

UNIwersYTET GDAŃSKI

WYDZIAŁ CHEMII

KATEDRA TECHNOLOGII ŚRODOWISKA

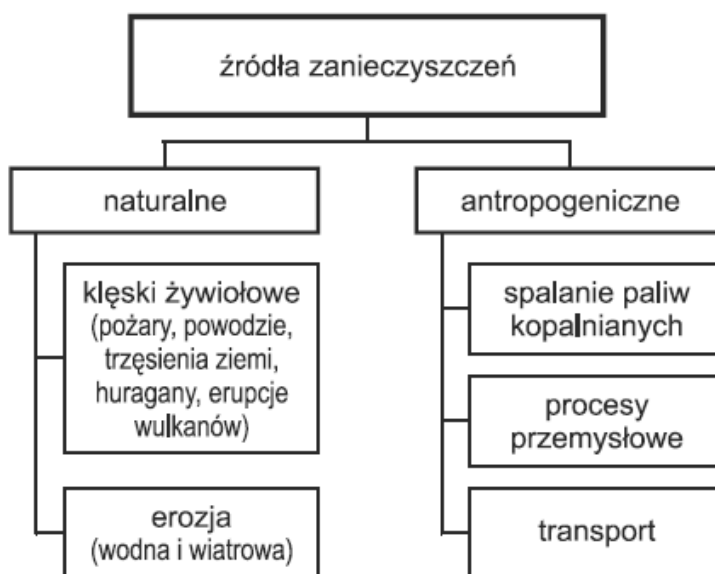


ZAAWANSOWANE TECHNOLOGIE REMEDIACJI GLEB

REMEDIACJA GLEB SKAŻONYCH FENOLEM METODĄ UTLENIANIA
CHEMICZNEGO

1. WPROWADZENIE

Klasyfikując zanieczyszczenia gleby ze względu na ich pochodzenie, można je podzielić na zanieczyszczenia naturalne albo pochodzenia antropogenicznego (rysunek 1). Zanieczyszczenia mogą się przedostawać do podłoża gruntowego pulsacyjnie lub w sposób ciągły. Przykładem pulsacyjnego wprowadzania zanieczyszczeń do podłoża gruntowego jest rozlew lub jednorazowy wyciek ze zbiornika, podczas którego w stosunkowo krótkim czasie uwalniane są stałe stężenia zanieczyszczeń.



Rys. 1 Klasyfikacja źródeł powstania zanieczyszczeń

Zanieczyszczenia podłoża gruntowego ze względu na właściwości chemiczne można podzielić na dwie grupy, z których jedna obejmuje zanieczyszczenia nieorganiczne, głównie metale ciężkie, zaś drugą grupę stanowią zanieczyszczenia organiczne, w postaci substancji ropopochodnych (40% zanieczyszczeń gleb i gruntów powstałych na skutek awarii i wypadków stanowią węglowodory ropopochodne tj. benzyny, paliwa lotnicze, oleje opałowe i napędowe oraz inne pochodne ropy naftowej), polichlorowanych bifenyli, pestycydów, WWA oraz fenoli.

Zanieczyszczenia zmieniają chemiczne, fizyczne i biologiczne właściwości gleby. Negatywnie wpływają na jej urodzajność, czyli powodują zmniejszenie plonów i obniżenie ich jakości, zakłócają przebieg wegetacji roślin, niszczą walory ekologiczne i estetyczne szaty roślinnej, a także mogą powodować korozję fundamentów budynków i konstrukcji inżynierskich, na przykład rurociągów, co w efekcie prowadzi do degradacji podłoża gruntowego.

Zanieczyszczenia gleb mogą również ulegać depozycji do środowiska wodnego na skutek wymywania szkodliwych substancji, powodując tym samym zanieczyszczenie wód gruntowych lub powierzchniowych.

