

*Sebastian Iwaszenko**

BADANIE MOŻLIWOŚCI LIKWIDACJI PUNKTOWYCH ŹRÓDEŁ ZANIECZYSZCZEŃ WÓD PODZIEMNYCH WĘGLOWODORAMI CHLOROWANYMI

Streszczenie

W publikacji została poruszona tematyka likwidacji wtórnych źródeł zanieczyszczeń wód podziemnych węglowodorami chlorowanymi, przy wykorzystaniu metody bioremediacji w warunkach beztlenowych. Przedstawiono model matematyczny procesu bioremediacji z wykorzystaniem kinetyki Michaelisa-Menten, Monoda oraz kinetyki drugiego rzędu. Dokonano identyfikacji parametrów występujących w równaniach na podstawie zgromadzonych danych doświadczalnych. Wykonano symulacje dla różnych warunków procesu bioremediacji i przeanalizowano uzyskane wyniki.

Testing possibility of liquidation of point sources of underground waters contaminated with chlorinated hydrocarbons

Abstract

The article raises an issue of liquidation of secondary sources of underground waters contamination, using bioremediation method in oxygen-free conditions. A mathematical model of bioremediation process was presented with the use of Michaelis-Menten kinetics, Monod's but also kinetics of second-order. Identification of parameters occurring in equations was done on the basis of collected research data. Simulations for various bioremediation process conditions were made and the received results were analyzed.

WPROWADZENIE

Oczyszczanie środowiska wodno-gruntowego oraz ograniczanie zagrożenia powodowanego przez jego skażenie ma istotne znaczenie dla zdrowia ludzi i zwierząt, poprawy stanu sanitarnego środowiska, a także ochrony zasobów wody pitnej. Substancje chemiczne, niejednokrotnie toksyczne lub nowotworowe, po wprowadzeniu do środowiska wodno-gruntowego podlegają procesom fizykochemicznym, takim jak zjawiska transportu czy sorpcji. Mogą być wchłaniane przez rośliny i za ich pośrednictwem trafiać do łańcucha pokarmowego zwierząt i ludzi. Wskutek przepływu wód gruntowych przemieszczają się i mogą powodować skażenia podziemnych zbiorników wód. Substancje charakteryzujące się większą lotnością mogą dodatkowo stwarzać zagrożenie na drodze inhalacyjnej, przez uwalniające się z gruntu opary.

Spośród alifatycznych węglowodorów chlorowanych trichloroeten, ze względu na właściwości i zdolności rozpuszczania, był jednym z odczynników najczęściej stosowanych w przemyśle (elektronicznym, papierowym, chemicznym czy tekstylnym), jako składnik rozpuszczalników oraz uniwersalny środek odtłuszczający (Russell,

* Główny Instytut Górnictwa.

Matthews, Sewell 1992). Nie można też pominąć wykorzystywania tego związku podczas obróbki metali, prowadzenia prac lakierniczych czy też w pralniach chemicznych (Ndon, Randall 1999). Źródła literaturowe podają, że wraz z czterochloroetenem oraz trichloroetanem jest on najczęściej wykrywanym lotnym związkiem organicznym w wodach gruntowych w USA (EPA... 2007; ESIS; Fisher, Rowan, Spalding 1987). Skala zjawiska jest związana z wielkością produkcji trichloroetenu, która w krajach Unii Europejskiej w latach 90. była szacowana na 138 000 ton na rok (European Union Risk... 2004).

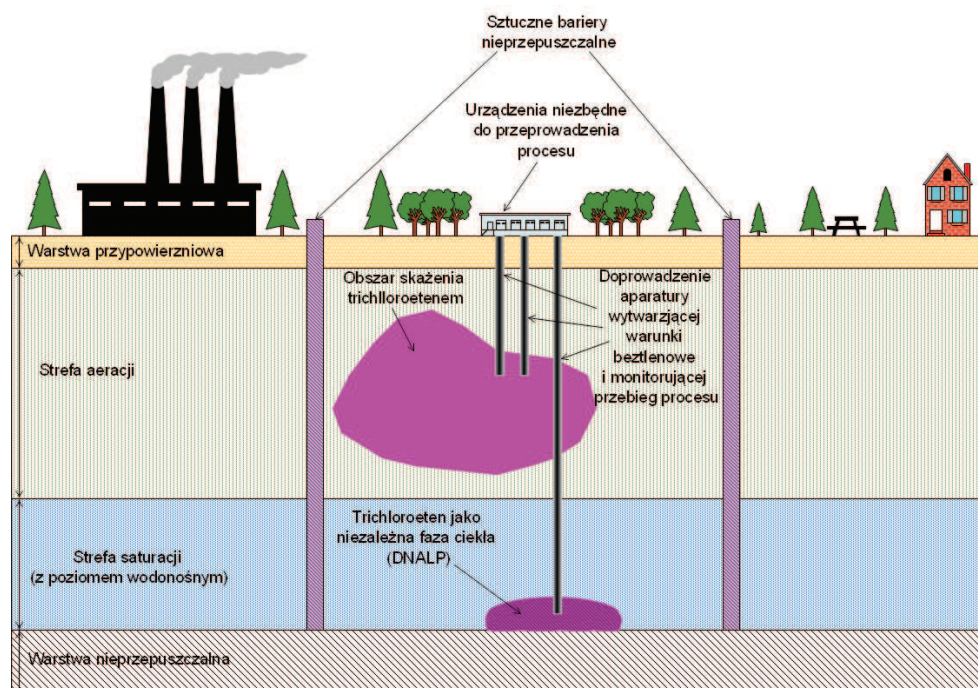
W badaniach skoncentrowano się na zagadnieniu likwidacji punktowych źródeł zanieczyszczenia wód podziemnych alifatycznymi węglowodorami chlorowanymi na przykładzie trichloroetenu. Dotyczyły one możliwości jego usuwania ze środowiska wodno-gruntowego przez wieloetapowy proces dehalogenacji, zachodzący w warunkach beztlenowych. Zastosowanie modelu matematycznego, którego parametry zostały określone na podstawie danych eksperymentalnych, pozwoliło na symulację przebiegu zjawiska dla wybranych scenariuszy skażenia. Zaproponowana koncepcja prowadzenia procesu może być podstawą do dalszych badań zmierzających do opracowania technologii oczyszczania.

1. BIOREMEDIACJA ANAEROBOWA *IN SITU*

Oczyszczanie gruntu skażonego trichloroetenem w warunkach *in situ* wymaga odpowiedniego przygotowania oczyszczanego obszaru. Ze względu na charakter technologii, w której wykorzystuje się zjawisko etapowej dehalogenacji trichloroetenu w warunkach anaerobowych, jest konieczne utworzenie w obszarze środowiska wodno-gruntowego objętego skażeniem, warunków beztlenowych, niezbędnych do przeprowadzenia procesu. Przyjęto założenie, że zastosowanie procesu beztlenowego będzie wymagało istnienia naturalnej bariery geologicznej zabezpieczającej przed dostępem powietrza atmosferycznego bądź bogatych w rozpuszczony tlen wód porowych od strony spągu. W praktyce oznacza to ograniczenie stosowalności technologii do obszarów, w których warstwa oczyszczanego gruntu znajduje się na warstwie skały o niewielkiej przepuszczalności, jak na przykład glina. Dodatkowo założono, że w rozpatrywanym obszarze nie występują znaczące przepływy wód gruntowych, które mogłyby doprowadzić do migracji trichloroetenu. Przygotowanie oczyszczanego obszaru wymaga zatem ograniczenia dostępu powietrza atmosferycznego oraz możliwości ulatniania się produktów procesu w kierunku poziomym oraz od strony powierzchni gruntu, a także wytworzenia, w tak zabezpieczonej przestrzeni, warunków beztlenowych. Obszar przed wymianą gazu z gazem z otoczenia w kierunkach poziomych można zabezpieczyć, konstruując sztuczne bariery geologiczne. Bariery takie można formować, na przykład z materiałów kompozytowych uzyskanych na bazie ubocznych produktów spalania, których właściwości fizykochemiczne mogą być zmieniane w szerokich granicach przez odpowiedni dobór ich składu (Huzarski 2007) (rys. 1).

