

Kosztowo-efektywne metody oczyszczania środowiska gruntowo-wodnego zanieczyszczonego substancjami ropopochodnymi lub chlorowcoorganicznymi na przykładzie projektu UPSOIL

Janusz KRUPANEK, Mariusz KALISZ – Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Katowice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2010, 64, 6, 434-439

Pomimo dostępności wielu technik i technologii remediacji gruntu i wód podziemnych, dotychczasowe doświadczenia w zakresie rekultywacji terenów zdegradowanych wskazują wyraźnie na potrzebę dalszego ich rozwoju. Dotyczy to zwłaszcza skutecznego rozwoju technik bezinwazyjnych oczyszczania środowiska gruntowo-wodnego z zanieczyszczeń organicznych, z uwzględnieniem perspektywy zrównoważonego podnoszenia jakości gleb i pełnej rehabilitacji ich funkcji. W tym względzie realizowanych jest wiele prac współfinansowanych przez Komisję Europejską. Należy do nich projekt 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej UPSOIL, którego celem jest opracowanie metody efektywnie łączącej technologie chemiczne i biologiczne *in situ* oczyszczania gleb i wód podziemnych.

Huston, mamy problem...

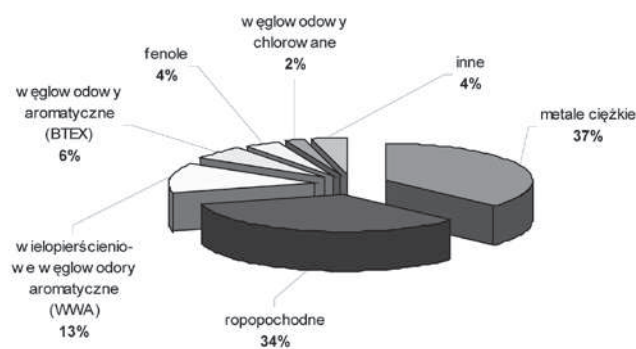
Przeprowadzone dotąd w Europie prace inwentaryzacyjne wskazują, że w krajach EU-25 istnieje około 3,5 mln terenów zanieczyszczonych, gdzie głównymi źródłami i grupami zanieczyszczeń gleby i wód podziemnych są:

- wody kopalniane, instalacji spalania, transport
- metale ciężkie
- rozlewy paliw (węglowodory) i substancji chemicznych w przemyśle
- czynniki odłuszczone, rozpuszczalniki – węglowodory chlorowane
- rozpuszczalniki, ropopochodne i węglowodory aromatyczne-benzen, toluen, xylen, etylen (BTEX)
- procesy zgazowania oraz procesy niepełnego spalania: wielopierścieniowe związki aromatyczne (WVA)
- pozostałości po działalności wojskowej.

Z uwagi na złożoność zagadnienia i wysokie ryzyko środowiskowe związane z zanieczyszczeniem zasobów wód podziemnych, szczególne znaczenie ma zanieczyszczenie środowiska wodno-gruntowego. Dotychczasowe doświadczenia pokazują, że remediacja zanieczyszczonych gruntów i wód podziemnych jest procesem powolnym, a skala działań naprawczych wymaga poniesienia znaczących nakładów, odpowiednich warunków prawnych i wspomaganie działań w sferze publicznej. Od strony technicznej konieczna jest jednocześnie dostępność skutecznych rozwiązań i sposobów remediacji, oraz odpowiedniego potencjału wykonawczego. Wg kryterium ryzyka zdrowotnego i środowiskowego, szczególnie istotny problem stanowią zanieczyszczenia organiczne, obejmujące najczęściej związki ropopochodne, węglowodory aromatyczne, BTEX oraz węglowodory chlorowane. Udział poszczególnych typów zanieczyszczeń wg wykonanych inwentaryzacji, przedstawiono na rysunku 1.

Rekultywacja zanieczyszczonego środowiska gruntowo-glebowego powinna uwzględniać trzy osie optymalizacji i doskonalenia rozwiązań:

- KOSZTY – konieczność zwiększania efektywności kosztowej remediacji
- CZAS – remediacja powinna pozwalać na szybkie uwalnianie terenów dla potrzeb rozwoju urbanistycznego, przemysłowego i rewitalizacji środowiska



Rys. 1. Główne typy zanieczyszczeń na zinventaryzowanych na terenach zanieczyszczonych

- ZRÓWNOWAŻENIE – stosowane technologie powinny gwarantować jednocześnie eliminację problemu dalszej odpowiedzialności za degradację terenu oraz utrzymanie i przywrócenie funkcji gleby.