Wyodrębniamy cztery następujące stopnie degradacji podłoża gruntowego:

- degradacja lekka – podłoże gruntowe ma częściowo ograniczoną przydatność rolniczą, jednak nie dochodzi do naruszenia naturalnych funkcji biologicznych, a przywrócenie pierwotnej przydatności rolniczej jest możliwe poprzez modyfikację systemu gospodarowania i zarządzania terenem;
- degradacja umiarkowana – podłoże gruntowe ma znacznie ograniczoną przydatność rolniczą i jednocześnie częściowo naruszone są jego naturalne funkcje biologiczne, a przywrócenie wydajności wymaga zastosowania zabiegów inżynierskich;
- degradacja silna – podłoże gruntowe jest nieprzydatne rolniczo, jego naturalne funkcje biologiczne są znacznie naruszone, utraciło odporność oraz wymaga zastosowania intensywniejszych zabiegów inżynierskich w celu zapewnienia przynajmniej niskiego poziomu aktywności biologicznej;
- degradacja ekstremalna – podłoże gruntowe jest całkowicie zdegradowane i całkowicie utraciło naturalne funkcje biologiczne i odporność na zanieczyszczenia.

2. ZANIECZYSZCZENIE GLEBY FENOLEM

Fenol (hydroksybenzen) pod względem budowy chemicznej jest najprostszym przedstawicielem jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Ma grupę hydroksylową –OH, połączoną z węglem pierścienia aromatycznego o hybrydyzacji sp^2 . W stanie czystym występuje pod postacią ciała stałego, krystalicznego, jest bezbarwny. Po utlenieniu przyjmuje natomiast zabarwienie różowe lub brunatne. Charakteryzuje się ostrym, słodkawym zapachem, dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych oraz — w podwyższonej temperaturze — w wodzie. Jest słabym kwasem, a jego postać jonowa łatwo ulega reakcjom elektrofilowej substytucji oksydacji.

Fenol i jego pochodne są szeroko rozpowszechnione w środowisku. Naturalnie powstają podczas biodegradacji polimerów zawierających pierścienie aromatyczne, jak ligniny i taniny. Wchodzą w skład wydzielin korzeniowych roślin, są też składnikami barwników kwiatów i owoców. Głównym jednak ich źródłem jest przemysł i działalność rolnicza. Związki fenolowe

(fenol i krezole) powstają podczas koksowania węgla kamiennego i są głównymi składnikami uzyskiwanej w tym procesie smoły pogazowej. Uwalniane są także ze ścieków i przemysłowymi, między innymi z koksowni, zakładów przemysłu chemicznego, petrochemicznego, farmaceutycznego, papierniczego i tekstylnego.

Związki fenolowe od lat znajdowały zastosowanie zarówno w celach leczniczych, jak też jako przyprawy, używki, garbniki, trucizny w trakcie polowań i środki halucynogenne. Obecnie produkuje się je na skalę przemysłową i używa jako dodatków do rozpuszczalników organicznych, substancji antyseptycznych, leków (salicylanów), detergentów, farb i lakierów, materiałów przeciwkorozyjnych, żywic syntetycznych (bakelitu), środków wybuchowych (kwasu pikrynowego), biocydów, materiałów fotograficznych oraz tuszu.