Zastosowanie degradacji w warunkach anaerobowych jest możliwe, zwłaszcza na terenach objętych eksploatacją górniczą, ze względu na występowanie na nich obszarów o zmniejszonej zawartości tlenu w środowisku wodno-gruntowym (Chečko

2007). Zastosowanie procesu w takim terenie jest łatwiejsze, gdyż warunki beztlenowe (lub bliskie beztlenowym) są konsekwencją prowadzonej eksploatacji.



Rys. 1. Konceptja oczyszczania *in situ* gruntu skażonego trichloroetenem, z wykorzystaniem procesu dehalogenacji w warunkach beztlenowych

Fig. 1. Concept of soil contaminated with trichloroethane *in situ* treatment, using dehalogenation process in oxygen-free conditions

2. BADANIA LABORATORYJNE

2.1. Stanowisko badawcze

Badania procesu rozkładu trichloroetenu, zachodzącego w warunkach beztlenowych, wykonano w skali półtechnicznej, na specjalnie zaprojektowanym stanowisku badawczym. Medium oczyszczane stanowiła gleba ogrodnicza sztucznie skażona trichloroetenem. Konstrukcja stanowiska badawczego zapewniała możliwość utrzymania warunków beztlenowych w jego wnętrzu oraz pozwalała na monitorowanie podstawowych parametrów procesu (temperatury, stężenia tlenu w gazie nad powierzchnią gruntu, pomiaru potencjału redox). Składało się ono z czterech zasadniczych elementów (rys. 2):

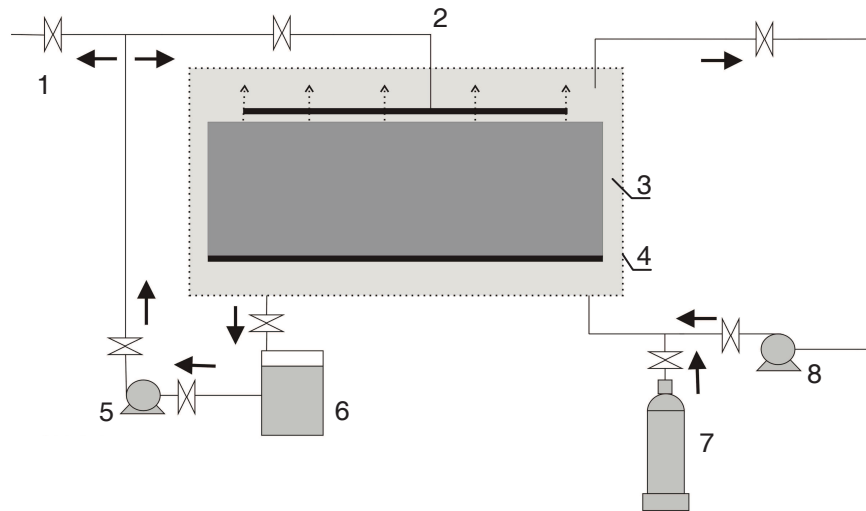
- **komory** o objętości 6 m³, ze złożem oczyszczanego gruntu,
- **układu recyrkulacji gazu**, zapewniającego odpowiednią wentylację złoża oraz umożliwiającego utrzymanie w komorze odpowiednich warunków beztlenowych,

- **układu recyrkulacji odcieku**, przeznaczonego do utrzymania należytej wilgotności złoża oczyszczanego gruntu,
- **układu monitorującego**, pozwalającego na kontrolę, w sposób zautomatyzowany, podstawowych parametrów pracy urządzenia oraz umożliwiającego pobieranie próbek gazów do analiz chemicznych.

Ponadto, było możliwe pobieranie próbek gazów z przestrzeni reakcyjnej.

Wyniki pomiarów oraz analiz chemicznych wykonywanych w czasie trwania procesu zostały zgromadzone w postaci elektronicznej.

Stanowisko badawcze zostało skonstruowane w Katowicach i tam również wykonano badania (Worsztynowicz i in. 2005).



Rys. 2. Schemat konstrukcji komory reakcyjnej stanowiska badawczego wraz z układami recyrkulacji gazu i odcieku: 1 – punkt pobierania próbek odcieku, 2 – układ recyrkulacji odcieku, 3 – złożo gruntu, 4 – kratownica, 5 – pompa odcieku, 6 – zbiornik odcieku, 7 – butla z gazem, 8 – pompa gazu

Fig. 2. Construction diagram of reaction chamber of research station along with recirculation system of gas and eluate: 1 – point of collecting eluate samples, 2 – eluate recalculation system, 3 – deposit of strata, 4 – truss, 5 – eluate pump, 6 – eluate container, 7 – gas cylinder, 8 – gas pump

2.2. Przebieg badania

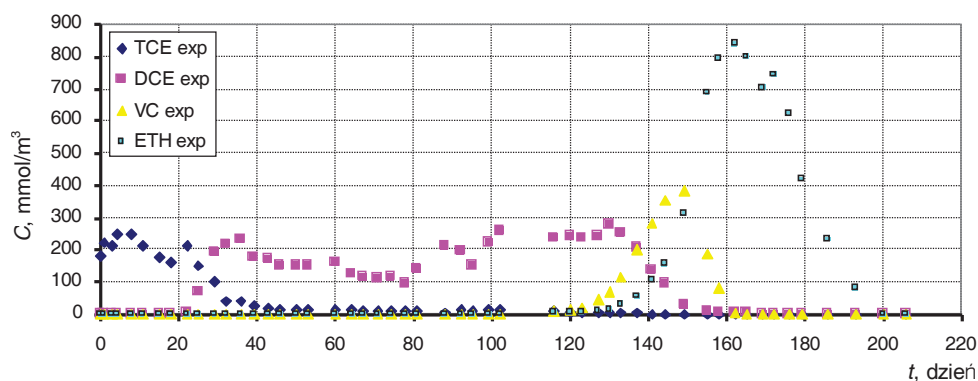
Okolo 4 Mg gleby ogrodniczej zostało przesiane i wymieszane z 200 dm³ świeżych trocin drewnianych. Jako zaszczepek bakteryjny wykorzystano wyselekcjonowany, na podstawie wcześniejszych badań, osad czynny z oczyszczalni ścieków. Całość została wymieszana z okolo 200 kg odwodnionego osadu i załadowana do komory reaktora. Po zainstalowaniu oprzyrządowania pomiarowego komora bioreaktora została szczelnie zamknięta. Powietrze, zawarte w komorze i w znajdującej się w niej glebie, zostało wypłukane azotem w celu uzyskania atmosfery beztlenowej. 1 dm³ trichloroetenu i 3 dm³ metanolu wymieszano z 20 dm³ wody, a następnie wprowadzono do komory bioreaktora za pomocą układu recyrkulacji. Recyrkulacja gazu oraz rejestracja

pomiarów zostały uruchomione po trzydniowym okresie przeznaczonym na ustabilizowanie się warunków w glebie. Recyrkulacja gazu była prowadzona przez 8 godz. dziennie, przy przepływie około $1 \text{ m}^3/\text{godz}$. Odciek był recyrkulowany w tym samym reżimie czasowym z przepływem około $10 \text{ dm}^3/\text{godz}$.

