

Tomasz SUPONIK, Dymitr CZECHOWICZ
Politechnika Śląska

BIODEGRADACJA WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W TECHNOLOGII PRB DLA WÓD GRUNTOWYCH WYBRANEGO SKŁADOWISKA ODPADÓW

Streszczenie. W artykule przedstawiono model numeryczny oczyszczania benzenu z wód gruntowych za pomocą technologii PRB. Określono parametry charakteryzujące procesy biodegradacji benzenu, które zachodziły na materiale aktywnym składającym się z piasków oraz granulowanego torfu.

AROMATIC HYDROCARBONS BIODEGRADATION IN PRB TECHNOLOGY FOR A GIVEN INDUSTRIAL WASTE DUMP'S GROUNDWATER

Summary. In this paper groundwater treatment model of aromatic hydrocarbons by PRB technology has been presented. The biodegradation process has been proceed on the active material which consist of sand and granular peat. Moreover, a model's needful biodegradation benzen's parameter has been calculated.

1. Wprowadzenie

Składowiska odpadów powstałe w wyniku rozwoju przemysłu ciężkiego oraz bytowania człowieka stanowią obecnie poważny problem dla środowiska naturalnego. Nie tylko niszczą one walory krajobrazowe, ale są poważnym zagrożeniem dla wód powierzchniowych i podziemnych. Na terenie województwa śląskiego spektakularnym przykładem zagrożenia tej grupy wód jest składowisko odpadów przemysłowych Hajduki. Na obiekcie tym przez około 50 lat lokowano toksyczne odpady przemysłowe, wśród których dominowały szlamy wapienne zafenolowane po kaustyfikacji sody, odpady po produktach smolistych, osady z oczyszczania ścieków oraz popioły lotne i żużle [1]. Lokowane na składowisku odpady

płynne i półpłynne oraz wylugowane zanieczyszczenia przedostawały i przedostają się wraz z opadami atmosferycznymi przez strefę aeracji osiągając warstwę wód gruntowych, a w dalszym ciągu staw Kalina. W latach 1993 – 1994 w celu ograniczenia migracji zanieczyszczeń poza teren składowiska jego podłoże gruntowe zostało opasane ekranem przeciwfiltracyjnym, którego lokalizację przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Lokalizacja ekranu przeciwfiltracyjnego w obszarze składowiska odpadów przemysłowych „Hajduki”

Fig. 1. Cut-off wall location in the industrial waste dump “Hajduki” area

Analiza chemiczna wód gruntowych przedstawiona w pracy [4] wskazuje na obecność dużych ilości związków organicznych, wśród których dominują węglowodory aromatyczne oraz fenole. W dalszej części pracy benzen, ze względu na jego toksyczność oraz najwyższą spośród węglodorów aromatycznych zawartość w wodach gruntowych, będzie stanowił podstawę oceny skuteczności zabiegów remediacji analizowanych wód gruntowych.

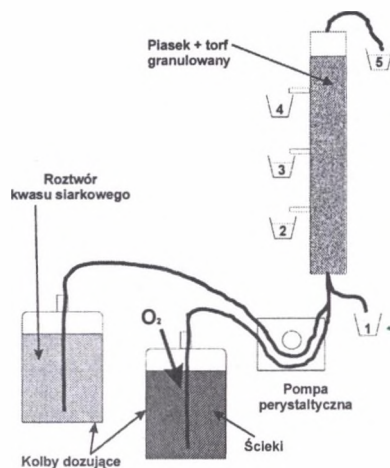
Interesującym sposobem likwidacji zanieczyszczeń w środowisku wodnym jest technologia PRB - przepuszczalnej bariery aktywnej. W technologii tej zanieczyszczenia usuwane są bezpośrednio w warstwie wodonośnej w wypełnionej odpowiednim materiałem barierze aktywnej. Większość prac i wykonanych dotychczas instalacji dotyczyło zanieczyszczeń chlorowęglowodorowych, a materiałem oczyszczającym było głównie żelazo granulowane. Często jednak obecność w wodach gruntowych zanieczyszczeń, takich jak węglowodory aromatyczne oraz ich pochodne, spowodowała konieczność poszukiwania i wykorzystania również innych procesów oraz materiałów oczyszczających. Szczególnie obiecujące w odniesieniu do tych związków wydaje się włączenie do działań remediacyjnych procesów biotechnologii, w tym procesów rozkładu węglowodorów przy użyciu mikroorganizmów [5].

