

# **Instrukcja Praktyki Technologicznej (IPT):**

## **Metoda Wymywania Zanieczyszczeń przy Pomocy**

### **Środków Powierzchniowo-Czynnych Wspomaganych Rozpuszczalnikami**

## **CZEŚĆ 1**

### **Wprowadzenie**

---

Przedstawiana Instrukcja Praktyki Technologicznej (IPT) Metody Środków Powierzchniowo-Czynnych Wspomaganych Rozpuszczalnikami opracowano w celu wspomżenia projektowania odpowiedniej technologii wymywania podpowierzchniowych zanieczyszczeń Trwałymi Płynami Niewodnymi (NAPL) przy pomocy środków powierzchniowo-czynnych wspomaganych rozpuszczalnikami. Niniejsza część przedstawia zakres tematyczny, układ i ograniczenia opracowania.

#### **1.1 Zakres Tematyczny Instrukcji Praktyki Technologicznej**

Osobami których uwadze dedykujemy IPT są Decydenci upoważnieni do wyboru i wdrożenia projektów zapobiegania zanieczyszczeniom. Wśród tych decydentów zwracamy się do Służb Ochrony Środowiska Ministerstwa Obrony Narodowej i Garnizonów, ich konsultantów i kontrahentów oraz do Administracji Państwowej. IPT jest przeznaczona również dla projektantów i wykonawców układów wymywania zanieczyszczeń przy pomocy środków powierzchniowo-czynnych wspomaganych rozpuszczalnikami. Instrukcja zawiera podstawowe informacje o technologii odkazania podpowierzchniowego przy pomocy środków powierzchniowo-czynnych i rozpuszczalnika, co może pomóc w wyjaśnieniu sytuacji osobom o niepełnej wiedzy o technologiach odkazania. Tym niemniej nie jest to podręcznik całościowo obejmujący to zagadnienie i dlatego pewna wiedza ogólna w tej dziedzinie jest niezbędna. Opracowana została dla osób zaznajomionych z odkazaniem podpowierzchniowym w celu ułatwienia im rozstrzygnięcia specyficznych zagadnień w zakresie zastosowania metody środków powierzchniowo-czynnych wspomaganych rozpuszczalnikami.

Instrukcja zaznajamia czytelnika z kilkoma konkretnymi zagadnieniami:

- Podstawy technologii wymywania środkami powierzchniowo-czynnymi wspomaganyimi rozpuszczalnikami.
- Możliwościami skutecznego działania tej techniki w warunkach zastosowania w miejscu odkazania.
- Wskaźnikami koniecznymi dla prawidłowego projektowania i wdrażania technologii wymywania środkami powierzchniowo-czynnymi wspomaganyimi rozpuszczalnikami.
- Określenie głównych warunków projektowania, budowy, uruchomienia i ruchu, które wpływają na koszt projektu wymywania środkami powierzchniowo-czynnymi wspomaganyimi rozpuszczalnikami.

## 1.2 Struktura Instrukcji

Rysunek 1-1 przedstawia strukturę IPT. Plan ten może być pomocny dla czytelnika zainteresowanego konkretnym zagadnieniem. Przedstawiamy trzy warianty lektury. Pierwszy przeznaczony jest dla czytelnika nie zaznajomionego z podstawami wiedzy o zagrożeniach Niewodnymi Trwałymi Płynami (NAPL), warunkami ich przepływu i zasadą działania środków powierzchniowo-czynnych wspomaganych rozpuszczalnikami, który planuje wdrożenie projektu wymywania zanieczyszczeń z gruntu środkami powierzchniowo-czynnymi wspomaganych rozpuszczalnikami. Ten czytelnik powinien przestudiować całą Instrukcję. Czytelnik posiadający gruntowną wiedzę o zagrożeniach NAPL, ale nie znający technologii wymywania środkami powierzchniowo-czynnymi wspomaganych rozpuszczalnikami, który planuje wdrożyć taki projekt, może opuścić część 3. Czytelnik zainteresowany wstępnym oszacowaniem zastosowania tej technologii powinien przeczytać Część 1, Część 2, Paragraf 5.1 i Część 6.

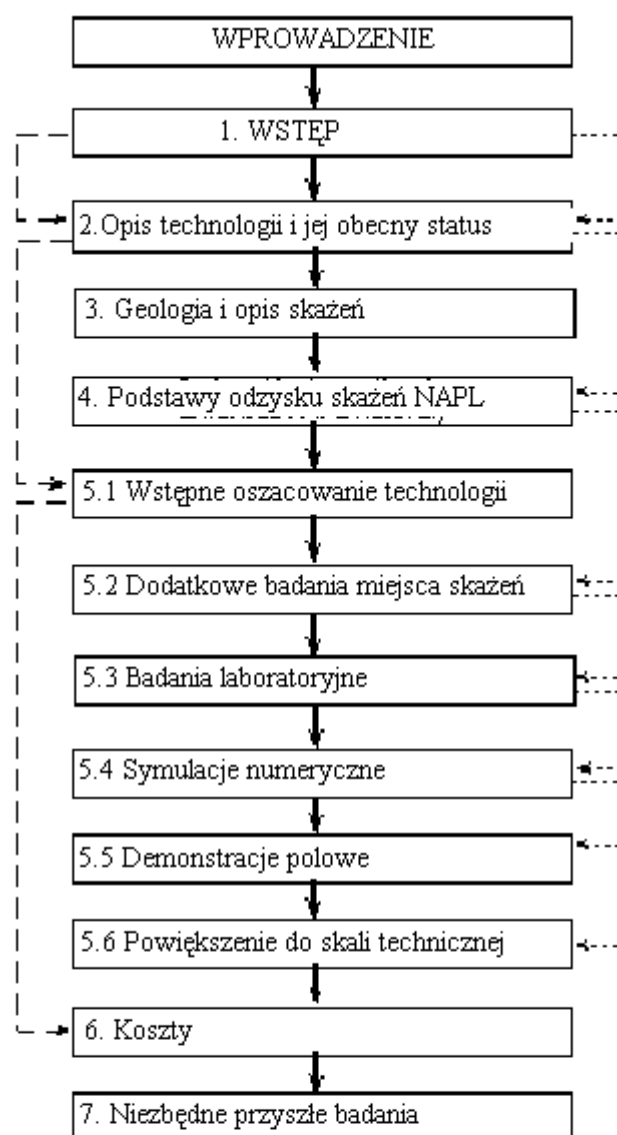
W celu ułatwienia czytelnikowi odszukania potrzebnych informacji, każda część rozpoczyna się krótkim przeglądem odpowiedzi na interesujące czytelnika pytania i kluczowych zagadnień prezentowanych w tej części. Plan Instrukcji przedstawiony na rysunku 1-1 również może pomóc czytelnikowi w wyborze części dla niego najbardziej interesujących. Dla ułatwienia zlokalizowania konkretnych informacji, Tablica 1-1 zawiera listę zazwyczaj zadawanych pytań i paragrafów, które zawierają odpowiedzi na te pytania.

## 1.3 Ograniczenia Instrukcji

Instrukcja nie stanowi podręcznika projektowania. Z punktu widzenia technologii zastosowania metody środków powierzchniowo-czynnych wspomaganych rozpuszczalnikami, doświadczenia polowe, na których oparto tę instrukcję, są niewystarczające dla opracowania takiego podręcznika. Podobnie ta Instrukcja nie jest opracowaniem naukowym ani podręcznikiem akademickim. Wprawdzie Instrukcja stanowi podsumowanie wielu najnowszych badań naukowych i doświadczeń z zastosowań polowych omawianej technologii, niemniej jest skierowana do praktyków bardziej niż do naukowców. Z tego powodu język i zakres omówienia szczegółów nie będzie zadowalał naukowców. Czytelnicy zainteresowani przeglądem aktualnych postępów w badaniach naukowych nad środkami powierzchniowo-czynnymi i rozpuszczalnikami wspomagającymi mogą posłużyć się spisem bibliografii.

Środki powierzchniowo-czynne wspomagane rozpuszczalnikami mogą być również zastosowane do odkazania wydobytych gruntów w procesach mycia gruntu. Mogą być również używane do usprawnienia oczyszczania gruntu przez biodegradację. Zastosowania te są poza zakresem tematycznym tego opracowania, chociaż ogólna dyskusja mechanizmów działania środków powierzchniowo-czynnych wspomaganych rozpuszczalnikami może być również w tym zakresie użyteczna. Instrukcja jest ograniczona do zastosowania środków powierzchniowo-czynnych wspomaganych rozpuszczalnikami do odkazania podpowierzchniowego.

Wreszcie, wydawcy wyjaśniają, że czytelnik tej Instrukcji ponosi wyłączną odpowiedzialność za prawidłowe użycie opisywanej technologii. Nie przyjmują ponadto odpowiedzialności w imieniu własnym i autorów opracowań źródłowych za użycie opisanej w Instrukcji technologii.



#### LEGENDA

- Dla czytelników nie zaznajomionych z zagrożeniem skażeniami NAPL i z wynimaniem środkami powierzchniowo-czynnymi wspomaganymi rozpuszczalnikami którzy planują wdrożenie projektu odkażania
- - - - - → Dla czytelników zaznajomionych ze skażeniami NAPL i planujących wdrożenie programu odkażania
- . - . - . → Dla czytelników zainteresowanych zweryfikowaniem możliwości zastosowania metody

rys. 1-1

Proponowany plan lektury Instrukcji

|                                                                                           |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>Tablica 1-1</b>                                                                        |                    |
| <b>lokalizacja odpowiedzi na najczęstsze pytania</b>                                      |                    |
| <b>najczęstsze pytania</b>                                                                | <b>odniesienie</b> |
| Co to jest surfaktant?                                                                    | Sekcja 4.1         |
| Co to jest kosolwent?                                                                     | Sekcja 4.2         |
| Jakie mechanizmy powodują uruchomienie NAPL przy pomocy chemikaliów?                      | Sekcja 2.2 i 4.1   |
| Dla jakich typów zanieczyszczeń ta technologia jest skuteczna?                            | Sekcja 2.4         |
| Jakie są ograniczenia hydrogeologiczne dla zastosowania tej technologii?                  | Sekcja 2.4 i 5.1   |
| Jakie są typowe koszty stosowania tej technologii?                                        | Sekcja 2.8 i 6.3   |
| Ile czasu potrzeba dla wdrożenia tej technologii?                                         | Sekcja 2.5 i 5.1   |
| W jakim stopniu te technologie usuwają zanieczyszczenia?                                  | Sekcja 2.6 i 2.7   |
| Czy występują zagrożenia dla środowiska po użyciu chemikaliów?                            | Sekcja 4.4         |
| Czy te technologie są prawnie zastrzeżone?                                                | Sekcja 2.2         |
| Czy są zastrzeżenia administracji lub opinii publicznej do używania tych technologii?     | Sekcja 5.1 i 5.5   |
| Jakie rodzaje zezwoleń należy uzyskać przed użyciem tych technologii?                     | Sekcja 5.5.4       |
| Jaki jest obecny status technologii wymywania in-situ z użyciem surfaktanta i kosolwentu? | Część 2.3          |
| Jaki zakres badań laboratoryjnych jest wymagany dla wdrożenia tej technologii?            | Sekcja 5.3         |
| Jak wybierany jest rodzaj chemikaliów?                                                    | Sekcja 5.1.4 i 5.3 |
| Jaki zakres testów polowych jest wymagany dla wdrożenia tych technologii?                 | Sekcja 5.5         |
| Jaki jest obszar najlepszej stosowalności dla tych technologii?                           | Sekcja 2.4 i 5.1   |
|                                                                                           |                    |

---

## CZĘŚĆ 2

### Opis Technologii i Aktualny Status

---

#### *Treść*

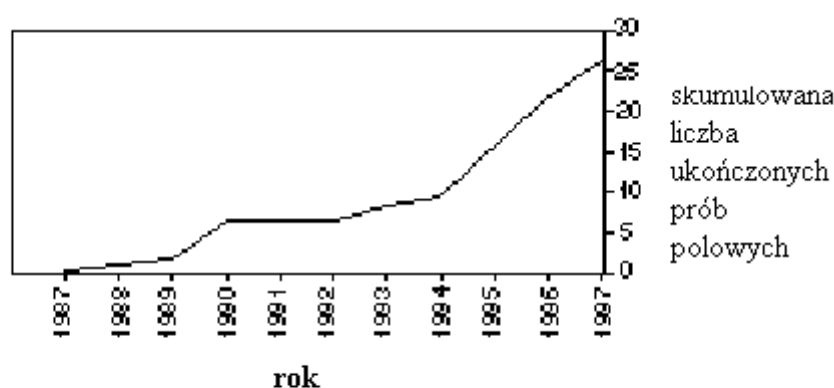
Ta część zawiera wprowadzenie do technologii wymywania metodą surfaktant-kosolwent oraz przedstawia aktualny jej status. Jest to podsumowanie przeglądu doświadczeń zebranych podczas prób polowych. Część ta jest podstawą bardziej szczegółowych rozważań o procesach hydrogeologicznych, mechanizmów odzyskiwania masy, stopniowego wdrażania zastosowań polowych oraz przypuszczalnych kosztów. Są one prezentowane w Częściach 3, 4, 5 i 6, odpowiednio. Po przeczytaniu tej części czytelnik powinien uzyskać wiedzę, kiedy można zastosować metodę surfaktant-kosolwent dla danego zanieczyszczenia terenu oraz jakich można spodziewać się rezultatów odkażania. Część ta powinna zostać przeczytana przez wszystkich czytelników.

#### *Konspekt*

- Wymywanie metodą surfaktant-kosolwent jest technologią ratunkową, której zastosowanie w pełnej skali nie zostało dotychczas zrealizowane, lecz jest obecnie obiektem szerokich i obiecujących badań.
  - Polowe użycie wymywania in situ metodą surfaktant-kosolwent wymaga przygotowania roztworu chemikaliów, dostarczenia ich do zanieczyszczonego miejsca, odzyskania roztworu i wymywanych zanieczyszczeń, a w końcu obróbki pozyskanej cieczy.
  - Dotychczas głównym zastosowaniem i przypuszczalną niszą technologiczną wymywania metodą surfaktant-kosolwent, były odkażania miejsc zanieczyszczonych chlorowanymi węglowodorami NAPL w piasku i w żwirze. Jednak nie uzyskano stopnia oczyszczenia wody gruntowej jaki opisują standardy czystości oparte na stężeniach zanieczyszczeń.
  - Zasadniczą przewagą wymywania metodą surfaktant-kosolwent jest możliwość względnie szybkiego wydobycia dużej części całkowitej masy NAPL w stosunku do innych znanych i sprawdzonych technologii.
  - Głównym czynnikiem ograniczającym przejście od prób polowych do zastosowań pełnowymiarowych były uwarunkowania związane z kosztami i niepełnym odzyskiem NAPL ze źródeł podpowierzchniowych.
-

## 2.1 Wstęp

Możliwości wspomagania odzyskiwania NAPL z porowatych struktur przez zastosowanie wymywania chemikaliami są szeroko znane i były stosowane w górnictwie naftowym już od lat dwudziestych (Beckstrom and Van Tuyl, 1927). Od późnych lat siedemdziesiątych wzrasta zainteresowanie rozwojem zastosowania podobnych układów chemicznych dla ograniczenia zagrożeń zanieczyszczeniami podpowierzchniowymi NAPL (API, 1979). Zainteresowanie to odzwierciedla nieefektywność obecnie używanych technologii odkażania dla przywrócenia wód gruntowych zanieczyszczonych NAPL do standardów wody pitnej (NRC, 1994). Wzrost zainteresowania wymywaniem metodą surfaktant-kosolwent ilustruje wykres skumulowanej liczby ukończonych prób polowych w funkcji czasu, pokazany na rysunku 2-1.



rys. 2-1

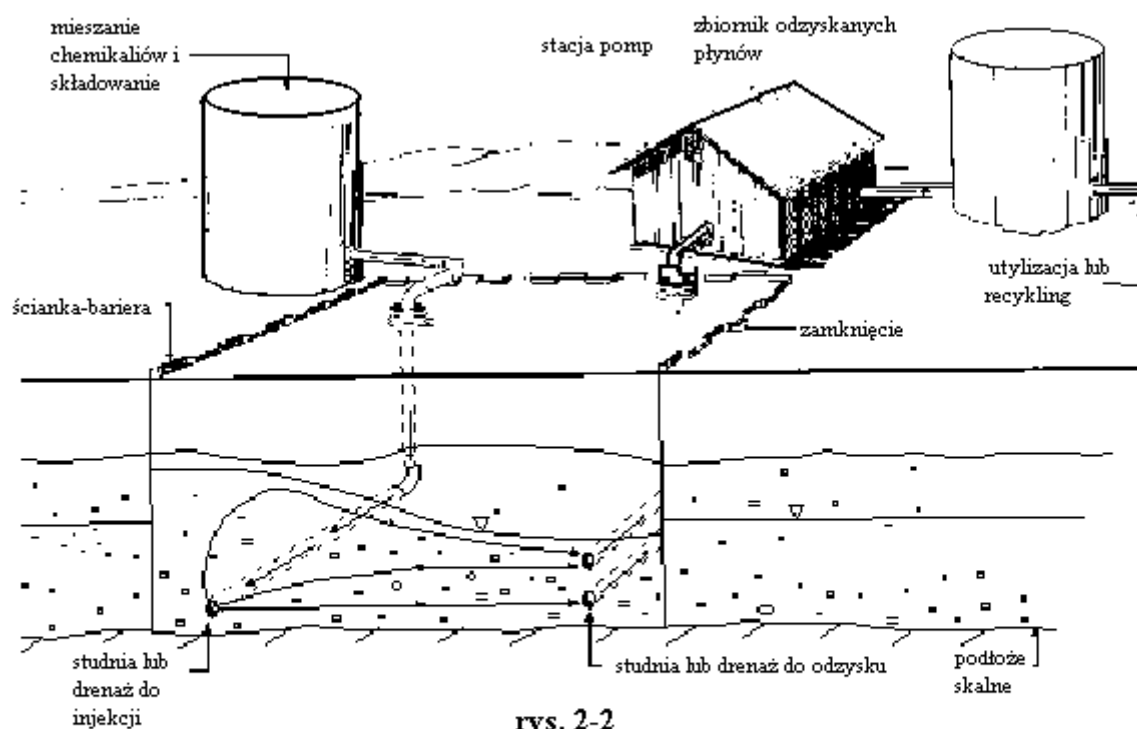
**skumulowana liczba ukończonych prób polowych metody surfaktant-kosolwent  
( w oparciu o dostępne dane ; wartość dla 1997 jest przybliżona )**

Część ta przedstawia krótki opis wymywania metodą surfaktant-kosolwent i przegląd 26 zakończonych i realizowanych polowych prób użycia tej technologii. Informacje dotyczące tych projektów uzyskano z publikowanej literatury, raportów końcowych projektów, oraz komunikatów pochodzących od pracowników bezpośrednio zatrudnionych przy projektach. Wszystkie próby polowe zostały przeprowadzone w USA i w Kanadzie. Liczne projekty badawcze poświęcone metodzie surfaktant-kosolwent są prowadzone w Europie, ale nie dysponujemy dotychczas informacjami o planach przeprowadzenia prób polowych.

## 2.2 Opis Technologii

Zasadą działania wymywania metodą surfaktant-kosolwent jest cyrkulacja roztworu chemikaliów wprowadzanego do strefy podpowierzchniowego zanieczyszczenia NAPL. Roztwór chemikaliów jest zazwyczaj uzyskiwany przez wymieszanie na miejscu prac i wprowadzany oraz wydobywany z użyciem pionowych studni lub poziomych rur drenazowych. W kontakcie z NAPL roztwór środków powierzchniowo-czynnych i kosolwenta powoduje wzrost rozpuszczalności zanieczyszczeń w wodzie, co pozwala rozpuścić je w wodzie gruntowej. W przypadku odpowiedniego składu chemicznego roztwór surfaktant-kosolwent może również spowodować fizyczne uruchomienie NAPL. Niezależnie od mechanizmu pozyskiwania, czy jest to rozpuszczanie, uruchomienie, czy ich kombinacja, płyn musi być wypompowany spod powierzchni i albo przetworzony na miejscu, albo wysłany do zakładu utylizacji. Wśród metod stosowanych na miejscu należy wymienić

biodegradację, przepuszczanie pary wodnej, spalanie, i przepuszczanie powietrza. Skuteczna i tania metoda obróbki odzyskiwanych płynów jest obecnie najważniejszym obiektem badań nad rozwojem omawianej technologii. Obróbka i recykling składników roztworu surfaktant-kosolwent jest ponadto kluczowym zadaniem dla uzyskania efektywności ekonomicznej procesu. Instalacja wymywania metodą surfaktant-kosolwent jest przedstawiona poglądowo na rys. 2-2.



rys. 2-2  
poglądowy schemat instalacji polowej

Wprowadzenie wlewu roztworu surfaktanta-kosolwenta jest agresywną metodą odzyskiwania zanieczyszczeń spod powierzchni. W porównaniu z innymi technologiami oczyszczania wód gruntowych technologia ta pozwala usunąć znaczne ilości NAPL w stosunkowo krótkim czasie. Jednakże zastosowanie tej technologii stwarza pewne ryzyko zwiększenia zanieczyszczenia przez niekontrolowane pionowe uruchomienie NAPL, krótkotrwałe narażenie na zwiększone stężenie zanieczyszczeń w wodzie gruntowej, oraz prawdopodobną potrzebę długotrwałego ograniczenia przepływu nieodzyskanych zanieczyszczeń. Na podstawie weryfikacji 26 projektów już zakończonych nie stwierdzono oczyszczenia wód gruntowych metodą wymywania surfaktant-kosolwent do stopnia odpowiadającego standardom dopuszczalnego stężenia zanieczyszczeń.

Główne procesy wchodzące w skład technologii wymywania metodą surfaktant-kosolwent nie są objęte zastrzeżeniami praw autorskich. Niemniej specjalne, stosowane tu chemikalia mogą być zastrzeżone prawnie.

## 2.3 Status Technologii

Do października 1996 ukończono weryfikację 12 z 26 prób polowych, o których informacje są dostępne. Pozostałych 14 projektów znajduje się na różnym stopniu planowania, wdrożenia, analizy danych i opracowania wyników. Z 26 projektów 13 wdrożono głównie w celu sprawdzenia przydatności innowacyjnej technologii oczyszczania metodą surfaktant-kosolwent dla potrzeb dekontaminacji konkretnych miejsc. Pozostałe 13 projektów podjęto w celu przeprowadzenia badań podstawowych i sprawdzenia efektywności specyficznych usprawnień metody surfaktant-kosolwent.

Na podstawie dostępnych informacji żadna z zakończonych prób nie stała się podstawą do wdrożenia wymywania metodą surfaktant-kosolwent na pełną skalę. Mogą być obecnie planowane lub już wdrażane pełnowymiarowe prace tą metodą, ale informacje o tym nie są dostępne. Z powodu braku znaczącej liczby wdrożeń pełnowymiarowych metoda ta może być traktowana jako przyszłościowa i nie sprawdzona lub nie zweryfikowana technologia. Należy zwrócić na to uwagę, gdyż wskazuje to na potrzebę przeprowadzenia, dla celów zastosowania wymywania metodą surfaktant-kosolwent, bardzo wnikliwych testów dla konkretnej lokalizacji zanieczyszczeń oraz odpowiednich prac dostosowawczych.

## 2.4 Nisza Technologiczna

Uogólniając, metoda surfaktant-kosolwent będzie stosowana w tych miejscach zanieczyszczonych podpowierzchniowo NAPL, które zyskają na wartości po usunięciu NAPL. Jak to szczegółowo opisujemy w Części 3, NAPL są grupą zanieczyszczeń niewodnymi płynami, którą należy odróżniać od zanieczyszczeń zaadsorbowanych, rozpuszczalnych w wodzie. Metoda surfaktant-kosolwent wykazuje pewną przewagę w porównywaniu z innymi technologiami stosowanymi do oczyszczania z NAPL. Inne technologie bowiem nie wykazują takiej efektywności w usuwaniu NAPL (NRC, 1994). Podstawową zaletą wymywania metodą surfaktant-kosolwent jest możliwość szybkiego usunięcia znacznie większej części masy NAPL w porównaniu z innymi technologiami.

Rozpatrując stosowalność wymywania metodą surfaktant-kosolwent, należy wziąć pod uwagę dwa uwarunkowania specyficzne dla danego miejsca: układ hydrogeologiczny i typ zanieczyszczeń. Tablica 2-1 zawiera listę miejsc, uszeregowaną według jakości zanieczyszczenia i układu hydrogeologicznego, dla których już przeprowadzono polowe próby technologii surfaktant-kosolwent. Jak widać preferowane są formacje porowate, jak piasek i żwir, w stosunku do spękanych skał, spękanej gliny, i formacji o niewielkiej przepuszczalności. Odzwierciedla to potrzebę utrzymania wielokrotnej cyrkulacji płynów wymywających przez oczyszczaną strefę w dłuższym okresie czasu. Kolejne uzasadnienie zastosowania metody surfaktant-kosolwent tylko w piaskach i żwirach wynika z niezadowalających wyników uzyskiwanych w piaskach ilastych, iłach gliniastych i spękanych skałach. Jak omówiono w kolejnych częściach Instrukcji, warunki hydrogeologiczne muszą zapewnić, że zastosowanie metody surfaktant-kosolwent pod powierzchnią gruntu jest "bezpieczne", tj. nie spowoduje niezamierzonej migracji zanieczyszczeń.

Tablica 2-1 również wskazuje na większą możliwość zastosowania wymywania metodą surfaktant-kosolwent do DNAPL, a w mniejszym stopniu do LNAPL. Dotychczas użycie tej metody do innych zanieczyszczeń było niewielkie. Największym zainteresowaniem cieszą się możliwości usunięcia zanieczyszczeń chlorowanych węglowodorów. Odzwierciedla to również szczególne zagrożenie ze strony takich zanieczyszczeń i trudność w ich likwidacji.