Próbki gazu pobierane z przestrzeni ponad warstwą gruntu w komorze bioreaktora za pomocą specjalnych przyłączy, były poddawane analizie na zawartość trichloroetenu, dichloroetenu, chlorku winylu, etylenu i etanu. Analizy wykonywano za pomocą chromatografu gazowego HP 6890 wyposażonego w detektor FID. Częstość pobierania próbek była dostosowana do szybkości zmian stężeń mierzonych substancji w analizowanym gazie. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 3.

Analizowano również próbki odcieku, pobierane za pomocą układu recyrkulacji. Oznaczono pH, trichloroeten, dichloroeten, chlorek winylu oraz jon chlorkowy. Pomiarzy były przeprowadzane raz w tygodniu z wykorzystaniem chromatografu HP 6890 z detektorem FID. Jony chlorkowe były oznaczane zgodnie z PN-75/C-04617.02 (Worsztynowicz i in. 2005).

Podczas badań, po 130 dniach, zaobserwowano utratę szczelności bioreaktora oraz zatrzymanie procesu bioremediacji, przy spadku temperatury gruntu poniżej 5°C (od 60. do 90. dnia badań).



Rys. 3. Zmiany stężeń trichloroetenu (TCE exp), dichloroetanu (DCE exp), chlorku winylu (VC exp) oraz etylenu (ETH exp) w gazie w czasie wykonywania badań: t – czas, C – stężenie

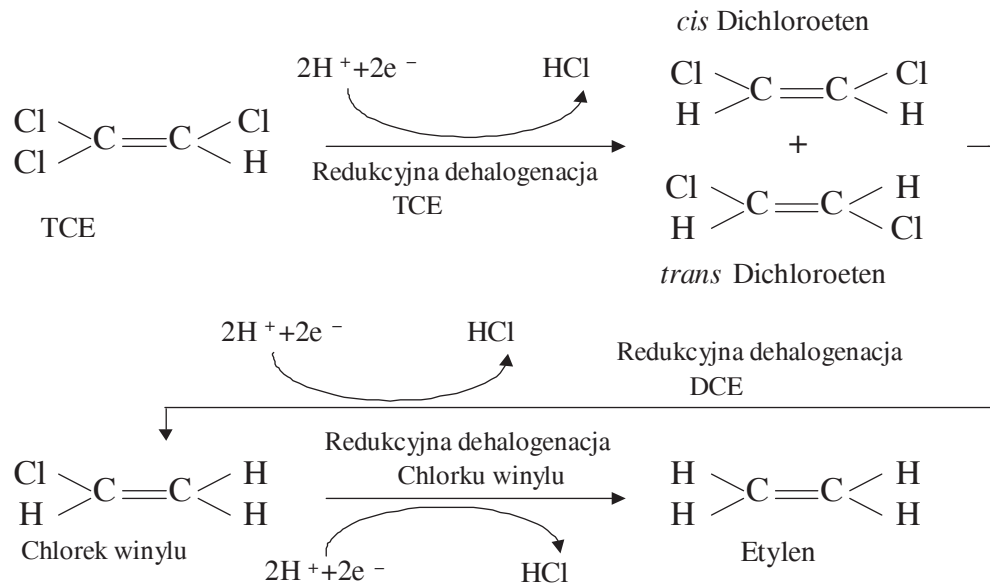
Fig. 3. Changes of concentration of trichloroethane (TCE exp), dichloroethane (DCE exp), vinyl chloride (VC exp) and ethylene (ETH exp) in the gas during carrying out analysis: t – time, C – concentration

3. MODEL PROCESU DEGRADACJI

3.1. Degradacja trichloroetenu jako wieloetapowy proces biochemiczny

Proces biochemicznego rozkładu węglowodorów chlorowanych, w warunkach anaerobowych, jest złożony z szeregu następujących po sobie etapów. Na każdym z nich następuje odłączenie atomu chloru od cząsteczki węglowodoru (dehalogenacja). Każdy z etapów reakcji jest związany z przebiegiem procesów życiowych określonego konsorcjum bakterii i wymaga obecności donora elektronów (Wu i in. 1998; Yang,

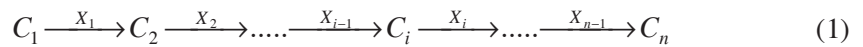
McCarty 1998). Schemat przebiegu anaerobowego rozkładu trichloroetenu, składającego się z trzech etapów, został przedstawiony na rysunku 4.



Rys. 4. Przebieg procesu dehalogenacji trichloroetenu w warunkach anaerobowych (Smidt i in. 2000)

Fig. 4. Course of dehalogenation of trichloroethane process under anaerobic conditions (Smidt et al. 2000)

Trzyetapowy proces, charakterystyczny dla redukcyjnego rozkładu trichloroetenu, może być uogólniony do postaci procesu wieloetapowego, występującego w przypadku węglowodorów bardziej złożonych (np. tetra- lub trichloroetenu), z przyłączoną do łańcucha węglowego większą liczbą atomów chloru



W poszczególnych etapach następuje stopniowa dehalogenacja węglowodoru. Cząsteczka C_n nie zawiera już przyłączonych atomów chloru. Możliwość przebiegu każdego z etapów jest determinowana przez oddziaływanie określonego enzymu (którego synteza jest związana z określoną grupą mikroorganizmów X_i) oraz dostępnością odpowiedniego donora elektronów.

3.2. Opis procesu biodegradacji przy użyciu równań kinetyki reakcji chemicznych

W rozważaniach dotyczących przebiegu procesu założono, że przebieg każdego z etapów reakcji jest związany z działaniem jednego lub kilku enzymów, których stężenie jest proporcjonalne do liczebności populacji wytwarzających je bakterii. W zależnościach więc można posłużyć się bezpośrednio liczebnością bakterii, wyrażając ją przez liczbę rzeczywistą (zaniedbując dyskretny charakter populacji mikroorganizmów). Dodatkowo założono, że liczebność poszczególnych populacji, od których

zależy przebieg kolejnych etapów bioremediacji, można rozpatrywać oddzielnie (nie ma żadnej zależności między liczebnością populacji i i j o ile $i \neq j$). Kinetykę zachodzącego procesu można opisać przy użyciu równania Michaelisa-Menten, na szybkość procesów enzymatycznych. Kinetykę wzrostu konsorcjów bakteryjnych, od których zależy metabolizm poszczególnych substancji chemicznych, można opisać zależnością Monoda. Układ równań opisujący przebieg procesu przyjmie w takim przypadku postać:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_1}{d\tau} &= -\frac{k_{S1}X_1C_1}{K_{m1} + C_1}; & C_1(\tau_0) &= C_1^0 \\
 \dots\dots \\
 \frac{dC_i}{d\tau} &= -\frac{k_{Si}X_iC_i}{K_{mi} + C_i} + \frac{k_{Si-1}X_{i-1}C_{i-1}}{K_{mi-1} + C_{i-1}}; & C_i(\tau_0) &= C_i^0 \\
 \dots\dots \\
 \frac{dC_n}{d\tau} &= \frac{k_{Sn-1}X_{n-1}C_{n-1}}{K_{mn-1} + C_{n-1}}; & C_n(\tau_0) &= C_n^0 \\
 \dots\dots \\
 \frac{dX_j}{d\tau} &= \frac{k_jX_jC_j}{K_{Sj} + C_j}; & X_j(\tau_0) &= X_{j0}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

gdzie:

- i – wartości od 2 do $n - 1$,
- j – wartości od 1 do $n - 1$,
- k_{Si} – stałe kinetyczne,
- K_{mi} – stałe Michaelisa dla poszczególnych substancji,
- k_i – stałe kinetyczne,
- K_{Si} – stałe saturacji dla poszczególnych konsorcjów mikrobiologicznych.