2. Biodegradacja węglowodorów aromatycznych

Wśród mikroorganizmów w naturalnym środowisku wodnym występują populacje zdolne do rozkładu węglowodorów traktując je jako źródło węgla i/lub energii. Mikroorganizmy są jednak w stanie rozkładać ograniczony zakres węglowodorów. Benzen należy do związków, które stosunkowo łatwo ulegają biodegradacji, a ogólna jego reakcja utleniania wygląda następująco [3]:



W celu wyznaczenia parametrów charakteryzujących procesy biodegradacji benzenu wody gruntowe pobrane z obszaru rozpatrywanego składowiska odpadów, nazywane dalej ściekami, przepuszczano przez kolumnę filtracyjną i poddawano procesom oczyszczania. Podczas badań tempo przepływu ścieków oraz warunki panujące w kolumnie były tak dobrane, aby odwzorować naturalny charakter warstwy wodonosnej w barierze aktywnej. Schemat instalacji użytej do symulacji przepływu ścieków przez barierę aktywną przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Instalacja wykorzystana do symulacji przepływu i oczyszczania ścieków; 1, 2, 3, 4, 5 – punkty poboru ścieków

Fig. 2. Measuring place for sewage flow and treat simulation; 1, 2, 3, 4, 5 – sampling points

Integralną częścią instalacji badawczej była szklana kolumna filtracyjna wypełniona do wysokości 55 cm mieszaniną piasków gruboziarnistych i granulowanego torfu w proporcji objętościowej 8/2. Kolumna filtracyjna posiadała trzy boczne punkty poboru ścieków 2, 3, 4 oddalone od siebie o 15 cm. Jako dominujący szczep bakterii w wodach gruntowych obszaru składowiska zidentyfikowano *Bacillus Cereus* oraz *Staphylococcus sciuri*, *Pseudomonas*

putida i *Corynebacterium* [1]. Wymienione mikroorganizmy uznane zostały jako zdolne do biodegradacji węglowodorów, co wykazano w pracy [6].

Pomimo obecności przedstawionych wyżej autochtonicznych mikroorganizmów oraz wykazania wysokiej skuteczności procesów rozpadu biologicznego w oczyszczaniu z wód gruntowych benzenu, w rozpatrywanym środowisku wodnym wystąpić mogą niesprzyjające warunki, wpływające hamująco na dynamikę rozwoju mikroorganizmów i tym samym na przebieg rozkładu biologicznego. Należą do nich: niska ilość tlenu, wysoki poziom pH oraz toksyczność zanieczyszczeń.

W celu dostarczenia tlenu w ilości zapewniającej korzystny bilans tlenowy dla wspomaganiania naturalnych procesów biodegradacji ścieki w kolbie dozującej napowietrzano w systemie ciągłym za pomocą napowietrzacza akwaryjnego.

W wodach gruntowych składowiska odpadów Hajduki nie stwierdzono obecności toksycznych dla mikroorganizmów chloru i pestycydów, a stężenie metali ciężkich było niższe od 10 mg/dm^3 , co pozwala na biologiczne uzdatnianie wody i nie powinno istotnie zakłócić procesów biodegradacji [1]. W analizowanych ściekach niepokojąco wysoki był jednak poziom pH. Dlatego w celu stworzenia warunków odpowiednich dla biodegradacji ścieki przed 1 punktem poboru ścieków postanowiono zobojętniać roztworem kwasu siarkowego. Roztwór ten otrzymywano przez dodanie do 1 dm^3 wody destylowanej $0,5 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu siarkowego, otrzymując w ten sposób poziom pH równy około 2. Roztwór kwasu dozowano za pomocą pompy perystaltycznej równoległe do przewodu tłoczącego ścieki. Wydajność pompowania roztworu stanowiła około 10 % wydajności całkowitej.

