

**Stanisław Nagy\*, Jan Macuda\***

## **PROJEKTOWANIE PROCESU OCZYSZCZANIA WÓD GRUNTOWYCH Z DWUCYKLOPENTADIENU**

### **1. WSTĘP**

Odorant wprowadzany do sieci dystrybucyjnej gazu, w celu nadania mu charakterystycznej woni, zwiększa bezpieczeństwo jego użytkowania oraz ułatwia wykrywanie nieszczelności powstających zarówno w sieci dystrybucyjnej gazu, jak i w instalacji użytkownika. Jednak w przypadku rozszczelnienia zbiornika magazynowego lub instalacji dozującej odorant może przedostać się do środowiska i być źródłem jego skażenia.

Do nawaniania gazu w praktyce przemysłowej stosowane są różne substancje chemiczne. W Polsce do początku lat 90. XX w. stosowany był dwucyklopentadien (DCP). Został on jednak zastąpiony bardziej efektywnym tetrahydrotiofenem (THT). Wymienione wyżej odoranty nie można traktować jako związki, które nie wywierają szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi. W literaturze znane są przypadki wywoływania przez nie podrażnień skóry, błon śluzowych oraz alergii. Jednak w większości przypadków po przedostaniu się ich niewielkich ilości do powietrza atmosferycznego nie powodują negatywnych skutków dla zdrowia ludzi, gdyż progi wyczuwalności na poziomie 0,5÷1,0 ppb są znacznie niższe od przyjętych wartości NDS.

W przypadku przedostania się do wód podziemnych są one szczególnie trudne do usunięcia, a ze względu na specyficzny zapach, nawet niewielkie stężenia, eliminują wodę do celów konsumpcyjnych.

### **2. BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE REJONU SKAŻENIA**

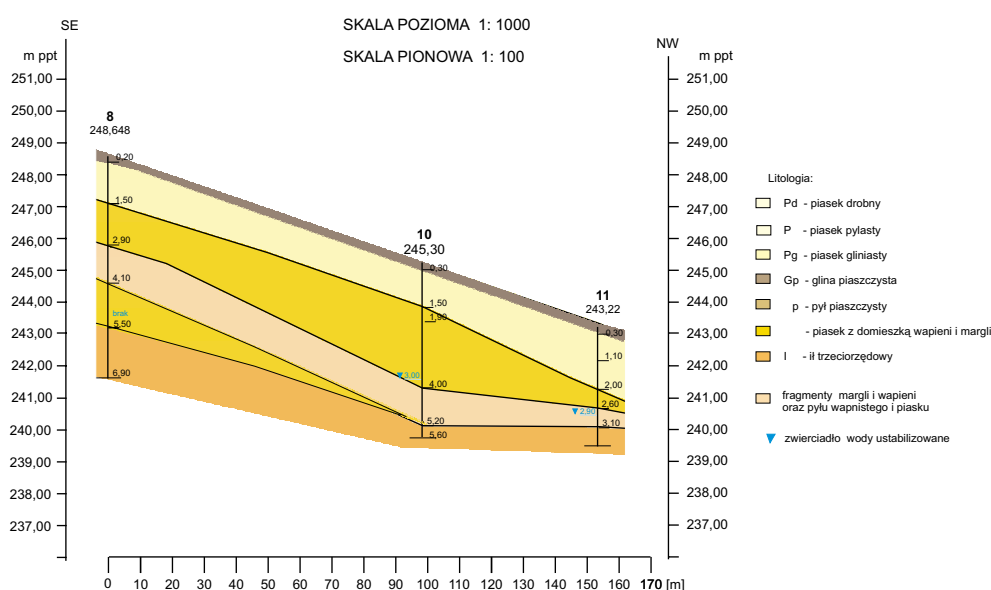
W budowie geologicznej rejonu skażenia odorantem DCP biorą udział utwory czwartorzędowe i trzeciorzędowe. Utwory czwartorzędowe reprezentowane są przez gliny, gliny pylaste, piaski, gliny z rumoszem wapieni, a miejscami z wkładkami mad i iłów. Miąższość

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

utworów czwartorzędowych waha się w granicach od kilku do kilkunastu metrów. Utwory trzeciorzędowe, zalegające w podłożu czwartorzędów, wykształcone są w postaci kompleksu ilów i iłupków mioceńskich, wypełniających Rów Krzeszowicki. Miąższość utworów trzeciorzędowych wynosi od kilkunastu do około 100 m [5, 6].