W przedstawionym układzie równań (2), opisującym kinetykę zmian liczebności konsorcjów bakteryjnych, nie uwzględniono, występującego zawsze w naturze, obumierania mikroorganizmów. Liczebność populacji pozostała więc taka sama, nawet w przypadku braku czynników powodujących wzrost. Uwzględnienie obumierania bakterii wymaga uzupełnienia równań o składnik opisujący kinetykę tych procesów (zastosowano kinetykę pierwszego rzędu (Doong, Wu, Chen 1997)

$$\frac{dX_i}{d\tau} = \frac{k_iX_iC_i}{K_{Si} + C_i} - b_iX_i; \quad 1 \leq i < n
 \tag{3}$$

Stwierdzono, że podczas procesu redukcyjnej dehalogenacji alifatycznych węglowodorów chlorowanych *in situ* praktycznie nie jest możliwe hermetyczne oddzielenie przestrzeni, w której zachodzi reakcja od otaczającego środowiska. Gazy zawarte w strukturze gruntu, a więc także węglowodory chlorowane znajdujące się w fazie gazowej, mogą wydostawać się z oczyszczanego obszaru. Ze względu na szkodliwy charakter substancji, występujących na poszczególnych etapach procesu, zjawisko to

lub jego skutki należy ograniczać, na przykład przez odsysanie gazu z nad powierzchni gruntu i zastosowanie nieprzepuszczalnych sztucznych barier geologicznych; nie można go jednak całkowicie wykluczyć. Ucieczka gazu z przestrzeni reakcyjnej dotyczy wszystkich składników fazy gazowej, dlatego każde z równań opisujących zmiany ilości substancji chemicznych należy uzupełnić o człon opisujący kinetykę ucieczki, który można przedstawić za pomocą kinetyki pierwszego rzędu (Worsztynowicz i in. 2003). Przebieg procesu, w którym następuje ucieczka poszczególnych gazów, można przedstawić jako układ reakcji szeregowo-równoległych, gdzie k_{Li} jest stałą kinetyczną opisującą proces ucieczki (w równaniach uwzględniono procesy letalne):

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_1}{d\tau} &= -\frac{k_{S1}X_1C_1}{K_{m1} + C_1} - k_{L1}C_1; & C_1(\tau_0) &= C_1^0 \\
 &\dots\dots\dots \\
 \frac{dC_i}{d\tau} &= -\frac{k_{Si}X_iC_i}{K_{mi} + C_i} + \frac{k_{Si-1}X_{i-1}C_{i-1}}{K_{mi-1} + C_{i-1}} - k_{Li}C_i; & C_i(\tau_0) &= C_i^0 \\
 &\dots\dots\dots \\
 \frac{dC_n}{d\tau} &= \frac{k_{Sn-1}X_{n-1}C_{n-1}}{K_{mn-1} + C_{n-1}} - k_{Ln}C_n; & C_n(\tau_0) &= C_n^0 \\
 &\dots\dots\dots \\
 \frac{dX_j}{d\tau} &= \frac{k_jX_jC_j}{K_{Sj} + C_j} - b_jX_j, & X_j(\tau_0) &= X_{j0}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Zapisując przedstawiony powyżej układ równań dla trichloroetenu, otrzymuje się:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{TCE}}{d\tau} &= -\frac{k_{STCE}X_{TCE}C_{TCE}}{K_{mTCE} + C_{TCE}} - k_{LTCE}C_{TCE} \\
 \frac{dC_{DCE}}{d\tau} &= -\frac{k_{SDCE}X_{DCE}C_{DCE}}{K_{mDCE} + C_{DCE}} + \frac{k_{STCE}X_{TCE}C_{TCE}}{K_{mTCE} + C_{TCE}} - k_{LDCE}C_{DCE} \\
 \frac{dC_{VC}}{d\tau} &= -\frac{k_{SVC}X_{VC}C_{VC}}{K_{mVC} + C_{VC}} + \frac{k_{SDCE}X_{DCE}C_{DCE}}{K_{mDCE} + C_{DCE}} - k_{LVC}C_{VC} \\
 \frac{dC_{ETH}}{d\tau} &= \frac{k_{SVC}X_{VC}C_{VC}}{K_{mVC} + C_{VC}} - k_{LETH}C_{ETH} \\
 \frac{dX_{TCE}}{d\tau} &= \frac{k_{TCE}X_{TCE}C_{TCE}}{K_{STCE} + C_{TCE}} - b_{TCE}X_{TCE} \\
 \frac{dX_{DCE}}{d\tau} &= \frac{k_{DCE}X_{DCE}C_{DCE}}{K_{SDCE} + C_{DCE}} - b_{DCE}X_{DCE} \\
 \frac{dX_{VC}}{d\tau} &= \frac{k_{VC}X_{VC}C_{VC}}{K_{SVC} + C_{VC}} - b_{VC}X_{VC}
 \end{aligned} \tag{5}$$

Warunki początkowe dla poszczególnych substancji chemicznych są określane na podstawie rozpoznania skażonego obszaru, a przede wszystkim oznaczenia stężeń poszczególnych węglowodorów chlorowanych występujących na etapach dehalogenacji:

$$\begin{aligned} C_{TCE}(\tau_0) &= C_{TCE}^0 \\ C_{DCE}(\tau_0) &= C_{DCE}^0 \\ C_{VC}(\tau_0) &= C_{VC}^0 \\ C_{ETH}(\tau_0) &= C_{ETH}^0 \end{aligned} \quad (6)$$

Dla szczególnego przypadku, w którym jest rozważany proces rozpoczynający się bezpośrednio po skażeniu, początkowa wartość stężenia trichloroetenu może być wyznaczona na podstawie znanej ilości substancji wprowadzonej do przestrzeni reakcyjnej oraz jej rozmiaru, natomiast początkowe wartości stężeń dichloroetenu, chlorku winylu oraz etylenu są zerowe.

Wartości początkowe dla zmiennych reprezentujących biomasę (liczebności poszczególnych konsorcjów) przyjęto arbitralnie

$$\alpha_{TCE} X_{TCE}(\tau_0) = \alpha_{DCE} X_{DCE}(\tau_0) = \alpha_{VC} X_{VC}(\tau_0) = 1; \quad \alpha_{TCE}, \alpha_{DCE}, \alpha_{VC} > 0 \quad (7)$$

wykorzystując współczynniki skalujące α_i . Zastosowanie takiego podstawienia powoduje, że wyznaczone w modelu wielkości X_i mają jedynie znaczenie orientacyjne, a wyznaczone na podstawie rozwiązania zagadnienia optymalizacyjnego wartości parametrów są wielkościami zmodyfikowanymi o nieznane współczynniki α_i . Wyznaczenie wartości współczynników proporcjonalności α_{TCE} , α_{DCE} , α_{VC} jest możliwe wtedy, gdy są znane dokładne ilości poszczególnych konsorcjów bakteryjnych biorących udział w procesie.