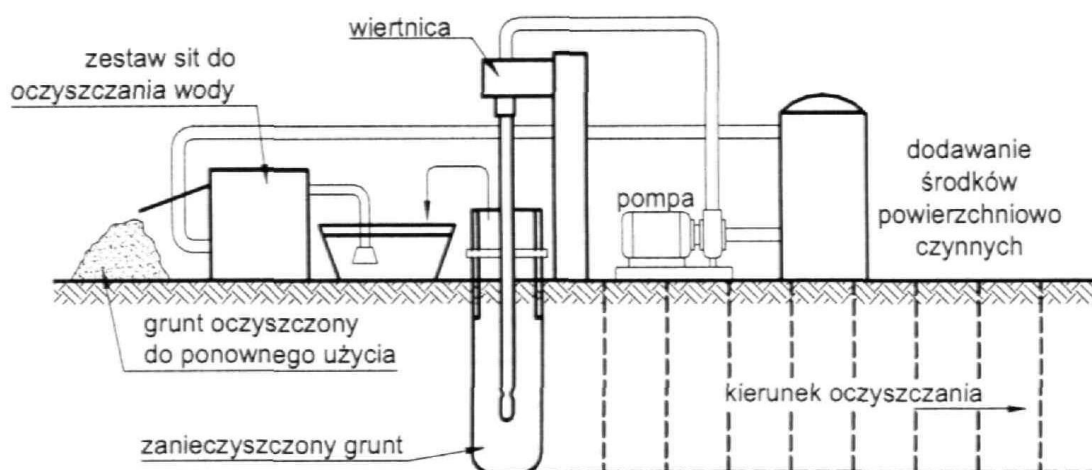
Fenol należy do silnych trucizn. Działa porażająco na układ nerwowy i krążeniowy. Uszkadza drogi oddechowe, powoduje denaturację białek oraz nekrozę i łuszczenie skóry. Może wywoływać: methemoglobinemię (sinicę), zakwaszenie ustroju (kwasicę), uszkodzenie nerek (mocznicę) i wątroby (żółtaczkę). Według wykazu substancji niebezpiecznych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy w Polsce oraz drugiego wykazu Komisji Europejskiej (Dyrektywa o substancjach toksycznych), fenol jest substancją toksyczną oraz żrącą, ale nie jest sklasyfikowany jako mutageny i rakotwórczy dla ludzi. Dopuszczalne (alarmowe) stężenia fenolu w powietrzu są nieustalone, natomiast określone są dla klas wód powierzchniowych (np. w przypadku I klasy czystości wód indeks fenolowy wynosi 0,001 mg/l przy pH 6,5–8,5, a dla klasy V — 0,05 mg/l przy pH < 5,5 lub > 9,0) oraz dla oczyszczonych ścieków przemysłowych ze wszystkich sektorów (indeks fenolowy wynosi 0,1 mg/l). Dopuszczalne stężenie fenolu w glebie wynosi 100 mg/kgś.m. gleby i dotyczy terenów uprzemysłowionych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych.

3. FIZYKOCHEMICZNE METODY REKULTYWACJI GLEB W WARUNKACH IN-SITU

Do metod fizykochemicznych zalicza się zarówno metody, w których zanieczyszczenia nie zmieniają swoich właściwości fizykochemicznych, jak i techniki, w których zanieczyszczenia są degradowane lub podlegają modyfikacji.

Przemywanie gruntu pod wysokim ciśnieniem

Przemywanie gruntu pod wysokim ciśnieniem (ang. soilwashing with high pressure) polega na połączeniu oczyszczania podłoża gruntowego w warunkach in-situ i ex-situ. Przy zastosowaniu tej metody urządzenie wiertnicze spulchnia zanieczyszczone podłoże gruntowe, tłocząc jednocześnie wodę pod ciśnieniem, jak to przedstawiono na rysunku 2. W wyniku wytworzonego ciśnienia grunt wraz z zanieczyszczeniami jest wynoszony na powierzchnię terenu, gdzie tak zwana pulpa gruntowa jest oczyszczana w instalacji zewnętrznej. Oczyszczanie gruntu za pomocą płukania polega na usuwaniu zanieczyszczeń rozpuszczanych w czynniku ekstrahującym poprzez intensywne mieszanie gruntu i ekstrahentu, oddzieleniu oczyszczonych cząstek gruntu od roztworu i oczyszczeniu roztworu płuczącego. Aby zwiększyć skuteczność procesu remediacji, zamiast wody można stosować dodatek związków powierzchniowo czynnych.