Na omawianym obszarze badań występuje jeden czwartorzędowy poziom wodonośny. Jest on związany z piaszczysto-żwirowymi osadami akumulacyjnymi rzeki Rudawy. Zalega on na niewielkiej głębokości i charakteryzuje się złą jakością wody do celów pitnych. Współczynniki filtracji utworów przepuszczalnych zmieniają się w szerokich granicach od  $2,92 \cdot 10^{-4}$  do  $3,09 \cdot 10^{-5}$  m/s. Na rysunku 1 pokazano budowę geologiczną rejonu skażenia odorantem DCP.



Rys. 1. Przekrój geologiczny w rejonie skażenia DCP

### 3. OKREŚLENIE KIERUNKÓW PRZEPIYWU WÓD PODZIEMNYCH ORAZ ZASIĘGU SKAŻENIA DCP

W celu określenia kierunków i prędkości przepływu wód oraz zasięgu skażenia czwartorzędowego poziomu wodonośnego wykonano w ramach pracy [6] 11 otworów obserwacyjnych. Po nawierceniu poziomu wodonośnego wykonano pomiary głębokości jego występowania, pobrano próby wody do badań laboratoryjnych na zawartość DCP oraz wykonano badania współczynnika filtracji. Pomiary głębokości występowania zwierciadła wody wykonano również w istniejących na omawianym terenie studniach przydomowych i pobrano z nich próbki wody na zawartość DCP. Na podstawie wykonanych pomiarów wykonano mapę piezometryczną, przedstawiającą rozkład pola hydrodynamicznego, główne kierunki przepływu wód wgłębnych oraz położenie obszarów zasilania i drenażu.

#### 4. SPOSOBY USUNIĘCIA DCP ZE ŚRODOWISKA GRUNTOWO-WODNEGO

Dwucyklopentadien jest substancją o gęstości nieco mniejszej od wody ( $0,98 \text{ g/cm}^3$ ) i słabo się w niej rozpuszczającą. Zatem po dostaniu się do środowiska gruntowego i dotarciu do wód podziemnych będzie gromadził się na powierzchni ich zwierciadła i tylko w bardzo niewielkim stopniu będzie zachodził proces jego rozpuszczania w wodzie.

Z analizy dostępnej literatury krajowej i zagranicznej [1, 2, 3, 4, 8] wynika, że dwucyklopentadien jest substancją słabo biodegradowalną, a zatem wykorzystanie tej metody do oczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego jest mało efektywne. Ponadto bardzo niskie stężenie DCP w wodzie będzie stwarzało duże problemy z przystosowaniem drobnoustrojów do ich wykorzystania.

Jedną z metod możliwych do wykorzystania w tych warunkach jest usuwanie DCP z wód podziemnych za pomocą sprężonego powietrza wprowadzonego do wód podziemnych. Metoda ta jest stosowana z dobrymi efektami, ale każdorazowo przebieg procesu powinien być monitorowany.

#### 5. SYMULACJA PROCESU USUWANIA DCP ZE ŚRODOWISKA GRUNTOWO-WODNEGO ZA POMOCĄ POWIETRZA

Do przeprowadzonego modelowania matematycznego przyjęto obszar efektywnego oczyszczania wód z DCP dla dwóch baterii otworów zatłaczających – po 12 szt. każda. Dla każdej baterii otworów zatłaczających przyjęto obszar o wymiarach  $25 \text{ m} \times 50 \text{ m}$ , tj.  $1250 \text{ m}^2$ . Model opracowano wg opracowania Widemaiera i Wilsona [5, 6, 7]. Model numeryczny obliczeń zbudowano przy wykorzystaniu trójwymiarowej analitycznej metodyki Domenico [5], która opiera się na równaniu dyfuzji w postaci:

$$\frac{C(x, y, z, t)}{C_0 - BC} = \frac{1}{8} \exp \left[ -\frac{x}{2} \left( 1 - \left( 1 + \frac{4x}{v} \right)^{1/2} \right) \right] \operatorname{erfc} \frac{(x - vt \left( 1 + \frac{4x}{v} \right)^{1/2})}{2 \left( \frac{1}{s} vt \right)^{1/2}}$$
$$\operatorname{erf} \frac{(y - Y/2)}{2 \left( \frac{1}{s} vt \right)^{1/2}} - \operatorname{erf} \frac{(y - Y/2)}{2 \left( \frac{1}{s} vt \right)^{1/2}}$$
$$\operatorname{erf} \frac{(Z)}{2 \left( \frac{1}{s} vt \right)^{1/2}} - \operatorname{erf} \frac{(-Z)}{2 \left( \frac{1}{s} vt \right)^{1/2}} - BC,$$

$$v = \frac{K i}{e R}, \quad BC = \frac{C(ea)_n}{UF_n},$$

gdzie:

- $C$  – koncentracja [ $\text{mg}/\text{cm}^3$ ],
- $x, y, z$  – współczynnik dyspersji w kierunku osi  $x, y, z$  [m],
- stała połowicznego rozpadu [1/s],
- $K$  – współczynnik filtracji [m/s],
- $I$  – gradient hydrauliczny [-],
- $erf$  – funkcja błędu,
- $Y, Z$  – współrzędne przestrzenne [m],
- szybkość przesączania [m/s],
- $t$  – czas [s],
- $x$  – odległość od centrum plamy [m],
- $y$  – współrzędna od centrum plamy [m],
- $BC$  – pojemność biodegradacyjna [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],
- $UF_n$  – czynnik utylizacyjny dla akceptorów (elektronów –  $n$ ) (stosunek masy elektronów akceptorowych  $n$  do masy węglowodorów konsumowanych w reakcji biodegradacyjnej),
- $C(ea)_n$  – koncentracja elektronów (akceptorów)  $n$  w wodzie [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],
- $R$  – stała retardacji [-],
- $e$  – porowatość efektywna [-].

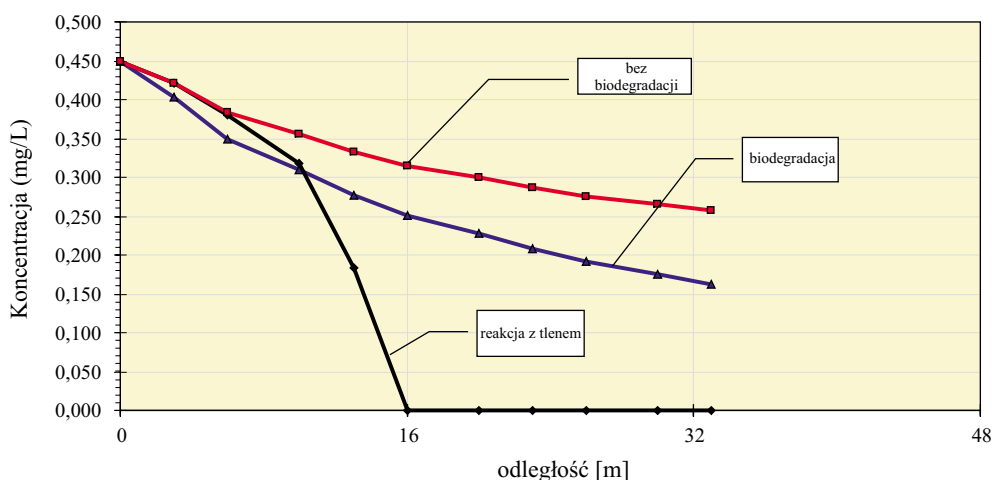
W tabeli 1 przedstawiono oszacowanie trzech wariantów rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia DCP:

- 1) bez biodegradacji,
- 2) z procesem biodegradacji,
- 3) reakcją utleniania przy wykorzystaniu wtłaczanego powietrza.

**Tabela 1**

Prawdopodobne oddziaływanie modelu reakcyjnego ( $\text{O}_2$ ) na zanieczyszczenie.  
Podana wielkość koncentracji po okresie 1 roku

Model	Odległość [m]						
	0	10	20	30	40	50	60
Bez biodegradacji	0,450	0,422	0,383	0,355	0,333	0,316	0,301
Z biodegradacją	0,450	0,403	0,350	0,309	0,277	0,251	0,228
Reakcja z $\text{O}_2$	0,450	0,422	0,381	0,319	0,184	0,000	0,000



**Rys. 2.** Zasięg hipotetycznego oddziaływania procesu utleniania DCP w ciągu jednego roku napowietrzania dla każdej baterii otworów napowietrzających (seria „a” i seria „b”)

Wykres przedstawiony na rysunku 2 pokazuje hipotetyczne zmiany stężenia DCP w funkcji odległości po jednym roku zatłaczania powietrza atmosferycznego.