3.3. Alternatywna postać równań modelu

Jako alternatywę dla układu równań opisujących biodegradację węglowodorów chlorowanych na podstawie kinetyki Michaelisa-Menten zaproponowano układ równań z wykorzystaniem kinetyki II rzędu:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{TCE}}{d\tau} &= -k'_{STCE} X_{TCE} C_{TCE} - k_{LTCE} C_{TCE} \\ \frac{dC_{DCE}}{d\tau} &= -k'_{SDCE} X_{DCE} C_{DCE} + k'_{STCE} X_{TCE} C_{TCE} - k_{LDCE} C_{DCE} \\ \frac{dC_{VC}}{d\tau} &= -k'_{SVC} X_{VC} C_{VC} + k'_{SDCE} X_{DCE} C_{DCE} - k_{LVC} C_{VC} \\ \frac{dC_{ETH}}{d\tau} &= k'_{SVC} X_{VC} C_{VC} - k_{LETH} C_{ETH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{dX_{TCE}}{d\tau} &= \frac{k_{TCE} X_{TCE} C_{TCE}}{K_{sTCE} + C_{TCE}} - b_{TCE} X_{TCE} \\ \frac{dX_{DCE}}{d\tau} &= \frac{k_{DCE} X_{DCE} C_{DCE}}{K_{sDCE} + C_{DCE}} - b_{DCE} X_{DCE} \\ \frac{dX_{VC}}{d\tau} &= \frac{k_{VC} X_{VC} C_{VC}}{K_{sVC} + C_{VC}} - b_{VC} X_{VC}\end{aligned}\quad (8)$$

Jak można zauważyć, równania (8) można przekształcić do równania (5) o ile stała K_{mi} jest dużo większa od stwierdzonych stężeń C_i

$$\frac{k_{S_i} X_i C_i}{K_{m_i} + C_i} \approx \frac{k_{S_i} X_i C_i}{K_{m_i}} = k'_{S_i} X_i C_i \text{ dla } K_{m_i} \gg C_i \quad (9)$$

4. DOBÓR PARAMETRÓW DO PROCESU ANAEROBOWEJ DEHALOGENACJI TRICHLOROETENU

Parametry występujące w modelu identyfikowano na podstawie danych pomiarowych zgromadzonych podczas prowadzonych badań. Pod uwagę wzięto oznaczenia stężeń węglowodorów chlorowanych oraz etylenu w próbkach gazu pobieranych z oczyszczonej warstwy gruntu. Wartości te były przeliczane na wartości odnoszące się do objętości oczyszczonego gruntu, traktowanej jako medium homogeniczne. W obliczeniach wykorzystano prawo Henry'ego oraz stałą podziału ciecz/ciało stałe. Wartości danych pomiarowych dopasowywano do wartości przewidywanych przez model, posługując się metodą najmniejszych kwadratów. Funkcje jakości, reprezentujące zgodność dopasowania modelu do danych eksperymentalnych, miały postać

$$I_i = \sum_{k=1}^N [C_k^m - C_k^o(\mathbf{p})]^2 \quad (10)$$

gdzie:

C_k^m i C_k^o – odpowiednio zmierzona i obliczona wartość stężenia rozpatrywanej substancji,

\mathbf{p} – wektor parametrów modelu (k_{S_i} , k_i , K_{S_i} , b_i),

N – moc zbioru danych pomiarowych dla danego węglowodoru,

i – trichloroeten (TCE), dichloroetan (DCE), chlorek winylu (VC) lub etylen (ETH).

Następny charakter procesów opisywanych przez układy równań (5) i (8) pozwolił na sekwencyjne wyznaczanie parametrów występujących w poszczególnych równaniach. W pierwszym kroku wykorzystano funkcję I_{TCE} , aby wyznaczyć parametry występujące w równaniach dotyczących TCE. Następnie funkcja I_{DCE} została wykorzystana do wyznaczenia parametrów występujących w równaniach związanych z dichloroetanem, przy czym parametry tych równań, związane z TCE, przyjęły wartości wyznaczone w poprzednim kroku. Analogicznie przeprowadzono identyfikację parametrów dla równań opisujących zmiany chlorku winylu i etylenu.

Opisana powyżej procedura została wykorzystana do wyznaczenia wartości wszystkich parametrów występujących w równaniach, z wyjątkiem stałych kinetyki reakcji opisującej ucieczkę gazów z przestrzeni reakcyjnej. Stałe te zostały wyznaczone przez dopasowanie funkcji eksponentialnej do zmian ładunku węglowodorów w przestrzeni reaktora, a następnie przeliczono uzyskane parametry eksponenty na wartości odpowiadające każdej z substancji. Do obliczeń tych wykorzystano dane pomiarowe po 130 dniach badań (wcześniej nie była obserwowana ucieczka gazów poza przestrzeń reakcyjną).

5. WYNIKI BADAŃ

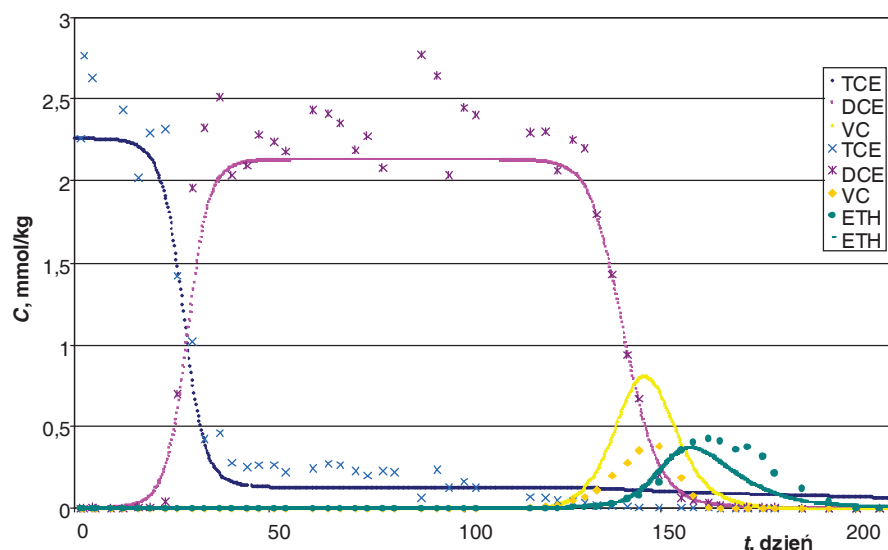
5.1. Wyniki dopasowania parametrów

Wartości parametrów występujących w równaniach opisujących przebieg procesu anaerobowego rozkładu trichloroetenu, otrzymane w wyniku obliczeń wykonanych zgodnie z przedstawioną metodyką, zamieszczono w tablicy 1.

Tablica 1. Wartości wyznaczonych parametrów modelu

Parametry modelu	Trichloroeten TCE	Dichloroetan DCE	Chlorek winylu VC
k_s , mmol/dzień	0,004651	0,002649	440,978535
K_m , mmol/kg	136,076343	$\sim 10^7$)	2499,999 ^{*)}
k , mmol/dzień	1,002301	5,821538	999,99956 ^{*)}
K_s , mmol/kg	0,977430	45,435127	6614,023115
b , 1/dzień	0,377449	0,020152	0,019276

^{*)} wartości wynikające z osiągnięcia przez zadany parametr nałożonego ograniczenia.



Rys. 5. Obliczone (linie ciągłe), z wykorzystaniem układu równań (5), oraz zmierzone zmiany stężenia C trichloroetenu (TCE), dichloroetanu (DCE), chlorku winylu (VC) i etylenu (ETH) w komorze reakcyjnej; t – czas

Fig. 5. Estimated (solid lines), using system of equations (5), and measured changes of concentration of C trichloroethane (TCE), dichloroethane (DCE), vinyl chloride (VC) and ethylene (ETH) in reaction chamber; t – time

Wyniki obliczeń z danymi eksperymentalnymi porównano na rysunku 5.