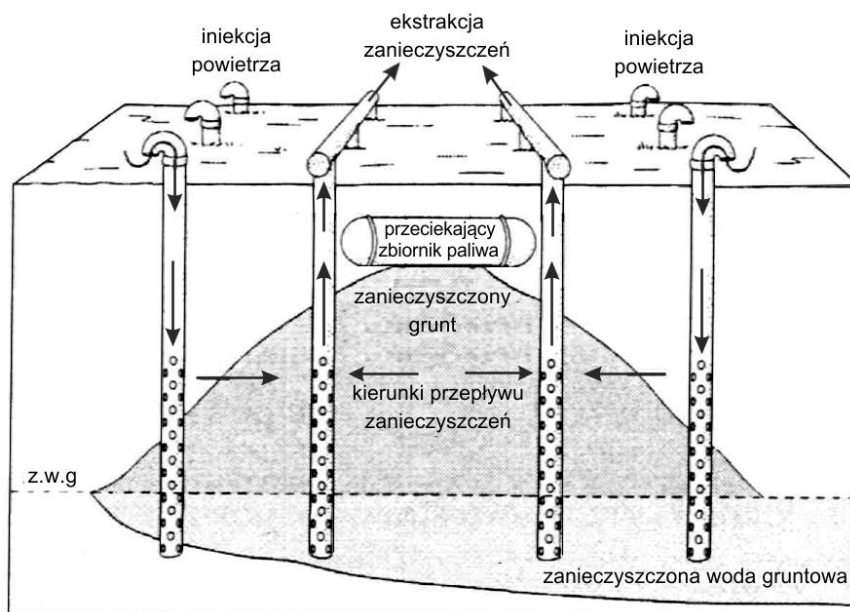


Rys. 2 Schemat systemu instalacji do przemywania gruntu wodą pod wysokim ciśnieniem

Metoda ekstrakcji próżniowej (soilvaporextraction – SVE)

Metoda ekstrakcji próżniowej (ang. soilvaporextraction – SVE) polega na wysysaniu zanieczyszczeń w strefie aeracji poprzez wytworzenie w oczyszczanym obszarze podciśnienia,

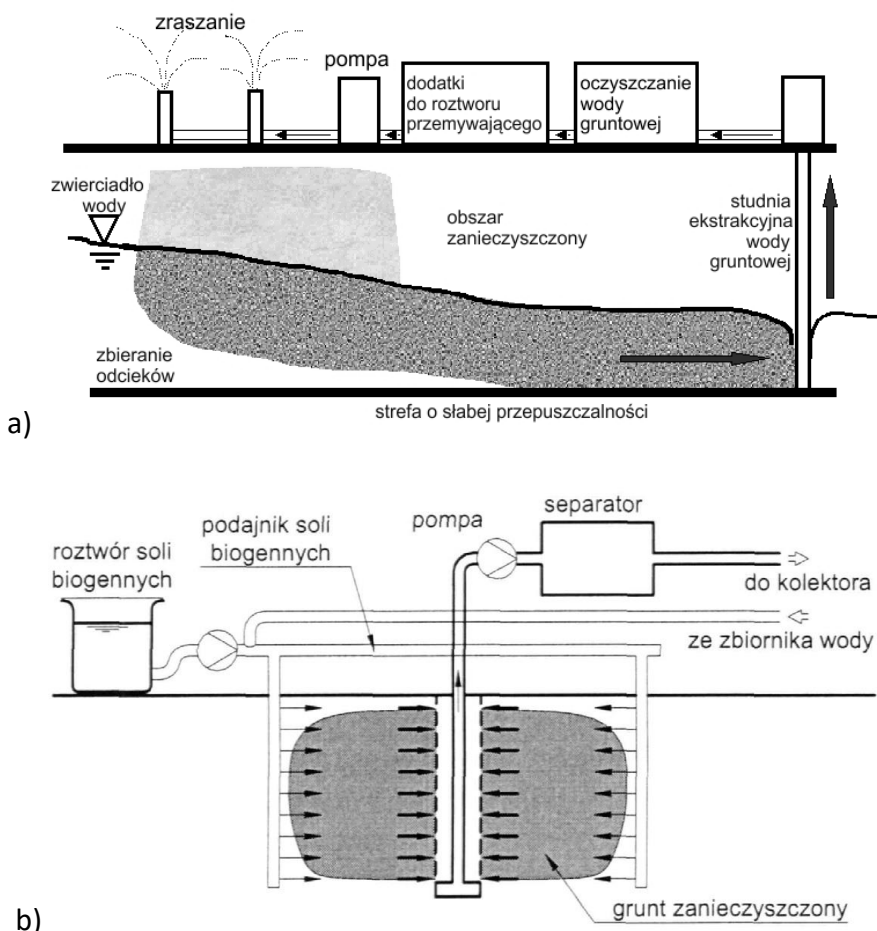
które powoduje zasysanie lotnych frakcji zanieczyszczeń i odprowadzanie ich poprzez studnie ekstrakcyjne na powierzchnię terenu do instalacji oczyszczającej (rys. 3).



