

Konferencia Znečistené územia 2019, 19.6. - 21.6.2019, Piešťany

MIKROBIÁLNA DEGRADÁCIA ROPNÝCH UHĽOVODÍKOV V PODZEMNEJ VODE PRED A PO OZONIZAČNOM PROCESSE

Autori:

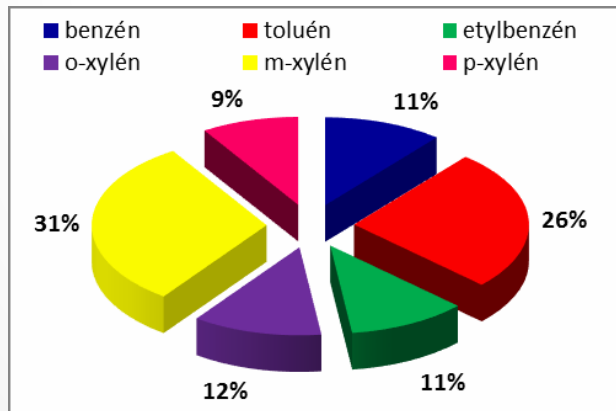
Karol Šimkovič, Ján Derco

Inštitúcie:

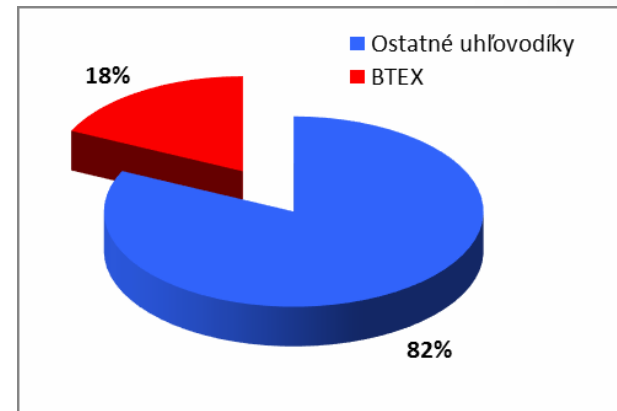
Helmholtz Zentrum München, Institut für Grundwasserökologie
FCHPT STU BA Oddelenie environmentálneho inžinierstva

Výber oblasti výskumu

- problémy znečistenia podzemných vôd (industrializácia, havarijné úniky, nesprávne postupy zneškodňovania odpadu)
- ↑ množstvo nebezpečných látok vstupujúcich do ekosystému podzemných vôd
- ≤ 90% frakcie rozpustnej vo vode pozostáva z benzénu, toluénu, etylbenzénu a izomérov xylénu (BTEX)



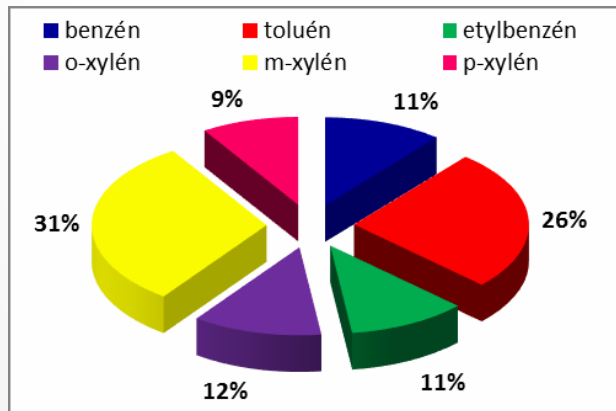
Percentuálne zastúpenie jednotlivých BTEX v benzéne



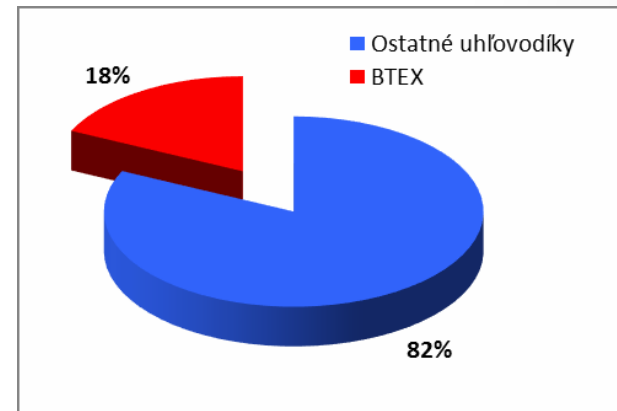
Percentuálne zastúpenie BTEX v benzínovej frakcii