Po rozpoczęciu dozowania roztworu kwasu siarkowego w punkcie poboru ścieków 1 uzyskano odczyn o wartości około 7,5 pH, co zgodnie z pracą [6] stanowi bardzo dobre warunki do biodegradacji węglowodorów aromatycznych. Po osiągnięciu stabilności oczyszczania, tj. po 35 dniach od rozpoczęcia badań kolumnowych, w celu określenia parametrów rozpadu biologicznego benzenu badano jego stężenie w punktach poboru ścieków nr 1, 2, 3, 4, 5 dla różnych prędkości przepływu ścieków. Prędkości te zostały ustalone w modelu numerycznym rozpatrywanego składowiska odpadów za pomocą modułu *Modpath* programu *Visual MODFLOW 2.8*, w miejscach potencjalnych lokalizacji stref oczyszczania. Badania w warunkach laboratoryjnych prowadzono w temperaturze 21°C . Konieczne więc było określenie spadku zanieczyszczeń dla temperatury odpowiadającej wodom gruntowym na głębokości od 5–15 m w środkowoeuropejskiej szerokości geograficznej, tj. dla temp. 10°C [3]. Warunki te otrzymano schładzając w chłodziarce ścieki do temperatury 10°C i obniżając temperaturę w pomieszczeniu laboratoryjnym do warunków

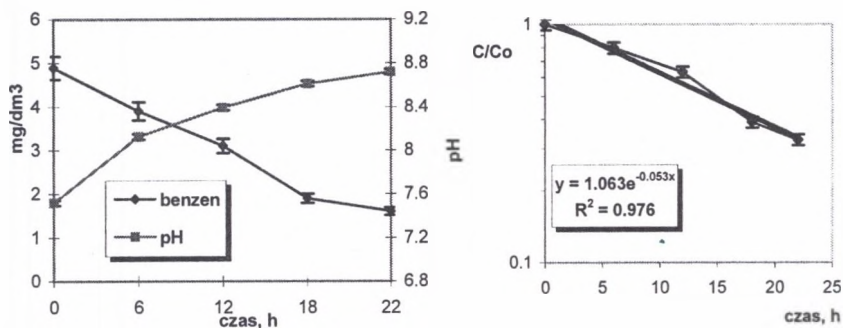
atmosferycznych panujących w miesiącu marcu. Temperatura w analizowanym czasie wokół stanowiska badawczego kształtowała się w zakresie od 7 – 14°C. Na rysunkach 3a, 4a, 5a przedstawione zostały wyniki badań zmian stężeń benzenu oraz odczynu pH dla założonych prędkości przepływu ścieków 0,6 m/dobę, 1,5 m/dobę oraz dla temperatury obniżonej do wartości około 10°C, w której ścieki pompowano z prędkością 1,02 m/dobę. Proces rozpadu biologicznego opisano za pomocą równania kinetyki rozpadu zwanego prawem rozpadu:

$$C = C_0 e^{-\lambda \cdot t}, \quad (1)$$

gdzie :

- λ - tempo biodegradacji (stała rozpadu), [1/h],
- C - początkowe stężenie substancji w ściekach [mg/dm³],
- C_0 - stężenie substancji w ściekach po czasie t [mg/dm³],
- t - czas trwania procesu, [h],
- C/C_0 - względne stężenie substancji.

Parametr λ otrzymano poprzez graficzne przedstawienie równania kinetyki rozpadu w postaci $C/C_0 = f(t)$. Na rysunkach 3b, 4b, 5b przedstawiono charakterystyki dla każdego omówionego wariantu analizy.

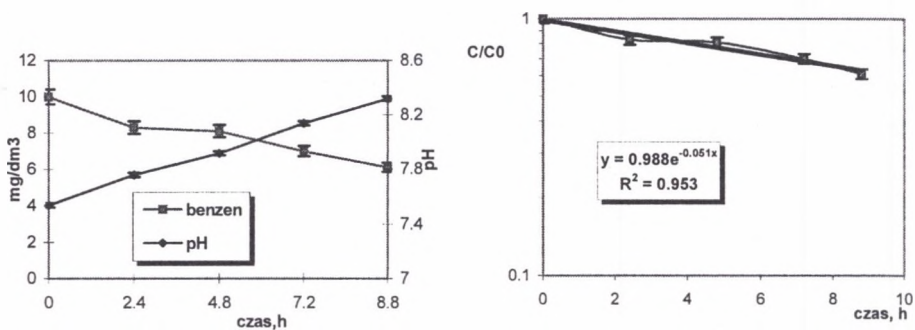


a)