Rys. 3 Schemat lokalizacji pionowych studni podciśnieniowych i napowietrzających wokół obszaru zanieczyszczonego w podłożu gruntowym

Przepłukiwanie gruntu wodą oraz wodnymi roztworami (soilflushing)

Metoda przepłukiwania (spłukiwania) gruntu wodą z dodatkiem substancji powierzchniowoczynnych oraz biogennych ma na celu uruchomienie i przetransportowanie zanieczyszczeń zatrzymanych i zgromadzonych w podłożu gruntowym oraz ułatwienie ich rozkładu. Emulgatory oraz związki powierzchniowo czynne, stosowane jako dodatki do roztworów płuczących, powodują rozpuszczanie lub emulgowanie w gruncie zanieczyszczeń, które dzięki temu łatwiej przemieszczają się przez warstwę nienasyconą (strefę aeracji) do strefy nasycenia (saturacji), gdzie są gromadzone w studniach lub drenach, a następnie odpompowywane na powierzchnię terenu. Roztwory do przemywania mogą być aplikowane za pomocą zraszaczy umieszczonych na powierzchni terenu zanieczyszczonego (rys. 4a) lub za pomocą studni iniekcyjnych zlokalizowanych na zewnątrz obszaru zanieczyszczonego (rys. 4b).

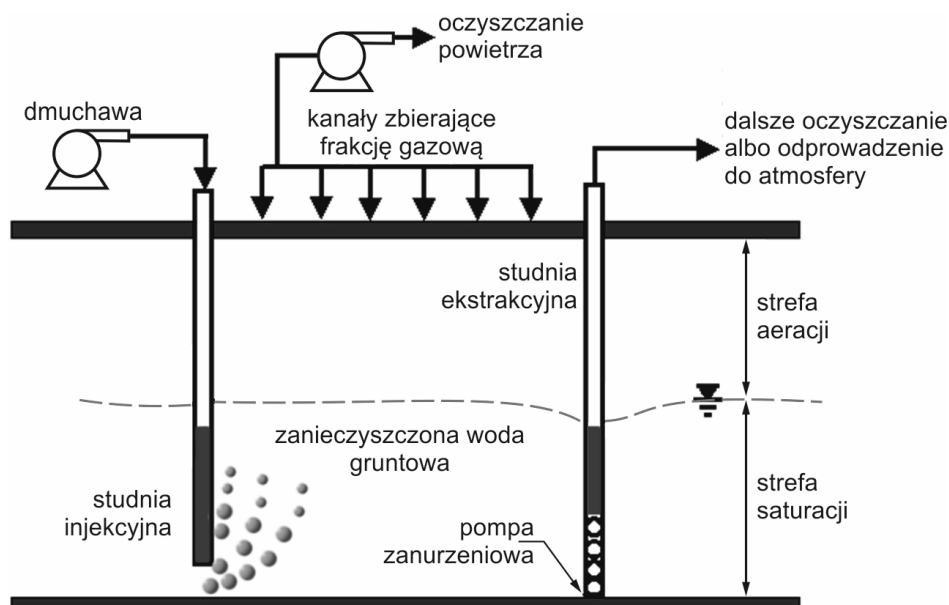


Rys. 4 Schemat instalacji do przepłukiwania gruntu zanieczyszczonego z wykorzystaniem a) systemu zraszaczy umieszczonych na powierzchni gruntu za pomocą roztworu oraz b) z dodatkami soli biogennych, z wykorzystaniem studni iniekcyjnych umieszczonych na zewnątrz obszaru zanieczyszczonego

Napowietrzanie gruntu nawodnionego (ang. airsparging)