**Tablica 2-1**

Rodzaje Zanieczyszczeń i Układ Hydrogeologiczny zbadane w 26 próbach polowych

|                                                            | <b>Układ Hydrogeologiczny</b>                         |                                    |                      |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
|                                                            | <b>Środowisko porowate</b>                            |                                    |                      |
| <b>Substancja usuwana</b>                                  | <b>piaski i żwiry</b>                                 | <b>Iły piaskowe i ilaste gliny</b> | <b>Spękana skała</b> |
| <b>DNAPL</b>                                               |                                                       |                                    |                      |
| Kreozotowe Oleje do Impregnacji Drewna                     | Laramie, WY (mały)<br>Laramie, WY (duży)              | Fredricksburg, VA                  |                      |
| Odpadowe Rozpuszczalniki Chlorowane                        | Hill AFB OU2, UT<br>Mercier, Quebec<br>Thouin, Quebec | Commercial Site, NJ                |                      |
| Trójchloroeten                                             | Paducah, KY<br>Portsmouth, OH<br>Fort Worth, TX       |                                    |                      |
| Perchloroetan                                              | CFB Borden, Ontario                                   |                                    |                      |
| Czterochlorek Węgla                                        |                                                       | Corpus Christi, TX                 |                      |
| <b>LNAPL</b>                                               |                                                       |                                    |                      |
| Paliwo Lotnicze z Rozpuszczalnikami Chlorowanymi           | Hill AFB OU1, UT                                      |                                    |                      |
| Chłodziwo z Obróbki Skrawaniem                             | Quebec City, Quebec                                   |                                    |                      |
| Olej Transformatorowy z Polichlorowanymi Dwufenylami (PCB) | Warren, MI                                            |                                    |                      |
| Olej Hydrauliczny                                          |                                                       |                                    | Hialeah County, FL   |

|                                                                |                                            |  |                         |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--|-------------------------|
|                                                                |                                            |  |                         |
| <b>Inne</b>                                                    |                                            |  |                         |
| Zaadsorbowane Paliwo Lotnicze z Rozpuszczalnikami Chlorowanymi | Traverse City, MI<br>Picatinny Arsenal, NJ |  |                         |
| Zaadsorbowane PCB                                              |                                            |  | Westmoreland County, PA |

## 2.5 Czas Realizacji

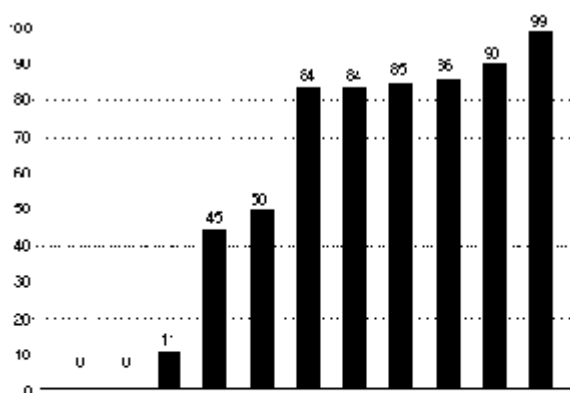
Czas niezbędny dla wykonania projektu wymywania metodą surfaktant-kosolwent jest funkcją przepuszczalności odfekowanej strefy, jej jednorodności, krotności niezbędnej objętości roztworu oraz odległości między układami zasilania i odzysku. Jak wskazują dane, krotność objętości porów niezbędna do wymycia zanieczyszczeń zawiera się między 4 i 15. Wliczając pierwszy i końcowe wlewy wody, raportowane krotności całkowite zawierają się między 6 i 120. Wpływ tego i innych wskaźników na czas niezbędny dla wykonania projektu wymywania metodą surfaktant-kosolwent jest omówiony szczegółowo w Sekcji 5.1.5. Wśród ukończonych prób polowych zaobserwowano następujące tendencje:

- Układy wykorzystujące studnie iniekcyjne odległe o kilka metrów od studni odzyskujących, nie korzystające z wlewów wstępnych i wymywania po ukończeniu, stosujące tylko kilkakrotną cyrkulację roztworu chemikaliów o objętości wolnych porów, były przeprowadzone w czasie od dni do tygodni.
- Układy wykorzystujące studnie iniekcyjne odległe o kilka metrów od studni odzyskujących, korzystające z wlewów wstępnych i wymywania po ukończeniu, stosujące co najmniej pięciokrotną cyrkulację roztworu chemikaliów o objętości wolnych porów, były przeprowadzone w czasie kilku miesięcy.
- Układy obejmujące duże obszary (np. większe niż 3 metrów), z płukaniem wstępnym i końcowym, z wielokrotnym cyrkulowaniem chemikaliów, wymagały lat do zamknięcia procesu.

Przedstawione okresy czasu są względnie krótkie w stosunku do czasu jaki będzie potrzebny dla zrealizowania pełnowymiarowej procedury wymywania metodą surfaktant-kosolwent. Przyczyną tego jest znacznie większa przestrzeń objęta drenażem lub rozmieszczenie studni niezbędne w skali pełnowymiarowej, jak również znacznie większy czas potrzebny dla pozyskania większej masy zanieczyszczeń niż ilości odzyskiwane w większości prób polowych. Na ogół jednak czas pozyskania jednostki masy zanieczyszczeń przy pomocy opisywanej tu technologii jest znacznie mniejszy od czasu potrzebnego dla wykonania procedur odfekowania względnie pasywnymi technikami jak "obróbka po wypompowaniu" czy "odfekowanie biologiczne".

## 2.6 Odzysk Masy

Jednym z celów projektów stosujących metodę surfaktant-kosolwent jest odzyskanie NAPL. Zakończone próby polowe przyniosły pewne informacje o możliwościach odzyskania masy, podsumowane w Tabelicy 2-2. Masa NAPL odzyskana w 16 zakończonych projektach zawierała się w granicach od zera do prawie 100,000 kg. W 11 przykładach przedstawiono zbiór danych o udziale procentowym odzysku NAPL w początkowej masie zanieczyszczenia, które obrazuje wykres na rysunku 2-3. Cytowane wartości odzysku zawierają się w zakresie od 0 do ponad 90%, ze średnią 58%. Wynika stąd, że w odpowiednich warunkach i z odpowiednim składem chemikaliów można uzyskać znaczący uzysk NAPL (większy niż 80%). Z drugiej strony dane również wskazują, że w niekorzystnych warunkach oraz przy niewłaściwym składzie chemikaliów uzyskujemy znikome efekty wydobywania. Należy dodać, że powyższe wnioski oparto o dane pochodzące z źródeł trudnych do porównania z powodu różnic w ilości i jakości wyników.



**rys. 2-3**  
**odzysk % NAPL w próbach polowych**

**Tablica 2-2****Odzysk Masy Uzyskany w Próbach Polowych**

| Projekt                                            | Rozmiar                       | Głębokość Zanieczyszczeń | Uzyskany Odzysk Masy                                                                        | Uzyskany Udział Odzysku w Masie Początkowej                                                                     |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Laramie, Wyoming-Mała Próba Polowa                 | 5 m na 5 m                    | 2.6 m do 3.2 m bgs       | Wlew wody = 6,200 L, Wlew Chemikaliów = 1008 L                                              | wlew wody 84%, wlew wody plus wlew chemikaliów 95%, Udział zanieczyszczeń pozostawiony po wlewie wody 66%       |
| Warren, Michigan                                   | 3 m średnica                  | 0 do 1.5 m bgs           | 1.6 kg PCB i 16.9 kg "oleju"                                                                | 11% PCB i 11% "oleju"                                                                                           |
| Laramie, Wyoming-Duża Próba Polowa                 | 40 m na 40 m                  | 2 m do 2.5 m bgs         | Wlew wody = 291,000 L DNAPL                                                                 | wlew wody 74%, wlew wody plus wlew chemikaliów 96%, Udział zanieczyszczeń pozostawiony po wlewie wody 84%       |
| Hialeah County, Florida                            | 3 m na 3 m                    | około 1.2 m bgs          | wlew wody = 240 L, wlew chemikaliów = 550 L                                                 | 20 % po wlewie wody, dodatkowo 45% po wlewie chemikaliów                                                        |
| Canadian Forces Base Borden, Ontario               | 3 m na 3 m                    | 1 m do 3.4 m bgs         | klarowanie studni=47 L, wlew wody 2.3 L, wlew chemikaliów = 63.43 L, płukanie wodą = 3.44 L | klarowanie studni i wlew wody 31%, do zakończenia wlewu chemikaliów 72%, udział pozostawiony po wlewie wody 40% |
| Fredricksburg, Virginia                            | dotychczas nieznane           | dotychczas nieznane      | Wlew opóźniony przez iniekcję doprowadził do przerwania próby                               | Wlew opóźniony przez iniekcję doprowadził do przerwania próby                                                   |
| Corpus Christi, Texas                              | 7.6 m na 11.7 m               | 3.6 m do 7.3 m bgs       | 283 L                                                                                       | brak oszacowania masy początkowej                                                                               |
| Quebec City, Quebec                                | dotychczas nieznane           | 1.8 m do 4.3 m bgs       | kombinowany wlew wody i chemikaliów 16,000 kg                                               | znane oszacowania masy początkowe                                                                               |
| Paducah, Kentucky                                  | promień ok.2 m                | 20 m do 30 m bgs         | nie uzyskano odzysku DNAPL                                                                  | 0%                                                                                                              |
| L'Assomption, Quebec                               | 4.3 m na 4.3 m                | 1 m do 2 m bgs           | 980 kg "DNAPL"                                                                              | 86% resztkowego "DNAPL" w strefie nasycenia                                                                     |
| Delmont Station, Pennsylvania                      | około 150 m                   | 3 m do 9 m bgs           | około 0.32 kg PCB                                                                           | nie znane                                                                                                       |
| Hill AFB, Utah -Etanol, OU1                        | 3 m na 5 m                    | 4.6 m do 6.1 m bgs       | około 350 L NAPL                                                                            | >85% w granicach sekcji:>95% w strefie centralnej:>75% poniżej 0.5 m                                            |
| Traverse City, Michigan                            | średnica 3 in                 | 15 m do ?? m bgs         | 3.354 gm PCE , 2.757 gm PCE po rozpuszczeniu przyspieszonym surfaktantem                    | brak oszacowania masy początkowej                                                                               |
| Hill AFB, Utah - surfaktant-kosolwent, OU1 Cell #8 | 3 m na 5 m                    | 4.9 m do 7.9 m bgs       | około 350 L                                                                                 | wstępne wyniki >90%                                                                                             |
| Hill AFB, Utah-OU2, Wlew Micelarny                 | 6 m na 9 m (1PV=15,000 gal)   | 8 m do 15 m bgs          | 511 gal (po testach podziałowych między studniami)                                          | 99 %                                                                                                            |
| Piketon, Ohio                                      | 5 m na 2 m (1 PV = 3,700 gal) | 9.9 m do 10.4 m bgs      | 20-40 L                                                                                     | około 50%                                                                                                       |

bgs = poniżej poziomu gruntu

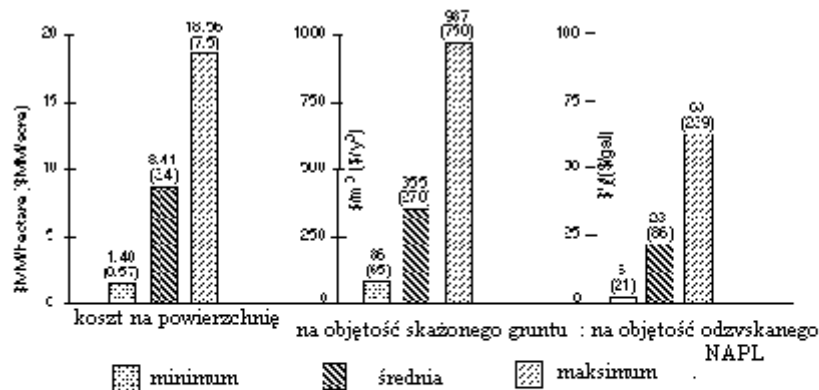
**2.7 Osiągane efekty końcowe**

Efekty odkazania in situ często są wyrażane w postaci stężeń zanieczyszczeń pozostawionych w glebie lub w wodzie gruntowej. Jedynym projektem, gdzie przedstawiono dane dotyczące stężeń w gruncie jest 1989 Laramie, Wyoming project. Po jego zakończeniu, tj. po wymywaniu wodą, chemikaliami i po przywróceniu warunków początkowych, stężenia NAPL w strefie zanieczyszczenia zawierały się w zakresie 200 do 11,000 mg/kg gruntu ( początkowo wynosiły one około 20,000 mg/kg ). Szeroki zakres tych wartości odzwierciedla przypuszczalnie wpływ odległości od punktu iniekcji oraz nierównomierność przepływów. Nie znane są dane dotyczące końcowych stężeń w wodzie gruntowej. Kolejne dane spływające z obecnie realizowanych projektów powinny uzupełnić te braki. Na przykład jednym z dobrych źródeł informacji powinien być projekt Hill Air Force Base Operable Unit #1 (OU1), w którym planuje się pozyskać próbki wody gruntowej przed i po wymywaniu metodą surfaktant-kosolwent we wszystkich 7 placówkach próbnych

## 2.8 Koszty

Ponieważ nie są znane dotychczas wyniki pełnowymiarowego zastosowania metody surfaktant-kosolwent, nie można analizować składników realnych kosztów, co wymaga pewnych przybliżeń. Koszty można porównywać kiedy przedstawione zostaną w formie jednostkowej, przypisanej jednostce objętości odkażanego materiału porowatego, jednostce objętości odzyskanych NAPL lub jednostce powierzchni odkażanego terenu. Jeśli chcemy porównywać koszty odkażania obliczone dla różnych terenów i technologii, musimy zwrócić uwagę na sposób ich wyrażania.

Zakres obecnie znanych przybliżonych kosztów przedstawia Rysunek 2-4. Należy zauważyć, że ponieważ dla uzyskania tych przybliżonych wartości posługiwano się różnymi technikami obliczania, nie są one ściśle porównywalne. W dodatku dostępna dokumentacja nie zawsze prezentuje dane w jednostkach stosowanych do wykonania tego wykresu. Wynika stąd, że pewne parametry (jak np. zakres głębokości zanieczyszczonej strefy) musiały być założone, co może wpłynąć na efekt przybliżenia. Zalecamy ostrożność w posługiwaniu się tego rodzaju przybliżeniami. Trzeba ponadto zaznaczyć, że wszystkie te obliczenia wykonano dla miejsc zanieczyszczeń o głębokości do 15 m poniżej powierzchni. Kolejne szczegóły dotyczące przypuszczalnych kosztów przedstawiono w części 6.



**rys.2-4**  
**średnia i zakres przybliżonych kosztów**

## CZĘŚĆ 3

### Geologia i Zanieczyszczenia

#### Wprowadzenie

W tej części przedstawimy podstawowe pojęcia i definicje pomocne w pełnym zrozumieniu układów geologicznych i typów zanieczyszczeń, dla których można zastosować odkażanie metodą surfaktant-kosolwent. Metoda ta nie jest możliwa do użycia dla wszystkich układów geologicznych czy dla wszystkich rodzajów zanieczyszczeń podpowierzchniowych. Należy uświadomić sobie, że sukces lub klęska wymywania metodą surfaktant-kosolwent w konkretnym miejscu zanieczyszczonym będzie uwarunkowany głównie stopniem rozpoznania geologicznego oraz znajomością rozmieszczenia zanieczyszczeń. Jeśli te warunki nie są znane, nie powinny być podejmowane decyzje o zastosowaniu wymywania metodą surfaktant-kosolwent.

#### 3.1 Podstawowe Zagadnienia

---

##### *Treść*

Część ta prezentuje pojęcia podstawowe dla zrozumienia warunków istnienia zanieczyszczeń w środowisku podpowierzchniowego. Znajomość ich pozwoli z kolei zrozumieć znaczenie środków powierzchniowo-czynnych i wspomaganie ich rozpuszczalnikami, co jest przedmiotem dyskusji w następnych częściach. Omawiamy tu przede wszystkim zanieczyszczenia NAPL, gdyż metoda surfaktant-kosolwent jest przeznaczona głównie do usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń.

##### *Konspekt*

- Łatwo i średnio-przepuszczalne osady jak piaski, żwiry i silnie spękane skały dobrze poddają się technologii wymywania metodą surfaktant-kosolwent; czego nie można powiedzieć o trudno-przepuszczalnych osadach jak ropy, gliny i niezbyt spękana skała.
- Podpowierzchniowe utwory gliniaste, o ile nie zostały sprawdzone, powinny być traktowane jako względnie łatwo-przepuszczalne z powodu spękania, wtrąceń piasku, dziur po korzeniach i nor zwierząt.
- LNAPL i DNAPL charakteryzuje się przez zbadanie ich składu chemicznego, gęstości, lepkości i napięcia międzyfazowego względem wody.
- Struktury porowate charakteryzuje się przez zbadanie ich przepuszczalności, porowatości, suchego ciężaru nasypowego, wilgotności i ciśnienia upłynnienia.
- NAPL rozprzestrzeniają się samoistnie pod powierzchnią w postaci nieciągłych skupisk kropli i zawiesin płynu zwanych zanieczyszczeniem reszkowym, oraz w postaci większych

objętości zwanych kałużami. Ilość NAPL jaką może zatrzymać w swojej objętości struktura porowata nazywana jest pojemnością retencji.

- NAPL mogą uwalniać opary zanieczyszczeń w strefie nienasyceń oraz wycieki roztworu zanieczyszczeń w wodzie poniżej lustra wody. Migracja zanieczyszczeń w wyciekach zależy od napływu, rozpraszania, sorpcji i degradacji, tak biotycznej jak abiotycznej.

- Proces wypierania jednego płynu przez drugi może być niestabilny hydrodynamicznie, jeśli między płynami zachodzą niekorzystne stosunki lepkości lub gęstości. Może to wpływać na powodzenie rozprowadzenia i odzyskania chemikaliów pod powierzchnią.

---

### 3.1.1 Geologia

Środowisko pod powierzchnią gruntu można ogólnie podzielić na niezespole osady, jak piasek, żwir, il i glina, oraz na zespolone, jak spękana skała. Niezespole materiały zawierające żwir i piasek mogą być łatwo-przepuszczalne i nie stanowią zapory dla przepływu wody i zanieczyszczeń, a zawierające duży udział ilu i gliny mogą być względnie nieprzepuszczalne. Porowatość niezespole materiałów mieści się w granicach od 15 do 45 procent.

W większości badanych miejsc występują różne materiały, co określane jest ich heterogenicznością. Typowe niezespole osady mogą cechować się 3 lub 4 krotną różnicą przepuszczalności na przekroju 1 centymetra. Stopień heterogeniczności powinien zostać zbadany dla konkretnego terenu, gdyż może on okazać się kluczowym wskaźnikiem, decydującym o stopniu kontaktu wprowadzanych chemikaliów ze zanieczyszczeniami podpowierzchniowymi. Sukces lub klęska oraz potencjalna możliwość zastosowania określonej metody odkażania zazwyczaj zależy od stopnia i rodzaju heterogeniczności gruntu.

Do niedawna twierdzono, że większość osadów glin jest względnie wolna od spękań, więc stanowią one barierę dla migracji zanieczyszczeń. Obecnie jednak stwierdzono, że większość bliskich powierzchni osadów gliny zawiera wiele przetok niezależnie czy usytuowane są powyżej czy poniżej lustra wody. Pęknięcia w glinie mogą być spowodowane różnymi mechanizmami, np. okresowym wysychaniem czy naciskiem skarpy. Spękana warstwa gliny dopuszcza do migracji zanieczyszczeń między warstwami geologicznymi usytuowanymi ponad i poniżej, więc nie może być traktowana jako geologiczne ograniczenie pionowego uruchomienia zanieczyszczeń podczas prac odkażania.

Penetracja zanieczyszczeń gruntu może osiągnąć głębokość spękanej skały, nawet jeśli jest ona przykryta osadami o grubości ponad 50 metrów. W niewielu przypadkach spękana skała jest eksponowana na powierzchni, nie przykryta osadami. Utwory zwane tu "spękana skała" dzielą się na osady węglanowe, jak kamień wapienny i niektóre piaskowce, cechujące się pewną porowatością, i na utwory krystaliczne takie jak granity, które mają niewielką porowatość, oraz utwory wulkaniczne jak międzywarstwowe wlewy lawy i złoża żużlowe, posiadające różną porowatość, od wysokiej do niskiej. Niezależnie od stopnia porowatości spękanej skały, głównym kierunkiem przemieszczania się zanieczyszczeń w jej objętości jest zazwyczaj siatka spękań. Ponieważ wolna objętość tych pęknięć jest mała, nawet małe objętości zanieczyszczeń mogą migrować wewnątrz spękanej skały na duże odległości. Należy zauważyć ponadto, że niewielka część spękań przenosi główny strumień przepływu w

skale. Stwarza to wyzwanie dla każdego, kto zamierza doprowadzić odczynniki odkażające do wszystkich rejonów w spękanej skale.

Uogólniając, osady zawierające znaczne udziały materiału o niewielkiej przepuszczalności, jak ropy i gliny, i niektóre rodzaje spękanej skały, nie poddają się zabiegom z udziałem środków powierzchniowo-czynnych i wspomagających rozpuszczalników. Te utwory geologiczne nie są odpowiednie dla wymywania chemicznego, gdyż wymagałoby to znacznego czasu dla przeprowadzenia określonej ilości płynu do odkażenia przez strefę zanieczyszczenia. Wymywanie metodą surfaktant-kosolwent jest bardziej odpowiednie dla średnio i dobrze przepuszczalnych osadów, które pozwalają przepuścić dużą ilość płynu przez strefę odkażaną w łatwym do przewidzenia czasie. Stopień odzysku zanieczyszczeń metodą surfaktant-kosolwent osiągniemy generalnie większy w utworach geologicznych o mniejszym stopniu heterogeniczności.

### **3.1.2 Własności Zanieczyszczeń**

Zanieczyszczenia podpowierzchniowe można pogrupować w różne klasy, jak syntetyczne związki organiczne, naturalne związki organiczne, metale, kationy, aniony, mikroorganizmy, cząstki radioaktywne. Syntetyczne związki organiczne są obiektem tej Instrukcji, ponieważ wymywanie metodą surfaktant-kosolwent jest użyteczną metodą do ich usunięcia ze środowiska. Większość syntetycznych związków organicznych spotykanych w miejscach zanieczyszczonych ma ograniczoną zdolność rozpuszczania się w wodzie. W wyniku tego występują pod powierzchnią jako oddzielna faza ciekła, zwana niewodną fazą ciekłą NAPL.

Płyny organiczne cięższe od wody zwane są ciężkimi niewodnymi fazami ciekłymi, DNAPL. W klasie tej znajdują się węglowodory chlorowane, oleje PCB, kreozoty, smoła węglowa. Z powodu większego od wody ciężaru właściwego DNAPL mogą migrować na duże głębokości poniżej lustra wody. Płyny organiczne lżejsze od wody zwane są lekkimi niewodnymi fazami ciekłymi LNAPL. Przykładem takich substancji są benzyna, paliwo lotnicze, olej opałowy. LNAPL mają tendencję do lokowania się powyżej lub lekko poniżej lustra wody.

### **Fazy i składniki**

W kontekście hydrogeologicznym fazy są definiowane zgodnie z ich własnościami hydraulicznymi. Wymienić można fazy takie jak woda, powietrze, LNAPL i DNAPL. Fazy nie mogą się swobodnie mieszać z sobą, więc występują pod powierzchnią gruntu jako oddzielne płyny charakteryzujące się ich własną gęstością i lepkością. Ściśle mówiąc, materiały takie jak warstwa wodonośna i skały również klasyfikujemy jako fazy. Składniki, z drugiej strony, są związkami chemicznymi z których składają się fazy. Każda faza może składać się z dowolnej liczby składników. W pewnych przypadkach spotkać można miejsce zanieczyszczone DNAPL zawierające jeden składnik, kiedy w innych zanieczyszczenie składa się z 70 i 80 składników. Benzyna jest przykładem LNAPL zawierającego ponad 200 składników. Płyn do czyszczenia na sucho jest DNAPL zawierającym tylko jeden składnik ( tróchloroetylen lub czterochloroetylen ).

Wielofazowy i wieloskładnikowy przepływ i transport odnosi się więc do migracji faz płynnych przez spękane i porowate struktury z równoczesną migracją dowolnej liczby składników w tych fazach. Składniki ponadto mogą przenikać przez granice faz, uwalniając na przykład opary zanieczyszczeń w środowisku nienasyconym albo roztwory wodne zanieczyszczeń poniżej lustra wody. W czasie projektowania procedury odkażania ważną

czynnością jest zbadanie składu NAPL występujących w miejscu zanieczyszczenia odpadami niebezpiecznymi, gdyż efektywność wymywania przy pomocy wytypowanych układów surfaktant-kosolwent silnie zależy od składu NAPL z jakim mamy do czynienia.

## **Gęstość**

Gęstość płynu definiujemy jako masę jednostki objętości. Gęstość wody wynosi  $1000 \text{ kg/m}^3$  przy  $4^\circ\text{C}$ . Większość LNAPL spotykanych w miejscach zanieczyszczonych posiada gęstość od  $700 \text{ kg/m}^3$  do  $900 \text{ kg/m}^3$ . Większość DNAPL ma gęstość od  $1030 \text{ kg/m}^3$  do  $1700 \text{ kg/m}^3$ . Jeśli NAPL jest jednoskładnikowa można jej gęstość przybliżyć wartością z tablic. Jednakże większości wieloskładnikowych NAPL nie można w ten sposób oszacować i należy zmierzyć gęstość pobranej próbki płynu. Gęstość niewiele się zmienia w zakresie temperatur spotykanych w gruncie. Większość NAPL wykazuje niewielki wzrost gęstości z obniżeniem temperatury. Gęstości składników często spotykanych w miejscach zanieczyszczonych niebezpiecznymi odpadami można znaleźć w podręcznikach, np. Verschueren (1983), i Mackay, i wsp. (1993).

W miejscu zanieczyszczonym DNAPL i LNAPL mogą zawierać szereg składników. Można spotkać związki lżejsze od wody jak toluen i ksylen, będące składnikami DNAPL. Również cięższe od wody związki chemiczne, jak np. rozpuszczalniki chlorowane, mogą wchodzić w skład LNAPL. Gęstość całkowita NAPL będzie więc funkcją udziału lżejszych i cięższych od wody składników. Tablica 3-1 przedstawia skład DNAPL wydobytej z terenu S-Area w Stanie New York (Cohen and Mercer, 1993). Jak widać DNAPL zawiera małe stężenie toluenu, który w czystej postaci tworzy LNAPL. DNAPL również zawiera pewne ilości składników występujących w czystej postaci jako ciała stałe. Ponieważ większość składników jest płynami cięższymi od wody, całość posiada cechy DNAPL. Wynika stąd możliwość wykrycia składników lżejszych od wody daleko poniżej lustra wody, nawet pod nieobecność źródła LNAPL na danym terenie. Oczywistym jest ponadto, że gęstość i lepkość NAPL będą dla danego miejsca specyficzne, ponieważ te własności zależą od składu roztworu.

**Tablica 3-1**

Skład Próbk Zanieczyszczenia z S-Area DNAPL

| <b>Związek chemiczny</b>    | <b>Gęstość<br/>związku<br/>(kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Udział<br/>Procentowy</b> |
|-----------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------|
| Chlorobenzen                | 1107                                              | 0.8                          |
| Dwuchlorobenzen             | 1305                                              | 0.6                          |
| Trójchlorobenzen            | 1574                                              | 11.5                         |
| Tetrachlorobenzen           | 1858                                              | 32.0                         |
| Pentachlorobenzen           | 1609                                              | 6.4                          |
| Hexachlorobenzen            | 2044                                              | 1.6                          |
| Toluen                      | 867                                               | 0.1                          |
| Chlorotoluen                | 1082                                              | 0.9                          |
| Dwuchlorotoluen             | -                                                 | 0.9                          |
| Całkowity BHC               | 1870                                              | 0.4                          |
| Czterochlorek Węgla         | 1590                                              | 1.0                          |
| Trójchloroetylen            | 1460                                              | 0.4                          |
| Tetrachloroetylen           | 1626                                              | 13.0                         |
| Sześciochloroetan           | 2090                                              | 1.1                          |
| Sześciochlorobutadien       | 1675                                              | 4.2                          |
| Sześciochlorocyklopentadien | -                                                 | 12.0                         |
| Oktachlorocyklopentadien    | -                                                 | 14.0                         |
| Mirex                       | Stały                                             | 0.1                          |
| Edosulfan II                | Stały                                             | 0.3                          |

Źródło: Cohen and Mercer, 1993.