Výber oblasti výskumu

- dlhodobá perzistencia v pôdach a vodonosných vrstvách (100 -1000 rokov)
- toxické pre ľudí, potvrdené alebo predpokladané karcinogény
- EPA: prioritné polutanty, význam odstránenia zo znečisteného prostredia



Percentuálne zastúpenie jednotlivých BTEX v benzéne

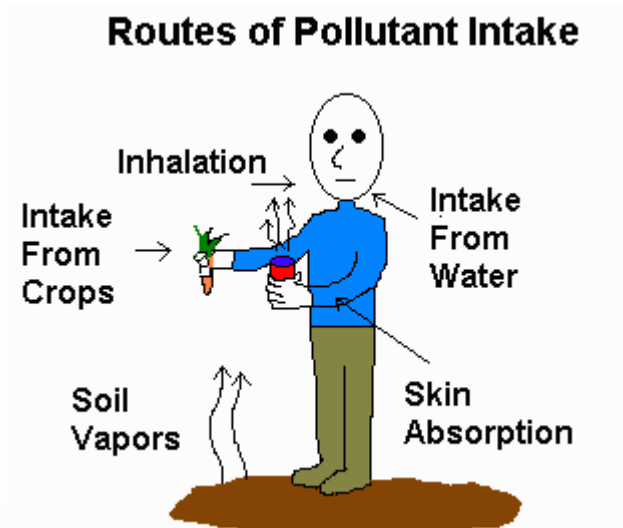


Percentuálne zastúpenie BTEX v benzínovej frakcii

BTEX a zdravie

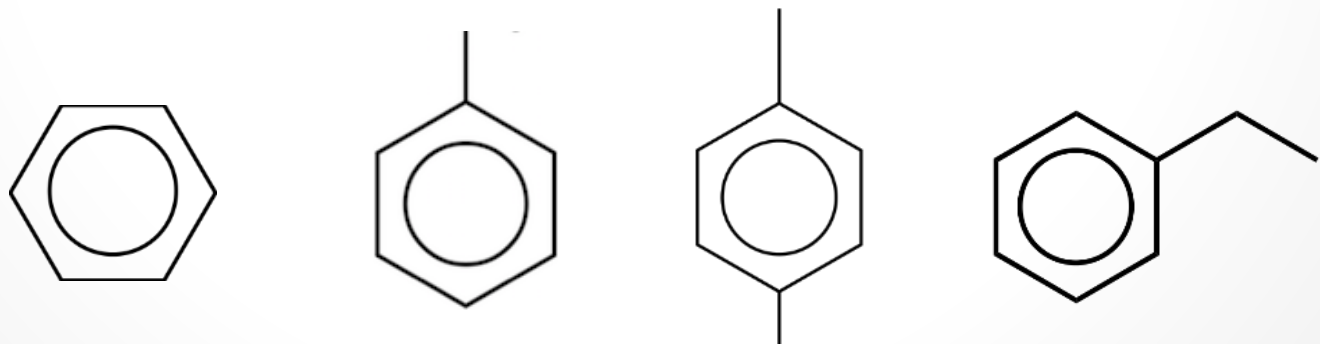
Benzén, Toluén, Etylbenzén, Xylén

- toxické (mutagénne, karcinogénne)
- poškodzovanie imunitného systému, CNS, očí, sluchu, obličiek, pečene, srdca, kostnej drene, kože, ↓ počtu červených krviniek
- denný príjem BTEX z pitnej vody $\leq 10 \mu\text{g}$ pre benzén, $43 \mu\text{g}$ pre toluén, $20 \mu\text{g}$ pre etylbenzén a $24 \mu\text{g}$ pre xylény