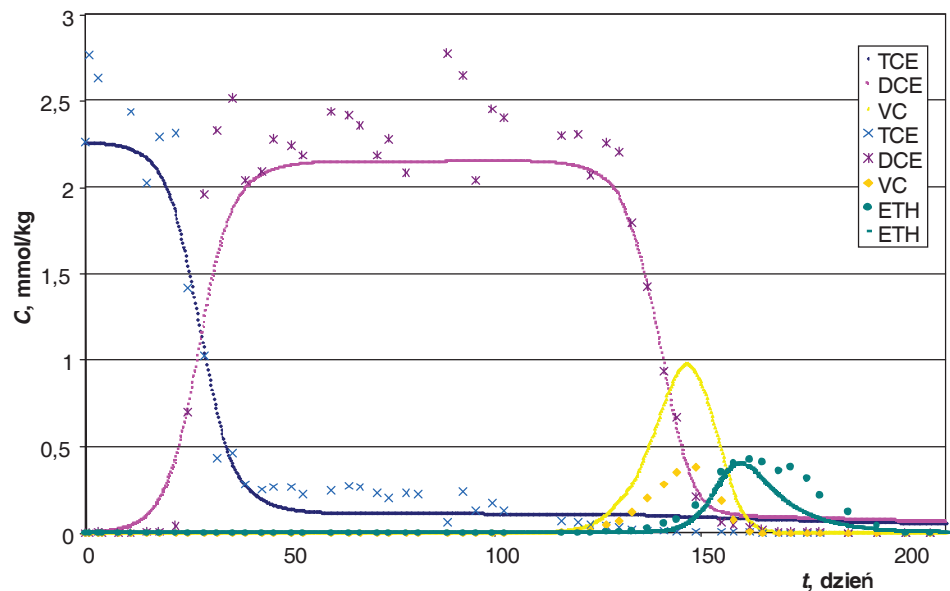
Uzyskane wyniki wykazały zgodność z zaproponowanym modelem wyników obliczeń dla trichloroetenu oraz dichloroetanu. Różnice pojawiły się w przypadku chloru winylu (przebieg krzywej modelu był zgodny z przebiegiem krzywych uzyskanych podczas badań, jednak przewidywane wartości były znacząco większe) oraz etylenu (odwzorowanie przez krzywe modelowe przebiegu danych eksperymentalnych było dobre, natomiast stężenia – opadająca część krzywej – były zaniżane).

Odwzorowanie przebiegu badań za pomocą wykorzystanego modelu można uznać za dobre, co oznacza, że została potwierdzona jego przydatność podczas symulacji zjawiska dehalogenacji i może być on wykorzystywany do opisu zjawisk zachodzących w warunkach terenowych.

Procedura identyfikacji parametrów została zastosowana również dla układu równań z wykorzystaniem kinetyki II rzędu. Uzyskane wartości parametrów zostały przedstawione w tabelicy 2. Wyniki obliczeń z danymi eksperymentalnymi natomiast porównano na rysunku 6.

Tabela 2. Wartości wyznaczonych parametrów modelu uproszczonego (kinetyka II rzędu)

Parametry modelu	Trichloroeten TCE	Dichloroetan DCE	Chlorek winylu VC
k_s , kg/dzień	0,000329	0,000135	0,003920
k , mmol/dzień	0,754512	1,019509	0,401439
K_s , mmol/kg	1,836308	0,112234	0,503603
b , 1/dzień	0,186189	0,778480	0,019194



Rys. 6. Obliczone (linie ciągłe), z wykorzystaniem układu równań (8), oraz zmierzone zmiany stężenia C trichloroetenu (TCE), dichloroetanu (DCE), chlorku winylu (VC) i etylenu (ETH) w komorze reakcyjnej; t – czas

Fig. 6. Estimated (solid lines), using system of equations (8), and measured change of concentration of C trichloroethane (TCE), dichloroethane (DCE), vinyl chloride (VC) and ethylene (ETH) in reaction chamber; t – time

Wyznaczone na podstawie zaproponowanego modelu wartości stężenia opisują w sposób prawidłowy przebieg procesu dehalogenacji w przestrzeni reakcyjnej. Przebieg procesu dla trichloroetenu oraz dichloroetanu odpowiadał układowi równań (5), dało się zauważyć niewielkie różnice w kształcie krzywych oraz wolniejsze zmniejszanie stężenia dichloroetanu. Przebieg procesu w przypadku chlorku winylu był praktycznie identyczny, model również wykazał tendencję do zawyżania wartości stężenia tej substancji. W przypadku krzywej opisującej stężenie etylenu zaobserwowano szybszy niż przy wykorzystaniu równań (5) przyrost stężenia tej substancji. Przyrost ten był nieco szybszy niż obserwowany dla danych doświadczalnych. Stwierdzono też zgodność w osiąganiu wartości ekstremalnych przez stężenie zmierzone oraz obliczone na podstawie modelu. Model opisany układem równań (8) pozwala więc na symulację procesu dehalogenacji z dokładnością, nieróżniącą się istotnie od uzyskanej dla modelu z wykorzystaniem kinetyki Michaelisa-Menten, przy mniejszej liczbie obliczeń, jakie należy wykonać oraz przy znacznie lepszych własnościach numerycznych. Zastosowanie modelu typu (8) do symulacji procesu dehalogenacji rozpuszczalników chlorowanych, a w szczególności trichloroetenu, można zatem uznać za w pełni uzasadnione.

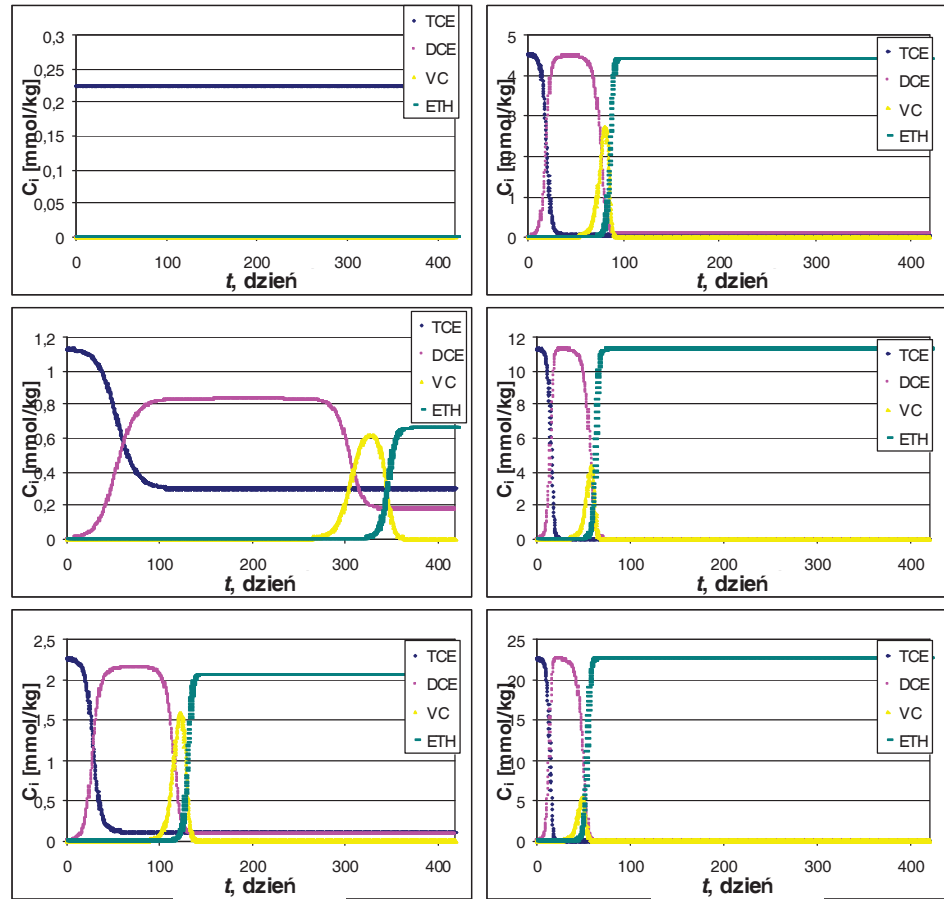
5.2. Symulacja przebiegu dehalogenacji trichloroetenu

Wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych wartości parametrów zostały wykorzystane do przeprowadzenia szeregu symulacji w celu określenia wpływu początkowego stężenia trichloroetenu oraz stałej kinetycznej, opisującej ucieczkę substancji chemicznych z przestrzeni reakcyjnej, na efektywność oczyszczania. Symulacje przeprowadzono dla szeregu stężeń początkowych trichloroetenu. Wyniki obliczeń uzyskane przy założeniu całkowitej szczelności obszaru reakcyjnego przedstawiono na rysunku 7. Wynika z niego istotny wpływ początkowego stężenia trichloroetenu na efektywność procesu oczyszczania. Zgodnie z uzyskanymi rezultatami, zbyt małe stężenia początkowe trichloroetenu powodowały, że proces praktycznie nie zachodził lub szybko ustawał. Na podstawie równań modelu można stwierdzić, że przyczyny tego faktu należy upatrywać w niewystarczającej dynamice przyrostu biomasy. Przyrost liczebności konsorcjum bakteryjnego, powodujący rozkład danego węglowodoru, jest możliwy jedynie wtedy, gdy składnik opisujący kinetykę Monoda przewyższa wartością składnik opisujący procesy letalne

$$\frac{k_i X_i C_i}{K_{si} + C_i} \geq b_i X_i \quad (11)$$

Na podstawie zależności (11) można wyznaczyć graniczną wartość stężenia, poniżej której proces dehalogenacji (dla wybranego węglowodoru chlorowanego) będzie ustawał na skutek zmniejszania się ilości biomasy

$$C_i^* = \frac{K_{si} b_i}{k_i + b_i} \quad (12)$$



Rys. 7. Wyniki symulacji dla procesu dehalogenacji; założono brak wynoszenia substancji chemicznych poza przestrzeń reakcji; t – czas, C – stężenie

Fig. 7. Simulation results for dehalogenation process; lack of taking chemical substances outside the reaction space was assumed; t – time, C – concentration

Wartości stężeń granicznych, obliczonych dla wyznaczonych wartości parametrów, zestawiono w tabelicy 3.

Tablica 3. Wartości stężeń granicznych wyznaczonych na podstawie przyjętych parametrów

Nazwa substancji	C_i^* , mmol
Trichloroeten TCE	0,601595
Dichloroetan DCE	0,362495
Chlorek winylu VC	0,025288

Przebieg procesu dla wybranego węglowodoru chlorowanego można zatem rozpatrywać jako złożony z dwóch faz:

- fazy przyrostu biomasy dla $C_i > C_i^*$; w fazie tej szybkość przemiany węglowodoru może wzrastać, o ile tylko jego ubytek będzie mniejszy niż przyrost biomasy,
- fazy zatrzymywania się reakcji dla $C_i < C_i^*$; w tej fazie szybkość reakcji może jedynie zmniejszać się.

Z uwagi na to, że przyrost biomasy jest uzależniony od ilości węglowodoru chlorowanego, znajdującego się w przestrzeni reakcyjnej, im więc większa będzie jego początkowa zawartość, tym szybciej zajdzie proces i tym mniejsze stężenia końcowe (po zatrzymaniu reakcji) będzie można uzyskać. Również czas trwania poszczególnych przemian ulega skróceniu w miarę wzrostu tego stężenia. Warto zauważyć stopniowe zmniejszanie się wartości maksymalnego stężenia chlorku winylu, co ma istotne znaczenie praktyczne. Chlorek winylu jako najbardziej lotny z węglowodorów chlorowanych, jest też najbardziej trudny do zatrzymania w obszarze reakcji, zwłaszcza w przypadku procesów prowadzonych *in situ*. Im mniejsza ilość tej substancji pojawia się podczas procesu, tym mniejsze jest ryzyko jej uwolnienia do środowiska. Istotne jest, że w wyniku procesu nie można nigdy uzyskać stężeń końcowych równych zero.

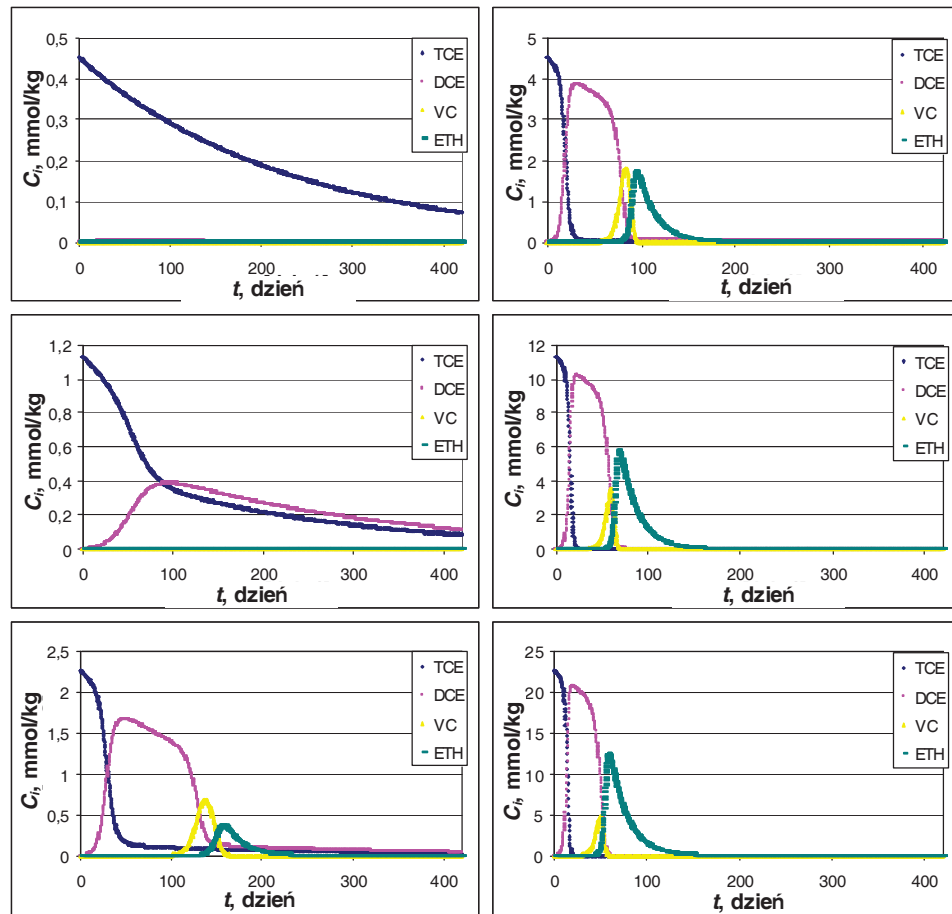
Podobne wyniki, jak w przypadku procesu zachodzącego w przestrzeni reakcyjnej bez wymiany masy z otaczającym środowiskiem, zostały uzyskane po uwzględnieniu ucieczki węglowodorów chlorowanych. Podczas symulacji przyjęto, że ubytek masy na skutek rozproszenia, następuje przez cały czas procesu. W obliczeniach wykorzystano wartości stałych kinetycznych równych połowie wartości obserwowanych podczas badań wykonanych na stanowisku badawczym (tabl. 4).