Wykres zbudowany został w oparciu o wspomniany model Domenico z uwzględnieniem zależności empirycznej dla procesu biodegradacji [7].

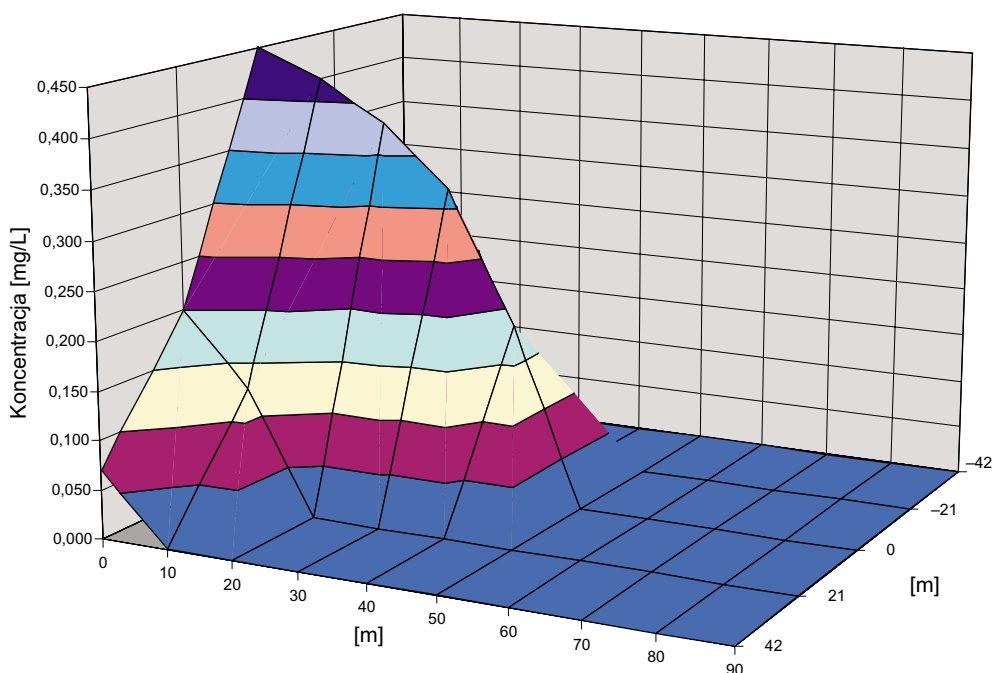
$$\begin{aligned} \text{Biodegradacja (mg/dm}^3\text{)} = & \{(\text{śr. konc. tlenu}) - (\text{minimum konc. tlenu w strefie})\} / 3,14 + \\ & + \{(\text{śr. konc. azotanów}) - (\text{minimum konc. azotanów w strefie})\} / 4,9 + \\ & + \{(\text{śr. konc. siarczanów}) - (\text{minimum konc. siarczanów w strefie})\} / 4,7 + \\ & + \{\text{śr. konc. ww. żelaza}\} / 21,8 + \\ & + \{\text{śr. konc. metanu}\} / 0,78. \end{aligned}$$

Oszacowanie zapotrzebowania tlenu do reakcji zostało przyjęte jako wartość 3 mg O<sub>2</sub> na 1 mg DCP oraz wartość pesymistyczną 12,4 mg O<sub>2</sub> na 1 mg DCP na podstawie prac Wiedemaiera i Wilsona [9]. Na tej podstawie oszacowano zapotrzebowanie ilości tłoczonego powietrza dla 24 zaproponowanych otworów zatłaczających.

Na każdy otwór w ciągu jednego roku przewiduje się następujące wydajności:

- wariant optymalny: 3,5 m<sup>3</sup><sub>n</sub>/d lub 2,9 dm<sup>3</sup><sub>n</sub>/min,
- wariant pesymistyczny: 0,9 m<sup>3</sup><sub>n</sub>/d lub 0,76 dm<sup>3</sup><sub>n</sub>/min.