Degradácia BTEX

- biostimulácia, biologická a chemická oxidácia ≠ uspokojujúce výsledky
- ťažko biologicky odbúrateľné, počas biologickej degradácie ↓ účinnosť
- individuálne moderné technológie ↑ efektívne, ↑ nákladné ako biologická degradácia
- zlepšenie = spojenie technológií => nákladovo efektívna, rýchla sanačná technológia



Metodika práce

- ozonácia = degradácia, transformácia BTEX → biodegradovateľná forma → proces biologickej degradácie
- biodegradácia ↓ ↓ náklady v porovnaní s ostatnými sanačnými technológiami

cieľ výskumu:

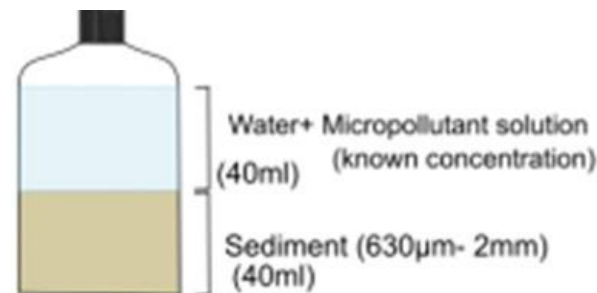
- aplikácia O_3 -procesu na PV kontaminovanú BTEX
- biodegradácia BTEX a ich reziduálnych medziproduktov po procese O_3
- porovnanie sanovanej a nesanoanej PV (*E, nárast biomasy*)

Metodika práce

Dávkový experiment

reálne navodené podmienky

- sediment a PV z miestenej kvartérnej vodonosnej vrstvy
- 100 ml sterilné kultivačné banky = 40 ml vlhkého sedimentu (veľkosť zrn 0,63 až 2 mm) + 40 ml PV
- každá vzorka pripravená individuálne
- neustále premiešavanie
- inkubované v tmavých podmienkach pri 12 °C



Metodika práce

Proces ozonizácie

- PV saturovaná O_3 30 minút
- 2 L reaktor
- Life Tech LGO 5.0 s maximálnou O_3 produkciou 5 g h^{-1}
- $Q_{O_2} = 60 \text{ L h}^{-1}$ ($T = 22.7 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 102\,290 \text{ Pa}$), $P = 50\%$
- O_3 pripravovaný z čistého O_2

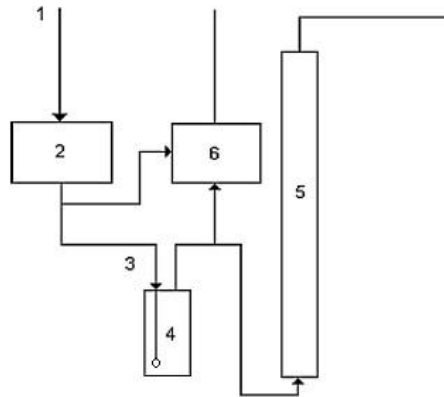


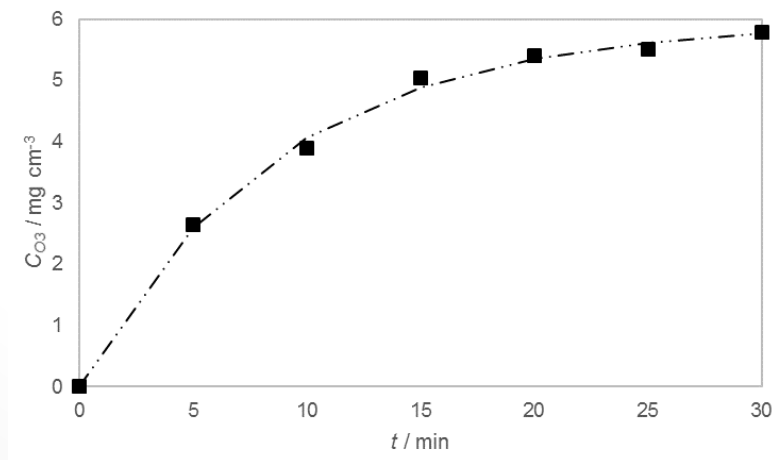
Schéma ozonizačného reaktora, 1 - prívod kyslíka, 2 - generátor ozónu, 3 - zmes O_2 a O_3 , 4 - ozonizačný reaktor s fritou, 5 - deštrukcia zvyškového ozónu, 6 - detektor ozónu