Napowietrzanie nawodnionego i zanieczyszczonego podłoża gruntowego polega na wprowadzeniu poniżej zwierciadła wody gruntowej powietrza pod zwiększonym ciśnieniem. Przemieszczające się pionowo pęcherzyki powietrza wypełniają pory gruntu, zwiększając jego porowatość w wyniku przemieszczeń w szkieletie gruntowym, powodują desorpcję zanieczyszczeń oraz zwiększają efektywność naturalnych procesów biodegradacji (rys. 5). Zanieczyszczone powietrze jest zbierane na powierzchni zwierciadła wody gruntowej i kierowane studnią ekstrakcyjną do urządzeń oczyszczających. Typowa instalacja napowietrzająca składa się ze studni napowietrzającej, którą tłoczone jest powietrze pod ciśnieniem, oraz zainstalowej obok niej studni ekstrakcyjnej wysysającej parę zanieczyszczeń. W celu pomiaru zasięgu promienia napowietrzania oraz promienia odpowietrzania dodatkowo są instalowane studnie kontrolne. Podczas wtłaczania powietrza do

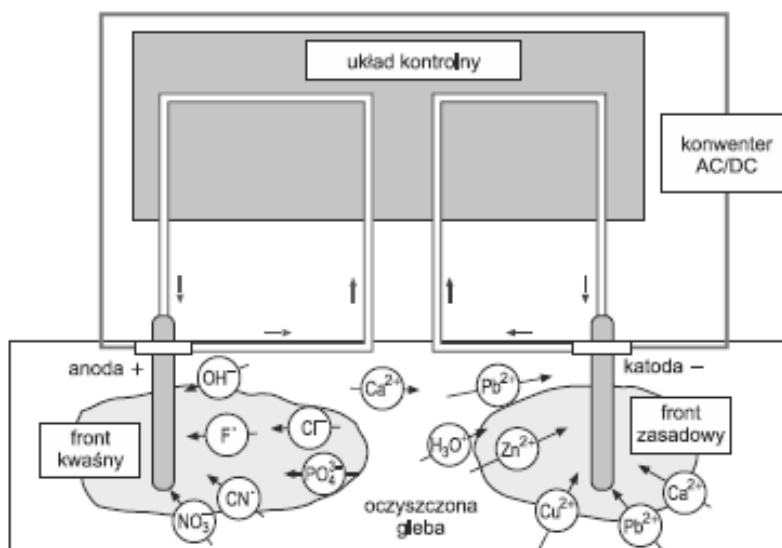
zanieczyszczonej wody gruntowej i do gruntu następują natlenianie, rozpuszczanie oraz rozkład zanieczyszczeń a także przemieszczanie wody i ziaren gruntu.



Rys. 5 Istota i schemat instalacji do napowietrzania nawodnionego i zanieczyszczonego podłoża gruntowego

Metoda separacji elektrokinetycznej

Podstawą separacji elektrokinetycznej jest przepływ prądu o niskiej intensywności poprzez warstwę gleby umieszczoną pomiędzy ceramicznymi elektrodami (zestaw anod oraz katod). Powoduje to migrację cząsteczek obdarzonych ładunkiem, w tym jonów, do powierzchni odpowiednich elektrod. Jony metali, jony amoniowe oraz cząsteczki związków organicznych naładowane dodatnio podążają w kierunku katody. Natomiast aniony, takie jak chlorki, fluorki, azotany oraz ujemnie naładowane cząsteczki związków organicznych, będą się przemieszczały w kierunku powierzchni anody. Powoduje to formowanie się kwaśnego frontu wokół powierzchni anody oraz zasadowego wokół powierzchni katody. Wytworzenie kwaśnego odczynu gleby podczas oczyszczania elektrochemicznego może zwiększać mobilność zanieczyszczeń metalicznych zaadsorbowanych na cząstkach gleby i w efekcie zwiększać efektywność procesu. Schemat instalacji do separacji elektrokinetycznej metali oraz kierunek migracji jonów przedstawiono na rys 6.