Tablica 4. Wartości przyjętych podczas symulacji stałych kinetyki reakcji k_{Li}

Nazwa substancji	k_{Li} , mmol/dzień
Trichloroeten TCE	0,004315
Dichloroetan DCE	0,003940
Chlorek winylu VC	0,02737
Etylen ETH	0,05330

Uzyskane z obliczeń wyniki przedstawiono na rysunku 8.

Proces ucieczki substancji chemicznych jest zjawiskiem konkurencyjnym w stosunku do procesu dehalogenacji. Z uwagi na oczyszczanie gruntu stanowi on zjawisko niekorzystne (gazy opuszczające obszar reakcji są szkodliwe dla ludzi i środowiska). Im zatem bardziej efektywnie przebiega proces dehalogenacji, tym mniejsze ilości poszczególnych węglowodorów chlorowanych wydostają się poza przestrzeń reakcyjną. Należy jednak zwrócić uwagę, że proces ten jest jedynym mechanizmem umożliwiającym usunięcie z przestrzeni reakcyjnej etylenu oraz uzyskanie bliskich zero stężeń końcowych wszystkich substancji. Całość procesu przebiega wolniej i mniej efektywnie niż w przypadku, gdy ucieczka gazów nie zachodzi (szybciej zostaje osiągnięta wartość stężenia granicznego). Mniejsza jest też ilość biomasy, jaka została wytworzona w pierwszej fazie procesu. W praktyce (a zwłaszcza w warunkach *in situ*) osiągnięcie całkowitej szczelności wyodrębnionego obszaru oczyszczanego gruntu jest trudne, dlatego przy planowaniu należy uwzględnić konsekwencje występującego rozproszenia.



Rys. 8. Wyniki symulacji dla procesu dehalogenacji z uwzględnieniem ucieczek substancji chemicznych poza przestrzeń reakcji; t – czas, C – stężenie

Fig. 8. Simulation results for dehalogenation process with leakage of chemical substances outside the reaction space taken into account; t – time, C – concentration

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W artykule przedstawiono model matematyczny procesu bioremediacji trichloroetenu w warunkach beztlenowych. Podstawę modelu stanowiły równania kinetyki chemicznej dla zidentyfikowanych reakcji biochemicznych. Parametry modelu zostały określone na podstawie danych eksperymentalnych z zadowalającym wynikiem (zarówno w przypadku modelu z wykorzystaniem kinetyki Michaelisa-Menten, jak i w przypadku zastosowania kinetyki II rzędu). Model został zastosowany do przeprowadzenia szeregu symulacji w celu określenia wpływu początkowego stężenia trichloroetenu oraz szybkości rozpraszania substancji biorących udział w procesie na jego efektywność.

Na podstawie badań i obliczeń, wykonanych w ramach pracy doktorskiej sformułowano następujące wnioski:

1. Proces rozkładu rozpuszczalników chlorowanych, przeprowadzony na stanowisku badawczym, został satysfakcjonująco opisany za pomocą fenomenologicznego modelu z wykorzystaniem kinetyki Michaelisa-Menten oraz kinetyki chemicznej II rzędu.
2. Zbyt małe stężenia węglowodorów chlorowanych w przestrzeni, w której zachodzi reakcja, powodują samoistne zatrzymanie się procesu. Zjawisko to ma istotny wpływ na możliwe do uzyskania końcowe stężenia tych substancji. Jeżeli stężenie to jest za małe, nie zachodzą wszystkie etapy procesu (nie udaje się osiągnąć konwersji do etylenu), a w gruncie znajdują się węglowodory chlorowane, które nie brały udziału w reakcji.
3. Ucieczki gazów z przestrzeni reakcyjnej mają niekorzystny wpływ na przebieg zjawiska i powodują zmniejszenie jego efektywności. Szczególną uwagę należy zwrócić na odpowiednie zabezpieczenie oczyszczanego obszaru w przypadku zastosowania technologii *in situ* przed szkodliwym oddziaływaniem rozpraszanych półproduktów reakcji.
4. Efektywne stosowanie biodegradacji w warunkach beztlenowych węglowodorów chlorowanych jest możliwe albo w przypadku obszarów o stosunkowo dużym stężeniu zanieczyszczenia, albo przez wprowadzenie do oczyszczanego gruntu odpowiedniej biomasy zdolnej do zapewnienia odpowiedniej szybkości procesu. W przypadku małych stężeń korzystniej jest rozpatrzyć zastosowanie innej technologii.

Literatura

1. Chećko J. (2007): Geologiczne aspekty migracji gazów kopalnianych na powierzchnię w przypadku likwidacji kopalń węgla kamiennego. Praca doktorska. Katowice, GIG (niepublikowana).
2. Doong R., Wu S., Chen T. (1997): Modeling transport and fate of chlorinated hydrocarbons governed by biotic transformation in porous media. *Water Resources* Vol. 32, No. 1, s. 39–46.
3. EPA CERCLIS database (2007): United States Environmental Protection Agency (cfpub.epa.gov/supercpad/cursites/srchsites.cfm).
4. ESIS: European Chemical Substances Information System (ecb.jrc.it/esis/index.php).
5. European Union Risk Asses Report: trichloroethylene (2004): Final Report, Institute for Health and Consumer Protection. European Chemicals Bureau.
6. Fisher A.J., Rowan E.A., Spalding R.F. (1987): VOCs in Groundwater Influenced by Large Scale Withdrawals. *Ground Water* 25, s. 407–413.
7. Huzarski M. (2007): Ocena możliwości budowania sztucznych barier geologicznych oraz warstw ekranujących z odpadów elektrownianych. Praca doktorska. Katowice, GIG (niepublikowana).
8. Ndon J.U., Randall A.A. (1999): Periodic aerated treatment and in-situ bioremediation strategies for polyhalogenated compounds. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 11, s. 2715–2720.
9. Russell H.H., Matthews J.E., Sewell G.W. (1992): TCE Removal from Contaminated Soil and Ground Water. EPA Ground Water Issue, EPA/540/S-92/002.

10. Smidt H., Akkermans A.D.L., van der Oost J., de Vos W.M. (2000): Halorespiring bacteria-molecular characterization and detection. *Enzyme and Microbial Technology* 27, s. 812–820.
11. Worsztynowicz A., Rzychoń D., Iwaszenko S., Siobowicz T. (2003): Modeling of reductive biodegradation of TCE to ETH. *Proceedings of the Sixth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe*. Prague.
12. Worsztynowicz A., Rzychoń D., Siobowicz T., Iwaszenko S., Płaza G., Ulfig K. (2005): Production Scale, ex-situ Bioremediation of Trichloroethylene (TCE) Contaminated Soil under Anaerobic Conditions. *Archiwum Ochrony Środowiska* Vol. 31, nr 3, s. 89–97.
13. Wu W., Nye J., Jain M.K., Hickey R. (1998): Anaerobic Dechlorination of Trichloroethylene (TCE) to Ethylene using complex organic materials. *Water Resources* Vol. 32, No. 5, s. 1445–1454.
14. Yang Y., McCarty P. (1998): Competition for Hydrogen within a Chlorinated Solvent Dehalogenating Anaerobic Mixed Culture. *Environmental Science and Technology* Vol. 32, No. 14, s. 3591–3597.

Recenzent: prof. dr hab. inż. M. Jacek Łączny