Výsledky

Ozonizácia

- koncentrácia ozónu v PV 5.78 mg L⁻¹
- nadávkovanie BTEX (10 mg L⁻¹)

Podzemná voda	Benzén / mg L ⁻¹	Toluén / mg L ⁻¹	Etylbenzén / mg L ⁻¹	p-Xylén / mg L ⁻¹
neozonizovaná	9.29±0.31	8.67±0.21	5.4±0.42	7.63±0.49
ozonizovaná	6.66±0.24	4.48±0.01	1.78±0.29	1.90±0.06
účinnosť degradácie	28%	48%	67%	75%



Koncentrácia ozónu počas ozonizácie podzemnej vody

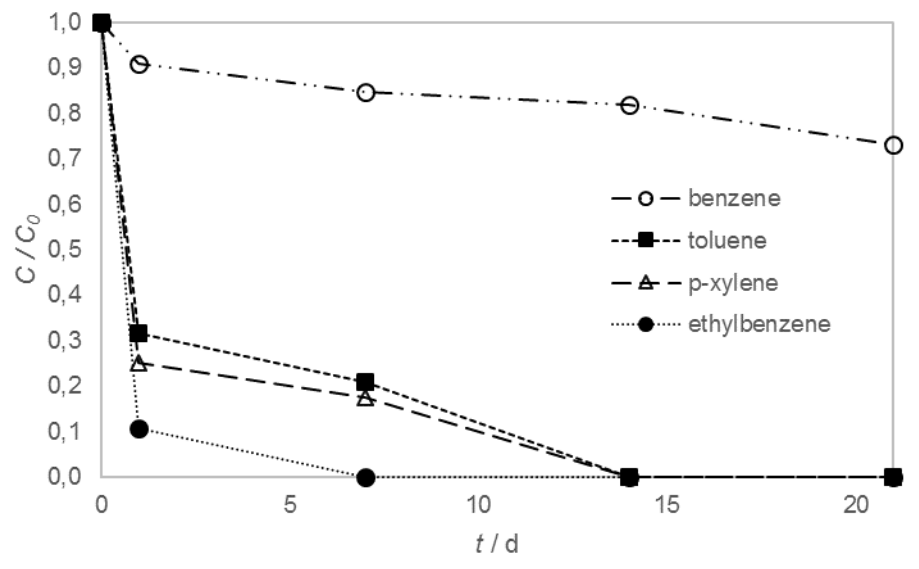
Výsledky

- 5 typov vzoriek použitých počas dávkového experimentu
- vzorky odoberané po 1, 7, 14 a 21 dňoch
- porovnanie procesov biologickej odbúrateľnosti ozonizovanej a neozonizovanej PV obsahujúcej ropné uhľovodíky

Vzorka	Podzemná voda	Sediment	BTEX
R	áno	áno	nie
OR	áno, ozonizované	áno	nie
OB	áno, ozonizované	áno, autoklavované	áno, ozonizované
N	áno	áno	áno
ON	áno, ozonizované	áno	áno, ozonizované