Kiedy zamierzamy zastosować metodę surfaktant-kosolwent, gęstość NAPL jest ważnym elementem projektowania. Nawet jeśli NAPL jest cięższa od wody, jej własności mogą wstrzymywać migrację poniżej określonych warstw geologicznych. Po wprowadzeniu środków powierzchniowo-czynnych lub rozpuszczalnika, własności NAPL mogą zmienić się w taki sposób, że NAPL będzie zdolna do migracji w dół do wcześniej niezanieczyszczonych regionów. Nazywa się to pionowym uruchomieniem NAPL. W niektórych miejscach głównym problemem projektu odkażania będzie takie dobranie układu surfaktant-kosolwent aby zminimalizować uruchomienie pionowe NAPL.

### **Lepkość**

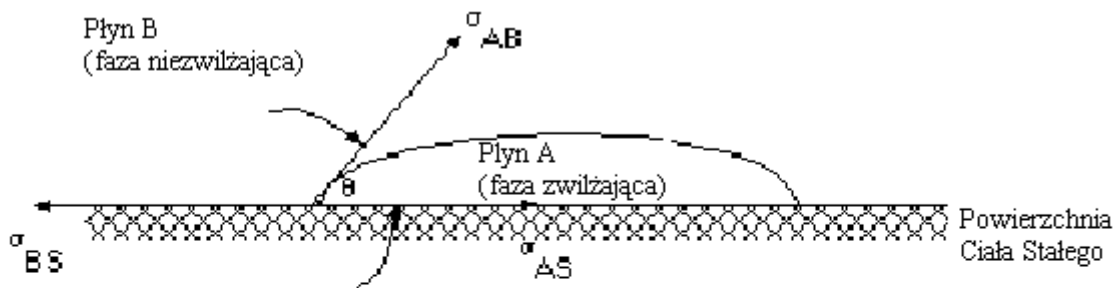
Lepkość cieczy jest miarą jej oporu stwarzanego przy przepływie. Lepkość wody zawiera się w granicach od 0.0015 Pa.s przy 5°C do 0.0010 Pa.s przy 20°C (Streeter i Wylie, 1981). Pewne NAPL, jak niektóre rozpuszczalniki chlorowane, mają mniejszą lepkość od wody, co powoduje ich większą mobilność pod powierzchnią gruntu. Inne NAPL, jak smoła węglowa, mają znacznie większą lepkość od wody. Lepkość silnie zależy od temperatury i należy badać ją zawsze w temperaturze jaka występuje w gruncie. Podobnie jak gęstość, można na podstawie podręcznika (np., Verschueren, 1983) określić wartość lepkości dla

jednoskładnikowej NAPL. Jednakże lepkość wieloskładnikowej NAPL powinna być zbadana dla próbki pobranej z miejsca zanieczyszczenia.

Lepkość NAPL jest ważnym parametrem decydującym o uruchomieniu i wypompowaniu zanieczyszczeń z gruntu. Większe szybkości procesów odzyskiwania będą występować kiedy lepkość NAPL będzie mniejsza, przy innych wskaźnikach takich samych. W dodatku prawdopodobieństwo tworzenia się niestabilnego lub nawet zerwania frontu przechwytywania lub penetracji NAPL przez "palce" wprowadzanego roztworu chemikaliów, częściowo zależy od stosunku lepkości NAPL do lepkości płynu iniekcyjnego. Wydobywanie znaczącej ilości zanieczyszczeń w przypadku niestabilności rozprzestrzeniania się roztworu chemikaliów jest bardzo mało prawdopodobne.

### Zwilżalność

**Zwilżalnością** nazywamy zdolność jednego z niemieszających się płynów do pokrycia powierzchni fazy stałej w obecności drugiego lub trzeciego płynu. Rysunek 3-1 przedstawia kroplę cieczy "A" umieszczoną na powierzchni ciała stałego w obecności cieczy "B". Jak widać granica faz styka się z powierzchnią ciała stałego pod specyficznym kątem, zwanym kątem zwilżania. Płyn dla którego ten kąt jest mniejszy od 90 stopni nazywamy fazą zwilżającą. Jeśli kąt ten dla innej fazy jest większy od 90 stopni, nazywamy ją niezwilżającą fazą. W przypadku kiedy jakaś faza posiada zdolność do samoistnego pokrywania całej powierzchni ciała stałego, kąt zwilżania dla niej wynosi zero, a fazę taką nazywamy doskonale zwilżającą. W takim przypadku faza niezwilżająca nie może fizycznie zetknąć się z powierzchnią ciała stałego, gdyż jest odseparowana cienką warstwą fazy zwilżającej. Kiedy kąt zwilżania zawarty jest między 70 i 110 stopni, układ wykazuje zwilżalność pośrednią.



Rys. 3-1

**dwa płyny w kontakcie z powierzchnią ciała stałego. Kąt między granicą faz ciekłych w zetknięciu z powierzchnią ciała stałego nazywamy kątem zwilżania**

Kąt zwilżania między fazą NAPL i wodą, charakterystyczny dla danych warunków geologicznych zależy od poszczególnych składników faz ciekłych, lecz również od chemicznych właściwości powierzchni fazy stałej złoża. Zwilżalność jest więc cechą charakterystyczną dla danego terenu, a nawet może być różna w konkretnych punktach, co nazywamy miejscami o mieszanej zwilżalności. Metodą rzeczywistego określenia, kiedy NAPL może zwilżać konkretne złoże, jest wykonanie pomiarów funkcji (ciśnienie kapilarne / nasycenie) z użyciem NAPL, porowatego złoża i pozostałych płynów.

Dla większości miejsc zanieczyszczonych można przyjąć, że NAPL w obecności wody nie zwilża podłoża, o ile warstwa wodonośna zawiera niewielki udział substancji organicznych. Torfowisko jest przykładem miejsca, gdzie NAPL wykazuje zwilżalność fazy stałej w obecności wody. Powyżej lustra wody można zakładać, że woda wykazuje zwilżalność w obecności NAPL, oraz że NAPL zwilża podłoże w obecności powietrza. Szczególnie ostrożnie należy oceniać sytuację, kiedy mamy do czynienia z kreozotem lub smołą węglową. Są to najczęściej złożone mieszaniny zawierające duże ilości trudno rozpuszczalnych i spolimeryzowanych paków. Paki mogą być reaktywne i zmieniać znacznie zwilżalność składników warstwy wodonośnej. Zwilżalność w miejscach zanieczyszczonych smołą węglową i kreozotem musi być zanalizowana na podstawie prób pobranych w terenie. Lake (1989) przedstawia wpływ zwilżalności na względną przepuszczalność, ciśnienie kapilarne, własności elektryczne i przepływ wody.

### **Napięcie Międzyfazowe**

**Napięcie Międzyfazowe** jest siłą rozciągającą występującą na granicy faz rozdzielającej dwie niemieszające się ciecze. Siła ta występuje w wyniku wzajemnego przyciągania cząsteczek po obu stronach granicy faz podobnie jak występująca między cząsteczkami w głębi roztworu. Można to również przypisać wzajemnemu odpychaniu cząsteczek po przeciwnych stronach granicy faz. Napięcie powierzchniowe powoduje, że powierzchnia granicy faz między niemieszającymi się cieczami przyjmuje wartość minimalną. Gdyby nie było napięcia międzyfazowego między wodą i cieczą badaną, powinno się nazywać taki układ raczej fazą wodną niż niewodną. Inaczej mówiąc faza taka będzie mieszalna w pełni z wodą.

Napięcie międzyfazowe między wodą i wielu czystymi chemicznie związkami organicznymi, np. rozpuszczalnikami chlorowanymi, posiada wartość rzędu 0.040 do 0.050 N/m (1 N/m = 1000 dyn/cm). Dla porównania napięcie międzyfazowe między wodą i powietrzem (zwane często napięciem powierzchniowym) wynosi 0.072 N/m. W miejscach zanieczyszczonych odpadami przemysłowymi napięcie międzyfazowe między NAPL i wodą przyjmuje wartość między 0.005 i 0.035 N/m, w zależności od zawartości pewnych składników w wodzie i w NAPL. Jeśli niektóre z tych składników mają własności środków powierzchniowo-czynnych (surfaktantów) napięcie międzyfazowe przyjmuje niższe wartości z tego zakresu, a nawet mniejsze. Przykładem surfaktantów są różne dodatki do paliw i zmywaczy. Napięcie międzyfazowe jest parametrem charakterystycznym dla danego miejsca i musi być mierzone dla próbki NAPL pobranej z gruntu. Należy zauważyć, że zastosowanie wlewu surfaktanta i kosolwenta zazwyczaj powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego między NAPL i wodą (Fountain, i wsp., 1991).

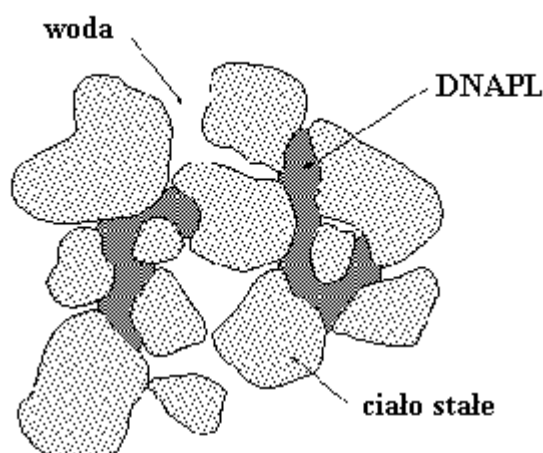
### **Ciśnienie Kapilarne**

Pojęcie ciśnienia kapilarnego dotyczy ciśnienia nieciągłości występującej prostopadle do zakrzywionej granicy faz rozdzielającej dwie niemieszające się ciecze. Ta różnica ciśnień jest spowodowana napięciem międzyfazowym występującym na granicy faz rozdzielającej dwie ciecze. Ciśnienie kapilarne ( $P_c$ ) jest zdefiniowane jako różnica ciśnienia ( $P_{nw}$ ) fazy niezwilżającej minus ciśnienie ( $P_w$ ) fazy zwilżającej. Ciśnienie kapilarne dla dowolnie ukształtowanej powierzchni międzyfazowej opisuje równanie:

$$\begin{aligned}
 P_c &= P_{NW} - P_w \\
 &= \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} \quad (1)
 \end{aligned}$$

gdzie  $\sigma$  jest napięciem międzyfazowym,  $\theta$  jest kątem zwilżania, a  $r$  oznacza promień krzywizny (będący funkcją wymiaru porów). Równanie (1) wskazuje, że spadek ciśnienia na granicy faz jest wprost proporcjonalny do napięcia międzyfazowego i odwrotnie proporcjonalne do promienia krzywizny. Powoduje to zjawisko większego ciśnienia kapilarnego potrzebnego dla wprowadzenia niezwilżającej fazy w drobnoziarniste materiały. W rezultacie migracja NAPL poniżej lustra wody jest ograniczona do względnie gruboziarnistych soczewek i uwarstwień. Jest to dobrze zilustrowane w pracy Kueper, i wsp. (1989).

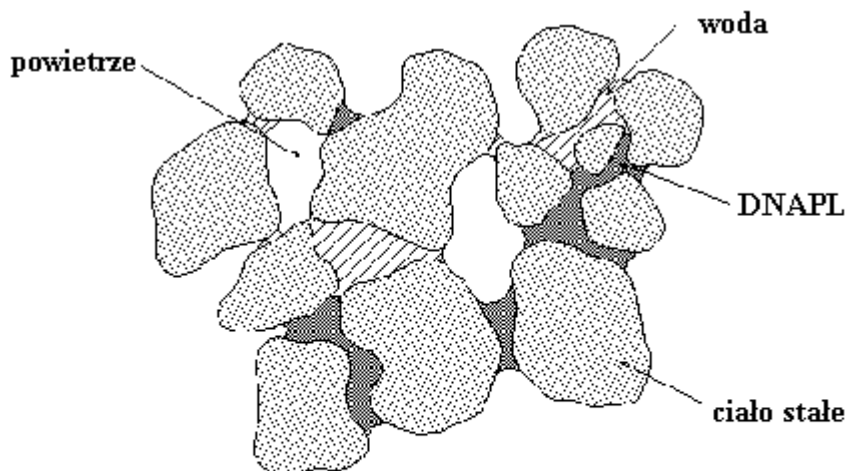
W układach dwufazowych takich jak DNAPL-woda poniżej lustra wody, faza niezwilżająca zawsze zajmuje objętość po wklęsłej stronie granicy faz rozdzielającej obie ciecze. Faza zwilżająca, zajmując objętość po stronie wypukłej granicy faz, będzie wypełniać mniejsze pory i przewężenia porów. Rozmieszczenie płynów w skali mikroskopowej przedstawia schematycznie rysunek 3-2. Założono dla tego schematu, że DNAPL jest fazą niezwilżającą, a woda jest fazą doskonale zwilżającą powierzchnię ziaren. Należy zauważyć, że DNAPL nie zajmuje wszystkich porów na rysunku, więc woda może przepływać obok granic fazowych DNAPL-woda, co ułatwia kontakt z wprowadzanymi odczynnikami.



**rys. 3-2**  
**obraz mikroskopowy rozmieszczenia dwu płynów w**  
**strukturze porowatej (źródło Kueper, 1989)**

Rysunek 3-3 analogicznie pokazuje rozmieszczenie płynów w układzie trójfazowym w porowatej strukturze nienasyconej. Powierzchnia DNAPL-powietrze jest wklęsła w kierunku powietrza ponieważ DNAPL wobec powietrza jest fazą zwilżającą, podczas gdy powierzchnia międzyfazowa DNAPL-woda jest wklęsła w kierunku DNAPL ponieważ woda wobec DNAPL jest fazą zwilżającą. Trzeba zauważyć, że składniki mogą przenikać granice faz DNAPL-woda (rozpuszczanie DNAPL), DNAPL-powietrze (odparowanie), woda-powietrze

(ulatnianie). W dodatku każdy składnik obecny w wodzie może przenikać na powierzchnię ziaren (sorpcja).

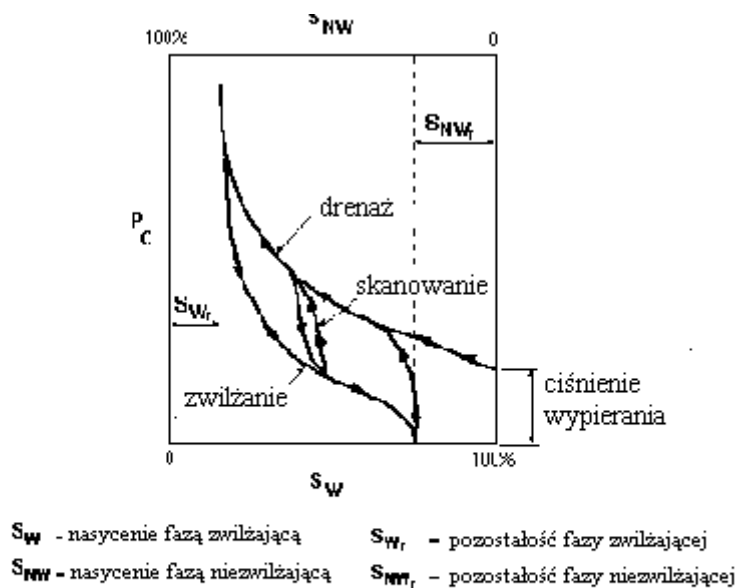


**rys. 3-3**  
**obraz mikroskopowy rozmieszczenia trzech płynów w**  
**strukturze porowatej (źródło Kueper, 1989)**

W większości przypadków, trudno o zdefiniowanie struktury geologicznej w skali geometrii porów w celu określenia układu poszczególnych granic faz płynów w niej zawartej. Możliwe jest opisanie zależności między ciśnieniem kapilarnym i stopniem nasycenia płynu.

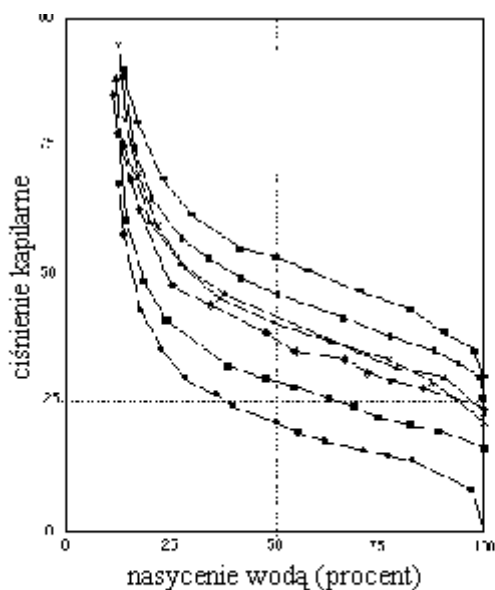
Zazwyczaj jest ona przedstawiana jako krzywa ciśnienie kapilarne-nasycenie, wyznaczana w oparciu o pomiary makroskopowe. Pomiary wykonywane są w skali makroskopowej, gdyż dotyczą wartości średniej dla dużej liczby porów i przewężeń porów.

Rysunek 3-4 przedstawia typową krzywą ciśnienie kapilarne-nasycenie dla układu dwufazowego w środowisku porowatym. Podobna krzywa stosuje się do układu dwufazowego w pęknięciu włoskowatym struktury zespolonej (Reitsma and Kueper, 1994). Nasycenie zwilżalną i niezwilżalną fazą zdefiniowane jest ich średnim udziałem procentowym w objętości porów. Warto zauważyć, że w zależności ciśnienie kapilarne-nasycenie występuje histereza. Jak widać na rysunku 3-4, wyższy stopień nasycenia fazą niezwilżalną można osiągnąć tylko przy wyższych ciśnieniach kapilarnych. Stąd wynika, że coraz mniejsze pory i przewężenia porów będą penetrowane przy wyższych ciśnieniach kapilarnych. Progowo ciśnienie wymagane do penetracji porowatego środowiska, wcześniej nasyconego fazą zwilżającą, nazywane jest ciśnieniem wypierania. Na ogół osady poniżej lustra wody z pustkami po korzeniach i spenetrowane przez robaki wykazują znaczniejsze ciśnienie wypierania niż takie same osady powyżej lustra wody.



rys. 3-4  
 zależność makroskopowa ciśnienia kapilarnego od nasycenia dla układu  
 dwufazowego w środowisku porowatym

Kształt krzywej ciśnienie kapilarne-nasycenie zależy od wielu wielkości, jak frakcja uziarnienia, kąta zwilżania, od napięcia międzyfazowego i przenikalności hydraulicznej. Z punktu widzenia użyteczności praktycznej najciekawsza jest zmienność funkcji ciśnienie kapilarne-nasycenie w relacji z przenikalnością hydrauliczną. Na ogół materiał o niższej przenikalności hydraulicznej lub pęknięcie o mniejszej rozwarości szczeliny będą wykazywać większe ciśnienie wypierania. Ilustruje to rysunek 3-5, przedstawiający zestaw krzywych ciśnienia kapilarnego dla układu perchloroetylen - woda, wyznaczonych przez Kueper i Frind (1991) w próbkach piasku pobranych z warstwy wodonośnej w Borden, Kanada. Próbkę o niższej przenikalności charakteryzują się krzywymi o wyższych wartościach ciśnienia kapilarnego. Warstwa wodonośna w Borden jest względnie homogeniczna pod względem przenikalności hydraulicznej. Zestaw krzywych ciśnienia kapilarnego dla warstwy wodonośnej zawierającej bardziej zróżnicowane materiały (np. od łu do żwiru) charakteryzuje się szerszym zakresem ciśnień wypierania niż te pokazane na rysunku 3-5.



rys. 3-5

**perchloroetylen - woda, krzywe ciśnienie kapilarne-nasycenie  
w środowisku porowatym o różnej przenikalności  
( źródło : Kueper i Frund 1991 )**

Wyznaczenie charakterystyk warstwy wodonośnej ( np. ciśnienia wypierania ) jest ważnym etapem projektowania wlewu surfaktanta lub kosolwenta. Jeśli poniżej badanej strefy zanieczyszczenia znajdziemy barierę o wysokim ciśnieniu kapilarnym wypierania ( taką jak niespękana glina ), nie musimy obawiać się pionowego uruchomienia DNAPL. W innym razie, jeśli stosujemy wlew chemikaliów dla uruchomienia NAPL, powinniśmy spowodować wystarczające obniżenie napięcia międzyfazowego dla podtrzymania ruchu NAPL przez miejsca wykazujące duży opór kapilarny.

## Resztkowa NAPL

**Resztkowa** NAPL to małe niepołączone krople i zawiesiny płynów organicznych, utrzymujące się siłami kapilarnymi w porach struktur porowatych lub w szczelinach pęknięć. Resztkowe NAPL tworzą się w końcowych regionach przemieszczającej się masy NAPL, przy występowaniu zjawisk zrywania i bocznikowania strumienia. W środowisku porowatym krople resztkowej NAPL zajmują zwykle 1 do 10 przewężeń porów. Obecnie jest oczywiste, że przemieszczanie się NAPL pod powierzchnią musi pozostawiać resztkowe NAPL.

W strefie nienasyconej składniki mogą wydzielać się z resztkowej NAPL do fazy powietrznej, powodując uwalnianie się smugi oparów. Z resztkowego NAPL zanieczyszczenie może rozpuszczać się w wilgoci i w napływającej wodzie, powodując wzrost zanieczyszczenia wody. Poniżej lustra wody resztkowe NAPL mogą rozpuszczać się w przepływającej wodzie, co jest przyczyną tworzenia się strugi rozpuszczonych zanieczyszczeń.

O stopniu udziału obecności resztkowego NAPL w konkretnym środowisku decyduje szereg wartości, jak gęstość NAPL i jej lepkość, przepuszczalność złoża i maksymalne ciśnienie kapilarne jakie występuje w czasie całego procesu migracji. Na ogół nasycenie resztkowymi NAPL zawiera się między 2 i 30 procent objętości porów ( około 1 do 10 procent całkowitej objętości ) i stanowi zmienną w przestrzeni dla danego terenu. Powinniśmy pamiętać, że tak

określone nasycenie opisuje aktualnie istniejącą zawartość NAPL w soczewkach, uwarstwieniach lub pęknięciach, spenetrowanych przez przemieszczającą się NAPL. Jak przedstawimy poniżej, koncepcja całkowitej pojemności retencji jest bardziej użyteczna dla przybliżenia objętości NAPL zalegającej pod powierzchnią w rzeczywistych warunkach.

## Kałuże NAPL

**Kałużami NAPL** nazywamy objętości złoża nasycone w stopniu wyższym niż resztkowe. Wyróżnienie od resztkowych NAPL polega również na ich zdolności do przemieszczania się pod postacią ciągłej fazy płynu. O ile względna ruchliwość resztkowych NAPL jest zerowa, to kałuże NAPL posiadają mobilność określoną przez stopień nasycenia. Na ogół stopień nasycenia w kałużach NAPL zawiera się w granicach od 30 do 80 procent objętości porów.

Kałuże NAPL mają tendencję do formowania się powyżej barier kapilarnych. Poniżej lustra wody, w przypadku niezwilżających wobec wody DNAPL, można spodziewać się kałuż w postaci płytkich soczewek. LNAPL mają tendencję do tworzenia kałuż w warstwie nienasyconej na strefach zawilgoconych. Znaczne kałuże LNAPL mogą również występować w sąsiedztwie lustra wody. Z powodu heterogenicznego charakteru osadów podpowierzchniowych, kałuże NAPL mogą występować na wszystkich głębokościach i to nie tylko w warstwach wodonośnych o największej przepuszczalności, na glinie lub podłożu skalnym.

Obecność kałuż NAPL stwarza problemy w miejscu zanieczyszczonym, gdyż studnie wiercone przez takie kałuże mogą spowodować pionowe przetoki. Kałuże NAPL mogą się również uruchomić w wyniku pompowania wody gruntowej, co jest korzystne kiedy studnie ekstrakcyjne są odpowiednio rozmieszczone, lub niekorzystne kiedy uruchomienie NAPL spowoduje zanieczyszczenie czystych wcześniej objętości gruntu. Kałuże NAPL mogą się uruchomić również w wyniku obniżenia napięcia międzyfazowego NAPL-woda po iniekcji odczynników takich jak surfaktant i kosolwent. Dla przypadku DNAPL poniżej lustra wody można obliczyć głębokość kałuży DNAPL na podstawie równowagi sił w jednowymiarowym układzie hydrostatycznym (Kueper, i wsp., 1993):

$$H = \frac{P_c'' - P_c'}{\Delta \rho g} \quad (2)$$

gdzie  $H$  oznacza głębokość kałuży DNAPL,  $P_c''$  - ciśnienie kapilarne na dnie kałuży,  $P_c'$  - ciśnienie kapilarne w powierzchniowej strefie kałuży,  $\Delta \rho$  - różnica gęstości między DNAPL i wodą, a  $g$  oznacza przyspieszenie ziemskie. Maksymalną grubość kałuży, jaka może być utrzymana powyżej danej bariery kapilarnej, można obliczyć po podstawieniu ciśnienia

wypierania charakterystycznego dla niej,  $P_{d,}$  w miejsce  $P_c''$  w równaniu (2). Ponieważ zmniejszenie napięcia międzyfazowego będzie obniżać ciśnienie wypierania w danym środowisku porowatym, możemy spodziewać się, na podstawie równania (2), że wlew surfaktanta i kosolwenta spowoduje zagrożenie pionowym uruchomieniem zanieczyszczeń.

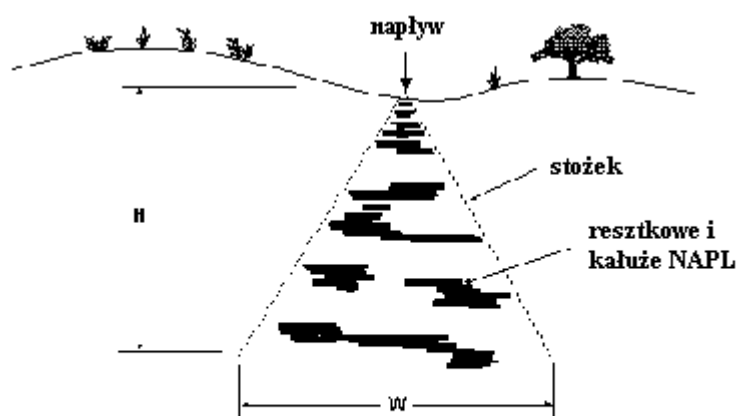
## Całkowita Pojemność Retencji

Całkowitą pojemność retencji środowiska porowatego definiujemy jako stosunek objętości NAPL do całkowitej objętości środowiska, w którym zachodzi przepływ NAPL. Objętość środowiska jest sumą objętości gruntu, gazu i cieczy, więc obejmuje zarówno soczewki i

warstwy gdzie obecne są kałuże i resztkowe NAPL jak i pozostałe soczewki i warstwy wolne od NAPL. Pojęcie całkowitej pojemności retencji jest szczególnie użyteczne w realnych miejscach, gdzie niemożliwe jest zlokalizowanie każdej soczewki i warstwy gruntu zawierającej kałużę lub resztkowe NAPL.