Dotychczasowe doświadczenia

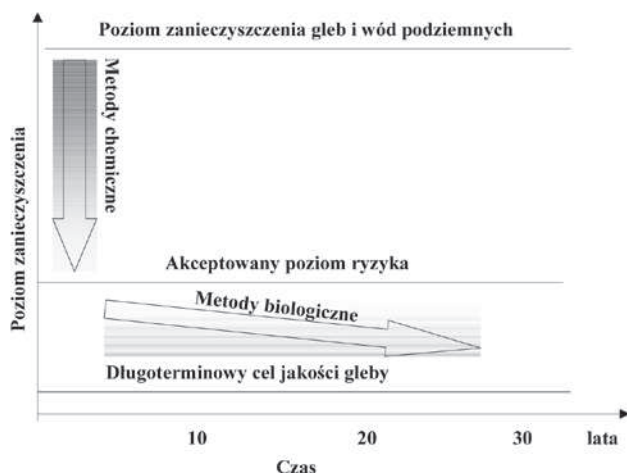
Stosowane powszechnie tradycyjne rozwiązania rekultywacyjne *ex situ*, takie jak usuwanie (wymiana) zanieczyszczonego gruntu i składowanie go jako odpadu niebezpiecznego, nie gwarantują pełnego przywrócenia jakości gleb, prowadząc często do zaburzeń ich funkcji; są kosztowne ze względów społeczno-ekonomicznych oraz przyjętej technologii. W wielu przypadkach, zwłaszcza gdzie wymagana jest minimalizacja czasu prowadzenia remediacji, a tereny zanieczyszczone mają niewielką powierzchnię (m.in. przygotowanie terenów inwestycyjnych), stosowanie tych technik jest uzasadnione. W określonych warunkach rozwiązania takie są preferowane z uwagi na ich względną wiarygodność oraz skuteczność. Jak już wspomniano – minusem są relatywnie wysokie koszty (zwłaszcza na terenach o dużym i rozległym zanieczyszczeniu) oraz zaburzenie naturalnych warunków glebowych i hydrogeologicznych związanych z wymianą gruntu i brak wizji zrównoważonego podnoszenia jakości gleb po zakończonej remediacji. Znacznie bardziej odpowiednie w tym względzie są bezinwazyjne techniki *in situ* oczyszczania gruntów i wód podziemnych, których niewątpliwą zaletą, poza oczywistymi korzyściami przyrodniczymi wynikającymi z braku konieczności naruszania struktury gleby, jest możliwość prowadzenia aktywnej remediacji na terenach zurbanizowanych, przemysłowych czy komunikacyjnych z istniejącą rozwiniętą infrastrukturą, w czasie normalnego cyklu użytkowania terenu zgodnie z jego funkcją czy przeznaczeniem.

Pomimo licznych doświadczeń, bogatej wiedzy i dobrze rozwiniętych technologii rekultywacji, wciąż istnieją duże możliwości zwiększania skuteczności prowadzonych prac remediacyjnych. Innowacyjność w tym względzie dotyczy m.in. kompleksowych rozwiązań, łączących znane i dostępne techniki, zmierzających do minimalizacji kosztów z założeniem osiągnięcia akceptowalnych poziomów ryzyka. Jednym z możliwych rozwiązań jest podejście łączące chemiczne i biologiczne techniki bezinwazyjne *in situ*, oparte na krótkoterminowym procesie

remediacji z dalszym długoterminowym procesem rehabilitacji środowiska (procesy samooczyszczania środowiska).

Innowacyjne podejście do rekultywacji środowiska gruntowo-wodnego – przykład projektu UPSOIL

Podejście do oczyszczania środowiska wodno-gruntowego, będące założeniem projektu UPSOIL: „Rozwój kosztowo-efektywnych biogeochemicznych sposobów remediacji na rzecz trwałego podnoszenia jakości gleb” (**Sustainable Soil Upgrading by Developing Cost effective Biogeochemical Remediation approaches –acronym: UPSOIL**) opiera się na inteligentnym połączeniu chemicznych i biologicznych metod remediacji (rys. 2).