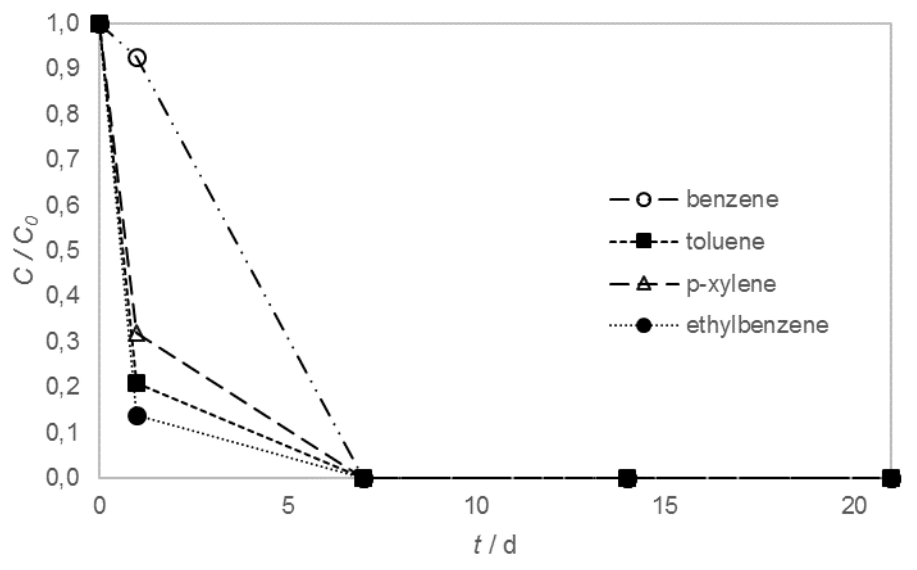
Výsledky

- vzorky N: 1.deň ↓ počiatočná adsorpcia + biologická degradácia
- ↑ rýchlosti odstraňovania počas 1.dňa experimentu
- kompletná biodegradácia: etylbenzén (7d), toluén a p-xylén (14 d), benzén (21d – zvyšková C= 73%)



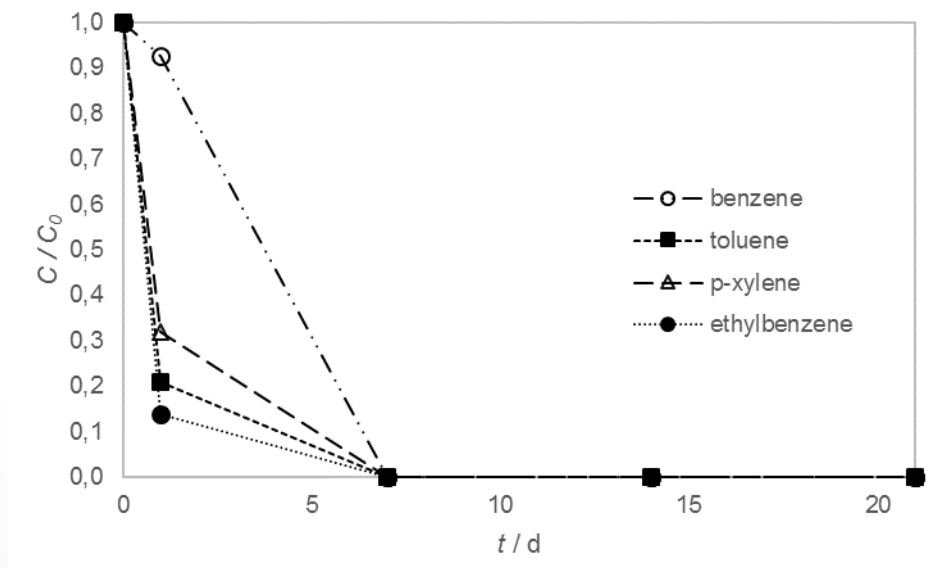
Výsledky

- vzorky ON: 1.deň ↓ počiatočná adsorpcia + biologická degradácia
- ↑ rýchlosti odstraňovania počas 1.dňa experimentu
- V porovnaní s predchádzajúcimi N vzorkami, všetky BTEX látky vrátane benzénu degradované počas 7 dní



Výsledky

- ozonizačný proces = zlepšenie biologickej odbúrateľnosti organických polutantov BTEX
- pomaly biologicky odbúrateľné látky (benzén, toluén a p-xylén) boli ozonizačným procesom degradované na ľahko biologicky odbúrateľné formy a následne úplne biologicky degradované



Výsledky

Kinetické parametre

- najvyšší nárast rýchlosti biodegradácie v prípade benzénu (1:39), toluénu a *p*-xylénu (1:4)
- rýchlosť odstraňovania etylbenzénu sa zvýšila 2-krát (1: 2)

Kontaminant	neozonizované vzorky		ozonizované vzorky		pomer k_2
	$k_2 / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{d}^{-1}$	R_{XY}	$k_2 / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{d}^{-1}$	R_{XY}	
Benzén	1.96E-03	0.8179	7.58E-02	0.8750	1:38.6
Toluén	2.17E-01	0.9679	8.92E-01	0.9977	1:4.1
Etylbenzén	1.62E+00	0.9995	3.64E+00	0.9991	1:2.2
<i>p</i> -Xylén	3.43E-01	0.9755	1.24E+00	0.9934	1:3.6