Całkowita pojemność retencji zależy od kilku okoliczności, w tym: od sposobu napływu zanieczyszczeń (np. wolny wyciek lub zalew katastrofalny), od napięcia międzyfazowego, struktury podłoża środowiska. Wielkość ta w środowisku naturalnym na ogół okazuje się mniejsza od wartości wyznaczonych laboratoryjnie. Wynika to ze skomplikowanej, heterogenicznej natury depozytów w terenie. Można spodziewać się, dla typowych osadów iłu, piasku i żwiru, całkowitej pojemności retencji dla DNAPL w zakresie od 0.25 do 3 procent, o ile nie występują ukryte duże bariery kapilarne. Wymienione wartości całkowitej pojemności retencji są rezultatem wielu doświadczeń polowych przedstawiających uwalnianie DNAPL do naturalnej warstwy wodonośnej piaskowej. (Kueper, i wsp., 1993; Poulsen i Kueper, 1992; Brewster, i wsp., 1995).

Rysunek 3-6 ilustruje pojęcie całkowitej pojemności retencji. Przedstawia uwalnianie DNAPL do warstwy wodonośnej ułożonej poziomo. Obszar zalewany DNAPL ma początek w górnym punkcie o wysokości  $H=10$  m i podstawę o szerokości  $W=10$  m. Zakładając 2 procentową całkowitą pojemność retencji, objętość zanieczyszczeń resztkowych i w kałużach DNAPL dla takiego stożka można przybliżyć wartością  $5.2 \text{ m}^3$ . Zauważyć należy, że zdarzają się przypadki, dla których aproksymacja całkowitej pojemności retencji wartościami od 0.25 do 3 procent może być nieodpowiednia. Przykładem takim jest obecność dużego zbiornika LNAPL w pobliżu lustra wody w płytkiej warstwie wodonośnej. Dominująca rola wpływu sąsiedztwa lustra wody powoduje tu znacznie wyższą niż 3 procent rzeczywistą całkowitą pojemność retencji.



rys. 3-6  
przykład ilustrujący całkowitą pojemność retencji

### Względna przepuszczalność i Prawo Darcy'ego

Zdolność środowiska porowatego lub struktury spękanej do przepuszczania strumienia płynu nazywana jest jego przepuszczalnością. Materiały o drobniejszym uziarnieniu wykazują mniejszą przepuszczalność w porównaniu do materiałów grubiej uziarnionych.

Przepuszczalność zależy wyłącznie od środowiska, nie od płynu obecnego w środowisku. W przypadku przepływu wyłącznie wody w środowisku pojęcie to nazywane jest przenikalnością hydrauliczną. W odróżnieniu do przepuszczalności, przenikalność

hydrauliczna dotyczy określonego płynu. W środowisku izotropowym przenikalność hydrauliczna definiowana jest następująco :

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (3)$$

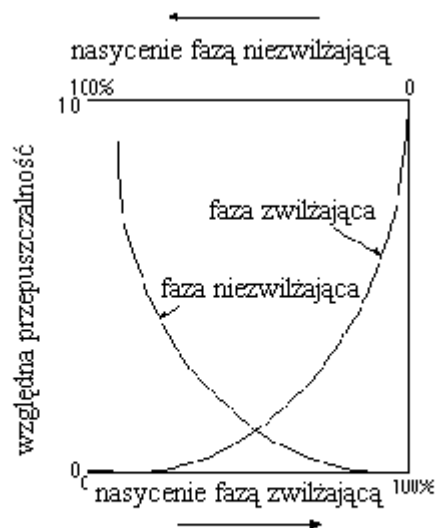
gdzie  $K$  jest przenikalnością hydrauliczną,  $k$  jest przenikalnością,  $\rho$  jest gęstością płynu,  $g$  to przyspieszenie ziemskie,  $\mu$  jest lepkością płynu. Jak widać z równania (3)  $K$  uwzględnia zarówno własności środowiska ( $k$ ) jak i płynu ( $\rho, \mu$ ).

Kiedy objętość struktury porowatej lub spękanej zajmowana jest przez więcej niż jeden płyn, przepuszczalność środowiska względem każdego płynu się zmniejsza. Obecność drugiego lub trzeciego płynu zmniejsza dostępną dla płynu liczbę porów i przewężeń porów oraz zwiększa złożoność geometryczną dostępnych dróg przepływu. Dla obliczenia redukcji przepuszczalności spowodowanej obecnością dodatkowych płynów definiujemy względną przepuszczalność jako :

$$k_r = \frac{k_{eff}}{k} \quad (4)$$

gdzie  $k_r$  jest względną przepuszczalnością badanego płynu, a  $k_{eff}$  jest jego efektywną przepuszczalnością.

Jeśli tylko jeden płyn zajmuje badaną strukturę, efektywna przepuszczalność będzie równa przepuszczalności, a względna przepuszczalność dla tego płynu będzie równa 1. Kiedy struktura zawiera coraz większą ilość drugiego lub trzeciego płynu, względna przepuszczalność dla pierwszego płynu jest mniejsza. W wielu pracach opublikowano wyniki potwierdzające zależność względnej przepuszczalności od nasycenia płynem (Bear, 1972; Corey, 1986). Rysunek 3-7 przedstawia zależność między względną przepuszczalnością i nasyceniem płynem w układzie dwufazowym. Widać tu wzrost względnej przepuszczalności dla jednej z faz następujący wraz z obniżeniem względnej przepuszczalności dla drugiej z faz. Wprawdzie krzywe względnej przepuszczalności dla układu dwufazowego z reguły są podobne do pokazanych na rysunku 3-7, ale kształt ich jest funkcją wielu zmiennych, jak napięcie międzyfazowe i struktura środowiska.



rys. 3-7

typowa zależność między względną przepuszczalnością i nasyceniem płynem dla układu dwufazowego

Krzywe względnej przepuszczalności służą do obliczenia strumienia przepływu dla układu wielofazowego. Dla układu jednofazowego w celu obliczenia strumienia przepływu można zastosować prawo Darcy'ego :

$$q_i = - \frac{k_{ij}}{\mu} \left( \frac{\partial P}{\partial x_j} + \rho g \frac{\partial z}{\partial x_j} \right) \quad i, j = x, y, z \quad (5)$$

gdzie  $q_i$  jest strumieniem przepływu w kierunku  $i$  ,  $k_{ij}$  jest współczynnikiem przepuszczalności, a  $P$  jest ciśnieniem płynu.

Jeśli w układzie występuje więcej niż jedna faza płynna, równanie (5) piszemy dla każdej fazy z wykorzystaniem względnej przepuszczalności :

$$q_{\alpha i} = - \frac{k_r^\alpha k_{ij}^\alpha}{\mu} \left( \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_j} + \rho_\alpha g \frac{\partial z}{\partial x_j} \right) \quad \alpha = \text{powietrze, woda, NAPL} \quad i, j = x, y, z \quad (6)$$

gdzie  $k_r^\alpha$  jest względną przepuszczalnością dla fazy  $\alpha$  .

W praktyce używana jest następująca forma prawa Darcy'ego, dla wyliczenia strumienia przepływu wody gruntowej w układzie jednofazowym zrównoważonym :

$$q_i = - K_{ij} \nabla h \quad i, j = x, y, z \quad (7)$$

gdzie  $q_i$  jest strumieniem przepływu wody gruntowej w kierunku  $i$  ,  $K_{ij}$  jest współczynnikiem przenikalności hydraulicznej ,  $\nabla h$  jest średnim gradientem hydraulicznym, a  $h$  to spad hydrauliczny, zdefiniowany następująco:

$$h = \psi + z \quad (8)$$

gdzie  $\psi$  jest spadem ciśnienia, a  $z$  jest spadem wysokości. Rozkład przestrzenny i czasowy spadu hydraulicznego można łatwo wyznaczyć dla danego terenu, mierząc poziom wody piezometrem. Różnica poziomów wody między dwoma piezometrami ( $\Delta h$ ), podzielona przez odległość między piezometrami ( $\Delta L$ ), może być używana jako przybliżenie gradientu hydraulicznego ( $\nabla h$ ) między tymi punktami. Średnia liniowa szybkość wody gruntowej może być wyliczona ze strumienia następująco :

$$\bar{v}_i = \frac{q_i}{\phi} \quad (9)$$

gdzie  $v_i$  jest szybkością w kierunku  $i$ , a  $\phi$  jest porowatością środowiska.

Warto zauważyć, że prawo Darcy'ego działa dla zrównoważonego, laminarnego przepływu płynu. W miejscu gdzie przepływ płynu jest niestabilny, należy dla opisu przepływu płynu rozwiązywać cząstkowe równania różniczkowe. Niestabilny przepływ spotkamy w przypadku wypompowywania wody gruntowej lub przy napływie wody deszczowej i pochodzącej z topniejącego śniegu. Znane są liczne komercyjne modele opisujące przepływ wody gruntowej, użyteczne do symulacji przejściowych stanów jednofazowego przepływu w szerokim zakresie środowiska geologicznego. Symulowanie przepływu wielu faz ciekłych, jak migracja LNAPL i DNAPL w wodzie gruntowej, wymaga użycia modeli przepływu wielofazowego. Zastosowanie takiego modelu stanowi znacznie większe wyzwanie niż praca z modelem przepływu tylko wody gruntowej. Niektóre problemy z przybliżeniami parametrycznymi i z niedokładnościami uzyskanych wyników były dyskutowane przez Kueper i Frind (1996), oraz w Sekcji 5.4 tej Instrukcji.

## Objętość Porów

Większość z przypadków zastosowania metody surfaktant-kosolwent wymaga zdefiniowania pojęcia objętości porów i czasu potrzebnego do opuszczenia jednej objętości poru przez roztwór w strefie badanej. Objętością porów nazywamy objętość wody w badanej strefie. Dla prostopadłościennego fragmentu warstwy wodonośnej objętość porów powinna być równa iloczynowi objętości tego fragmentu i porowatości warstwy wodonośnej. Zakładając jednokierunkowy, zrównoważony przepływ wody gruntowej, czas potrzebny do przemieszczenia się roztworu o jednej objętości porów przez badany region może zostać wyliczony z wzoru :

$$t_p = \frac{x}{\bar{v}} \quad (10)$$

gdzie  $t_p$  oznacza czas przepływu jednej objętości porów,  $\bar{v}$  jest średnią liniową szybkością wody gruntowej, a  $x$  jest długością badanego regionu w kierunku przepływu wody gruntowej. Dla stanów przejściowych i układów o geometrii nieregularnej można zastosować komercyjne modele przepływu wody gruntowej.

Rozpatrzmy przykład warstwy wodonośnej zbudowanej z piasku o drobnym i średnim uziarnieniu i porowatości 35 procent oraz przepuszczalności hydraulicznej  $5 \times 10^{-3}$  cm/s.

Układ iniekcyjno-odzyskujący zainstalowano w postaci szeregu blisko usytuowanych studni iniekcyjnych w odległości 20 m od szeregu blisko usytuowanych studni odzyskujących. Takie ustawienie studni umożliwia zrównoważony, w przybliżeniu, jednokierunkowy przepływ wody gruntowej. Szybkość iniekcji i odzysku ustalono na poziomie zapewniającym średni gradient hydrauliczny równy 0.05. Wyliczony z równania (7) strumień przepływu przez układ wynosi  $2.5 \times 10^{-6}$  m/s. Liniowa średnia szybkość przepływu wyliczona z równania (9) wynosi  $7.14 \times 10^{-6}$  m/s. Z równania (10) obliczony czas przepływu jednej objętości porów jest równy 32.4 dni. Wynika stąd, że jeśli przy projektowaniu wymywania metodą surfaktant- kosolwent stwierdziliśmy potrzebę zastosowania 10 objętości porów dla wykonania odkażania, operacja będzie wymagała 0.9 lat do zakończenia. Omawiamy to dokładniej w Sekcji 5.1.5.

### **Niestabilność Hydrodynamiczna**

Na ogół płyn o mniejszej lepkości wypierający płyn o większej lepkości powoduje tworzenie palców lepkościowych. Może to spowodować, że znacząca objętość gruntu nie uzyska kontaktu z wprowadzanym roztworem. Ponieważ większość używanych roztworów surfaktant-kosolwent posiada większą lepkość niż woda, tworzenie się palców lepkościowych wystąpi na końcowym etapie wymywania, kiedy chemikalia muszą być wyparte przez iniekcję wody.

Podobnie do tworzenia palców lepkościowych, mogą wystąpić zakłócenia zwane niestabilnością grawitacyjną w przypadku kiedy lżejszy płyn wypiera cięższy w górę. Wydłużające się palce tego lżejszego płynu będą wypływać w górne partie zajętej przez cięższy płyn struktury, wypływając nawet, w pewnych okolicznościach, na powierzchnię. Jeśli zarówno stosunki lepkościowe i grawitacyjne są korzystne, a inne są niekorzystne, istnieje taka graniczna wartość szybkości przepływu, poza którą układ będzie stabilny. Szerszą dyskusję "palcowania" przeprowadził Kueper i Frind (1988). Zastosowanie polimerów i pian, w celu zwalczania niestabilności układu, jest przedstawione w kolejnych sekcjach poświęconych efektywności wymywania.

### **Odparowanie**

Przechodzenie składników z fazy NAPL do fazy powietrznej nazywamy odparowaniem. Może to prowadzić do tworzenia oparów zanieczyszczeń w środowisku nienasyconym. Opary mogą unosić się i rozpraszać w ciągłych kominach powietrznych obecnych w środowisku nienasyconym, co powoduje rozprzestrzenienie się zanieczyszczeń poza teren zawierający NAPL. Szybkość parowania i wielkość stężeń w fazie gazowej są proporcjonalne do ciśnienia parowania danego związku (ciśnienia cząstkowego związku w powietrzu nad czystym związkiem w zamkniętym pojemniku), które jest silnie związane z temperaturą. Ciśnienie parowania zwykle wzrasta z podwyższeniem temperatury.

Pewne NAPL, jak trójchloroetylen (TCE), mają duże ciśnienie parowania i mogą tworzyć duże strumienie oparów zanieczyszczeń. Opary zanieczyszczeń mogą dyfundować do wilgoci w glebie, nawet ponad powierzchnię gruntu, w dół do lustra wody i również do napływającej wody. Ciśnienia parowania i wynikające z nich stężenia w fazie powietrznej dla typowych NAPL można znaleźć w podręcznikach takich jak Verschueren (1983) i Mackay, i wsp. (1993). Dla wieloskładnikowych NAPL efektywne ciśnienie oparów związków musimy wyliczyć. Podobieństwo strukturalne związków pozwala zastosować prawo Raoult'a do wyliczenia ciśnień oparów w układach wieloskładnikowych. Zgodnie z nim efektywne ciśnienie oparów jest równe iloczynowi ciśnienia par nad danym składnikiem z udziałem

molowym składnika w NAPL. Własności oparów zanieczyszczeń w środowisku nienasyconym są dyskutowane szczegółowo przez Mendoza, i wsp. (1996).

## Ulatnianie

Przechodzenie składników z fazy wodnej do fazy powietrznej nazywamy ulatnianiem. Wielkość stężeń wynikających z ulatniania opisuje stała Henry'ego, zdefiniowana jako równowagowe stężenie w fazie powietrznej, podzielone przez równowagowe stężenie w wodzie. Wysoka stała Henry'ego oznacza dużą zdolność do ulatniania. Należy zwrócić szczególną uwagę na jednostki w jakich są podawane stałe Henry'ego w podręcznikach, gdyż może to być przyczyną pomyłek. Dobrze jest też pamiętać, że jeśli woda gruntowa zawiera rozpuszczony składnik, takie samo stężenie w fazie powietrznej występować będzie z powodu odparowania jak i z ulatniania. Stałe Henry'ego dla typowych zanieczyszczeń organicznych spotykanych w miejscach zawierających niebezpieczne odpady można znaleźć w podręcznikach takich jak Verschueren (1983).

## Sorpcja

Przechodzenie składników z fazy wodnej do ciał stałych, takich jak ziarna piasku i ścianki pęknięć, nazywamy sorpcją. Sorpcję można rozróżnić jako adsorpcję, co odnosi się do przechodzenia składników do powierzchni ciał stałych, i absorpcję, co odnosi się do dyfuzji składników w głąb objętości ziaren gleby. Po przedyfundowaniu w głąb ziaren i innych cząstek stałych, składniki mogą również adsorbować się na wewnętrznych powierzchniach tych cząstek. Dla typowych zanieczyszczeń organicznych stopień adsorpcji jest funkcją zarówno rodzaju związku organicznego i zawartości węgla organicznego na powierzchniach ciał stałych.

W miejscach gdzie występuje sorpcja czoło strugi zanieczyszczeń będzie przesuwane się wolniej niż woda gruntowa. Proces taki zwany jest opóźnieniem. Stosunek szybkości wody gruntowej do szybkości zanieczyszczenia jest charakteryzowany wskaźnikiem opóźnienia :

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\phi} K_d = \frac{\bar{v}}{v_c} \quad (11)$$

gdzie  $R$  jest wskaźnikiem opóźnienia,  $\rho_b$  jest suchą całkowitą gęstością środowiska,  $\phi$  jest porowatością środowiska,  $K_d$  jest współczynnikiem podziału,  $\bar{v}$  jest średnią liniową szybkością wody gruntowej, a  $v_c$  jest szybkością zanieczyszczenia. Równanie (11) zakłada równowagowy proces sorpcji. Kiedy zachodzi przypadek ograniczenia szybkości sorpcji należy wprowadzić modyfikacje. Fetter (1993) przedstawia wstępne omówienie sorpcji nierównowagowej.

Współczynnik podziału,  $K_d$ , jest często przybliżany jako :

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (12)$$

gdzie  $K_{oc}$  jest współczynnikiem podziału węgla organicznego, a  $f_{oc}$  jest udziałem węgla organicznego na powierzchni składników stałych.  $K_{oc}$  można przybliżyć posługując się zależnościami empirycznymi, będącymi funkcją  $K_{ow}$ , współczynnika podziału oktanol-woda, i rozpuszczalności w wodzie danego związku (Fetter, 1993). Takie metody przybliżania

cechują się określonym stopniem dokładności. Kiedy chcemy wyznaczyć dokładne wartości  $K_d$  lub  $R$ , musimy wykonać badania laboratoryjne na kolumnach i doświadczenia pilotażowe terenowe.

Oczywiście stopień opóźnienia obserwowany dla określonego zanieczyszczenia jest funkcją zarówno środowiska, w którym roztwór się przemieszcza, jak i cech własnych zanieczyszczenia. Wskaźnik opóźnienia jest więc specyficzny dla badanego miejsca. Obecność kosolwentów, takich jak alkohole w wodzie gruntowej, również wpływa na proces sorpcji. Wpływ alkoholi na procesy desorpcji i sorpcji surfaktantów przedstawiamy w kolejnych sekcjach.

---

## 3.2 Migracja NAPL i Rozmieszczenie Zanieczyszczeń

---

### *Treść*

W tej części opisujemy migrację i rozmieszczenie zanieczyszczeń pod powierzchnią gruntu z zastosowaniem podstawowych pojęć przedstawionych powyżej. Informacje te są niezbędne dla zrozumienia fizycznych warunków, w których stosowane są surfaktanty i kosolwenty. Czytelnicy posiadający duże doświadczenie w badaniu miejsc zanieczyszczonych LNAPL i DNAPL mogą tą część pominąć.

### *Konspekt*

- Migracja LNAPL i DNAPL przez niezwiązane osady, jak piaski, ły i żwiry, jest zdeterminowana strukturą geologiczną.
- Poziomy przepływ i gromadzenie się DNAPL mogą być spowodowane nawet niewielkimi zmianami przepuszczalności i różnicami w strukturze geologicznej.
- Poszukiwania pojedynczych kałuż DNAPL i stref reszkowych w zanieczyszczonym gruncie jest często niepraktyczne. Prace nad odkazaniem należy wykonywać wobec dużych objętości gruntu, w których znajdują się strefy reszkowe i kałuże zanieczyszczeń.
- Powszechnie uznane założenie, że LNAPL "pływają" na lustrze wody jest nieprawdziwe. Znaczące ilości LNAPL mogą być wprowadzone poniżej lustra wody w czasie początkowego procesu migracji oraz z powodu fluktuacji lustra wody.
- Czas potrzebny do pełnego rozpuszczenia się NAPL w wodzie gruntowej należy szacować na kilka dekad do stuleci i dłużej.
- Z powodu małej pojemności retencji środowisk spękanych, nawet małe objętości NAPL mogą migrować w spękanej skale i glinie, w poziomie i w pionie, na duże odległości.
- W spękanych strukturach o dużej porowatości znaczące ilości zanieczyszczeń mogą dyfundować w głąb struktury. Czas niezbędny dla wydelfundowania zanieczyszczeń z takiej struktury może sięgać kilku dekad.

---

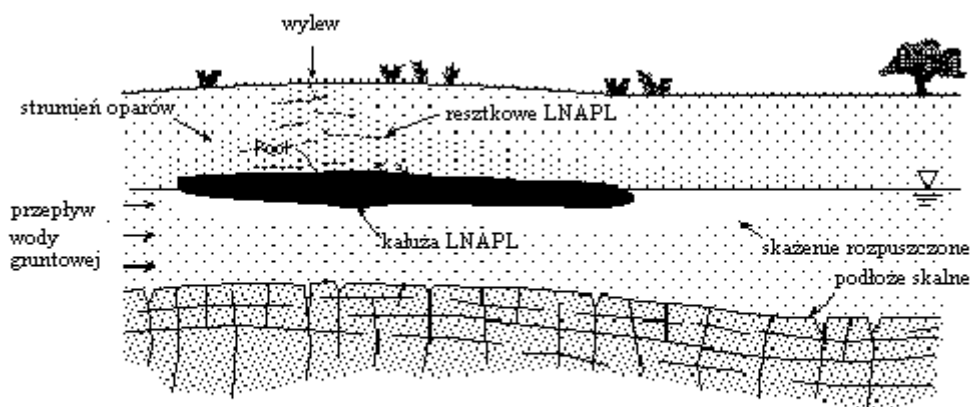
### 3.2.1 Migracja NAPL

Po uwolnieniu na powierzchni gruntu, NAPL będzie migrować w dół przez strefę nienasyconą, rozmieszczając się jako zanieczyszczenie reszkowe i w kałużach. Ponieważ NAPL jest zwykle fazą zwilżającą wobec powietrza i niezwilżającą wobec wody, będzie wsiąkać w suche, drobno uziarnione warstwy i będzie przepływać obok silnie zawilgoconych warstw pozbawionych ciągłych kanałów powietrznych. Ponadto NAPL w strefie nienasyconej będzie zwykle występować przy ujemnym ciśnieniu i nie będzie wypływać do odwiertów i w wykopach.

Z powodu występowania sił kapilarnych, migracja NAPL przez nienasycone porowate struktury jest ekstremalnie wrażliwa na jakość podłoża. Kolorowe fotografie prezentowane przez Poulsen i Kueper (1992) pokazują drogi penetracji DNAPL (PCE) w strefie nienasyconej piaskowej warstwy wodonośnej w Canadian Forces Base Borden. Wykazują, że DNAPL migrują wyłącznie przez określone soczewki i uwarstwienia, omijając inne. Migracja DNAPL jest kontrolowana przez strukturę geologiczną w taki sposób, że kierunek przemieszczania się odzwierciedla ułożenie i zagłębienie każdej soczewki i warstwy. Nieraz soczewki i warstwy, przez które migrują DNAPL, mają grubość nie większą niż kilka milimetrów. Stwierdzono, że zmiana przewodnictwa hydraulicznego między sąsiednimi warstwami nie przekraczała zwykle wskaźnika dwa. Tak subtelne zmiany przewodnictwa hydraulicznego w skali od milimetra do centymetra, wprawdzie decydują o przepływie DNAPL, lecz nie są możliwe do wykazania w miejscach zanieczyszczonych przy zastosowaniu najnowszych nawet metod badań hydrogeologicznych.

W nienasyconym środowisku zanieczyszczenia reszkowe i kałuże NAPL mogą parować tworząc strumienie oparów. W suchym i ciepłym otoczeniu odparowanie może w czasie kilku lat usunąć całą ilość zanieczyszczeń reszkowych i w kałużach, zależnie od ciśnienia parowania poszczególnych składników. Niemniej w takich przypadkach zanieczyszczenie oparami, fazy wodnej i w postaci zaadsorbowanej, może utrzymywać się przez kilka dekad i dłużej.

Migracja LNAPL przez strefę nienasyconą będzie podobna do migracji DNAPL, z wyjątkiem okolic lustra wody. Z powodu mniejszej od wody gęstości LNAPL częściej będą tworzyły kałuże. Warto zauważyć jednak, że LNAPL nie pływają ponad lustrem wody. Szczegółowe sprawdzenie rozmieszczenia LNAPL w pobliżu lustra wody wykazało, że dolna część kałuży LNAPL posiada dodatnie ciśnienie i występuje poniżej lustra wody. W pewnych miejscach na kałuży LNAPL powstaje lustro LNAPL, z ujemnym ciśnieniem LNAPL powyżej tej powierzchni. W studniach badawczych można odzyskać przy pomocy pomp szlamujących tylko LNAPL o dodatnim ciśnieniu. LNAPL o ujemnym ciśnieniu, nawet występująca w postaci ciągłej i potencjalnie mobilnej fazy, nie będzie wypływać do odwiertu lub studni monitorującej. Rysunek 3-8 przedstawia schematyczne ujęcie rozkładu LNAPL pod powierzchnią.



rys. 3-8  
typowe rozmieszczenie lekkich niewodnych płynów (LNAPL) pod powierzchnią gruntu

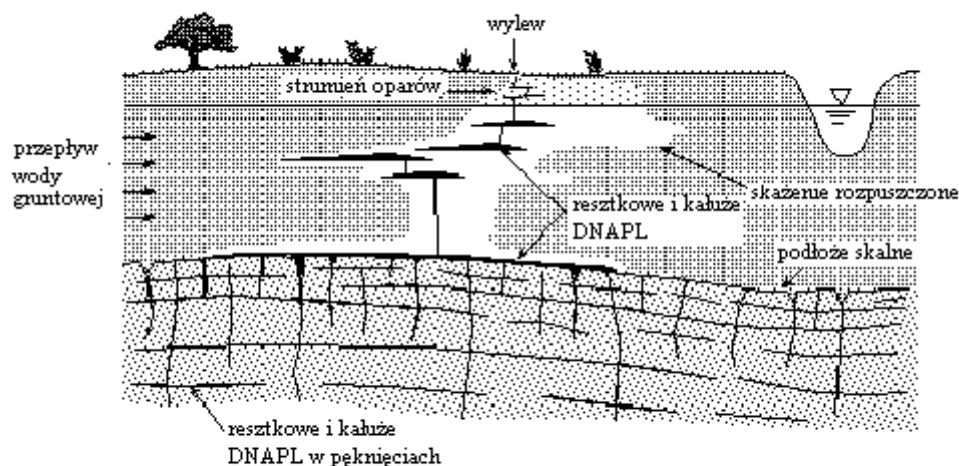
Ponadto niezależnie od występowania kałuży LNAPL, o dodatnim ciśnieniu poniżej lustra wody, będącej częścią "placka" LNAPL, fluktuacje lustra wody mogą "rozsmarować" kałuże LNAPL znacznie niżej. Kiedy lustro wody obniża się placek LNAPL przenoszony jest w dół. Po uniesieniu się lustra wody resztkowe LNAPL pozostaną daleko poniżej. W celu odkażenia od LNAPL należy surfaktant i kosolwent wprowadzić poniżej lustra wody. Jeśli nie zostaną usunięte resztkowe LNAPL z warstw poniżej lustra wody, kolejne fluktuacje spowodują ich wyniesienie i w rezultacie powtórne zanieczyszczenie strefy nienasyconej.