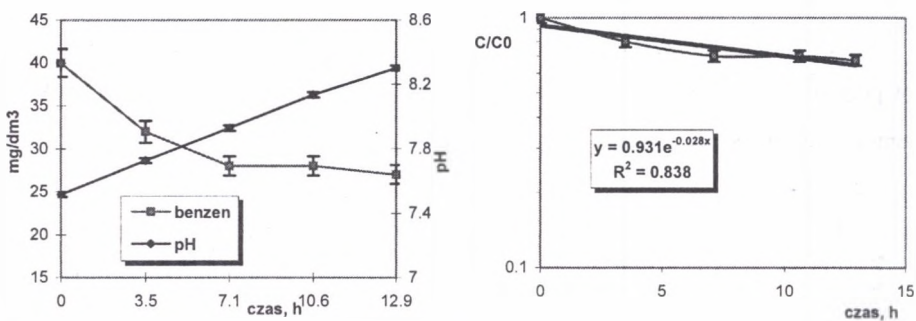
b)

Rys. 3. a) Wykres zmian stężenia benzenu i odczynu pH w czasie t , b) względne stężenie benzenu – określone w temperaturze 21°C dla prędkości przepływu ścieków 0,6 m/dobę

Fig. 3. a) Column concentration profiles of benzene and pH, b) pseudo first-order biodegradation rate of benzene for temperature 21°C and sewage flow velocity 0,6 m/day



a) b)
Rys. 4. a) Wykres zmian stężenia benzenu i odczynu pH w czasie t, b) względne stężenie benzenu – określone w temperaturze 21°C dla prędkości przepływu ścieków 1,5 m/dobę
Fig. 4. a) Column concentration profiles of benzene and pH, b) pseudo first-order biodegradation rate of benzene for temperature 21°C and sewage flow velocity 1,5 m/day



a) b)
Rys. 5. a) Wykres zmian stężenia benzenu i odczynu pH w czasie t, b) względne stężenie benzenu – określone w temperaturze 10°C dla prędkości przepływu ścieków 1,02 m/dobę
Fig. 5. a) Column concentration profiles of benzene and pH, b) pseudo first-order biodegradation rate of benzene for temperature 10°C and sewage flow velocity 1,02 m/day

Stała rozpadu benzenu w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 21°C, określona dla różnych prędkości przepływu ścieków w kolumnie filtracyjnej, waha się w zakresie od 1,23 – 1,26 1/dobę i odpowiada czasowi połowicznego rozpadu w zakresie od 13,15 – 13,51 h. Prędkość procesów rozpadu zależy jednak w dużym stopniu od temperatury. Dlatego istotną kwestią jest korekta tempa biodegradacji do temperatury panującej w warunkach wód gruntowych. Zależność biodegradacji od temperatury można przedstawić używając wskaźnika Q_{10} , określającego krotność wzrostu szybkości biodegradacji ze wzrostem temperatury o 10°C. Dla temperatury podnoszącej się od 11°C do 21°C wartość wskaźnika Q_{10} wynosi 2.1 [3]. Wykorzystując wskaźnik Q_{10} dla analizowanych ścieków tempo biodegradacji benzenu

obniżyłoby się do wartości równej około 0,59 1/dobę. Wynik tempa biodegradacji benzenu uzyskany w warunkach laboratoryjnych dla temperatury 10°C jest jednak wyższy od przedstawionego i wynosi 0,68 1/dobę. Ponieważ zgodnie z pracą [6] poszczególne grupy drobnoustrojów wykazują duże zróżnicowanie wymagań i różną tolerancję w stosunku do temperatury, wartości uzyskane w laboratorium uznano za prawidłowe i pomimo trudności z utrzymaniem stałej temperatury 10°C w warunkach laboratoryjnych zastosowano je w modelu numerycznym w rozdziale 3.

Podczas wykonywania badań laboratoryjnych zaobserwowano, iż procesy biodegradacji zachodziły w zakresie od 7,5 pH - w 1 punkcie poboru ścieków, do wartości 8,7 pH - w punkcie 5. W końcowym etapie oczyszczania warunki rozpadu biologicznego były ze względu na wysoki odczyn ścieków niekorzystne. Dlatego przypuszcza się, iż można osiągnąć wyższe tempo rozpadu węglowodorów obniżając odczyn pH na całej długości kolumny filtracyjnej, czego potwierdzeniem może być wyższa wartość tego parametru zaprezentowana w pracy [2], gdzie maksymalny czas połowicznego rozpadu dla biodegradacji węglowodorów aromatycznych, krezolu, naftalenu i fenoli został ustalony na 8,8 h, co daje stałą rozpadu równą 1,89 1/dobę.