Rys. 2. Idea remediacji środowiska w projekcie UPSOIL

Projekt realizowany jest w latach 2009–2012 w ramach 7. Programu Ramowego Unii Europejskiej. W projekcie uczestniczy 7 jednostek naukowo-badawczych, w tym: Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, VITO –TMP (Belgia), WUR i Deltares (Holandia), Labein Tecnalia (Hiszpania), ECOIND (Rumunia), SGI (Szwecja), oraz 8 przedsiębiorstw zajmujących się rekultywacją: ENACON i DEKONTA (Czechy), ECOREM-BALTIC (Litwa), POWIZ (Polska), EJLSKOV (Dania), BIUTEK (Austria) oraz GEOCISA i RDS (Hiszpania). Celem projektu jest opracowanie skutecznego sposobu łączenia (bio)chemicznych metod *in situ* remediacji zanieczyszczenia związkami organicznymi przez rozwój skutecznych technologii szybkiego, kosztowo-efektywnego, zintegrowanego oczyszczania źródła i chmury zanieczyszczeń, które pozwalają na osiągnięcie akceptowanych poziomów ryzyka oraz zapewnia maksymalne wykorzystanie potencjału rehabilitacji gleby w długim okresie czasu. Cele projektu UPSOIL są określone w trzech obszarach problemowych:

- udoskonaleniu istniejących biologicznych i chemicznych technologii remediacji *in situ* przez właściwe ich połączenie oraz optymalizację ich zastosowania
- opracowanie kompleksowego podejścia do zarządzania terenem (do oceny i zarządzania) rehabilitacji funkcji gleby na terenach zanieczyszczonych
- rozwój innowacyjnych technik mających potencjał wzmocnienia skuteczności biologicznych i chemicznych technologii *in situ*.

Założeniem projektu jest umiejętne łączenie znanych technologii dla stworzenia spójnego rozwiązania, w którym:

- struktura, własności oraz funkcje gleby są integralną częścią oczyszczania
- brane jest pod uwagę ryzyko powstania skutków ubocznych na terenach terenów o zróżnicowanym zanieczyszczeniu
- wykorzystany i stymulowany jest potencjał naturalnej regeneracji środowiska
- środki chemiczne są dokładnie dostarczane w miejsce występowania zanieczyszczenia w gruncie
- użyte w czasie rzeczywistym modelowanie oraz dynamiczny mo-

onitoring postępów remediacji umożliwiając zwrotną kontrolę procesu

- stosowany środek chemiczny ma postać, w której jest selektywny w stosunku do zanieczyszczenia oraz mniej degradujący środowisko gruntowo wodne
- opracowane wskaźniki pozwalają na przeprowadzenie diagnozy, czy żywe populacje mikroorganizmów glebowych są obecne, oraz czy dynamika mikrobiologiczna osiąga stopień, w którym występuje zdolność regeneracji środowiska.

Wybrane tereny do przeprowadzenia badań pilotażowych i testów polowych

Do przeprowadzenia badań testowych przewidzianych w ramach projektu, wskazane zostały 4 tereny przemysłowe, zanieczyszczone związkami organicznymi:

1. Teren kolejowy – punkt tankowania lokomotyw spalinowych oraz rejon mycia lokomotyw parowych i spalinowych. Ok. 40-letni okres eksploatacji terenu, od 1998 r. wyłączony z użytkowania (tankowanie), punkt mycia taboru zlikwidowany w latach 70. ub. w. Główne zanieczyszczenia: związki ropopochodne (diesel, nafta – badania szczegółowe w toku).

2. Teren przemysłowy – ok. 40-letni okres działalności zakładów chemicznych, obecnie wyłączony z użytkowania. Główne zanieczyszczenia: węglowodory chlorowane, m.in. dichlorometan (chlorek metylenu CH_2Cl_2), trichlorometan (chloroform CHCl_3), 1,2 – dichloroetan (ETE).

3. Teren przemysłowy – główne zanieczyszczenia: związki ropopochodne – kerozen (nafta). Wg badań chromatograficznych pobranych próbek: węglowodory C6-C18 (badania szczegółowe w toku).

4. Terminal portowy wybudowany w latach 1977-78 (nabrzeże), punkt tankowania statków. Teren częściowo wyłączony z użytkowania. Główne zanieczyszczenia: oleje mineralne i związki ropopochodne o charakterze paliwowym (głównie diesel), BTEX.