W przypadku kiedy ilość wylanego na powierzchnię gruntu DNAPL jest dostatecznie duża, jej migracja w dół będzie przenikać przez lustro wody do każdej niezamkniętej warstwy wodonośnej. Ponieważ DNAPL jest fazą niezwilżającą wobec wody, jej migracja zachodzi w materiałach o grubszym uziarnieniu. Przemieszczając się poniżej lustra wody DNAPL będą zalegać zarówno w postaci zanieczyszczeń resztkowych jak i w kałużach. Kałuże DNAPL będą tworzyć się w miejscach występowania zmian przepuszczalności. Wypływy DNAPL poniżej lustra wody posiadają dodatnie ciśnienie, więc będą swobodnie wylewać się do odwiertów i ze ścian wykopów.

W miejscu zanieczyszczenia rozmieszczenie i drogi migracji DNAPL poniżej lustra wody są determinowane przez strukturę geologiczną, chociaż przemieszczają się niekoniecznie w kierunku przepływu wody gruntowej. DNAPL mogą tworzyć zastoiny lub przemieszczać się poziomo zawsze kiedy ciśnienie kapilarne na czele przemieszczającej się masy DNAPL nie może przeważać ciśnienia wypierania w napotykaną soczewkę lub warstwę. Ponieważ ciśnienie wypierania jest na ogół skorelowane z przenikalnością hydrauliczną, prawdopodobieństwo poziomego przepływu lub zastoiny zwiększa się przy występowaniu zmienności przenikalności hydraulicznej.

Doświadczenia polowe prowadzone przez Kueper i wsp. (1993) wykazały, że nawet subtelne zmiany przenikalności hydraulicznej, w skali centymetrowej, mogą powodować zlokalizowanie zastoyn lub resztkowego zanieczyszczenia DNAPL. Na ogół drogi przemieszczania się DNAPL w zanieczyszczonym miejscu są bardzo pokrętnie i rzadko rozmieszczone. Z powodu wrażliwości na subtelne zmiany struktury geologicznej i możliwość wpływu na migrację DNAPL warstw o grubości centymetrowej, nie istnieje w

praktyce metoda hydrogeologiczna zdolna do zlokalizowania wszystkich zastoin i reszkowych zanieczyszczeń DNAPL. Stwierdzenie to stosuje się również do użycia wskaźników podziałowych, omawianych później w Sekcji 5.2.1. Nawet w miejscach, gdzie wiemy o występowaniu pułapki DNAPL, jak zagłębienie warstwy wodonośnej na glinie, musimy spodziewać się wielu zastoin i reszkowych zanieczyszczeń na różnych głębokościach. Rysunek 3-9 przedstawia ogólny schemat rozkładu DNAPL pod powierzchnią gruntu.



rys. 3-9

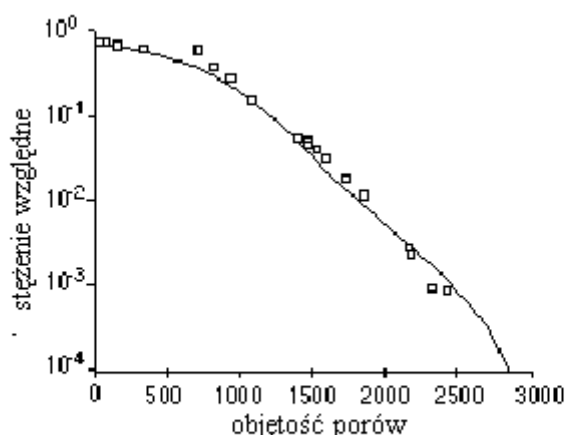
typowe rozmieszczenie ciężkich niewodnych płynów (DNAPL) pod powierzchnią gruntu

### 3.2.2 Rozpuszczanie NAPL Poniżej Lustra Wody

Kiedy NAPL rozmieści się poniżej lustra wody w postaci reszkowej lub kałuż, woda gruntowa przepływając taką strefę spowoduje utworzenie się strumienia rozpuszczonych zanieczyszczeń. Taki strumień będzie się rozszerzał aż do całkowitego wymycia NAPL lub do ustabilizowania się czoła upływu rozpuszczonych zanieczyszczeń w wyniku naturalnego procesu odkażania. Ponieważ woda gruntowa ma większą względną przepuszczalność w strefie zanieczyszczenia reszkowego niż w zastoinach, reszkowe NAPL będą wcześniej usunięte niż kałuże. Czas potrzebny do całkowitego wymycia kałuż i reszkowych zanieczyszczeń NAPL zależy od wielu czynników, jak szybkość wody gruntowej, skład chemiczny NAPL i struktura porowatego środowiska.

Ostatnie doświadczenia laboratoryjne z jednoskładnikową NAPL wykazały, że kinetyczne warunki rozpuszczalności występujące w wodzie gruntowej nie zmieniają się bezpośrednio w kierunku strumienia rozpuszczających się zanieczyszczeń. Przeciwnie, występuje ogonowanie po względnie krótkim czasie kiedy stężenia są bliskie rozpuszczalności. Rysunek 3-10 przedstawia przykład danych uzyskanych przez Powers i wsp.(1994) dla rozpuszczania reszkowego NAPL w jednokierunkowej kolumnie piaskowej. Po umieszczeniu w kolumnie NAPL (styren), w postaci zanieczyszczenia reszkowego, przepuszczano przez nią czystą wodę i mierzono stężenie styrenu w roztworze opuszczającym kolumnę. Pozioma oś wykresu na rysunku 3-10 przedstawia ilość przepuszczonej wody wyrażoną w wielokrotności objętości porów kolumny. Z rysunku wynika jasno, że tylko kilkadziesiąt krotności objętości porów

zawiera stężenie styrenu bliskie nasycenia. Później występuje ogonowanie spowodowane zmniejszeniem się powierzchni międzyfazowej w wyniku częściowego rozpuszczenia się NAPL. Rozpuszczanie jest kontrolowane dyfuzyjnie, gdyż dotyczy NAPL znajdujących się w porach i przewężeniach porów niedostępnych dla przepływu wody gruntowej. Analogiczne zjawisko ogonowania zaobserwowano przy rozpuszczaniu NAPL przy pomocy surfaktantów i kosolwentów (Abriola, et al. 1993; Mason and Kueper, 1996). W takich układach mniejsze ogonowanie obserwowane jest dla mniejszych szybkości wody gruntowej.



rys. 3-10

rozpuszczanie styrenu w środowisku porowatym (źródło Powers i wsp. 1994)

W miejscach zanieczyszczonych woda gruntowa nie zawsze przepływa przez strefę resztkową i zastoiny w tak idealny sposób jak w doświadczeniach laboratoryjnych. Wewnątrz naturalnych osadów heterogeniczny rozkład przenikalności hydraulicznej powoduje preferencje przepływu dla grubouziarnionych soczewek i uwarstwień, co jest przyczyną nieoptymalnych warunków kontaktu wody z określonymi strefami zanieczyszczeń. Inaczej mówiąc, do ograniczenia dyfuzyjnego wymiany masy w skali pojedynczych ziaren dochodzi ograniczenie dyfuzyjne w skali makroskopowej, co wzmacnia zjawisko ogonowania. Niezależnie od skali tego efektu, jest oczywiste, że nawet w przypadkach kiedy występują optymalne warunki wymiany masy z przepływającą wodą gruntową, czas trwałości resztkowych NAPL może osiągać rząd wielkości dekad lub stuleci, zależnie od rozpuszczalności poszczególnych składników NAPL i szybkości przepływu wody gruntowej.

W dodatku do wpływu hydrodynamicznego, jak adwekcja i rozpraszanie, stężenie poszczególnego zanieczyszczenia w strumieniu wody gruntowej, przepływającym przez zarówno resztkowe jak kałuże NAPL, będzie funkcją składu chemicznego NAPL. Dla związków podobnych strukturalnie stwierdzono, że maksymalne stężenie danego składnika w wodzie gruntowej w kontakcie z NAPL będzie proporcjonalne do udziału molowego składnika w fazie NAPL (Mackay, et al., 1993; Banerjee, 1984). Wynika to z prawa Rault'a, które mówi, że efektywna rozpuszczalność składnika jest równa iloczynowi jego własnej rozpuszczalności i jego udziału molowego w fazie NAPL. Dla NAPL zawierającego dziesięć składników o równych udziałach molowych, z których każdy ma taką samą właściwą mu rozpuszczalność, maksymalne stężenie każdego z tych składników w wodzie, będącej w kontakcie z NAPL, stanowić będzie 10 procent ich własnej rozpuszczalności.

W większości miejsc zanieczyszczonych różne składniki NAPL nie posiadają takich samych właściwych im rozpuszczalności. W tych przypadkach bardziej rozpuszczalne substancje

będą rozpuszczać się względnie szybciej, pozostawiając w składzie NAPL mniej rozpuszczalne składniki. Studnie monitorujące ulokowane w kierunku spadku od takich źródeł zanieczyszczeń będą wskazywać obniżanie się w czasie stężeń składników bardziej rozpuszczalnych, wraz z niezmiennym lub lekko wzrastającym stężeniem mniej rozpuszczalnych składników. Jeśli nie weźmiemy pod uwagę wieloskładnikowego mechanizmu rozpuszczania kiedy interpretujemy zmiany stężeń w takich miejscach, obniżenie się w czasie stężenia jednego składnika, przy ogólnym niskim stężeniu zanieczyszczeń, może być mylnie zinterpretowane jako świadectwo zaniku zanieczyszczeń NAPL w gruncie.

Obok czasowych zmian stężeń zanieczyszczeń, które można wyjaśnić wieloskładnikowym mechanizmem rozpuszczania, zachodzą też zmiany przestrzenne. W miejscach o bardzo urozmaiconym rozkładzie przewodnictwa hydraulicznego rozmieszczenie stref reszkowych i kałuż zanieczyszczeń będzie skomplikowane i rozproszone. Ponieważ te strefy stanowią źródło strugi rozpuszczonych zanieczyszczeń, nie należy spodziewać się, że będą wytwarzać jeden powoli zmieniający się strumień zanieczyszczeń. W rzeczywistości miejsca te wytwarzają wiele izolowanych smug zanieczyszczeń, których dwuwymiarowe przekroje nie wskazują na wzajemne powiązania. Jeśli smugi te zostaną połączone w trzech wymiarach, nie należy się dziwić jeśli stwierdzimy w dowolnym przekroju pionowym odwrotne do spodziewanych kierunki zmian stężeń. Nawet jeśli studnie monitorujące wykażą nieoznaczalne stężenia zanieczyszczeń, następne ulokowane poniżej lub powyżej mogą zawierać wysokie stężenia. Przestrzenna i czasowa zmienność chemii smugi zanieczyszczeń również wynika ze zmienności procesów takich jak biodegradacja i sorpcja.

### **3.2.3 Migracja DNAPL przez Sieć Spękań**

Kiedy dojdzie do wprowadzenia DNAPL do sieci spękań będzie ona przemieszczać się głównie przez pęknięcia o szerokim rozwarciu, wnikając do poprzecznych pęknięć tylko jeśli lokalne ciśnienie kapilarne będzie większe od ciśnienia wejścia w nowo napotkanej szczelinie. Ogólne warunki migracji DNAPL są zdeterminowane zarówno przez własności płynu jak i środowiska. Najważniejszym parametrem o decydującym znaczeniu dla możliwości ruchu DNAPL jest napięcie międzyfazowe. Niskie ciśnienie międzyfazowe będzie powodować migrację przez wiele szczelin równocześnie, ponieważ ciśnienie wejścia będzie w tym wypadku niskie. W rezultacie rozproszenie poziome w sieci spękań będzie niewielkie, a ostateczna głębokość migracji znaczna.

Wysokie napięcie międzyfazowe z kolei dopuści do wprowadzenia DNAPL do niewielkiej liczby pęknięć. W dodatku zachodzić będzie istotny przepływ poziomy, gdyż wprowadzenie DNAPL w głąb mniej przepuszczalnych skał będzie wymagało wysokiego ciśnienia kapilarnego. Nawet jeśli skała o niskiej przepuszczalności zostanie spenetrowana, będzie przeważał poziomy przepływ, gdyż względna przepuszczalność dla DNAPL będzie większa dla wyższych, bardziej spękanych fragmentów. Znaczny udział poziomych przepływów będzie występował w utworach podłoża nieprzepuszczalnego. Z powodu decydującego znaczenia dla udziału pionowego i poziomego przepływu DNAPL, jakie posiada napięcie międzyfazowe DNAPL-woda, należy mierzyć tą wartość w każdej próbce pobranej z gruntu.

Połączenia, objętość i orientacja pęknięcia ma również istotne znaczenie dla kierunków migracji DNAPL przez sieć spękań. Jak w środowisku porowatym, migracja DNAPL będzie ograniczona strukturą. DNAPL przemieszczać się będzie wzdłuż najmniejszego oporu kapilarnego, niekoniecznie w kierunku przepływu wody gruntowej. Gradient hydrauliczny w

większości naturalnych układów wód gruntowych jest zazwyczaj bardzo mały i ma niewielki wpływ na kierunek migracji DNAPL przez pęknięcia. Prawidłowy program monitoringu powinien przewidywać lokowanie odwiertów zgodnie ze strukturą, nie zaś w kierunku przepływu wód gruntowych.

Należy zauważyć, że dyskusja zakłada tu ograniczenie migracji DNAPL do otwartych pęknięć skał osadowych i gliny. Ponieważ otwory porów skał i gliny są w masie na ogół bardzo małe, dla pokonania ciśnienia wypierania byłoby niezbędne ekstremalnie wysokie ciśnienie kapilarne. Ponadto nie spotyka się NAPL wewnątrz objętości glin i skał osadowych. Wyjątkiem są układy kiedy struktury te są zwilżalne dla NAPL. Bardziej szczegółową dyskusję migracji NAPL w spękanych skałach i glinach przedstawiają prace Kueper i McWhorter (1991); Kueper, i wsp. (1992); oraz Pankow i Cherry (1996).

### **3.2.4 Dyfuzja NAPL w Porowatych Skałach i w Glinie**

Obecność NAPL w spękanych skałach i glinie powoduje rozpuszczanie się składników w przepływającej wodzie gruntowej i uwalnianie zanieczyszczeń do fazy wodnej. Rozpuszczanie również zachodzi w masie złoża w wyniku dyfuzji cząsteczkowej, co zapewnia zmagazynowanie zanieczyszczeń w fazie wodnej i zaadsorbowanych na fazie stałej. Szybkość wprowadzania zanieczyszczeń do struktury spękanej skały, po rozpuszczeniu NAPL, zależy od wielu warunków, głównie od rozpuszczalności NAPL w wodzie i porowatości skały. Tempo rozpuszczania może być wysokie dla dobrze rozpuszczalnych NAPL i średniej lub dużej porowatości skały.

Jeśli struktura ma większą zdolność do zmagazynowania masy zanieczyszczeń niż występujące w spękaniach resztkowe i kałuże NAPL, faza ta może całkowicie zaniknąć w wyniku dyfuzji molekularnej. Dodatnią stroną tej sytuacji jest możliwość wiercen w skale i glinie bez narażenia się na pionowe uruchomienie DNAPL, ponieważ zanieczyszczenia nie występują w postaci mobilnej. Niekorzystne jest natomiast ekstremalne wydłużenie czasu potrzebnego dla odkażenia spękanej skały lub gliny z powodu długotrwałości procesu odwróconej dyfuzji zanieczyszczeń do otwartych pęknięć. Struktury porowatych skał mogą utrzymywać zanieczyszczenia w postaci rozpuszczonej w wodzie lub zaadsorbowanej na cząstkach stałych. Duża porowatość struktury zwiększa ilość zmagazynowanej fazy wodnej, a wyższa zawartość węgla organicznego spowoduje zwiększenie sorpcji. Parker, i wsp. (1994) oraz Pankow i Cherry (1996) przedstawili matematyczne rozwiązanie przybliżenia czasu trwałości DNAPL w spękanych strukturach porowatych dla różnych konfiguracji źródeł zanieczyszczeń.

Zastosowanie wymywania surfaktant-kosolwent jest oczywiście ograniczone do przypadków, kiedy w spękaniach jeszcze występują resztkowe DNAPL lub zastoiny. Podkreślić należy, że spowodowane użyciem surfaktanta i kosolwenta wzmocnienie rozpuszczalności zanieczyszczeń zwiększy gradient stężenia w kierunku w głąb porowatej struktury i spowoduje wprowadzenie tam większej masy rozpuszczonych zanieczyszczeń. Z tego powodu nie należy tej technologii odkażania stosować dla miejsc występowania spękanych skał osadowych i glin o dużej porowatości.

W odniesieniu do rozpuszczania DNAPL w wodzie przepływającej przez spękaną skałę lub glinę stosują się te same reguły jak opisane wcześniej dla środowisk porowatych (wymiana masy ograniczona przez efektywną rozpuszczalność wieloskładnikowych NAPL). Dodatkowym elementem ważnym w analizie rozwoju strumienia zanieczyszczeń jest tu

wpływ dyfuzji w masie struktury. Zanieczyszczenia w wodzie gruntowej przepływającej przez sieć spękań będą dyfundować do porowatej struktury. Taki sam proces zachodzić będzie w odniesieniu do surfaktantów i kosolwentów. W efekcie dyfuzja będzie obniżała szybkość migracji substancji rozpuszczonej względem szybkości przepływu wody gruntowej. Inaczej mówiąc dyfuzja w masie struktury stanowi mechanizm spowalniający, występujący w sieci spękań. Korzyścią z tego jest spowolnienie ruchu zanieczyszczeń w spękanej skale w stosunku do ich zdolności przemieszczania się wraz z płynącą wodą gruntową. Niekorzystnym jest natomiast dla metody pompowania i obróbki spowolnienie procesu wmywania wodorozpuszczalnych zanieczyszczeń ze struktury spękanej skały do ekstremalnie długich okresów czasu, gdyż proces usuwania masy będzie ograniczany wydelfundowaniem zanieczyszczeń z głębi struktury do otwartych pęknięć, w których woda gruntowa może płynąć.

---

## CZĘŚĆ 4

### Odzyskiwanie NAPL z Użyciem Surfaktanta i Kosolwenta

#### Wprowadzenie

W tej części przedstawiamy liczne podstawowe pojęcia dotyczące surfaktantów, kosolwentów i innych chemikaliów, które mogą być używane wraz z nimi. Na ogół surfaktanty są stosowane dla zwiększenia całkowitej rozpuszczalności NAPL w wodzie w celu przyspieszenia procesu rozpuszczania NAPL, oraz dla obniżenia napięcia międzyfazowego NAPL-woda w celu fizycznego uruchomienia NAPL. Przez dostosowanie chemicznej struktury surfaktanta do składu NAPL można poprawić mechanizm przyspieszenia rozpuszczania jak i mechanizm fizycznego uruchomienia NAPL. W każdym przypadku surfaktant jest aplikowany jako składnik roztworu wodnego i przepływa region podziemia zawierający resztkowe i kałuże NAPL.

Kosolwentami są substancje chemiczne wspomagające działanie surfaktantów. Mogą one być stosowane samoistnie zarówno dla poprawienia rozpuszczalności jak i dla fizycznego uruchomienia NAPL. Głównymi kosolwentami przewidzianymi do zastosowań ekologicznych są wodorozpuszczalne alkohole. Kiedy stosujemy iniekcję alkoholu o dużym stężeniu przedstawiamy to raczej jako wymywanie alkoholem niż wymywanie z udziałem kosolwenta. Wymywanie z udziałem kosolwenta dotyczy zastosowania iniekcji roztworu o niskim stężeniu alkoholu. Podobnie jak surfaktanty alkohole są wprowadzane w postaci roztworu wodnego, który przepływa region podziemia zawierający resztkowe i kałuże NAPL.

#### 4.1 Surfaktanty

---

##### *Treść*

Część ta opisuje najważniejsze własności i strukturę surfaktantów. Czytelnik zamierzający zrozumieć procesy fizyczne i chemiczne zachodzące podczas iniekcji surfaktanta powinien zapoznać się z tą częścią. Natomiast osoba dobrze znająca chemię środków powierzchniowo-czynnych i zastosowanie surfaktantów w układach podziemnych może opuścić tą część.

##### *Konspekt*

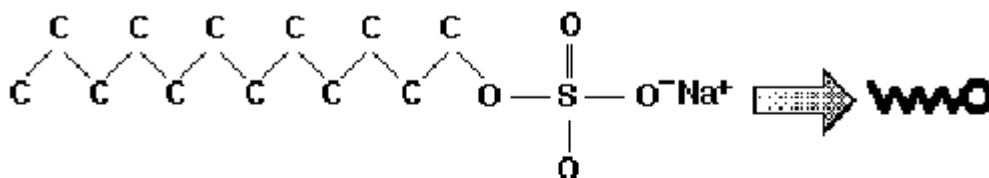
- Surfaktantami nazywamy związki chemiczne zdolne do zmieniania własności granic faz roztworów. Mogą być one dodawane do roztworu wodnego wprowadzanego do warstwy wodonośnej, w celu poprawienia rozpuszczalności NAPL i zmniejszenia napięcia międzyfazowego na granicy faz NAPL-woda.
- Wzrost całkowitej rozpuszczalności w wodzie, spowodowany przez surfaktant, zawsze jest powiązany z obniżeniem napięcia międzyfazowego.

- Surfaktant wybrany w celu zwiększenia rozpuszczalności NAPL, nie zapewniający ultraniskiego napięcia międzyfazowego, jest stosowany w wymywaniu przez rozpuszczanie. Surfaktant wybrany dla uzyskania ultraniskiego napięcia międzyfazowego jest stosowany w wymywaniu przez uruchomienie. Surfaktanty rozpuszczające mogą również powodować obniżenie napięcia międzyfazowego wystarczające dla uruchomienia NAPL.
  - Cząsteczki surfaktantów mają składniki hydrofilowy i hydrofobowy; klasyfikowane są jako anionowe, kationowe i niejonowe.
  - Względny udział własności hydrofilowych i hydrofobowych cząsteczki surfaktanta jest wyrażany przez gęstość ładunku i liczbę równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) .
  - Po dodaniu do roztworu wodnego wystarczającej ilości surfaktanta, tworzą się agregaty monomerów surfaktanta zwane micellami. Zachodzi to przy krytycznym stężeniu miceli (CMC). Roztwór miceli stabilny termodynamicznie nazywamy mikroemulsją.
  - Zanieczyszczenia mogą przenikać do wnętrza miceli, a tak podwyższona całkowita rozpuszczalność zanieczyszczeń w wodzie jest zwana rozpuszczaniem micelarnym.
  - Wzrost rozpuszczalności spowodowany przez surfaktant charakteryzowany jest przez współczynnik podziału micella-woda i wskaźnik molowej rozpuszczalności (MSR).
  - Dla celów projektowania wymywania surfaktantami, należy ostrożnie stosować równowagowe parametry podziału, ponieważ procesy rozpuszczania są w niektórych układach ograniczone szybkością wymiany międzyfazowej.
  - Stopień obniżenia napięcia międzyfazowego, wymagany do uruchomienia NAPL, może być charakteryzowany przez liczbę kapilarną, liczbę wiązania i całkowitą liczbę pułapkowania.
  - Rozkład surfaktanta i faz ciekłych w układzie surfaktant-woda-NAPL może być opisany przez trójskładnikowe diagramy fazowe. Zależnie od doboru surfaktanta i chemii fazy wodnej, mogą występować układy Winsor Typu I, Typu II lub Typu III. Układ Winsor Typu III przypisany jest śródfazowej mikroemulsji o ultraniskim napięciu międzyfazowym.
  - Zachowanie się surfaktantów pod powierzchnią gruntu zależy od temperatury, sorpcji, degradacji, hydrogeochemii wprowadzanej wody, oraz chemii powierzchni stałych warstwy wodonośnej.
-

#### 4.1.1 Podstawowa Chemia

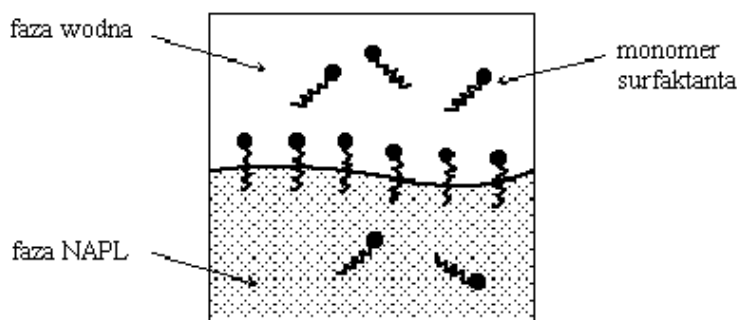
Związki powierzchniowo-czynne, czyli surfaktanty, to związki chemiczne zdolne do zmiany własności granicy faz między płynami. Choć zastosowanie surfaktantów do wydobywania zanieczyszczeń organicznych spod ziemi jest względnie nową dziedziną, to ich użycie w warunkach podziemnych datuje się od 1963 roku, kiedy opatentowano siarczany węglowodorów naftowych do szerokiego użytku w celu poprawienia wydajności wydobywania ropy (Pope i Wade, 1995).