Stopień dopasowania wyników uzyskanych z doświadczeń do linii trendu charakteryzującej tempo biodegradacji uzyskano poprzez wyznaczenie współczynnika determinacji R^2 . Dla badań laboratoryjnych określonych w temperaturze 21°C współczynniki te były wyższe od 0,95, co świadczy o dobrym dopasowaniu danych eksperymentalnych i wskazuje, iż procesy biodegradacji można opisać za pomocą modelu pierwszego rzędu. W warunkach sztucznie obniżonej temperatury współczynnik determinacji był zdecydowanie niższy i wynosił 0,84. Wynik ten tłumaczy się trudnościami utrzymania stałej temperatury w warunkach laboratoryjnych. Badanie tempa biodegradacji w obniżonej temperaturze należy prowadzić w komorach klimatyzacyjnych, a przed ich realizacją ścieki należy wychładzać do temperatury otoczenia i ze względu na zmianę warunków pompować do ponownego osiągnięcia stanu ustalonego.

3. Model oczyszczania węglowodorów aromatycznych w barierze aktywnej

W przypadku obecności ekranu przeciwfiltracyjnego wokół skażonego obszaru wód gruntowych strefę oczyszczania, zwaną w tym systemie przeponą aktywną, tworzy się przez otwarcie ekranu przeciwfiltracyjnego w takim miejscu i stosując takie parametry

geometryczne przepony aktywnej, które zapewnią maksymalną i skuteczną likwidację zanieczyszczeń [5].

Otrzymany na podstawie analizy materiałów dokumentacyjnych i przedstawiony w postaci modelu numerycznego rozpatrywany obszar o wymiarach 400/380 m [5] poddano procedurze optymalizacji parametrów geometrycznych przepony aktywnej, w wyniku której otrzymano optymalną lokalizację, szerokość, orientację oraz grubość przepony aktywnej a i b. Wymienione parametry geometryczne oraz miejsce występowania przepon aktywnych przedstawiono w postaci rysunków poniżej. Uzyskana w poprzednim rozdziale stała rozpadu benzenu posłużyła w przedstawionym modelu numerycznym jako dana wejściowa charakteryzująca procesy oczyszczania wód gruntowych w obu przeponach aktywnych.

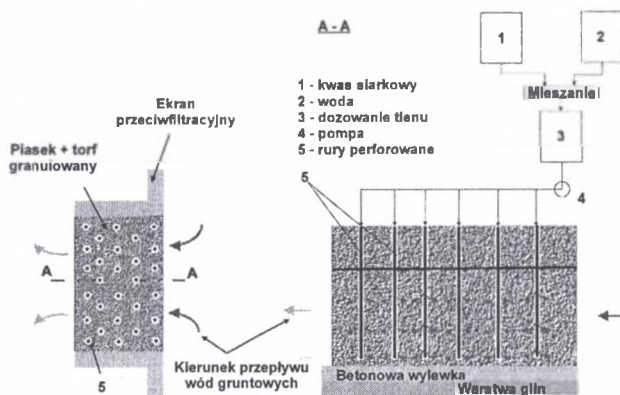


Rys. 6. Lokalizacja oraz parametry geometryczne przepony aktywnej a i b
Fig. 6. Reactive barriers location and geometrical parameters

Koniecznym działaniem w zaproponowanym sposobie oczyszczania wód gruntowych było stworzenie w obu przeponach aktywnych warunków niezbędnych do prawidłowego przebiegu procesów biodegradacji. Do warunków tych należą zapewnienie minimalnego poziomu natlenienia oraz osiągnięcie w przeponie aktywnej a odczynu na poziomie bliskim wartości 7 pH (odczyn w przeponie aktywnej b jest obojętny, co wynika z badań chemicznych przedstawionych w pracy [4]). Stworzenie przedstawionych warunków możliwe jest przez załaczanie do gruntu wody, która w przeponie aktywnej a byłaby nośnikiem tlenu oraz kwasu siarkowego o odpowiednim stężeniu, zaś w przeponie aktywnej b tylko nośnikiem tlenu. Koncepcję zastosowania tego typu rozwiązania przedstawiono na rys. 7.