Na rysunku 3 pokazano natomiast przestrzenny wykres zmian koncentracji DCP po 1 roku zatłaczania powietrza do baterii 12 otworów rozstawionych co 2 m z wydajnościami w wariantcie optymistycznym tj. 2,9 dm<sup>3</sup><sub>n</sub>/min, co daje sumaryczną wydajność dla baterii otworów 34,8 dm<sup>3</sup><sub>n</sub>/min. Do usuwania DCP z wód podziemnych w omawianym rejonie przewidziano dwie baterie otworów zatłaczających zlokalizowanych w odległości ok. 50 m jedna od drugiej.



Rys. 3. Przestrzenny wykres zmian DCP w funkcji współrzędnych  $x, y$  dla każdej baterii otworów napowietrzających

Proponowane rozmieszczenie baterii otworów tłocznych (seria „a” i „b”) i otworów piezometrycznych pokazano na rysunku 4.

## 6. WNIOSKI

- Na podstawie otrzymanych wyników badań laboratoryjnych można stwierdzić, że usuwanie DCP z wody za pomocą sprężonego powietrza jest procesem stosunkowo szybkim i efektywniejszym w porównaniu do metody mikrobiologicznej i fizykochemicznej.
- Dla przeprowadzenia oczyszczania wód podziemnych z DCP w analizowanym rejonie proponuje się wykonanie dwóch baterii otworów do napowietrzania wód czwartorzędowych ułożonych po 12 otworów w każdej, jak pokazano na rysunku 4.
- W celu usunięcia DCP z wód podziemnych przewiduje się wtłaczanie powietrza do każdego otworu z wydajnością rzędu  $3,5 \text{ m}_n^3/\text{d}$  lub  $2,9 \text{ dm}_n^3/\text{min}$  przez jeden rok.
- Dla śledzenia dynamiki przebiegu procesu oczyszczania wód podziemnych z DCP proponuje się prowadzenie monitoringu zmian stężenia DCP z częstotliwością co dwa miesiące.
- W zależności od przebiegu procesu oczyszczania wód podziemnych ilości wtłaczanego powietrza i czas napowietrzania wód czwartorzędowych może zostać skorygowany.



Rys. 4. Proponowane rozmieszczenie otworów tłocznych w dwóch bateriach po 12 otworów rozmieszczonych wzdłuż ogrodzeń posesji – seria „a” i seria „b”

## LITERATURA

- [1] Bedient P.B., Rifai H.S., Newell C.J.: *Groundwater Contamination: Transport and Remediation*. Prentice-Hall, 1994
- [2] Franzman P., Robertson W., Zapia L., Davis G.: *The role of microbial populations in the contaminant of aromatic hydrocarbons in the subsurface*. Biodegradation, nr 13, 2003
- [3] Johnson P.C., Kemblowski M.W., Colthart J.D.: *Quantitative Analysis of Cleanup of Hydrocarbon-Contaminated Soils by In-Situ Soil Venting*. Ground Water, vol. 28, No. 3, 1990
- [4] Kołwzan B., Macuda J., Śliwka E., Surygała J.: *Ocena biodegradowalności zanieczyszczeń naftowych w odpadach wiertniczych*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, 2002
- [5] Macuda J., Macuda Ł., Nagy S., Zawisza L.: *Ocena stanu środowiska gruntowo-wodnego w rejonie stacji redukcyjno-pomiarowej gazu w Zabierzowie*. Kraków, PNB Eko-Koncept 2003
- [6] Macuda J., Zawisza L., Nagy S., Macuda Ł.: *Symulacja komputerowa rozprzestrzeniania się DCP w środowisku gruntowo-wodnym wraz z dodatkowymi badaniami geologicznymi w rejonie stacji rozdzielczo-pomiarowej w Zabierzowie*. Kraków, Eko-Koncept 2003
- [7] Newell Ch.J. et al.: *BIOSCREEN, Natural Attenuation Decision Support System, User's Manual, Version 1.3*. EPA/600/R-96/087, 1996
- [8] Riser-Roberts E.: *Remediation of Petroleum Contaminated Soils – Biological, Physical, and Chemical Processes*. London, Lewis Publishers 1998
- [9] Wiedemeier T.H., Wilson J.T., Kampbell D.H, Miller R.N., Hansen J.E.: *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation With Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater (Revision 0)*. Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Afb, Texas, Nov. 1995