Prace polowe prowadzone na wybranych polach testowych dzielą się na dwie zasadnicze części:

FAZA I – aktywna remediacja, chemiczne usuwanie zanieczyszczeń

Założeniem jest zainicjowanie w środowisku prostych reakcji chemicznych (m.in. utleniania lub redukcji) w celu rozkładu związków zanieczyszczających do możliwie największego stopnia, przy utrzymaniu naturalnego potencjału gleby na poziomie umożliwiającym przebieg naturalnych procesów biodegradacji po zakończeniu działania czynnika chemicznego.

Reagenty podawane mogą być do środowiska w postaci ciekłej lub gazowej na drodze iniekcji, bądź dozowane do studni (piezometrów). Jednym z możliwych zastosowań jest podejście ISCO (**In-Situ Chemical Oxidation**). Ideą metody jest remediacja środowiska gruntowo-wodnego poprzez iniekcję do wód podziemnych (gruntu) związków chemicznych o charakterze utleniającym, celem destrukcji zanieczyszczeń występujących w postaci złożonych związków organicznych do związków prostych (nieszkodliwych), takich jak dwutlenek węgla i woda. Efektywność podejścia ISCO jest zdeterminowana m.in. czasem kontaktu utleniacza z zanieczyszczeniem, potencjałem utleniającym dozowanego środka, lokalną specyfiką ośrodka gruntowo-wodnego (typ gruntu, warunki hydrogeologiczne), podatnością zanieczyszczeń na rozkład przy użyciu stosowanego utleniacza i czasem jego połowicznego rozkładu. Parametry te decydują o ilości podawanego utleniacza i gęstości studni iniekcyjnych w przypadku procesu remediacji prowadzonego w pełnej skali technicznej. Do najczęściej używanych związków utleniających należą:

- czynnik Fentona OH^\bullet
- aktywowany nadsiarczan $\text{SO}_4^{\bullet -}$
- ozon O_3

Inicjowane reakcje chemiczne – skuteczne i uniwersalne dla wielu zanieczyszczeń

Rodzaj zanieczyszczenia	Utleniacz				
	MnO ₄	S ₂ O ₈	SO ₄ -•	czynnik Fentona	O ₃
Węglowodory ropopochodne (paliwowe)	G	G/E	E	E	E
BTEX	P	G	G/E	E	E
Fenole	G	P/G	G/E	E	E*
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	G	G	E	E	E
Chlorowane eteny (PCE, TCE, DCE, VC)	E	G	E	E	E
Chlorowane etany (TCA, DCA)	P	P	G/E	G/E	G
Polychlorowane Bifenyle (PCB)	P	P	P	P	G*

P (poor)- słaba skuteczność utleniania, G (good) – wysoka skuteczność utleniania, E (excellent) – bardzo wysoka skuteczność utleniania

*- kombinacja fazy gazowej i ciekłej utleniacza (np. ozon i nadmanganian etc.)

- nadsiarczan (np. sodu Na₂S₂O₈)
- nadtlenek wodoru H₂O₂
- nadmanganian (np. potasu lub sodu KMnO₄, NaMnO₄).

Związki te mogą bardzo szybko neutralizować szeroką gamę zanieczyszczeń organicznych, takich jak m.in.: węglowodory chlorowane, WWA, BTEX, fenole, TCE, PCE, DCE, VOC). Skuteczność utleniania jest zdeterminowana głównie przez potencjał utleniający dozowanego utleniacza (V). Inicjowane reakcje chemiczne są skuteczne i uniwersalne dla wielu zanieczyszczeń (tab. I).

Założeniem projektu jest dynamiczny monitoring postępów remediacji i użyte w czasie rzeczywistym modelowanie matematyczne (zarówno dynamiczne jak i procesów biochemicznych), w celu zwrotnej kontroli procesu.

FAZA II – procesy naturalnej biodegradacji

Zgodnie z założeniem projektu, po zakończeniu aktywnej remediacji chemicznej, potencjał biologiczny gleby powinien być wystarczający do wtórnego zainicjowania procesów naturalnej biodegradacji (samooczyszczania środowiska gruntowo-wodnego). W tym celu, podczas trwania eksperymentów polowych, prowadzone są badania aktywności mikroorganizmów glebowych i potencjału regeneracji środowiska.