Ważnym aspektem podczas rozpatrywania wtłaczania wód do gruntu jest określenie jednostkowego wydatku pompowania wody oraz ustalenie wzajemnej odległości między punktami jej dozowania. Jednostkowy wydatek pompowania nie powinien przyjmować ani

zbyt wysokich, ani zbyt niskich wartości, gdyż z jednej strony może powodować miejscowe cofanie się wód gruntowych i nierównomierny ich przepływ w przeponie aktywnej, z drugiej zaś konieczność zastosowania dużej ilości punktów dozowania, pogrubienie przepony aktywnej oraz wzrost kosztów inwestycyjnych. Optymalizacja wzajemnych odległości punktów dozowania wody oraz wydatków jednostkowych pompowania wymaga przeprowadzenia dalszych wnikliwych badań numerycznych oraz laboratoryjnych. Dla niniejszych warunków przyjęto jako jednostkowy wydatek pompowania wartość $0,1 \text{ m}^3/\text{dobę}$. W modelu numerycznym w obu przeponach aktywnej punkty dozowania wody były oddalone od sąsiednich o $1,5 \text{ m}$, co spowodowało, iż w przeponie aktywnej a było 78 punktów dozowania w 6 równoległych rzędach, natomiast w przeponie aktywnej b 36 punktów w 4 rzędach. Całkowity wydatek wody pompowanej do przepon aktywnej a i b wyniósł odpowiednio $7,8 \text{ m}^3/\text{dobę}$ oraz $3,6 \text{ m}^3/\text{dobę}$.



Rys. 7. Koncepcja stworzenia w przeponach aktywnych warunków sprzyjających biodegradacji
Fig. 7. Idea for creating proper biodegradation conditions in reactive barriers

W celu określenia skuteczności oczyszczania wód gruntowych składowiska odpadów przy wykorzystaniu w przeponach aktywnych procesów biodegradacji wykonano analizę porównawczą modelu bez oraz z zastosowaniem przepon aktywnych. Analiza porównawcza obu modeli była wykonywana dla tych samych warunków czasowo-przestrzennych. Na rysunku 8. przedstawiono wyniki symulacji przed oraz po zastosowaniu przepon aktywnych, zaś w tabl. 1 zestawiono wyniki stężeń benzenu odczytanych z piezometrów zlokalizowanych wzdłuż wschodniej linii brzegu stawu (rys.6) przed i po zastosowaniu procesów oczyszczania.

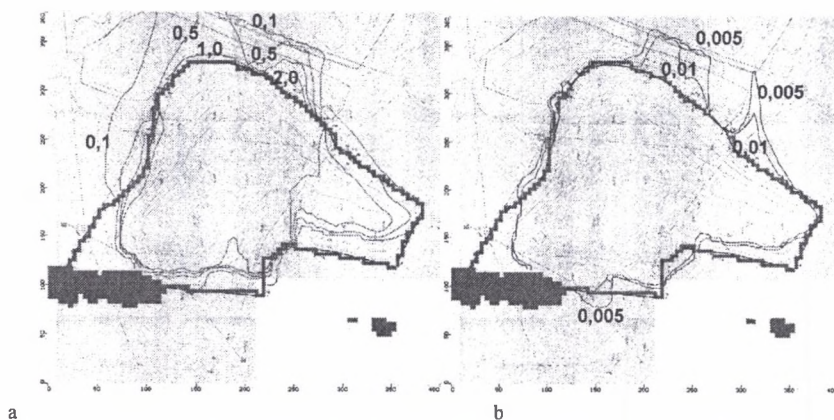
W otrzymanym modelu numerycznym najwyższa skuteczność oczyszczania występuje w piezometrach zlokalizowanych w obszarach oddziaływania obu przepon aktywnych, tj. w piezometrach 2, 3, 4, 7, 8 i waha się od 98,8 % do 99,8 %. W obszarze widocznego na rysunku 8b wycieku zanieczyszczeń pomiędzy przeponami aktywnymi a i b, tj.

w piezometrach 5, 6, skuteczność oczyszczania spada do wartości 93,0 % i jest wynikiem przenikania zanieczyszczeń pod oraz przez ekran przeciwfiltracyjny. Niższa skuteczność oczyszczania występuje również w piezometrach 1, 9 i wynika z przenikania zanieczyszczeń przez ekran przeciwfiltracyjny w południowej oraz północno-zachodniej stronie składowiska. Wartości stężeń w tych piezometrach są jednak bardzo niskie i nie stanowią istotnego problemu dla środowiska naturalnego.

