie, wodzie lub powietrzu w celu ograniczenia lub eliminacji zagrożenia, jakie stwarzają te zanieczyszczenia dla bytujących w skażonym obszarze i w jego sąsiedztwie organizmów żywych. Bioremediacja wykorzystuje zdolności środowiska naturalnego do samoistnego oczyszczania, a jej istotą jest stymulacja naturalnie zachodzących procesów. Technologie bioremediacyjne są na ogół bardziej przyjazne środowisku naturalnemu i mniej kosztowne w porównaniu z innymi metodami oczyszczania, ale wadą ich jest większa czasochłonność. Jedną z prób zwiększenia intensywności bioremediacji gruntów jest wykorzystanie techniki pryzmowania (biopryzma). Należy ona do technologii *ex situ* wykorzystujących złoża preparowane. Skażony grunt po wydobyciu

poddaje się zabiegom mającym na celu poprawę jego własności mechanicznych i chemicznych oraz umieszcza w miejscu posiadającym infrastrukturę umożliwiającą efektywne stymulowanie procesów degradacji zanieczyszczeń. Przykładem zastosowania bioprzymy do gruntu zanieczyszczonego ciężkimi węglowodorami pochodzenia naftowego jest wspólny projekt IETU i Westinghouse Savannah River Company (USA), prowadzony przy udziale Rafinerii Czechowice S.A., w ramach którego została wykonana niniejsza praca [10].

BIOREMEDIACJA W PRYZMIE GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH ROPOPOCHODNYMI

W bioprzymie w Czechowicach stymulowana była tlenowa degradacja różnego rodzaju odpadów po rafinacji produktów naftowych przez rodzime mikroorganizmy – bakterie heterotroficzne i grzyby. Konstrukcja przyzmy umożliwiała intensywne napowietrzanie złoża. Zmieszanie zanieczyszczonego materiału, charakteryzującego się dużym udziałem frakcji gliniastej, z około 10% obj. wiórów sosnowych i świerkowych miało na celu ułatwienie penetracji tlenu w złożu poprzez poprawienie jego struktury makroporowatej. System drenów i układ cyrkulacji odcieku umożliwiały utrzymywanie wilgotności materiału przyzmy na odpowiednim poziomie. Właściwy poziom stężenia składników mineralnych w roztworze gruntowym utrzymywano poprzez wysiewanie nawozów sztucznych – mocznika i polifoski. Dzięki użyciu kamienia dolomitowego do konstrukcji podstawy mieszczącej system rur drenujących i napowietrzających przyzmę, odczyn roztworu gruntowego był obojętny. W takiej sytuacji, przy prawidłowym prowadzeniu procesu, czynnikiem decydującym o szybkości oczyszczania gruntu jest najprawdopodobniej dostępność zanieczyszczeń dla mikroorganizmów aktywnych w procesie bioremediacji.

Najczęściej przyjmowana hipoteza robocza zakłada, że dostępne dla mikroorganizmów żyjących w gruncie są jedynie cząsteczki rozpuszczone w roztworze gruntowym. Mikroorganizmy żyjące w gruncie umiejscowione są przeważnie na powierzchni ziaren glebowych. Typowy rozmiar, $\sim 1 \mu\text{m}$, uniemożliwia im wniknięcie w głąb mikroporowatej struktury tych ziaren. W związku z tym cząsteczki zanieczyszczeń obecne w mikroporach są dla nich niedostępne. Mogą one ulec degradacji dopiero po opuszczeniu struktury porowatej ziaren. Również zanieczyszczenia tworzące odrębną fazę są dostępne dla mikroorganizmów dopiero po rozpuszczeniu się w roztworze gruntowym. Dyfuzja w porach, przeważnie wypełnionych wodą, może być dodatkowo opóźniana poprzez naprzemienne akty sorpcji i desorpcji na ściankach porów. Im głębiej w strukturze porowatej ziaren glebowych umiejscowiona jest cząsteczka, tym dłużej trwa migracja na zewnątrz. Tłumaczy to znane zjawisko, że grunty świeżo zanieczyszczone dużo łatwiej poddają się bioremediacji niż grunty, w których chemicznie takie same zanieczyszczenia przebywają dłuższy okres czasu.