Cząsteczka surfaktanta zazwyczaj składa się z fragmentów: silnie hydrofilowego (lubiącego wodę) i silnie hydrofobowego (bojącego się wody) (West i Harwell, 1992). Często monomer surfaktanta jest nazywany amfilowym z powodu jego dwoistej natury. Fragment hydrofobowy cząsteczki surfaktanta jest zwykle długim łańcuchem węglowodorowym, zwanym często "ogonem" cząsteczki. Hydrofilowy element cząsteczki, "głowa", zawiera często aniony lub kationy, takie jak sodowy, chlorkowy lub bromkowy. Strukturę monomeru surfaktanta przedstawia w uproszczeniu rysunek 4-1. Ciężar cząsteczkowy surfaktantów stosowanych w pracach ekologicznych zawiera się zwykle w granicach od 200 g/mol do 2000 g/mol.



rys 4-1  
monomer surfaktanta - siarczany dodecylowy sodu

Hydrofilowa grupa surfaktanta odpowiada za dobrą rozpuszczalność w wodzie większości tych związków. Natomiast hydrofobowa grupa monomeru surfaktanta dąży do pozostawania w otoczeniu fazy hydrofobowej, takiej jak LNAPL lub DNAPL. Takie wzajemnie uzupełniające się oddziaływania powodują akumulację lub skoncentrowanie się monomerów surfaktanta na granicy faz NAPL-woda, z hydrofobowym ogonem zanurzonym w NAPL, a hydrofilową głową skierowaną do wody. Ilustruje to rysunek 4-2. Podobnie jak na powierzchni granicy faz NAPL-woda, akumulacja surfaktanta zachodzić będzie na granicach woda-powietrze i woda-ciało stałe



rys. 4-2  
akumulacja monomerów surfaktanta na granicy faz NAPL-woda

Surfaktanty na ogół są klasyfikowane według natury grupy hydrofilowej. **Anionowe surfaktanty** tworzą ujemnie naładowany jon surfaktanta (więc anion) i przyciągają dodatnio naładowane przeciwjony z roztworu wodnego. Przykłady grup anionowych spotykanych w surfaktantach to: sole kwasów sulfonowych, siarczany alkoholi, sulfoniany alkilobenzenowe, estry kwasu fosforowego, sole kwasów karboksylowych. Anionowe surfaktanty dobrze wzmacniają rozpuszczalność i są względnie nietoksyczne. Były używane w procesach odzyskiwania ropy naftowej, jak również w pracach hydrogeologicznych likwidacji zanieczyszczeń.

**Surfaktanty Kationowe** tworzą dodatnio naładowany jon surfaktanta (więc kation) i przyciągają ujemnie naładowane przeciwjony z roztworu wodnego. Przykładami takich związków są poliaminy i ich sole, sole amin czwartorzędowych i tlenki amin. Surfaktanty kationowe często mają własności trujące i dlatego nieczęsto są używane do prac dekontaminacji. Ponadto mogą się adsorbować na powierzchniach anionowych i zatrzymywać się z tego powodu w wodzie gruntowej.

**Niejonowe surfaktanty** posiadają "głowę" hydrofilową, która nie tworzy w wodzie pary jonowej. Przykładami takich substancji są polioksyetylenowane alkilofenole, alkohole etoksyetylowane, etoksyetylenowane alkilofenole i alkanoloamidy. Surfaktanty niejonowe są skutecznymi i stosunkowo nietoksycznymi środkami zwiększającymi rozpuszczalność. Zwykle łatwo łączą się z innymi typami surfaktantów (tj. są używane jako kosurfaktanty) i często stosowane są w przemyśle petrochemicznym i w odkazaniu. W obecności soli w roztworze nie tracą swojej skuteczności, w odróżnieniu od surfaktantów anionowych.

#### 4.1.2 Rozpuszczanie NAPL

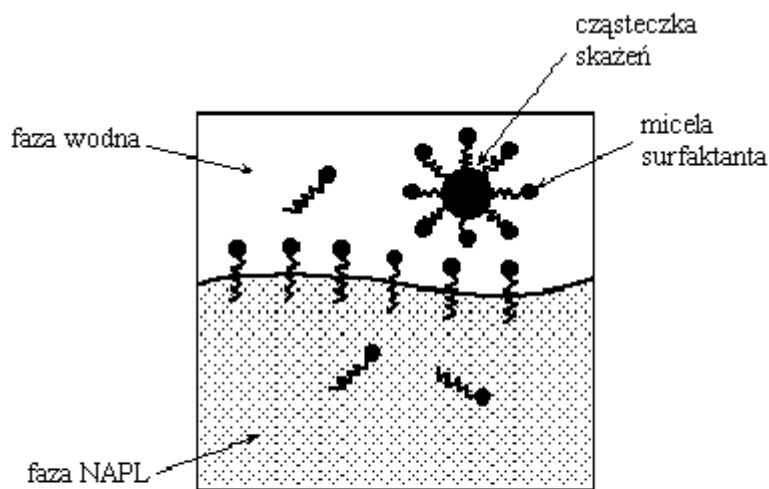
W niektórych przypadkach głównym celem iniekcji surfaktanta jest poprawienie rozpuszczalności NAPL. Wlew rozpuszczający poprawia całkowitą rozpuszczalność zanieczyszczeń w wodzie na tyle, że proces rozpuszczania jest efektywniejszy. Podczas stosowania wlewu rozpuszczającego, fizyczne uruchomienie resztkowych i kałuż NAPL może być niekorzystne. Powodem użycia wlewu rozpuszczającego jest wymycie resztkowych i kałuż NAPL w kilkakrotnie mniejszej ilości wody niż jest potrzebna w czasie procesu pompowania i obróbki lub przy przepływie wód gruntowych.

Surfaktanty dodane do roztworu wodnego mają tendencję do akumulacji na granicach faz ciecz-ciało stałe i ciecz-ciecz. Niektóre monomery surfaktantów rozpuszczają się swobodnie we wszystkich fazach układu. Po dodaniu wystarczającej ilości surfaktanta do roztworu wodnego tworzą się agregaty monomerów surfaktanta zwane micellami. Mają one zwykle kształt kulisty i mogą zawierać kilkaset monomerów surfaktanta. Jak pokazano na rysunku 4-3 graniczne stężenie tworzenia się miceli nazywamy krytycznym stężeniem miceli (CMC). Poza CMC każda ilość surfaktanta dodana do roztworu wodnego nie spowoduje wzrostu liczby monomerów w roztworze, gdyż wezmą one udział w rozbudowie istniejących miceli.



rys 4-3  
tworzenie miceli przy krytycznym stężeniu miceli (CMC)

Monomery surfaktanta, biorąc udział w tworzeniu miceli w roztworze wodnym, są ułożone hydrofobowymi ogonami w kierunku wnętrza miceli. Tworzy to dogodne do przechwycenia zanieczyszczeń hydrofobowe wnętrze miceli, powodując warunki sprzyjające zwiększeniu całkowitej rozpuszczalności zanieczyszczeń. Nazywamy to rozpuszczaniem micelarnym (Abriola, i wsp., 1995), które jest głównym mechanizmem działania wlewu surfaktanta "rozpuszczającego". Przez poprawienie całkowitej rozpuszczalności NAPL jej szybkość rozpuszczania wzrasta. Monomery surfaktanta w roztworze i monomery na powierzchniach międzyfazowych są w równowadze dynamicznej z monomerami w micellach, co oznacza ich ciągle przemieszczanie się między tymi położeniami. Ilustruje to rysunek 4-4.



rys. 4-4  
monomery surfaktanta i micel e w równowadze z cząsteczkami surfaktanta i powierzchnią międzyfazową

Stężenie surfaktanta niezbędne do utworzenia miceli jest zwykle małe i zależy od czynników takich jak typ surfaktanta, temperatura i twardość wody (Rosen, 1989). W tablicy 4-1 wymienione są CMC niektórych surfaktantów. Uogólniając, wyższy ciężar cząsteczkowy niepolarnej części surfaktanta, mniejsza liczba rozgałęzień łańcucha hydrofobowego, obniżenie liczby i polarności grup hydrofilowych, będą wzmacniać rozpuszczalność cząsteczek organicznych w roztworze. Ze wzrostem hydrofobowości surfaktanta jego CMC w

roztworze wodnym na ogół maleje. CMC zazwyczaj mieści się w granicach 10 mg/L i 2,000 mg/L.

Działanie surfaktantów w wodzie gruntowej jest wrażliwe na temperaturę. Temperatura przy której rozpuszczalność surfaktanta jonowego w wodzie jest równa CMC nazywana jest punktem Krafft'a. Poniżej punktu Krafft'a micelle nie tworzą się i roztwór surfaktanta nie może zwiększyć rozpuszczalności zanieczyszczeń. Punkt Krafft'a powinien być wyznaczany doświadczalnie. Może on być w pewnym zakresie zmieniany przez użycie kosurfaktantów i modyfikację układu rozgałęzień łańcucha hydrofobowego monomeru.

**Tablica 4-1**

CMC Typowych Surfaktantów w Roztworze Wodnym

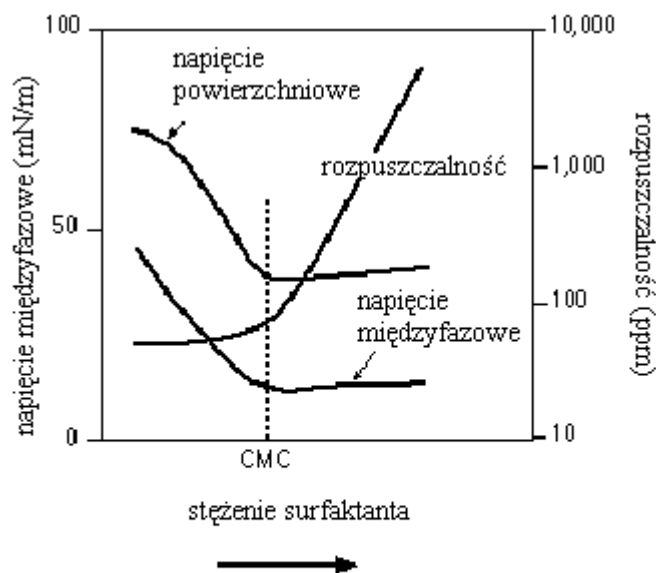
| Surfaktant                                | CMC (mg/L) | Literatura                |
|-------------------------------------------|------------|---------------------------|
| Witconol 2722                             | 13         | Pennel, i wsp. (1993)     |
| Triton X-100                              | 130        | Kile i Chiou (1989)       |
| Triton X-114                              | 110        | Kile i Chiou (1989)       |
| Triton X-405                              | 620        | Kile i Chiou (1989)       |
| Brij 35                                   | 74         | Kile i Chiou (1989)       |
| Sodium dodecyl sulfate                    | 2100       | Kile i Chiou (1989)       |
| Synperonic NP4                            | 23.7       | Narkis i Ben-David (1985) |
| Marlophen 86                              | 32.5       | Narkis i Ben-David (1985) |
| Synperonic NP9                            | 48.9       | Narkis i Ben-David (1985) |
| Marlophen 810                             | 55.4       | Narkis i Ben-David (1985) |
| 1:1 blend Rexophos 25/97, Witconol NP-100 | 2000       | Longino i Kueper (1995)   |

Surfaktanty niejonowe podlegają koacerwacji w wysokiej temperaturze. Odnosi się to do tworzenia oddzielnej fazy bogatej w surfaktant, co nazywamy punktem zmętnienia (Rosen, 1989). Wynikające stąd wypadanie surfaktanta jest niekorzystne z powodu obniżenia zawartości surfaktanta w roztworze wodnym, zdolnej do udziału w rozpuszczaniu micelarnym. Punkt zmętnienia powinien być wyznaczany laboratoryjnie. Również mogą tworzyć się stabilne termodynamicznie ciekłe kryształy, co zależy od typu zanieczyszczeń, temperatury, struktury surfaktanta, oraz rodzaju i stężenia elektrolitów obecnych w roztworze. Tworzenie się ciekłych kryształów może zachodzić w niskiej temperaturze i jest istotnym mechanizmem utraty surfaktanta, więc musi być oszacowane dla każdego miejsca zanieczyszczeń w celu zapewnienia dobrych wyników działania surfaktanta. Tworzenie się ciekłych kryształów może również wpływać na lepkość roztworu surfaktanta, zmieniając w ten sposób na warunki przepływu roztworu iniekcyjnego. Zjawisko tworzenia ciekłych kryształów może być wyeliminowane przez dodatek kosolwenta lub kosurfaktanta (Baran i wsp., 1994). Wypadanie surfaktantów z wodnych roztworów jest omawiane szeroko w pracach Sabatini, i wsp. (1995); Rouse, i wsp. (1993); oraz Jafvert i Heath (1991).

Udział wpływu części hydrofilowych i hydrofobowych monomeru surfaktanta można używać jako wskaźnik potencjalnych możliwości surfaktanta. Udział wpływu może być charakteryzowany przez gęstość ładunku surfaktanta, który jest stosunkiem liczby jonów zdysocjowanych przez jedną cząsteczkę surfaktanta, do wielkości masy cząsteczkowej. Rozpuszczalność surfaktantu w roztworze wodnym na ogół wzrasta ze wzrostem gęstości ładunku.

Liczba równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) jest wskaźnikiem względnego potencjału części hydrofilowych i hydrofobowych cząsteczki, więc może być używana do charakteryzacji względnego powinowactwa surfaktanta z fazą wodną lub organiczną (Sabatini, i wsp., 1995). Wysoka liczba HLB na ogół wskazuje na dobrą rozpuszczalność surfaktanta w wodzie, a niski HLB wskazuje na mniejszą rozpuszczalność w wodzie i względnie większe powinowactwo do fazy organicznej (tj. NAPL). Surfaktant o niskiej liczbie HLB może przenikać do fazy NAPL, tworząc odwrotne micelle o hydrofilowym wnętrzu i lipofilowej warstwie zewnętrznej (Sabatini, i wsp. 1995). Obecność odwróconych miceli w fazie NAPL jest cechą układu Winsor Typu II (Lake, 1989), co omawiamy poniżej. Dla określonego zanieczyszczenia organicznego optymalna rozpuszczalność w fazie wodnej występuje dla konkretnej liczby HLB. Mniej hydrofobowe zanieczyszczenia (o mniejszej rozpuszczalności w wodzie) wymagają z reguły surfaktantów o wyższych liczbach HLB dla uzyskania odpowiedniej rozpuszczalności. Liczby HLB dla surfaktantów o znaczeniu dla zastosowań ekologicznych przedstawiają liczni autorzy: Vigon i Rubin (1989); Diallo, i wsp. (1994); Intera i SUNY (1995); oraz Sabatini, i wsp. (1995).

Zawsze kiedy dodajemy surfaktant do roztworu wodnego, zachodzą zmiany wielu własności, jak widać na rysunku 4-5. Napięcie powierzchniowe na granicy faz powietrze-woda obniża się, osiągając minimum dla CMC. Podobnie napięcie powierzchniowe NAPL-woda będzie się obniżać, aż do minimum przy CMC. Zarówno napięcie powierzchniowe jak i napięcie międzyfazowe, po osiągnięciu minimalnych wartości przy CMC, nie zmieniają się znacznie ze wzrostem stężenia surfaktanta. Stopień obniżenia napięcia międzyfazowego, związany z użyciem surfaktantów badali liczni autorzy: Fountain, i wsp. (1991) oraz Longino i Kueper (1995). Studium Longino i Kueper (1995) obejmowało układ surfaktant-NAPL wykazujący obniżenie napięcia międzyfazowego w czasie. Na ogół surfaktanty rozpuszczające obniżają napięcie międzyfazowe NAPL-woda do zakresu: 1 dyna/cm do 5 dyn/cm. Chociaż takie obniżenie napięcia międzyfazowego nie pozwala na znaczące uruchomienie resztkowych NAPL, to może wystarczyć do pionowej mobilizacji kałuż NAPL.



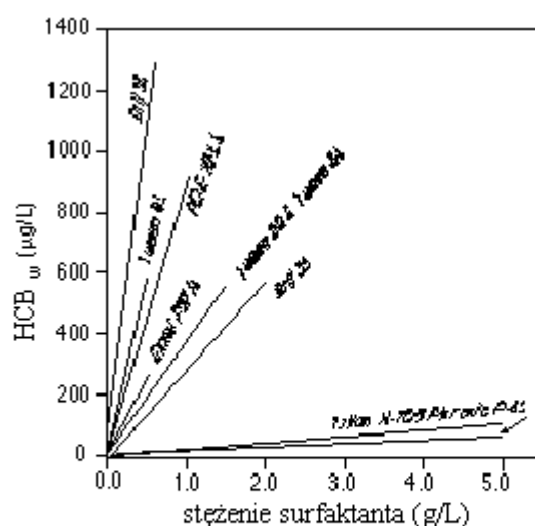
rys. 4-5  
zmienność napięcia powierzchniowego, napięcia międzyfazowego  
i rozpuszczalności skażeń ze stężeniem surfaktanta

Rysunek 4-5 również wskazuje, że rozpuszczalność substancji organicznych w roztworze radykalnie wzrasta od początku tworzenia się dodatkowych miceli po przekroczeniu CMC. Rozpuszczalność nazywamy odtąd całkowitą rozpuszczalnością, gdyż obejmuje wolne cząsteczki zanieczyszczeń w roztworze wodnym oraz cząsteczki zanieczyszczeń uwieszone w micellach. W pewnych przypadkach micelle traktowane są jako oddzielna faza ustalająca równowagę podziału masy względem zanieczyszczeń. Na ogół  $K_{OW}$  (współczynnik podziału oktanol-woda) każdego ze zanieczyszczeń jest miarą tendencji do przejścia do fazy micelarnej. Z powodu ogromnego wzrostu rozpuszczalności zanieczyszczeń poza CMC, wymywanie z udziałem surfaktanta jest doskonałą metodą oczyszczania od zanieczyszczeń NAPL. Jak wykazano proces wzmocnienia rozpuszczalności daje od 10 do 100 krotne zwiększenie rozpuszczalności w wodzie wielu zanieczyszczeń organicznych.

Jafvert, i wsp. (1995) badali rozpuszczalność sześciochlorobenzenu z szeregiem surfaktantów. Rysunek 4-6 przedstawia wyniki tych badań i pozwala zauważyć, że stopień podwyższenia rozpuszczalności zależy od rodzaju wybranego surfaktanta. Autorzy proponują następujące równanie relacji współczynnika podziału oktanol-woda,  $K_{OW}$ , ze współczynnikiem podziału micella-woda,  $K_m$ :

$$K_m = \beta K_{ow} \quad (1)$$

gdzie  $\beta$  zależy od badanego surfaktanta, a  $K_m$  definiujemy jako stosunek molowy zanieczyszczenia w fazie micelarnej do zanieczyszczenia w fazie wodnej. Jafvert, i wsp. (1995) wymieniają szereg wartości  $\beta$  i  $K_m$  dla kilku układów surfaktant-substancja organiczna. Valsaraj i Thibodeaux (1989) przedstawiają liniową zależność między  $\log K_m$  i  $\log K_{ow}$  dla jedenastu związków organicznych rozpuszczanych surfaktantem anionowym (siarczanem dodecylovym sodu). Edwards, i wsp. (1991) przedstawiają liniową zależność między  $\log K_m$  i  $\log K_{ow}$  dla rozpuszczania policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) przez surfaktanty niejonowe.



rys. 4-6  
rozpuszczanie sześciochlorobenzenu z różnymi surfaktantami  
(źródło Jafvert i wsp. 1995)

Obok współczynnika podziału micella-woda, można stopień wzrostu rozpuszczalności, osiągniany z udziałem danego surfaktanta, scharakteryzować molarnym stosunkiem

rozpuszczalności (MSR). MSR definiujemy jako liczbę moli zanieczyszczeń rozpuszczoną przy pomocy mola surfaktanta. Odpowiada to kątowi nachylenia prostej wykresu rozpuszczalności zanieczyszczenia w wodzie względem stężenia surfaktanta dla zakresu po przekroczeniu CMC. Większy MSR świadczy o większej zdolności surfaktanta do poprawienia rozpuszczalności. Z powodu zależności MSR od temperatury, należy badania rozpuszczalności prowadzić dla temperatury gruntu.

Shiau, i wsp. (1995) mierzyli przy zastosowaniu różnych surfaktantów parametry rozpuszczalności dla czterochloroetyleny (PCE), tróchloroetyleny (TCE) i 1,2-dwuchloroetyleny (1,2-DCE). Wybrano te chlorowęglowodory z powodu ich różnej hydrofobowości ( $PCE > TCE > 1,2-DCE$ ). W tablicy 4-2 przedstawiamy parametry MSR i  $\log K_m$  tych związków. Dla każdego surfaktanta PCE bardziej niż TCE i 1,2-DCE wchodzi do wnętrza miceli (ma wyższe wartości  $\log K_m$ ), co tłumaczy się jego największą hydrofobowością z tych trzech związków (PCE ma najmniejszą rozpuszczalność w wodzie). Lepszą rozpuszczalność można czasem uzyskać stosując mieszanki surfaktantów. Na przykład, Fountain i wsp. (1996), omawiają zastosowanie zestawów surfaktantów dla optymalizacji ich działania w zastosowaniach ekologicznych.

Typowe studium przeglądowe dla potrzeb terenowych może obejmować zbadanie ponad 100 surfaktantów. Jest to szczególnie potrzebne dla wieloskładnikowych NAPL, kiedy musimy zoptymalizować rozpuszczanie wielu związków chemicznych równocześnie. Jak przedstawiamy w Części 5, studia przeglądowe z miejsc o podobnym charakterze używane są jako wzorzec wstępny wskazania jakie surfaktanty mogą być w danym miejscu używane. Niemniej, nawet jeśli dwa miejsca zanieczyszczone są taką samą NAPL, należy przeprowadzić kolejny przegląd surfaktantów dla konkretnego terenu, z powodu wpływu lokalnego charakteru geochemicznego wód gruntowych i chemii minerałów warstwy wodonośnej.

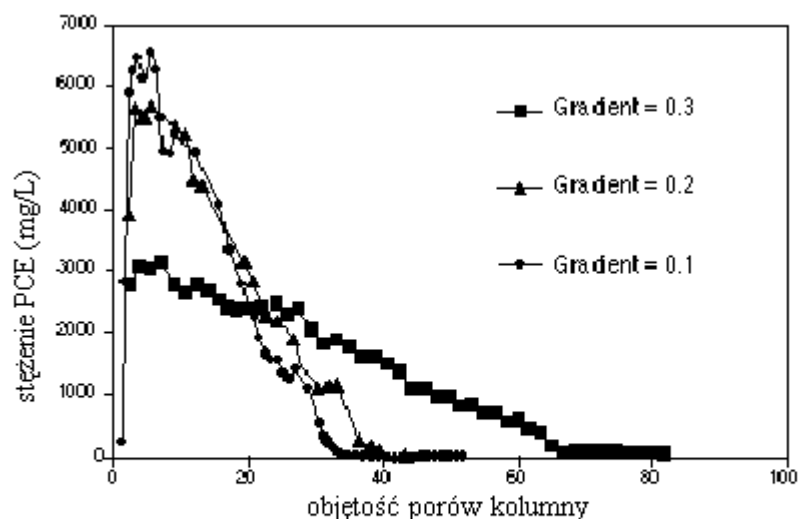
**Tablica 4-2**

Molarny Stosunek Rozpuszczalności (MSR) i  $\log K_m$  dla Czterochloroetyleny (PCE), Trójchloroetyleny (TCE), i 1,2-Dwuchloroetyleny dla Różnych Surfaktantów

| Zanieczyszczenie | Surfaktant | MSR  | $\log K_m$ |
|------------------|------------|------|------------|
| PCE              | SDS        | 0.39 | 4.5        |
|                  | T-MAZ 28   | 0.45 | 4.55       |
|                  | T-MAZ 20   | 2.27 | 4.9        |
|                  | T-MAZ 60   | 3.15 | 4.94       |
| TCE              | SDS        | 0.34 | 3.27       |
|                  | T-MAZ 28   | 1.68 | 3.66       |
|                  | T-MAZ 20   | 3.29 | 3.75       |
|                  | T-MAZ 60   | 3.95 | 3.77       |
| 1,2-DCE          | SDS        | 1.37 | 2.76       |
|                  | T-MAZ 28   | 2.46 | 2.85       |
|                  | T-MAZ 20   | 7.49 | 2.95       |
|                  | T-MAZ 60   | 6.91 | 2.94       |

Źródło: Shiau, i wsp., 1995.

Eksperymenty laboratoryjne (Pennel, i wsp., 1993; Abriola, i wsp., 1993; Longino i Kueper, 1995; Mason i Kueper, 1996) oraz polowe (Fountain, i wsp., 1996) wykazują, że proces rozpuszczania micelnego może być ograniczony kinetycznie. Studia te wykazują, że tempo rozpuszczania NAPL zależy od szeregu czynników, jak szybkość przepływu wody gruntowej i powierzchnia granicy faz NAPL-woda. Implikuje to niepełne odzwierciedlenie warunków terenowych przez laboratoryjne badania rozpuszczalności równowagowej (Abriola, i wsp., 1995). Rysunek 4-7 przedstawia wyniki Mason i Kueper (1996) uzyskane dla rozpuszczania kałuż PCE w jednowymiarowej kolumnie przy użycie zestawu surfaktantów. Jak widać najwyższe stężenie eluatu występuje najwcześniej, po czym zachodzi znaczne ogonowanie, aż do najniższych stężeń. Ponadto najwyższe stężenia maksymalne i najkrótsze ogonowanie obserwujemy dla mniejszych prędkości przepływu wody gruntowej. Ponieważ prędkość przepływu jest tu wyrażona w krotności objętości porów, nie oznacza to najwolniejszego czasowo procesu. Wskazuje to na lepsze efekty odkażania przy wolniejszym przepływie wody gruntowej, gdyż efektywność zależy od ilości zanieczyszczonej wody wydobytej z gruntu.

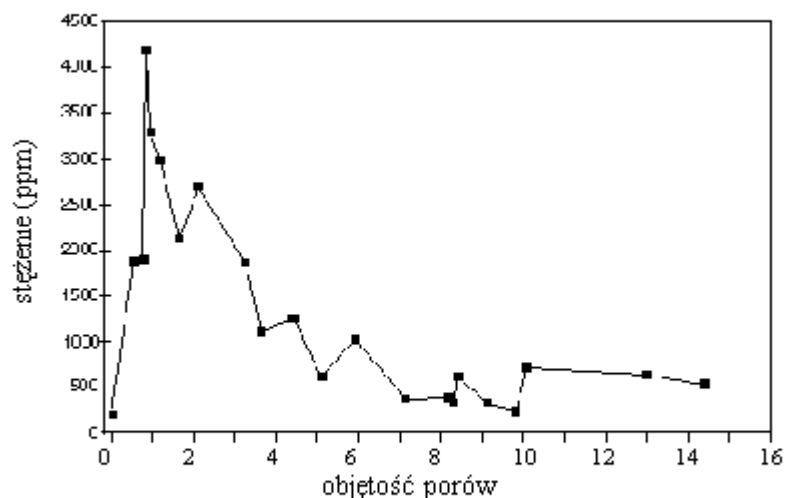


rys. 4-7

**zależność stężenia eluenta od objętości porów wprowadzonej dla rozpuszczenia micelnego kałuż PCE przy trzech gradientach hydraulicznych (za Mason i Kueper, 1996)**

Podobne zjawisko ogonowania zaobserwował Fountain, i wsp. (1996) w czasie doświadczeń polowych prowadzonych przy użyciu takiej samej mieszaniny surfaktantów jaka została użyta przy opracowaniu rysunku 4-7. Eksperyment Fountain, et al. (1996) obejmował rozpuszczanie resztkowych i kałuż PCE z naturalnej warstwy wodonośnej zlokalizowanej w Canadian Forces Base Borden. Rysunek 4-8 przedstawia wykres stężenia elutu w zależności od objętości porów. Najwyższe stężenia elutu występują na początku wymywania, po czym obserwujemy stopniowe obniżenie do najniższych stężeń. Wyższe stężenia na początku wymywania można tłumaczyć usuwaniem masy zawartej w soczewkach o relatywnie większej przepuszczalności. Późniejsze ogonowanie może być spowodowane częściowo przez transfer masy ograniczony dyfuzyjnie z soczewek względnie mało przepuszczalnych. Wymiana masy ograniczona dyfuzją może również wystąpić w regionach o dużej przepuszczalności, co zaobserwowano w poprzednio opisanym doświadczeniu laboratoryjnym. Warto zauważyć, że po zakończeniu próby polowej nierozpuszczalna faza DNAPL była nadal obecna w eluacie, którego stężenie już nie obniżało się.