Tablica 1

Sprawność oczyszczania oraz wyniki stężeń benzenu odczytane z piezometrów zlokalizowanych wzdłuż stawu Kalina (rys.6) przed i po wykonaniu przepon aktywnych

Badany parametr	Nr piezometru									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
benzen w $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ przed zastosowaniem przepon aktywnych	0,096	0,290	0,533	0,543	0,351	0,344	0,702	0,396	0,062	0,000
benzen w $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ po zastosowaniu przepon aktywnych	0,003	0,003	0,001	0,003	0,009	0,024	0,008	0,004	0,002	0,000
sprawność oczyszczania w %	95,8	98,9	99,8	99,4	97,4	93,0	98,8	98,9	96,7	-



Rys. 8. Rozkład stężeń benzenu w mg/dm^3 : a) przed zastosowaniem przepon aktywnych, b) po zastosowaniu przepon aktywnych

Fig. 8. Plume of the benzene, in ppm: a) before applying reactive barriers b) after applying reactive barriers

4. Wnioski

Modelowanie numeryczne oraz badania laboratoryjne zaprezentowane w niniejszym artykule potwierdzają możliwość zastosowania procesów biodegradacji w technologii PRB w remediacji wód gruntowych składowiska odpadów. Koniecznym działaniem prawidłowego przebiegu tych procesów jest jednak osiągnięcie w przeponie aktywnej a odczynu wód na

poziomie około 7 pH oraz stworzenie w obu przeponach aktywnych warunków tlenowych. Przedstawiona na rys. 7 koncepcja stworzenia odpowiednich warunków dla procesów biodegradacji wymaga jednak dalszych wnikliwych badań numerycznych oraz laboratoryjnych, które mają na celu określenie wzajemnych odległości punktów dozowania wód do gruntu oraz jednostkowych wydatków ich pompowania.

LITERATURA

1. COMCO MARTECH POLSKA sp. z o.o. Projekt stawu Kalina. Trzecie kwartalne sprawozdanie z postępu prac, czerwiec 1992.
2. Kalin R. i in.: Biologically reactive PRB cells for treatment of organic gas works contamination. School of Civil Engineering, Queen's University Belfast. Prezentacja. www.qub.ac.uk
3. Malina G., Szczepański A.: Likwidacja zanieczyszczeń substancjami ropopochodnymi w środowisku wodno-guntowym. PIOŚ, Warszawa 1994.
4. POL-OTTO Zakład Ochrony Środowiska. Pruszków. Sprawozdanie z przeprowadzonych pomiarów i badań wody z piezometrów zlokalizowanych wokół składowiska należących do Zakładów Chemicznych Hajduki SA w Chorzowie, lipiec 2001.
5. Suponik T.: Model oczyszczania węglowodorów aromatycznych z wód gruntowych wybranego składowiska odpadów przy zastosowaniu technologii PRB. Zagadnienia interdyscyplinarne w górnictwie i geologii. Szklarska Poręba, styczeń 2003.
6. Surygała J.: Zanieczyszczenia naftowe w gruncie. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2000.

Recenzent: Prof. zw. dr hab. Lidia Chodyniecka

Abstract

High treatment efficiency of a benzen biodegradation with a sand and granular peat allows to use this materials as a reactive barrier's fillers. Biodegradation model confirms possibility to treat an organic contaminated groundwater, providing that proper conditions for that process will be assured. Idea for creating these conditions in reactive barriers has been proposed in this paper but farther investigations have to be conducted. Treatment efficiency estimated for piezometers lokated along Kalina pond vary between 93,0 % and 99,8 %, and depends on distance between piezometers and reactive barriers. The reason of this follows that in some places contaminated groundwater leaks out by cut-off wall.