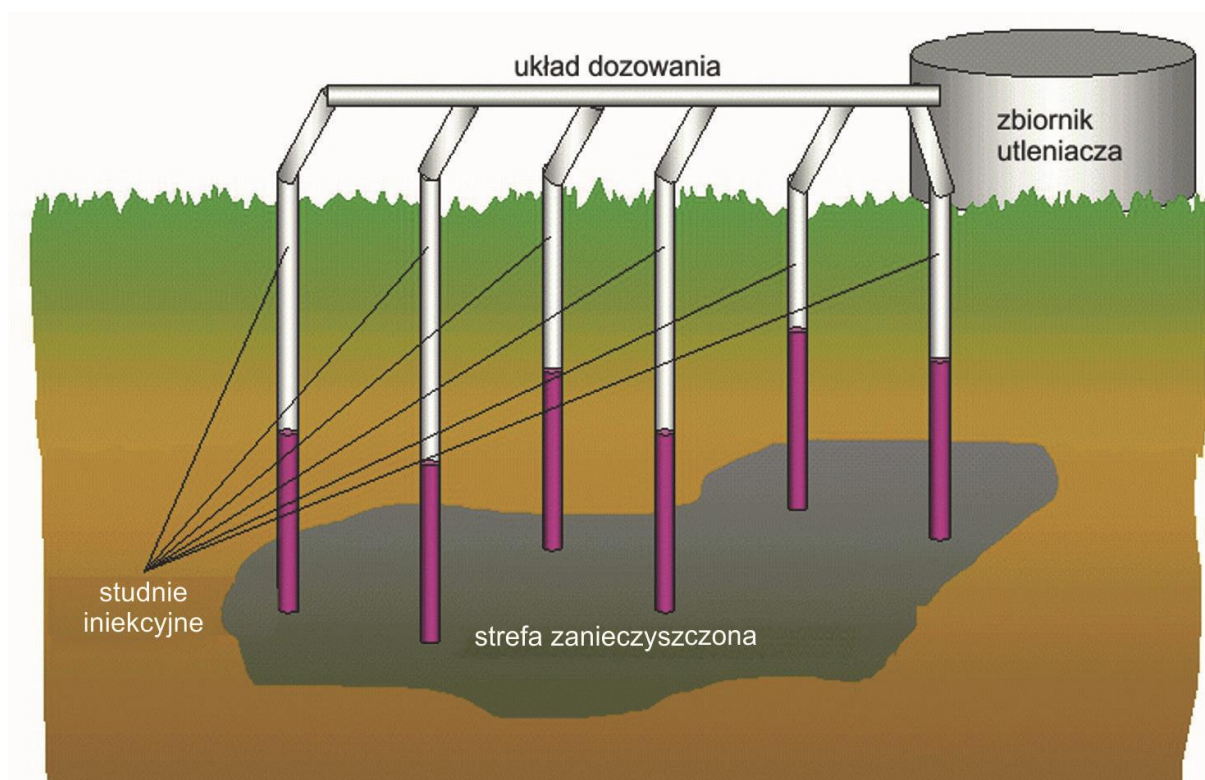


Rys. 6 Schemat instalacji do separacji elektrokinetycznej metali

Metoda utleniania chemicznego

Metoda chemicznego utleniania w warunkach in-situ polega na wprowadzeniu poprzez studnie iniekcyjne silnego utleniacza bezpośrednio w strefę gleby zanieczyszczonej (rys.7). Utleniacze w postaci ciekłej (roztwór H_2O_2 lub KMnO_4) lub gazowej (ozon) są wprowadzane poprzez system studni iniekcyjnych do zanieczyszczonej gleby. Takie utleniacze są zdolne do szybkiej oraz całkowitej degradacji (mineralizacji) szerokiej gamy zanieczyszczeń organicznych. Inne związki (niepodlegające całkowitemu utlenianiu) mogą ulegać częściowej degradacji prowadzącej do utworzenia prostszych struktur o większej podatności na procesy biodegradacji. W przypadku tej metody efektywność oczyszczania może być bardzo wysoka (tj. $>90\%$) w przypadku związków alifatycznych nienasyconych (np. trichloroetylen) oraz związków aromatycznych (np. benzenu) przy wysokiej szybkości reakcji (90% degradacji w czasie 1 minuty).