Wnioskiem praktycznym z obserwacji nierównowagowej wymiany masy między NAPL i roztworem surfaktanta jest stwierdzenie, że dla usunięcia określonej masy NAPL potrzeba więcej czasu niż to wynika z obliczeń opartych o zależności zakładające równowagę wymiany międzyfazowej. Obliczenia takie mogą spowodować niedoszacowanie czasu i masy surfaktanta potrzebnych do wymycia określonej masy NAPL.



rys. 4-8  
zależność stężenia czterochloroetyleny (PCE) od objętości porów  
przepuszczonej przez strefę skażenia (Founain i wsp. 1996 )  
Reprinted by permission of Ground Water Publishing Company, Westerville, OH. Copyright 1995. All rights reserved

Niemniej analiza równowag podziałowych jest ważnym elementem porównywania i wyboru odpowiednich surfaktantów. Kiedy projektowany system oparty o analizę procesów równowagowych nie zapewnia skuteczności, zbędna będzie pogłębiona analiza procesów nierównowagowych. W celu przybliżenia czasu potrzebnego do przeprowadzenia wymywania metodą surfaktant-kosolwent można zastosować model nierównowagowy wymiany masy do obliczania liczby objętości porów ( więc również czasu operacji ) roztworu surfaktanta, jaka jest niezbędna dla uzyskania spodziewanego stopnia odkażenia. Zastosowanie symulacji numerycznych do projektowania wymywania metodą surfaktant-kosolwent omawiamy w Sekcji 5.4.

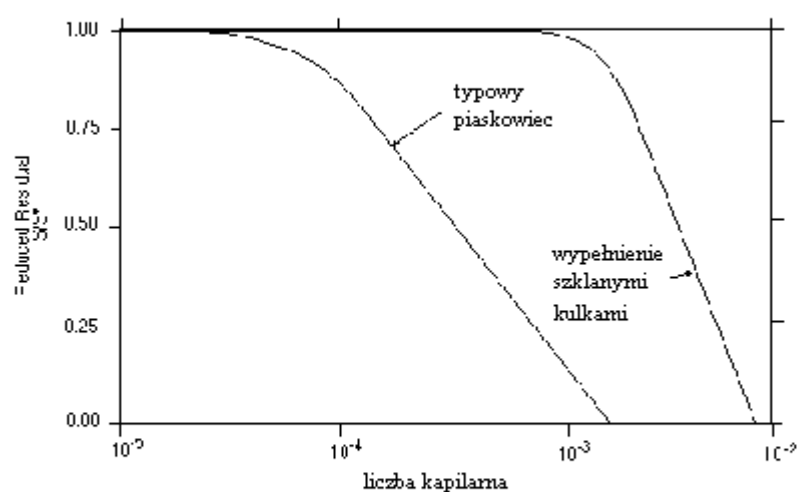
#### 4.1.3 Uruchomienie NAPL

Redukcja napięcia międzyfazowego NAPL-woda, wynikająca z dodania surfaktanta do roztworu wodnego, zredukuje również wpływ sił kapilarnych. Siły kapilarne odpowiadają za zatrzymywanie resztkowych NAPL i tworzenie kałuż NAPL. Jeśli napięcie międzyfazowe zostanie obniżone, można spodziewać się uruchomienia fizycznego NAPL. Może to być zjawiskiem pożądanym, kiedy pozwala to wydobyć LNAPL z powierzchni lustra wody przy pomocy pomp szlamujących, lub niepożądane w przypadku, kiedy DNAPL mogą być uruchomione pionowo zagłębiając się w podłoże.

Stopień redukcji napięcia międzyfazowego, wymaganej do uruchomienia resztkowych NAPL, najlepiej jest scharakteryzować przy pomocy liczby kapilarnej. Liczba kapilarna przedstawia stosunek sił lepkościowych (reprezentujących mobilność) do sił kapilarnych (zatrzymujących), co definiujemy jako :

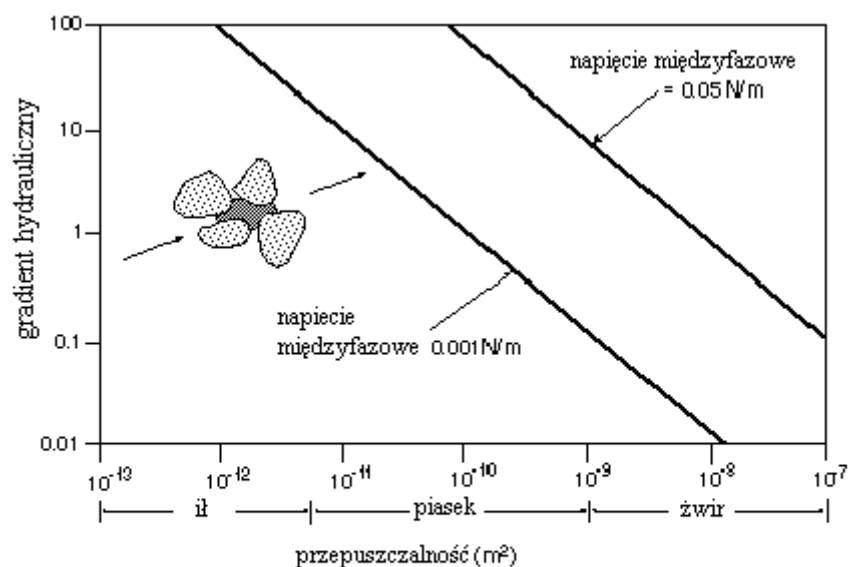
$$N_c = \frac{k_p g J}{\sigma} \quad (2)$$

$N_C$  - to liczba kapilarna,  $\rho$  – to gęstość wody,  $g$  - to przyspieszenie ziemskie,  $J$  - to gradient hydrauliczny (definiowany wcześniej jako  $v_h$ ), a  $\sigma$  - to napięcie powierzchniowe NAPL-woda. Rysunek 4-9 przedstawia zależność między liczbą kapilarną i stopniem redukcji resztek dla typowego piaskowca i dla wypełnienia szklanymi kulkami. Typowe środowiska porowate, takie jak drobny i średnio uziarniony piasek, znajdują się między tymi krzywymi granicznymi. Można spodziewać się zwiększenia stopnia uruchomienia resztek zarówno przez wzrost gradientu hydraulicznego jak i przez redukcję napięcia międzyfazowego.



rys. 4-9

Liczba kapilarna względem redukcji nasycenia resztkowego  
(źródło: Wilson i Conrad, 1994)



rys. 4-10

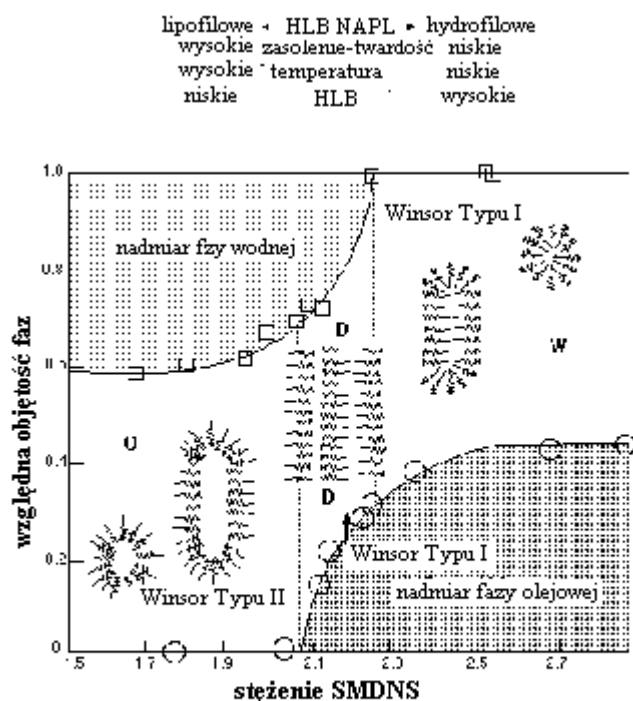
**zależność gradientu hydraulicznego od przepuszczalności dla całkowitego usunięcia i poziomego gradientu przy  $N_c = 1.3 \times 10^{-3}$**

Rysunek 4-10 przedstawia zależność między gradientem hydraulicznym i przepuszczalnością, dla całkowitego usunięcia resztek, wyliczoną przy użyciu danych dla piaskowca z rysunku 4-9. Wykres ten należy traktować jako ekstremalnie optymistyczny w zastosowaniu do struktury niezwiązanej, gdyż piaskowiec ma lepsze parametry uruchomienia niż typowy piasek. Niezależnie od faktu sporządzenia rysunku 4-10 dla nierealnych parametrów złoża, wskazuje on na konieczność wystąpienia ekstremalnie wysokich gradientów hydraulicznych dla uruchomienia znaczących ilości reszkowego zanieczyszczenia. Trudno jest uzyskać w praktyce na dłuższych odległościach gradient hydrauliczny przekraczający 0.5. Teraz jest oczywiste, że dla uruchomienia znaczących ilości zanieczyszczeń reszkowych z materiałów o drobniejszym uziarnieniu niż gruby piasek i żwir, jest potrzebna redukcja napięcia międzyfazowego.

Z rysunku 4-10 wynika, że dla gradientu hydraulicznego równego 0.5 napięcie międzyfazowe trzeba zredukować poniżej 0.001 N/m, jeśli zamierzamy uruchomić prawie całość zanieczyszczenia reszkowego w piasku i średniej i drobnej gradacji. Stopień obniżenia napięcia międzyfazowego NAPL-woda, spowodowany obecnością surfaktantów, silnie zależy od jakości zestawu surfaktant-NAPL. Wprawdzie wszystkie konwencjonalne surfaktanty powodują pewne obniżenie napięcia międzyfazowego, ale tylko określone rodzaje surfaktantów są zdolne do takiego obniżenia napięcia międzyfazowego, że jest ono wystarczające do uruchomienia znaczących ilości reszkowej NAPL. Często dla wystarczającego obniżenia napięcia międzyfazowego należy użyć dobrze zestawionej kombinacji surfaktantów, kosolwentów typu alkoholi oraz modyfikację zasolenia.

Przedstawiona powyżej analiza liczby kapilarnej stosuje się do przepływu ograniczonego do strumienia poziomego i nie uwzględnia grawitacji. Wpływ grawitacji na przepływ pionowy można uwzględnić wprowadzając parametr liczby wiązania ( $N_B$ ). Pennel i wsp. (1996) zastosowali kombinację liczby kapilarnej i liczby wiązania, jako liczbę całkowitego wychwytywania ( $N_T$ ) w celu zbadania mobilizacji reszkowych zanieczyszczeń przez dowolny przepływ zawierający pionowe i poziome składniki strumienia.

Uzyskanie ultraniskiego napięcia międzyfazowego zależy typu i stężenia surfaktanta, kosurfaktanta lub kosolwenta, zasolenia i temperatury. Równowagi fazowe istnieją w układzie NAPL-woda-surfaktant/kosolwent zależne od wielu warunków. Przypomnijmy, że fazę definiujemy jako oddzielny płyn posiadający charakterystyczną gęstość, lepkość i skład chemiczny. Rysunek 4-11 przedstawia diagram fazowy we współrzędnych względnej objętości każdej fazy i procentu wagowego surfaktanta (siarczany jedno- i dimetylnaftalenowy sodu, SMDNS) w układzie woda-surfaktant-1,2-DCE. W tym studium (Shiau i wsp., 1995) zastosowali jako kosurfaktant Aerosol OT (AOT) w stężeniu 0.5 % wag., w całym zakresie stężeń SMDNS, przy równych objętościach wody i NAPL.



rys. 4-11

Przykład diagramu fazowego układów Winsor 1,2-DCE /  
stężenie SMDNS przy 15 C i 0.5 % AOT (Shiau i wsp. 1995)

Prawa strona rysunku 4-11, odpowiadająca wysokim stężeniom SMDNS, charakteryzuje się oddzielnymi fazami - DNAPL i wodną, zawierającą micelle surfaktanta z rozpuszczonym 1,2-DCE. Micelle zbudowane są z monomerów surfaktanta, których ogony hydrofobowe skierowane są do wewnątrz. Taki układ nazywany jest **Winsor Typu I**, lub **typu II (-)**. Układ ten jest analogiczny do omawianych poprzednio układów rozpuszczania przez surfaktant, gdzie większość surfaktanta pozostaje w fazie wodnej, a odzysk zanieczyszczeń jest wzmacniany przez przechodzenie ich cząsteczek do miceli surfaktanta. Ten typ układu jest też nazywany mikroemulsją jednofazową (SPME). Są tu dwie fazy dominujące (woda i NAPL), a micelle surfaktanta pozostają tylko w jednej z nich - w wodzie.

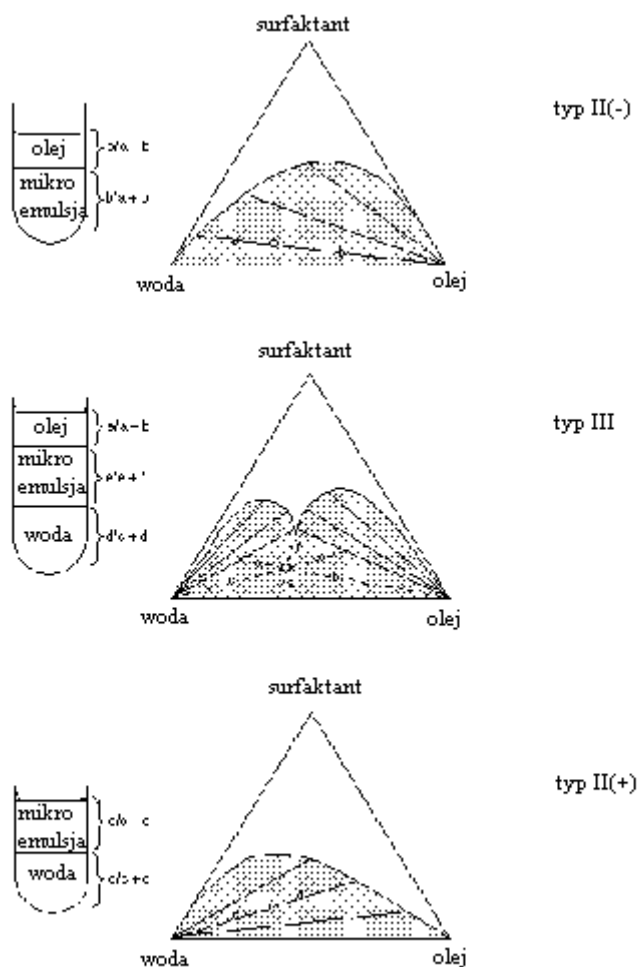
Kiedy na rysunku 4-11 stężenie SMDNS zmniejsza się, tworzy się oddzielna faza pośrednia mikroemulsji. Mikroemulsja jest stabilnym termodynamicznie roztworem miceli i strukturalnych agregatów miceli. Tworzenie się tej trzeciej fazy jest związane z uzyskaniem ultraniskiego napięcia międzyfazowego. W takich układach głównym mechanizmem jest uruchomienie NAPL wskutek zmniejszenia sił kapilarnych. Układy z fazą pośrednią mikroemulsji nazywane są **Winsor Typu III**, lub **typu III**. Dodatkowa faza tworząca się w tych układach posiada gęstość między wodą i NAPL, co uzasadnia nazwę "faza pośrednia"

Po kolejnym obniżeniu stężenia SMDNS na rysunku 4-11 widać, że oddzielna faza wodna jest w równowadze z fazą NAPL, bogatą w micelle surfaktanta zawierające wodę. Tworzące micelle cząsteczki surfaktanta układają się ogonami hydrofobowymi na zewnątrz, w kierunku fazy NAPL. Takie układy nazywane są **Winsor Typu II**, lub **typu II (+)**. Należy dołożyć starań by układ surfaktantów projektowany jako Winsor Typu I lub Winsor Typu III nie przekształcił się pod powierzchnią w układ Winsor Typu II, gdyż dojdzie wówczas do utraty znacznej ilości surfaktanta w wyniku przechodzenia do fazy NAPL.

Rysunek 4-11 wskazuje, że utworzenie się fazy pośredniej mikroemulsji nie jest zależne tylko od stężenia surfaktanta w układzie, lecz również od zasolenia i temperatury. W przypadku surfaktantów jonowych wysokie zasolenie powoduje przejście monomerów surfaktanta do fazy NAPL, przekształcając układ w Winsor Typu II, a niskie zasolenie przekształca układ w Winsor Typu I. O ile dodatek soli spowoduje przejście surfaktanta do fazy NAPL, to dodatek kosolwenta, takiego jak alkohol, może spowodować większą rozpuszczalność surfaktanta w wodzie. Zasolenie, przy którym tworzy się trzecia faza mikroemulsji nazywane jest często optymalnym zasoleniem. W rzeczywistości trzecia faza może tworzyć się w pewnym zakresie zasolenia, ale przechodzi w mieszaniny niestabilne na końcach okna zasolenia. Baran i wsp. (1994) wskazują, że okno zasolenia jest funkcją własności NAPL, surfaktanta i typu elektrolitu.

Jak można zaobserwować na rysunku 4-11, wysoka temperatura i niska liczba HLB powodują utworzenie układu Winsor Typu II, a niska temperatura i wysoka liczba HLB promują układ Winsor Typu I. Równowagi fazowe z udziałem surfaktantów niejonowych są szczególnie wrażliwe na temperaturę, natomiast układy oparte o jonowe surfaktanty są szczególnie wrażliwe na zasolenie. Przy projektowaniu wlewu uruchamiającego NAPL trzeba szczególnie dobrze poznać temperaturę i zasolenie strefy odkazanej. W pewnych przypadkach można zasolenie zmieniać przez wlew wstępny do warstwy wodonośnej, zawierający odpowiedni roztwór elektrolitu, lub wprowadzając sole jako część roztworu surfaktanta. W określonych okolicznościach, kiedy równowagi fazowe powinny być zmieniane przez liczbę HLB surfaktanta, użycie kosurfaktanta i użycie kosolwenta, takiego jak wodorozcieńczalne alkohole, wprowadzenie soli do warstwy wodonośnej może mieć niepożądane skutki (Shiau, i wsp., 1994).

Równowagi faz i ich skład można w układach surfaktant-NAPL-woda przedstawiać w postaci diagramów trójfazowych. Rysunek 4-12, na przykład, przedstawia diagramy trójfazowe dla układów typu II (-), typu III, i typu II (+). Każdy wierzchołek na tych wykresach oznacza 100 procentową zawartość określonego składnika. Surfactant, jako jeden ze składników, jest tu roztworem surfaktanta i kosurfaktanta lub kosolwenta. Zakrzywiona powierzchnia wewnątrz diagramów typu II (-) i typu II (+) nazywana jest obwiednią mieszalności (lub krzywą binodalną) i przedstawia granicę między układem jednofazowym, o całkowitej mieszalności, a układem dwufazowym. Dwie fazy poniżej obwiedni mieszalności składają się z fazy bogatej w wodę i fazy bogatej w NAPL, z surfaktantem rozdzielonym między dwie fazy. Linie proste poniżej obwiedni mieszalności zawierają informacje o proporcjach dwu faz w układzie i ich skład. Na przykład w układzie typu II (-) całkowity skład układu, przedstawiony przez otwarte kółka, zawiera fazę bogatą w NAPL obejmującą  $a/(a+b)$  wykresu. Faza bogata w wodę obejmuje  $b/(a+b)$  wykresu. Skład każdej fazy jest dany przez punkty końcowe linii (tj. punkty przecięcia obwiedni mieszalności).



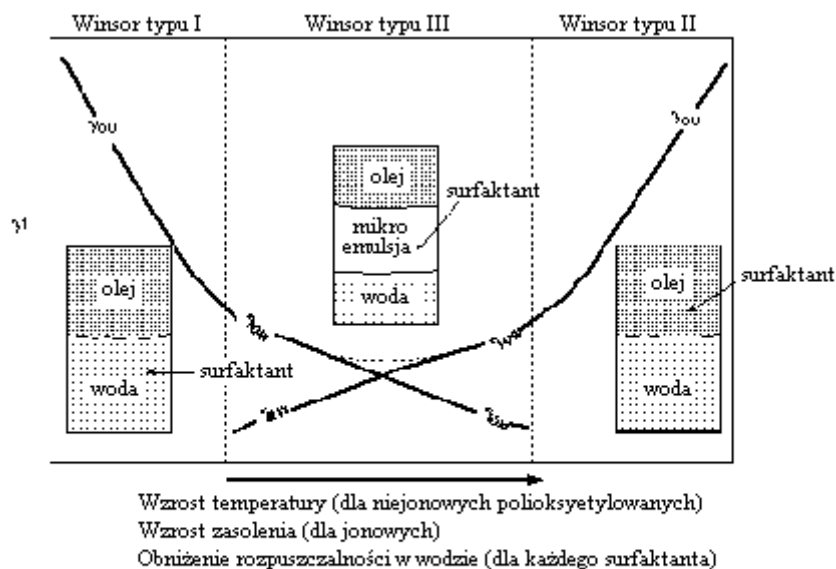
**rys. 4-12**  
**różne typy równowag fazowych**

W układzie II(-) nachylenie cięciw w dół do wierzchołka NAPL (olej) wskazuje na uprzywilejowane przejście surfaktanta do fazy bogatej w wodę. Faza ta nazywana jest na rysunku 4-12 mikroemulsją, co oznacza, że faza ta zawiera większość surfaktanta w postaci miceli. Jest to typ II(-), preferowany jako roztwór do wymywania przez rozpuszczanie przy pomocy surfaktanta. W układzie II(+) nachylenie cięciw w dół do wierzchołka "woda" wskazuje na uprzywilejowane przejście surfaktanta do fazy bogatej w NAPL. Faza bogata w NAPL jest tu nazywana mikroemulsją, co oznacza, że zawiera większość surfaktanta w postaci miceli. Często układ typu II(+) jest uważany jako niepożądany, z powodu przechodzenia większości surfaktanta do fazy NAPL, co stanowi stratę odczynnika z roztworu.

W układzie typu III tworzy się mikroemulsja jako trzecia faza, zdefiniowana składem wewnątrz trójkąta poniżej obwiedni mieszalności. Ta trzecia faza nazywana jest mikroemulsją, ponieważ stanowi stabilną mieszaninę NAPL, wody i miceli surfaktanta. Utworzenie układu typu III związane jest z uzyskaniem ultraniskiego napięcia powierzchniowego między mikroemulsją fazy pośredniej i zarówno fazą wodną i fazą NAPL. Dlatego układ typu III jest zalecany dla wymywania poprzez uruchomienie NAPL. Objętość zanieczyszczeń na jednostkę masy surfaktanta jest często nazywana parametrem rozpuszczania (West i Harwell, 1992). Parametr ten jest stosowany do wyznaczenia zawartości surfaktanta i zanieczyszczeń w odzyskiwanej fazie pośredniej. Informacja ta jest

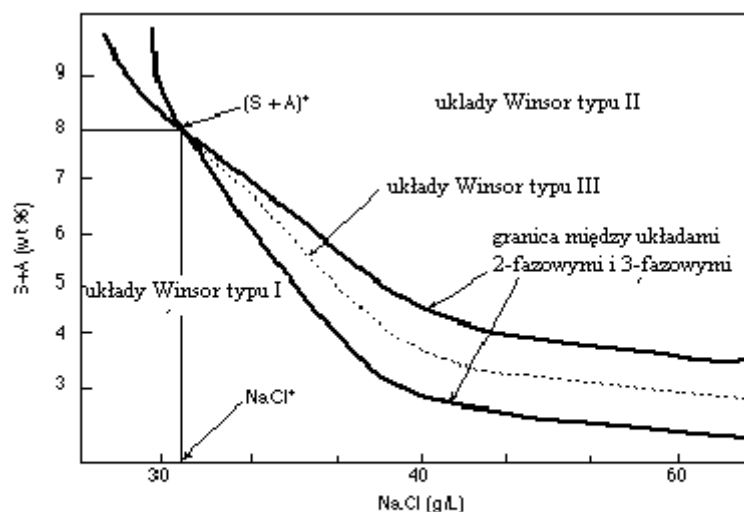
niezbędna do projektowania układu obróbki odzyskanego płynu. Układ trójfazowy był omawiany przez Lake (1989).

Zmienność napięcia międzyfazowego między układami Winsor Typu I, Winsor Typu II, i Winsor Typu III został przedstawiony schematycznie na rysunku 4-13. Widoczne jest obniżenie napięcia międzyfazowego kiedy układy Winsor Typu I lub Winsor Typu II zmierzają do układu Winsor Typu III. Rysunek wskazuje, że przesunięcie z lewa na prawo wykresu (od Winsor Typu I do Winsor Typu II) będzie zachodziło w rezultacie wzrostu temperatury (szczególnie dla surfaktantów niejonowych), wzrostu zasolenia (szczególnie dla surfaktantów jonowych) i przy obniżeniu rozpuszczalności surfaktanta w wodzie.



**rys. 4-13**  
**zależność równowag fazowych i wartości napięcia**  
**międzyfazowego (źródło West i Harvell, 1992)**

W projektowaniu wymywania przez uruchomienie NAPL można również posłużyć się diagramem trzyparametrowym. Takie diagramy uwzględniają zależności różnych parametrów układu i granic międzyfazowych. Rysunek 4-14 jest przekrojem trzyparametrowym zasolenia. Wykresy przedstawiają tu stężenia surfaktanta i kosurfaktanta względem stężenia NaCl, wyrażone jako masa NaCl na objętość układu (NAPL i wody). Przy określonym stężeniu surfaktanta i kosurfaktanta tworzenie się mikroemulsji w fazie pośredniej zachodzi tylko w pewnym zakresie stężeń NaCl. Kropkowana linia między dwoma ciągłymi liniami przedstawia równe zawartości NAPL i wody w fazie pośredniej. Punkt przecięcia dwu ciągłych linii określa układ jednofazowy zawierający tylko mikroemulsję. W tym punkcie jest maksimum parametru rozpuszczalności a napięcie międzyfazowe przyjmuje wartość zero (z powodu obecności tylko jednej fazy).



rys. 4-14

typowy diagram trójparametrowy (źródło: West i Harwell, 1992)

Na diagramie trójparametrowym można zmieniać parametry inne niż zasolenie. Na rysunku 4-14 stosunek surfaktanta (S) do kosurfaktanta (A) jest stały, podobnie jak stosunek wody do NAPL i temperatura. W celu zbadania równowag fazowych, możemy zmieniać jeden z pozostałych parametrów, jeśli założymy stałe zasolenie. Jest oczywiste, że gdy zamierzamy wytworzyć in situ mikroemulsję w fazie pośredniej, musimy liczyć się z jej wrażliwością na typ surfaktanta, jego stężenie, stosunek surfaktant-kosurfaktant lub kosolwent, zasolenie i temperaturę. Zmienność tych parametrów w czasie przepływu surfaktanta, związana z heterogenicznością warstwy wodonośnej, zmian sorpcji i nasycenia NAPL, może prowadzić do układów typu II(+) lub typu II(-), zawsze komplikując sytuację. Niewielka różnica w zdolności do sorpcji surfaktanta i kosurfaktanta na warstwie wodonośnej, może powodować rozdział chromatograficzny mieszaniny składników.