OPIS MODELU

Przedmiotem prac modelowych była próba ilościowego opisu migracji zanieczyszczeń, w tym przypadku ciężkich węglowodorów pochodzenia naftowego, w złożu preparowanym (bioprzymie) i jej wpływu na ogólną szybkość bioremediacji. Do rozważań przyjęto proces *ex situ*. Założono, że złożo, w którym przeprowadzana jest bioremediacja, utrzymywane jest w stanie bliskim optymalnego z punktu widzenia warunków niezbędnych dla życia i rozwoju

mikroorganizmów aktywnych w procesie degradacji zanieczyszczeń. Przyjęto także, że aktywność mikrobiologiczna jest na tyle wysoka, że szybkość degradacji limitowana jest dostępnością zanieczyszczeń i w związku z tym ich stężenie w roztworze gruntowym jest praktycznie równe zero.

Założono, że ogół zanieczyszczeń występujących w danym gruncie można podzielić na trzy klasy (frakcje):

- zanieczyszczenia tworzące odrębną fazę w postaci kropeł lub cząstek stałych rozproszonych pomiędzy cząstkami gruntu. Przenikają one do roztworu gruntowego na drodze rozpuszczania,
- zanieczyszczenia wypełniające pory części cząstek gruntu. Do roztworu gruntowego przedostają się poprzez rozpuszczanie i dyfuzję w porach,
- zanieczyszczenia zaadsorbowane na ściankach porów cząstek gruntu. Aby znaleźć się w roztworze gruntowym, muszą ulec desorpcji, a następnie przedyfundować na zewnątrz cząstki.

Ponadto przyjęto upraszczające założenie, że wszystkie cząstki gruntu oraz wolnej fazy zanieczyszczeń mają kształt kulisty.

Równania na szybkość przenikania masy zanieczyszczeń do roztworu gruntowego dla poszczególnych frakcji mają postać (objaśnienie oznaczeń użytych w poniższych równaniach podano przed spisem literatury):

Faza wolna:

$$\frac{dM^1(t)}{dt} = -4\pi r^2 k c_s$$

Faza wypełniająca pory:

$$\frac{dM^2(t)}{dt} = -4\pi r \varepsilon D_{eff} c_s$$

Faza zaadsorbowana:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\varepsilon D_{eff}}{\varepsilon + (1-\varepsilon)K_d} \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta c}{\delta r} \right)$$

z następującymi warunkami początkowymi i brzegowymi:

$$t = 0: \quad c = c_0$$

$$r = 0: \quad \left(\frac{\delta c}{\delta r} \right)_0 = 0 \quad r = R_0: \quad \frac{\varepsilon D_{eff}}{\varepsilon + (1-\varepsilon)K_d} \left(\frac{\delta c}{\delta r} \right)_{R_0} = kc$$

Scałkowanie tych równań i proste przekształcenia algebraiczne dają następujące wyrażenia na zależność masy zanieczyszczeń obecnych w gruncie od czasu remediacji t :

Faza wolna:

$$M^1(t) = \frac{M_0^1}{R_0^3} \left(R_0^2 - \frac{2D_a c_s t}{\rho} \right)^{3/2}$$

Faza wypełniająca pory:

$$M^2(t) = \frac{M_0^2}{R_0^3} \left(R_0^2 - \frac{2\varepsilon D_{eff} c_s t}{\rho} \right)^{3/2}$$

Faza zaadsorbowana:

$$M^3(t) = M_0^3 \left(6D \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\lambda_n)(\sin(\lambda_n) - \lambda_n \cos(\lambda_n))}{\lambda_n^3 (\lambda_n - \sin(\lambda_n) \cos(\lambda_n))} e^{-\lambda_n^2 \tau} \right)$$

gdzie λ_n są rozwiązaniem równania:

$$\lambda_n \operatorname{ctg} \lambda_n = \frac{kR_0 [\varepsilon + (1 - \varepsilon)K_d]}{\varepsilon D_{eff}}$$

Zakładając, że uwalnianie ze wszystkich trzech frakcji zachodzi równolegle, otrzymuje się następującą zależność między masą zanieczyszczeń pozostających w gruncie a czasem remediacji:

$$M(t) = M^1(t) + M^2(t) + M^3(t)$$

W rezultacie opisanego powyżej podejścia, obliczone przy zastosowaniu przedstawionego modelu szybkości transportu zanieczyszczeń, a w konsekwencji i szybkości biodegradacji, są maksymalne. Porównanie tych wartości z danymi eksperymentalnymi może być źródłem użytecznych informacji:

- jeżeli obliczone szybkości nie różnią się znacznie od otrzymanych doświadczalnie szybkości usuwania zanieczyszczeń, warunki bioremediacji są bliskie optymalnych;
- jeżeli szybkości doświadczalne są wyraźnie niższe od obliczonych, istnieje duże prawdopodobieństwo, że warunki prowadzenia procesu bioremediacji (intensywność napowietrzania, dostępność substancji odżywczych, poziom toksyczności roztworu gruntowego, itd.) są dalekie od optymalnych.

PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA

W badaniach kolumnowych nad optymalizacją warunków prowadzenia bioremediacji gruntu zanieczyszczonego ciężkimi węglowodarami pochodzenia naftowego, przeprowadzonych w Instytucie Ekologii Terenów Uprzemysłowionych porównano m.in. dwie metody napowietrzania. Metoda aktywna polegała na zastosowaniu kompresora, który utrzymywał odpowiednie natężenie przepływu powietrza przez złożę. W metodzie pasywnej do napowietrzania wykorzystano zmiany ciśnienia atmosferycznego, stosując opatentowany w Stanach Zjednoczonych zawór zwrotny specjalnej konstrukcji (Baroball®). Względne zmiany stężenia zanieczyszczeń w czasie uzyskane w tym eksperymencie oraz wyniki obliczeń modelowych przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Wartości parametrów modelu (tabela 1) dobrano w większości na podstawie danych literaturowych [1-9].

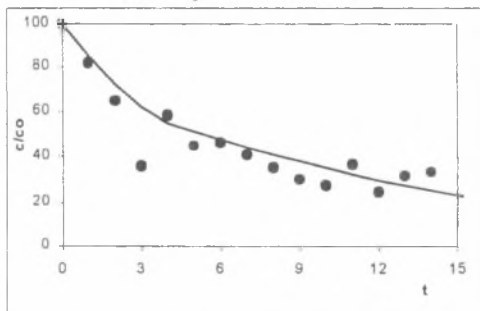
Tabela 1

Wartości parametrów modelu

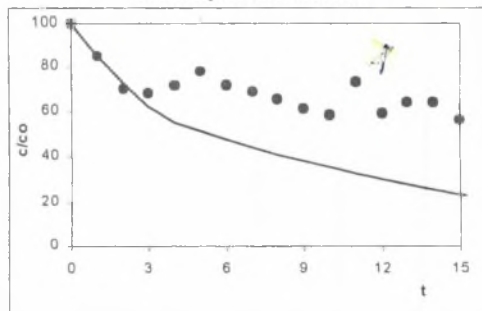
Parametr Parameter	Faza wolna NAPL	Faza wypełniająca pory Phase trapped in pores	Faza zaadsorbowana Phase sorbed on pores' walls
M_0 [-]	0	0,9	0,1
R_0 [cm]	0,1	0,1	5×10^{-3}
D_a [cm ² /s]	10^{-5}		
D_{eff} [cm ² /s]		10^{-6}	2×10^{-11}
c_s [g/cm ³]	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	
ρ [g/cm ³]	1	1	1
ε [-]			0,5
K_d [g/g]			5×10^5

O ile w przypadku napowietrzania aktywnego zgodność modelu z danymi eksperymentalnymi jest zadowalająca, to w sytuacji napowietrzania pasywnego uzyskane doświadczalnie efekty są wyraźnie gorsze od przewidywanych przez model. W związku z tym można przypuszczać, że czynnikiem limitującym szybkość degradacji w przypadku napowietrzania aktywnego jest opór ruchu masy zanieczyszczeń. Ewentualne próby intensyfikacji oczyszczania powinny uwzględniać środki prowadzące do zmniejszenia tych oporów, np. przez zastosowanie środków powierzchniowo czynnych lub odpowiednich rozpuszczalników. Natomiast w przypadku napowietrzania pasywnego ograniczenia szybkości remediacji nie są związane z migracją zanieczyszczeń węglowodorowych.

Kolumna napowietrzana aktywnie
Actively aerated column



Kolumna napowietrzana pasywnie
Passively aerated column



Rys. 1. Zmienność stężenia zanieczyszczeń w czasie: c/c_0 - stężenie bezwymiarowe, t - czas [miesiące]
Fig. 1. Contaminant concentration vs. time: c/c_0 - dimensionless concentration, t - time [months]

Najprawdopodobniej czynnikiem decydującym jest tutaj niedobór tlenu wynikający z niedostatecznego napowietrzenia złoża. Zawór Baroball, sprawdzający się w warunkach polowych, nie spełnia swego zadania w warunkach doświadczeń kolumnowych.