Kinetické parametre a štatistické charakteristiky aeróbnej biodegradácie benzénu, toluénu, etylbenzénu a *p*-xylénu (k_2 = rýchlostná konštanta degradácie kinetického modelu druhého rádu, R_{XY} = korelačný koeficient, pomer k_2 = pomer rýchlosti degradácie neozonizovaných : ozonizovaných vzoriek)

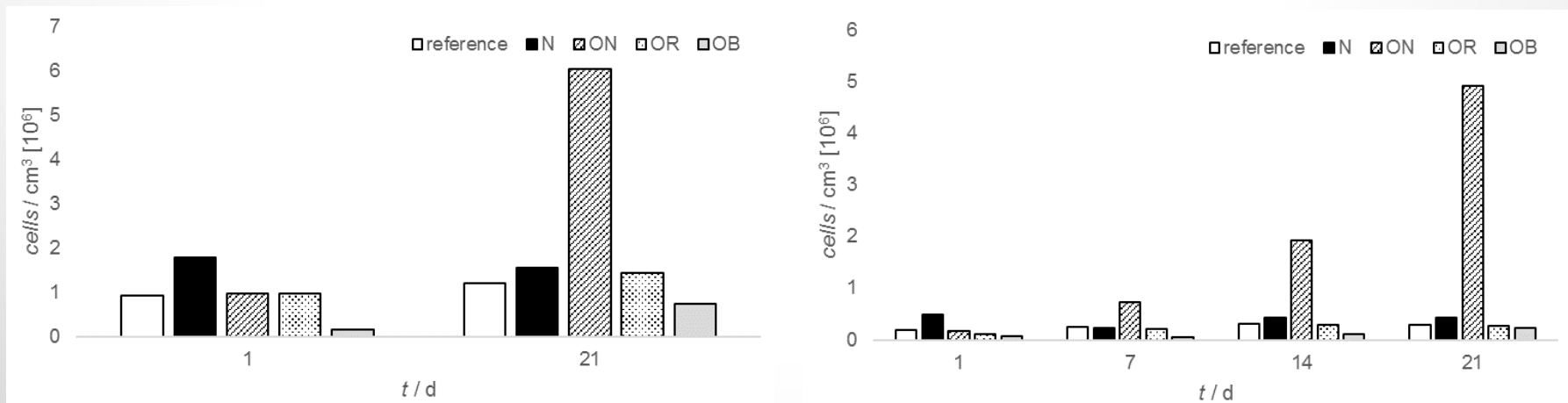
Výsledky

TCC (total cell counts, celkový počet buniek):

- vzorky podzemnej vody a sedimentu

	neozonizovaná PV	ozonizovaná PV	ozonizovaná PV + BTEX
TCC / bunky cm^{-3}	8.06E+04	6.04E+04	7.10E+03

- R, OR, OB – žiadny výrazný nárast biomasy
- iba ľahko biodegradovateľné produkty ozonizácie boli využité na nárast biomasy; po 21 dňoch počet buniek 1.2 rádu vyšší ako R a neozonizované vzorky



Celkový počet prokaryotických buniek v podzemnej vode a sedimente vsádzkových experimentov