Laboratorium i aspekty praktyczne

Prowadzone w projekcie kompleksowe badania laboratoryjne (chemiczne, biochemiczne, hydrogeologiczne i hydrogeochemiczne) stwarzają szansę poprawy oraz określenia zasad łączenia biologicznych i chemicznych metod *in situ*, jako kluczowych technologii na podstawie nowszej wiedzy technicznej dotyczącej efektywnego wykorzystania istniejących materiałów i narzędzi. Badania podstawowe w zakresie nowych innowacyjnych technik, narzędzi i materiałów otwierających, dają nowe możliwości dla podniesienia skuteczności metod biologicznych i chemicznych. Opracowane nowe materiały oraz nowe techniki są testowane w skali laboratoryjnej i pilotowej. Jednocześnie w pełni wykorzystywana jest istniejąca wiedza na temat zdolności gleby do samooczyszczania oraz opracowania skutecznych sposobów przywracania jej jakości, a także o długoterminowej rehabilitacji gleby (z zastosowaniem biologicznych oraz chemicznych metod), w celu stworzenia kompleksowych rozwiązań zrównoważonego przywracania jakości glebom z uwzględnieniem ryzyka skutków ubocznych oraz sposobami zarządzania i kontroli.

Opracowane na podstawie prac laboratoryjnych i koncepcyjnych metody i sposoby postępowania są następnie sprawdzane przy udziale małych i średnich przedsiębiorstw na wybranych terenach testowych, w realnych warunkach biznesowych, w celu pokazania ich stosowności oraz skuteczności. Wyniki są rozpowszechniane pod kątem zainte-

resowania możliwościami stosowania wyników projektu w skali technicznej. potencjalnych interesariuszy (w tym instytucji finansujących, przedstawicieli przemysłu, konsultatów, decydentów)

W podsumowaniu...

Dzięki przyjętym rozwiązaniom, zagadnienie podjęte w projekcie UPSOIL odnosi się do dwóch aspektów zrównoważonej remediacji: krótkiego czasu dla ponownego wykorzystania terenu (perspektywa inwestora/społeczno-ekonomiczna) oraz długoterminowej rehabilitacji własności gleby (aspekt ekologiczny). Stwarza to szansę włączenia w najlepsze praktyki biznesowe ponownego wykorzystania terenów zdegradowanych oraz spełniania społecznych oczekiwań zrównoważonego rozwoju.

Literatura

1. Siegrist R.L, Environmental Science and Engineering, 2006: Site Remediation Using Chemical Oxidation Techniques, report of NATO/CCMS Pilot Study "Prevention and Remediation in Selected Industrial Sectors: Small Sites in Urban Areas" Golden, Colorado USA.
2. Sperry K.L, Cookson J, Jr, 2002. "In Situ Chemical Oxidation- Design & Implementation" NJDEP Public Hearing Room.

Dr Janusz KRUPANEK ukończył Uniwersytet Śląski, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, specjalność ochrona środowiska (1989), Instytut Organizacji i Zarządzania w Przemśle ORGMASZ (2005), dr nauk ekonomicznych. Od 1989 r. zatrudniony w Instytucie Ekologii Terenów Uprzemysłowanych (IETU) w Katowicach, Zakład Zarządzania Środowiskowego, kierownik Zespołu Polityki Ekologicznej. Stanowisko: adiunkt. Posiada doświadczenie w zagadnieniach prawa ochrony środowiska oraz zarządzania środowiskowego. Zaangażowany w prace badawcze dotyczące zasobów odnawialnych, oceny ryzyka środowiskowego i zdrowotnego oraz eko-innowacyjności i rozwoju nowych technologii. Udział w wielu międzynarodowych projektach badawczych (UNEP, Programy Ramowe EU, WELCOME, INCORE, NORISC). W ramach projektu ETAP – *Plan działań na rzecz środowiska* (Environmental Technology Action Plan) zaangażowany w prace dotyczące rozwoju technologii środowiskowych w Polsce. Aktywne członkostwo w Polskiej Platformie Technologicznej Ochrony Środowiska, oraz w sieci naukowej ENVITECH-NET.

Mgr inż. Mariusz KALISZ ukończył Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska (1999) specjalność ochrona środowiska; AGH, Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki, Studia Podyplomowe „Otwarte systemy komputerowe (1999). Od 2000 r. zatrudniony w Instytucie Ekologii Terenów Uprzemysłowanych (IETU) w Katowicach, Zakład Ochrony Środowiska-Zespół Zagospodarowania Odpadów. Stanowisko: asystent. Posiada doświadczenie w zagadnieniach prawa ochrony środowiska, gospodarki odpadami, rewitalizacji terenów zdegradowanych, nowych technologii i eko-innowacyjności. Udział w wielu pracach, projektach badawczych i planistycznych dotyczących gospodarki odpadami, oraz innych aspektów ochrony środowiska.