PODSUMOWANIE

Przedstawiony w pracy model stanowi próbę ilościowej oceny wpływu migracji cząstek zanieczyszczeń na szybkość ich biodegradacji w złożach preparowanych (bioprzyzmie). Założenie zerowego stężenia zanieczyszczeń w roztworze glebowym pozwala na oszacowanie najwyższych teoretycznie możliwych do osiągnięcia szybkości biodegradacji w analizowanym przypadku remediacji. Równocześnie prowadzi do znacznego uproszczenia obliczeń i umożliwia otrzymanie rozwiązań analitycznych.

OZNACZENIA

c	- stężenie zanieczyszczeń w roztworze glebowym [g/cm ³]
c_s	- rozpuszczalność zanieczyszczeń w wodzie [g/cm ³]
D_a	- współczynnik dyfuzji zanieczyszczeń w wodzie [cm ² /s]
D_{eff}	- efektywny współczynnik dyfuzji w porach [cm ² /s]
k	- współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej [cm/s]
K_d	- stała równowagi desorpcji [g/g]
$M^i(t)$	- ułamek masowy frakcji i pozostający w złożu po czasie t [-], $i=1, 2, 3$
M^i_0	- ułamek masowy frakcji i w złożu w czasie $t = 0$, $i=1, 2, 3$
R	- odległość od środka kulistej cząstki gruntu [cm]
R_0	- średni promień cząstki gruntu [cm]
t	- czas [miesiąc]
ε	- porowatość cząstek gruntu [-]
ρ	- gęstość zanieczyszczeń [g/cm ³]
ξ	- bezwymiarowa odległość (r/R_0)
τ	- czas bezwymiarowy ($\varepsilon D_{eff} t / \{R_0^2[\varepsilon + (1-\varepsilon)K_d]\}$)

LITERATURA

1. Bitton G.: Formula Handbook for Environmental Engineers and Scientists. John Wiley & Sons, New York, 1998.
2. Bosma T. N. P. et al.: Mass Transfer Limitation of Biotransformation: Quantifying Bioavailability, Environmental Science & Technology, 31; 248-252, 1997.
3. Chung G. et al.: Criteria to Assess When Biodegradation Is Kinetically Limited by Intraparticle Diffusion and Sorption, Biotechnology and Bioengineering, 41; 625-632, 1993.
4. Geerdink M. J. et al.: Model for Microbial Degradation of Nonpolar Organic Contaminants in a Slurry Reactor, Environmental Science & Technology, 30; 779-786, 1996.

5. Grathwol P.: Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics. Kluwer Academic Publishers, 2000.
6. Guha S. et al.: Biodegradation Kinetics of Phenanthrene Partitioned into the Micellar Phase of Nonionic Surfactants. *Environmental Science & Technology*, 30; 605-611, 1996.
7. Mulder H. et al.: Bioremediation Potential as Influenced by the Physical States of PAH Pollutants. In: *Contaminated Soil'98*; 133-142, Thomas Telford, London 1998.
8. Pignatello J. J., Xing B.: Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles, *Environmental Science & Technology*, 30; 1-11, 1996.
9. Rulkens W. H. et al.: Clean-up Possibilities of Contaminated Soil by Extraction and Wet Classification: Effect of Particle Size, Pollutant Properties and Physical State of the Pollutants. In: W.J. van den Brink et al, (Eds.), *Contaminated Soil'95*: 761-773. Kluwer Academic Publishers, 1995.
10. Worsztynowicz A. et al.: Bioremediation of soil contaminated with petroleum wastes using a biopile technique - a case study. *Proceedings of the Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe*, Prague 2000.

Abstract

Contaminant mass transfer effects on ex situ bioremediation rate of petroleum contaminated soils are briefly discussed. A simplified model of contaminant migration in prepared beds is presented. It is assumed that the place where the bioremediation is taking place is homogenous and engineered well enough to provide appropriate amounts of oxygen, moisture and nutrients to the microorganisms so they are capable to degrade contaminants at rate they become available. This enables one to assume that concentration of contaminants dissolved in soil water is close to zero. A consequence of such an approach is, that rates of contaminant mass transfer calculated in the model are the highest possible in the regarded case. Comparison of degradation rates calculated using the model with those obtained experimentally provides useful information concerning optimal conditions for the whole remediation process (provided physicochemical characterization of the system in question is adequate):

- if calculated rates of contaminant removal do not differ significantly from experimental ones, there is high probability that bioremediation conditions are close to optimal
- if experimental rates are distinctively lower than calculated, bioremediation conditions like aeration rate, nutrient availability or toxicity level are probably far from being optimal.

Recenzent: Prof. dr hab. Barbara Maliszewska-Kordybach