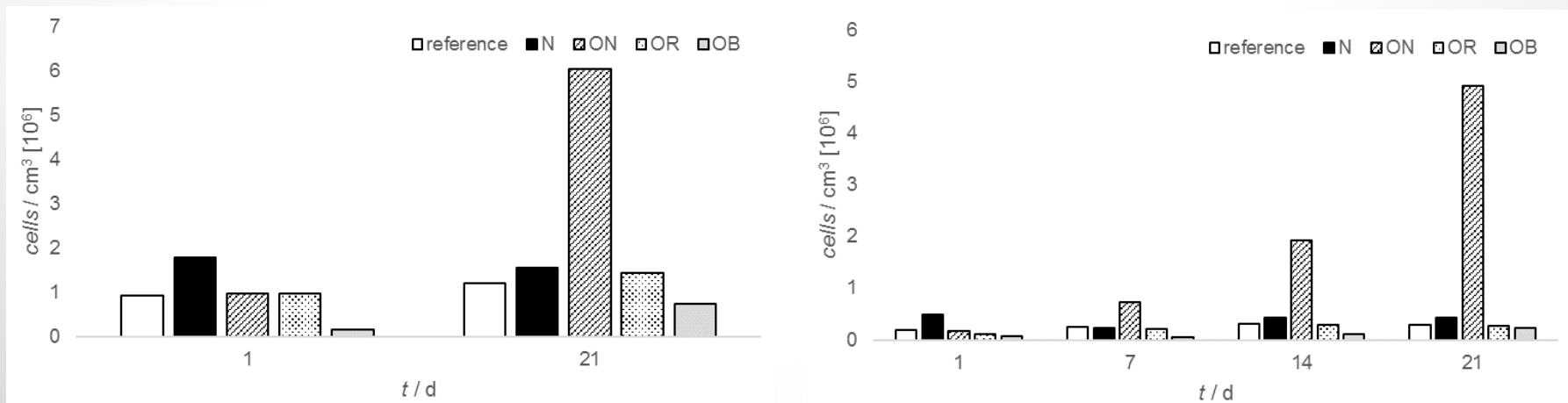
Výsledky

TCC (total cell counts, celkový počet buniek):

- vzorky podzemnej vody a sedimentu

	neozonizovaná PV	ozonizovaná PV	ozonizovaná PV + BTEX
TCC / bunky cm^{-3}	8.06E+04	6.04E+04	7.10E+03

- vzorky podzemnej vody s BTEX bez predchádzajúcej ozonizácie (N) = žiadny nárast alebo pokles biomasy
- baktérie neboli schopné využiť BTEX látky za daných podmienok na svoj rast



Celkový počet prokaryotických buniek v podzemnej vode a sedimente vsádzkových experimentov

Záver

Cieľ: zhodnotenie potenciálu využitia O_3 na zvýšenie biologickej odbúrateľnosti podzemných vôd kontaminovaných BTEX

- účinnosť počítačovej degradácie procesom O_3 : 28% benzén, 48% toluén a cca. 70% etylbenzén a p-xylén
- po 7 dňoch nasledujúceho vsádzkového experimentu nastala **kompletná biodegradácia** týchto látok
- pre porovnanie: bez O_3 procesu – **pomalšia biodegradovateľnosť**, p-xylén a toluén boli biodegradované po 15 dňoch, benzén nebol ani po 21 dňoch experimentu kompletne degradovaný

Výsledky dosiahnuté týmto experimentom preukazujú vhodnosť využitia predozonizačného procesu na zvýšenie účinnosti biodegradácie ropných uhľovodíkov



Ďakujem za pozornosť

Results

sample type	<i>t</i> / d	<i>removal efficiency</i> / %			
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>p</i> -Xylene
OB	1	2.0	9.2	19.7	18.7
	7	2.7	17.9	22.3	19.4
	14	3.4	13.4	23.8	20
	21	4.0	19.1	24.9	17.6
N	1	9.1	68.4	89.4	74.9
	7	15.2	79.2	≈100	82.5
	14	18.1	≈100	≈100	≈100
	21	26.9	≈100	≈100	≈100
ON	1	7.5	79	86.1	68.1
	7	≈100	≈100	≈100	≈100
	14	≈100	≈100	≈100	≈100
	21	≈100	≈100	≈100	≈100

Results

Experimental data of BTEX biodegradation were fitted by the second-order (Eq. 1) reaction kinetic model. For a batch reaction system, under the assumption of a constant reaction volume, the following relationships were obtained:

$$S_t = \frac{S_0}{(1+S_0k_2t)} \quad (1)$$

where S_t (mg dm^{-3}) stands for the content of BTEX substances in groundwater in time t , S_0 (mg dm^{-3}) is the initial concentration of BTEX substances in groundwater and k_2 ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{d}^{-1}$) is the rate constant for the kinetics the second reaction order.

Results

Main intermediates and final products formed in the BTEX ozonation process are aldehydes, ketones, organic acids (benzoic, formic, fumaric, malonic, oxalic) and generally smaller molecules