W przypadku wykorzystania gazowego ozonu jako utleniacza, ze względu na jego wysoką reaktywność oraz nietrwałość, ozon musi być wytwarzany w instalacji na miejscu. Ozon reaguje z zanieczyszczeniami w sposób bezpośredni lub poprzez wytworzenie rodników hydroksylowych. Utlenianie za pomocą ozonu przebiega z bardzo dużą szybkością (kinetyka reakcji pseudo pierwszego rzędu). Zarówno nadtlenek wodoru (H_2O_2), jak i ozon (O_3) są bardziej efektywne w kwaśnym środowisku reakcji.



Rys.7 Schemat instalacji do utleniania chemicznego w warunkach in-situ

Utlenianie za pomocą nadtlenku wodoru w obecności jonów żelaza Fe^{2+} (występujących naturalnie w środowisku glebowym lub wprowadzonych dodatkowo) powoduje wytworzenie reagentów do reakcji Fentona. W reakcji Fentona H_2O_2 w obecności katalitycznych ilości Fe^{2+} i w środowisku kwaśnym (pH w zakresie 2–4), ulega rozkładowi z wytworzeniem rodników hydroksylowych ($\bullet\text{OH}$). Rodniki hydroksylowe reagują z zanieczyszczeniami, powodując ich utlenianie.

Reakcje utleniania z KMnO_4 przebiegają wolniej niż w przypadku reakcji z H_2O_2 oraz O_3 (kinetyka reakcji drugiego rzędu). W zależności od odczynu reakcja może przebiegać poprzez bezpośredni transfer elektronów albo utlenianie poprzez wolne rodniki. Reakcja z wykorzystaniem nadmanganianu jest najbardziej efektywna dla pH w zakresie 3,5–12.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem ćwiczenia jest porównanie efektywności usuwania fenolu z gleby poprzez chemiczne utlenianie z wykorzystaniem ozonu, nadtlenu wodoru i KMnO_4 metodą *in-situ*.

WYKONANIE ĆWICZENIA

- 1) Wykonać krzywą kalibracji do oznaczania fenolu
- 2) Do kolumny glebowej wsypać odpowiednią ilość gleby i zalać roztworem fenolu
- 3) Pobrać 2 ml wodnej próbki ze studni iniekcyjnej do oznaczenia stężenia fenolu
- 4) Zacząć proces oczyszczania gleby aplikując odpowiednie medium do studni iniekcyjnej:
 - a. Ozon
 - b. Roztwór nadtlenu wodoru
 - c. Roztwór KMnO_4
- 5) Oznaczać stężenie fenolu co 15 min w czasie procesu utleniania
- 6) Czas trwania procesu remediacji gleby wskazuje prowadzący
- 7) Obliczyć stopień redukcji stężenia fenolu w czasie procesu

Wyznaczanie krzywej wzorcowej roztworu fenolu:

W celu wykonania krzywej wzorcowej należy wykonać rozcieńczenia wyjściowego roztworu fenolu $C = 20 \text{ mg/dm}^3$. Do 5 kolb miarowych na 10 ml pobrać odpowiednio 10 ml, 7,5 ml, 5,0 ml, 2,5 ml, 1,25 ml roztworu fenolu (20 mg/L) co odpowiada stężeniom 20; 15; 10; 5; 2,5 mg/L i oznaczać stężenie fenolu według punktu „Oznaczanie roztworu fenolu”.

Oznaczanie roztworu fenolu:

W kolbce o pojemności 10 cm^3 umieścić:

- 1 cm^3 badanego roztworu fenolu
- $1,5 \text{ cm}^3$ p-nitroaniliny
- $0,4 \text{ cm}^3$ NaNO_2 (r-r 2%)
- ochłodzić roztwór w kolbie przez 5 min.
- 3 cm^3 Na_2CO_3 (1 M)
- Uzupełnić wodą destylowaną do kreski (do 10 ml)

Mierzyć absorbancję na spektrofotometrze przy długości fali $\lambda = 480 \text{ nm}$.

Oznaczenie fenolu

- 1) Pobrać 2 ml próbki, przepuścić przez filtr strzykawkowy
- 2) Pobrać 1 ml czystej próbki do kolby miarowej na 10 ml
- 3) Dodać 1,5 ml roztworu p-nitroaniliny
- 4) oznaczyć stężenie fenolu według punktu „Oznaczanie roztworu fenolu”.