W typowym wymywaniu będzie również w pewnym stopniu występować rozpuszczanie NAPL. Stopień rozpuszczania towarzyszący uruchomieniu można stabilizować przez precyzyjny dobór surfaktanta, kosolwenta i elektrolitu. Dla zapobieżenia wymknięcia się układu poza projektowane parametry należy bardzo jasno ustawić mechanizm odkażania (tzn. uruchomienie, rozpuszczanie albo ich kombinację). Baran, i wsp. (1994a, 1994b) przedstawia taką dyskusję równowag fazowych dla układu surfaktant/kosolwent - DNAPL zawierającej rozpuszczalnik chlorowany.

Trzeba odnotować, że układy z mikroemulsją fazy pośredniej, z zastosowaniem iniekcji 5 do 10 procent objętości porów stężonego roztworu surfaktanta, były często używane w przemyśle naftowym w czasach wysokich cen ropy. Obniżenie cen ropy w latach 1980 i 1990-tych praktycznie wyeliminowały te układy surfaktantów z powodu kosztu użycia chemikaliów. Ostatnio zwrócono uwagę na układy o niskich stężeniach surfaktanta, które pozwalają na osiągnięcie ultraniskich lepkości bez tworzenia się mikroemulsji w fazie pośredniej. Układy te również można interpretować w kategorii typów II(+) i II(-) i można przedstawiać ich równowagi na diagramach trójfazowych, przedstawionych powyżej. Minimum napięcia międzyfazowego można w tych układach uzyskać przy CMC surfaktanta, która obniża się przez dodatek soli. Niektóre układy wykazują ultraniskie napięcie powierzchniowe przy stężeniu surfaktanta mniejszym niż 50 ppm. Ponieważ koszt wymywania z udziałem surfaktantów jest zbyt wysoki dla zastosowań ekologicznych oraz z

powodu komplikacji możliwych w czasie tworzenia in situ mikroemulsji w fazie pośredniej, przyszłe projekty wymywania NAPL poprzez ich uruchomienie prawdopodobnie będą ukierunkowane na zastosowanie rozcieńczonych układów surfaktant-kosolwent, uzyskujących ultraniskie napięcie międzyfazowe bez tworzenia mikroemulsji w fazie pośredniej.

#### 4.1.4 Sorpcja Surfaktanta

Adsorpcja surfaktanta na powierzchni ciał stałych może obniżać stężenie wolnego surfaktanta w roztworze wodnym. Głównym problemem jest adsorpcja na powierzchni minerałów. Kiedy stopień adsorpcji jest znaczny, stężenie surfaktanta może spaść poniżej CMC, co spowoduje zanik zdolności roztworu surfaktanta do rozpuszczania NAPL. Udział masy surfaktanta mogącej zaadsorbować się powinien być brany pod uwagę przy projektowaniu stężenia roztworu do iniekcji. Niezależnie od zmniejszenia ilości monomeru surfaktanta potrzebnej do utworzenia miceli, adsorpcja może spowodować obniżenie szybkości przemieszczania się surfaktanta w stosunku do szybkości wody gruntowej. To również należy wziąć pod uwagę przy oszacowaniu czasu przemieszczania się i okresów pobierania próbek. Ponadto zaadsorbowany surfaktant powinien zostać zdesorbowany po zakończeniu odkażania, szczególnie jeśli surfaktant jest trujący i może pogorszyć jakość wody gruntowej.

Oprócz adsorpcji na powierzchniach minerałów należy rozważyć przechodzenie surfaktanta do fazy NAPL. Wszystkie surfaktanty cechują się określoną rozpuszczalnością w NAPL, której wielkość obrazuje liczba HLB. Znaczące przejście surfaktanta do fazy NAPL spowoduje zredukowanie stężenia surfaktanta w roztworze wodnym i będzie prowadzić do ograniczenia ruchliwości roztworu surfaktanta. Po oszacowaniu objętości NAPL w zanieczyszczonym miejscu i przeprowadzeniu laboratoryjnych badań równowag fazowych, przed iniekcją surfaktanta, można oszacować jego dodatkową masę kompensującą stratę wskutek przejścia do fazy NAPL.

Stopień sorpcji surfaktanta w roztworze wodnym zależy głównie od natury hydrofilowej głowy monomeru surfaktanta. Na ogół surfaktanty kationowe wykazują zdolność sorpcji na powierzchniach minerałów. Anionowe surfaktanty mniej adsorbują się niż niejonowe i dużo mniej niż kationowe. Stopień sorpcji kationowych surfaktantów jest tak duży, że niektórzy autorzy proponują tworzenie stref sorpcyjnych in-situ przez ukierunkowaną iniekcję tych związków na drodze strumienia zanieczyszczeń (Hayworth i Burris, 1996; Westall, i wsp., 1994).

Adeel i Luthy (1995) wykazali, że sorpcja Triton X-100 (surfaktant niejonowy) na osadach warstwy wodonośnej jest procesem ograniczonym kinetycznie oraz, że stopień sorpcji jest zależny od stężenia. Wynika stąd potrzeba długiego czasu wymywania czystą wodą dla zdesorbowania surfaktantów z osadów warstwy wodonośnej w celu zakończenia procedury oczyszczania. Udział sorpcji występującej w konkretnym miejscu jest cechą specyficzną dla terenu i powinien być zbadany laboratoryjnie przy udziale testów na kolumnach, zanim zdecydujemy się na doświadczenia polowe i wdrożenie na pełną skalę. Liczni autorzy prowadzili badania nad sorpcją surfaktantów : Sabatini, i wsp. (1995); Abdul i Gibson (1991); Holsen, i wsp. (1991); Narkis i Ben-David (1985); Di Toro, i wsp. (1990); Rouse i Sabatini (1993); oraz Urano, i wsp. (1984).

#### **4.1.5 Degradacja Surfaktantu**

Degradacja surfaktantu, a szczególnie biodegradacja, jest szczególnie interesująca z wielu powodów. Podczas wymywania biodegradacja jest niepożądana ponieważ będzie obniżać stężenie surfaktanta potrzebnego do usuwania NAPL. Później, po zakończeniu wymywania jest zjawiskiem korzystnym dla całkowitego usunięcia resztek surfaktanta, aby nie pozostawały w środowisku podziemnym. Biodegradacja jest również elementem obróbki biologicznej odzyskanych płynów.

Biodegradacja surfaktantów jest złożonym zagadnieniem, intensywnie badanym przez przemysł środków czystości. Można przedstawić kilka uogólnień dotyczących biodegradowalności surfaktantów. Degradowalność surfaktanta powinna być skonsultowana z dostawcą. W celu zdefiniowania specyficznego wpływu terenu na biodegradowalność muszą być wykonane testy laboratoryjne. Możliwości badań laboratoryjnych w tym zakresie przedstawiono w Części 5.

Istotną rolę w degradacji surfaktanta odgrywa jego stężenie. Roztwory surfaktantów o dużych stężeniach mogą być bardzo szkodliwe dla mikroorganizmów, a nawet zabójcze. Granica szkodliwości zależy od typu surfaktanta i gatunków bakterii obecnych w gruncie. W czasie operacji wymywania jest dość prawdopodobnym zachowanie stężenia surfaktanta w głębi strumienia chemikaliów na wystarczająco wysokim poziomie aby zapobiec znaczącej degradacji. W dodatku tlen i inne akceptory elektronów również będą tam obecne w stężeniach znacznie mniejszych od stężenia surfaktanta, co znów spowolni degradację. Warunki w centrum strumienia roztworu surfaktanta utrzymują biodegradację na niskim poziomie.

Po zakończeniu wlewu surfaktanta często jest niezbędne przepłukanie strefy odkażanej dużą ilością wody dla maksymalnego usunięcia surfaktanta i zanieczyszczenia. Na przykład 13 z 26 przedstawionych w Dodatku A projektów zakończono wlewnem wody. Nawet jeśli surfaktant nie stanowi zagrożenia dla zdrowia człowieka lub dla środowiska, należy doprowadzić całą ilość pozostałego surfaktanta do biodegradacji. Większość surfaktantów może ulegać biodegradacji, w zależności od warunków środowiska podziemnego po wymywaniu. Może na przykład wystąpić biodegradacja aerobowa w warunkach stałego dopływu natlenionej wody gruntowej. Jeśli natomiast dopływ tlenu jest niewystarczający, wystąpi biodegradacja anaerobowa lub beztlenowa. Biodegradacja anaerobowa jest najczęściej mniej intensywna i procesy takie są wolniejsze. Dlatego kiedy spodziewamy się pozostawiania surfaktanta w gruncie, wymaga to znów badań laboratoryjnych i prób polowych.

#### **4.1.6 Toksyczność**

Toksyczność surfaktanta wybieranego do celów odkażania musi być zanalizowana już na etapie projektowania. Toksyczność surfaktantów dla ludzi, mikroorganizmów i różnych wodnych żywych organizmów występuje z różnym natężeniem. Kationowe surfaktanty są przy tym bardziej trujące niż anionowe czy niejonowe. Stwierdzenie toksyczności surfaktanta może być głównym ograniczeniem upowszechnienia tej technologii w płytkich utworach, co powoduje zainteresowanie wielu naukowców użyciem surfaktantów spożywczych do celów odkażania gruntu. (Shiau, i wsp., 1995; Sabatini, i wsp., 1995).

Ostatnio społeczność naukowa skupiła uwagę na zagrożeniu ze strony wielu związków antropogenicznego pochodzenia, posiadających zdolność do imitowania aktywności biologicznej estrogenów hormonów żeńskich. Pewne typy estrogenów, stosowanych w dużych dawkach, wiązane są z powstawaniem raka i innych schorzeń. Kilka surfaktantów i produktów ich degradacji było obiektem badań aktywności w charakterze estrogenów, prowadzonych przez Routledge i Sumpter (1996). Żaden ze starszych surfaktantów nie wykazuje takich właściwości. Produkty degradacji liniowych sulfonianów alkilobenzenowych również nie wykazują aktywności estrogenów. Polietoksylogowane alkilofenole degradują się do trwałych metabolitów o słabym charakterze estrogenów. Inni naukowcy twierdzą, że surfaktanty i produkty ich degradacji mogą mieć inny trujący wpływ na wodne organizmy żywe (Ankley i Burkhard, 1992). Zdolność surfaktanta i produktów jego degradacji do wykazywania aktywności estrogenu oraz innych trujących wpływów jest zagadnieniem, które powinno być postawione przed producentem surfaktanta. Prawdopodobnie w czasie następnych kilku lat przeprowadzone zostaną kolejne badania znanych i nowych imitacji estrogenów.

#### **4.1.7 Tworzenie Makroemulsji**

W aspekcie powodzenia wymywania metodą surfaktant-kosolwent powstawanie makroemulsji jest niepożądaną dyspersją dwu niemieszających się płynów takich jak NAPL i woda. Kiedy jeden płyn jest rozpraszany w drugim, małe krople posiadają duży udział w powierzchni międzyfazowej i zwiększają międzyfazową energię swobodną układu. W przypadku płynów czystych, krople mogą szybko połączyć się, odtworzyć dwie fazy i zminimalizować powierzchnię międzyfazową. Emulsje takie są niestabilne. Obecność surfaktanta stabilizuje w pewnym stopniu emulsję przez zmniejszenie napięcia międzyfazowego i szybkości koalescencji. Na ogół makroemulsje (co je różni od mikroemulsji) są niepożądane z powodu ograniczenia przepuszczalności struktury wskutek zatykania porów. Emulsje klasyfikowane są według jakości fazy rozproszonej : olej w wodzie (o/w) lub woda w oleju (w/o). Faza niezdypergowana jest fazą ciągłą. Emulsję można łatwo rozcieńczyć płynem fazy ciągłej, natomiast trudno rozcieńczyć ją płynem fazy zdypergowanej. Więc emulsje o/w łatwo rozcieńczyć wodą. Jeśli rozcieńczy się ją dużą ilością fazy zdypergowanej, emulsja może "odwrócić się" i faza rozproszona stanie się fazą ciągłą.

W tworzeniu emulsji odgrywają swoją rolę: charakter chemiczny surfaktanta, faz rozproszonej i rozpraszającej, oraz temperatura roztworu. Charakter emulsji może więc zmienić się po zmianie chemii układu. Na przykład mydła jednowartościowe stabilizują emulsje o/w, a mydła połączone z jonami wielowartościowymi stabilizują emulsje w/o. W czasie wymywania z gruntu może zdarzyć się inwersja emulsji, kiedy surfaktant będący solą sodu użyty zostanie do gruntu o dużym stężeniu soli wapnia, co spowoduje wymianę kationu.

Problemem wielu operacji wymywania z udziałem wodnego roztworu surfaktanta jest tworzenie emulsji NAPL typu w/o. Emulsje takie, kiedy utworzą się są wysokolepkie i względnie mało mobilne. Jakość emulsji jest krytycznym elementem odkażania, ponieważ może zdarzyć się uwięzienie zanieczyszczenia w mało mobilnej postaci. Jak już wspomniano, emulsja po inwersji będzie trudno rozcieńczalna wodą. Z powodu niestabilności, typowej dla emulsji, jej powstanie grozi kolapsem. Co gorsza, może to trwać przez miesiące. Na etapie weryfikacji projektu układu należy szczególnie dobrze rozważyć tworzenie się emulsji, gdyż zależne jest to od wielu czynników, w tym od rodzaju surfaktanta i jego stężenia,

kosurfaktanta lub kosolwenta i ich stężeń, chemii warstwy wodonośnej i rodzaju usuwanego zanieczyszczenia.

## 4.2 Alkohole

---

### *Treść*

Część ta przedstawia zasadę działania alkoholi w układach odkażania podpowierzchniowego, szczególnie zastosowanie alkoholi bez używania surfaktantów. Czytelnicy zaznajomieni z wymywaniem kosolwentem i alkoholem mogą pominąć tę część.

### *Konspekt*

- Alkohole częściowo mieszają się z wodą i NAPL. W zależności od typu alkoholu i typu NAPL, alkohol będzie przechodził z jednej fazy do drugiej. Alkohole preferujące NAPL powodują pęcznienie tej fazy i obniżają jej gęstość.
- Kiedy alkohole używane są z surfaktantami, nazywane są zwykle kosolwentami lub kosurfaktantami. Termin wymywanie kosolwentem często używany jest do iniekcji roztworów alkoholi o niskim stężeniu bez równoczesnego użycia surfaktantów.
- Termin wymywanie alkoholem odnosi się do użycia roztworów alkoholi o bardzo dużym stężeniu lub czystego alkoholu.
- Alkohole mają zdolność do zwiększania rozpuszczalności NAPL w wodzie i obniżania napięcia powierzchniowego NAPL-woda. Zależnie od wyboru alkoholu i stężenia roztworu, alkohole mogą zostać użyte do wymywania przez rozpuszczanie, wymywania przez uruchomienie lub wymywania przez rozpuszczanie i uruchomienie.
- Kiedy dodamy dostateczną ilość alkoholu do roztworu wodnego, napięcie powierzchniowe NAPL-woda zredukowane zostanie do zera, przekształcając dwie fazy w jeden płyn. Zależnie od względnego udziału wody, NAPL i alkoholu w mieszaninie, płyn ten będzie cięższy lub lżejszy od wody.
- Równowagowy podział alkoholu i liczba faz występujących w układzie alkohol-woda-NAPL może być przedstawiony w postaci diagramu trójfazowego.
- Sorpcja alkoholi do złoża warstwy wodonośnej na ogół nie występuje. O ile duże stężenia alkoholu mogą być trujące dla organizmów występujących w naturalnym środowisku warstwy wodonośnej, to małe stężenie alkoholi zwykle są szybko biodegradowalne w tym środowisku.

- Podobnie jak w przypadku surfaktantów, wymagane jest, dla celów odkażania, dokładne sprawdzenie laboratoryjne doboru rodzaju alkoholu do typu NAPL.

---

#### 4.2.1 Podstawowa Chemia

Zaletą wmywania przy pomocy alkoholi, jako technologii odkażania od NAPL, jest fakt, że liczne alkohole są częściowo mieszalne z wodą oraz z NAPL. Umożliwia to wzrost rozpuszczalności w wodzie wielu trudno rozpuszczalnych związków organicznych. Kiedy do układu NAPL-woda dodamy wystarczającą ilość alkoholu, rozpuszczalność NAPL dojdzie do nieskończonej i powstanie jedna faza ciekła, jako wynik obniżenia napięcia międzyfazowego do zera.

Jak stwierdzono w poprzednich częściach, alkohole można również używać w kombinacji z surfaktantami dla poprawienia efektywności układu wmywania surfaktantem. Alkohole te nazywane są często kosurfaktantami lub kosolwentami. Terminologia ta utrwaliła się w przemyśle naftowym, gdzie alkohole były czasem używane do optymalizacji układów wmywania surfaktantami stosowanymi do poprawienia odzysku ropy. Termin wmywanie kosolwentem odnosi się do iniekcji roztworu alkoholu o niskim stężeniu bez dodatku surfaktantów. Ta terminologia powstała wśród fachowców od hydrogeologii zanieczyszczeń, niezależnie od jej stosowaniu w przemyśle naftowym. Termin wmywanie alkoholem jest używany do opisu iniekcji stężonych mieszanin woda-alkohol lub czystego alkoholu.

Tablica 4-3 przedstawia własności różnych alkoholi, które są obecnie brane pod uwagę przy projektowaniu odkażania środowiska. Są to alkohole niskocząsteczkowe całkowicie rozpuszczalne w wodzie. Z tablicy również wynika, że gęstość tych alkoholi jest mniejsza od gęstości wody. Może to być korzystne dla uruchomienia NAPL w górę, ale będzie niekorzystne dla wprowadzenia roztworów poniżej lustra wody.

**Tablica 4-3**

Własności fizyczne wybranych alkoholi

| Alkohol          | Gęstość<br>(g/cc) | Lepkość<br>(cP) | Rozpuszczalność w wodzie<br>(wt % @ 25C) |
|------------------|-------------------|-----------------|------------------------------------------|
| Metanol          | 0.791             | 0.597           | całkowita                                |
| Etanol           | 0.789             | 1.2             | całkowita                                |
| 1-Propanol       | 0.804             | 2.25            | całkowita                                |
| 2-Propanol (IPA) | 0.785             | 2.5             | całkowita                                |

Źródło: Verschueren, 1983; Weast, 1986.

#### 4.2.2 Rozpuszczanie NAPL i Desorpcja Zanieczyszczeń

Alkohole przy niskich stężeniach wykazują zdolność do zwiększania rozpuszczalności w wodzie wielu zanieczyszczeń organicznych, co nazywane jest efektem kosolwenta. Nazwa wymywanie kosolwentem obejmuje iniekcję roztworu alkoholu o małym stężeniu (tj. od 1 do 5 procent), tak dobranym, aby układ pozostał w dwu fazach NAPL i wodnej. Stopień wzrostu rozpuszczalności występujący po wlewie kosolwentu nie zależy tylko od stężenia alkoholu, ale również od składu jakościowego NAPL. Wymywanie rozcieńczonym roztworem alkoholu wymaga wielokrotności objętości porów dla uzyskania odpowiedniego skutku operacji. Natomiast wlew alkoholu o dużym stężeniu (70 do 90 procent) pozwala na znaczne uruchomienie NAPL.

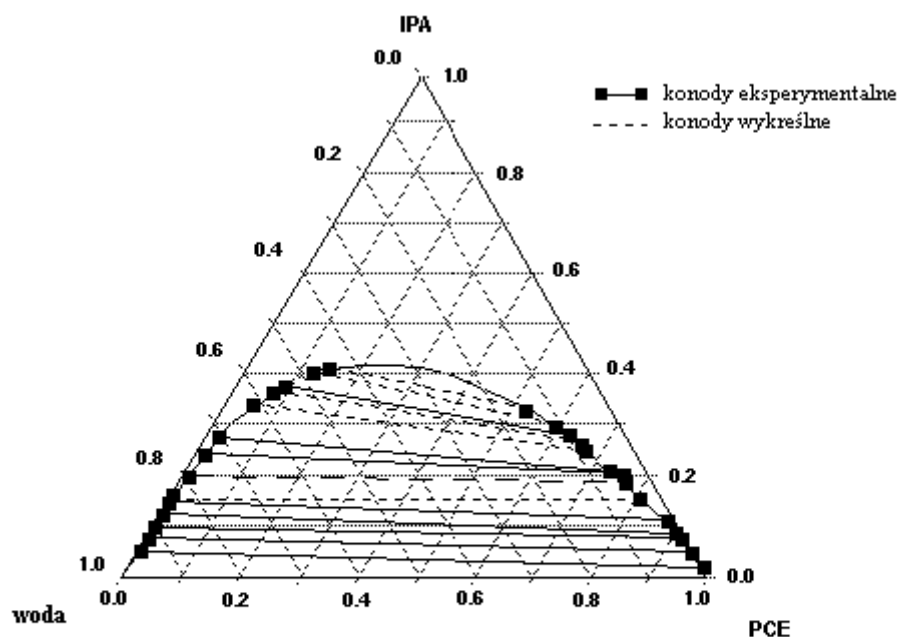
Obecność alkoholu w wodzie również redukuje udział sorpcji zanieczyszczeń na cząstkach stałych. Równanie opisujące zjawisko redukcji osadzania się zanieczyszczeń na ciałach stałych w funkcji stężenia alkoholu w roztworze przedstawiają Rao, i wsp. (1985) :

$$\ln \left( \frac{K_p^m}{K_p^w} \right) = -\alpha \sigma^c f^c \quad (3)$$

gdzie  $K_p^m$  jest współczynnikiem podziału dla układu woda-alkohol,  $K_p^w$  jest współczynnikiem podziału dla wody,  $\alpha$  jest stałą wyznaczoną doświadczalnie,  $\sigma^c$  jest parametrem przedstawiającym powierzchnię węglowodorową i polarną cząsteczki zanieczyszczenia, a  $f^c$  jest udziałem ilościowym alkoholu w roztworze. Wprawdzie obiektem zainteresowania tej Instrukcji jest usuwanie nierozpuszczalnej fazy NAPL, ale wymywanie rozcieńczonym roztworem alkoholi ma również znaczenie dla usuwania organicznych zanieczyszczeń zaadsorbowanych niezależnie od współistnienia z fazą NAPL (dotyczy to również niektórych surfaktantów).

#### 4.2.3 Uruchomianie NAPL i Ekstrakcja z Mieszanin

Wprowadzenie do układu NAPL-woda średnich lub dużych ilości alkoholu spowoduje jego podział między fazę wodną i NAPL, co odbije się na własnościach NAPL : lepkości, gęstości, rozpuszczalności i napięciu międzyfazowym (Lunn i Kueper, 1996). Jeśli dodamy wystarczającą ilość alkoholu, dojdzie do rozpuszczenia NAPL w mieszaninie alkoholu z wodą. Najlepiej to zilustrować na diagramie trójfazowym. Na rysunku 4-15 przedstawiamy diagram trójfazowy układu 2-propanol(IPA)-woda-PCE. Stężenia w układzie reprezentowane przez punkty powyżej obwiedni mieszalności - krzywej binodalnej - dotyczą jednej wspólnej fazy. Poniżej krzywej binodalnej występuje układ dwufazowy, w którym alkohol jest podzielony na fazę wodną i PCE. Końce cięciw ( punkty ich przecięcia z krzywą binodalną) wskazują względne udziały NAPL i fazy wodnej w układzie oraz skład każdej z faz.



rys. 4-15  
diagram trójfazowy IPA-woda-PCE

Diagramy trójfazowe, na których konody nachylone są w dół do wierzchołka "NAPL", przedstawiają układy o preferencji rozpuszczania alkoholu w wodzie. Jeśli stężenie alkoholu utrzymuje się poniżej krzywej binodalnej, głównym mechanizmem wymywania będzie rozpuszczanie NAPL. Proces takiego rozpuszczania będzie ograniczony kinetycznie wymianą masy (Imhoff, i wsp., 1995). Uruchomienie NAPL może również wynikać ze znacznego obniżenia napięcia międzyfazowego. W wypadku stężenia alkoholu przekraczającego krzywą binodalną, napięcie międzyfazowe zredukowane jest do zera, powodując całkowitą mieszalność i uruchomienie NAPL. O gęstości powstałej tak mieszaniny decydować będą początkowa gęstość NAPL i względne udziały w układzie wody, NAPL i alkoholu.

Diagramy trójfazowe, na których konody nachylone są w dół do wierzchołka "woda", przedstawiają układy o preferencji rozpuszczania alkoholu w NAPL. Jeśli stężenie alkoholu utrzymuje się poniżej krzywej binodalnej, głównym mechanizmem wymywania będzie uruchomienie NAPL z powodu obniżenia napięcia międzyfazowego i spęczenia fazy NAPL. Również wystąpi jakiś stopień wzmocnienia rozpuszczalności. Podobnie jak w powyżej omówionym układzie, w wypadku stężenia alkoholu przekraczającego krzywą binodalną, napięcie międzyfazowe zredukowane jest do zera, powodując całkowitą mieszalność. Głównym mechanizmem wymywania będzie tu uruchomienie NAPL (ekstrakcja z mieszaniny). O gęstości powstałej tak mieszaniny decydować będą początkowa gęstość NAPL i względne udziały składników układu.

Trójfazowe diagramy dla wielu układów alkohol-rozpuszczalnik chlorowany prezentują autorzy szeregu prac: Brandes (1992); Falta, i wsp. (1996); oraz Lunn i Kueper (1996, 1997). Prac Lunn i Kueper (1997) wykazuje przydatność diagramów równowag trójfazowych do przewidywania wyników dwuwymiarowych doświadczeń laboratoryjnych z udziałem jednoskładnikowej DNAPL, tj. PCE. Prace Peters i Luthy (1993) oraz Luthy, i wsp. (1992) wykazały możliwość przewidywania zachowania się układów wieloskładnikowych z udziałem kreozytu i smoły węglowej przy pomocy diagramów trójfazowych. W pracy tej

przedstawiono z powodzeniem wieloskładnikową NAPL jako jeden pseudoskładnik na diagramie trójfazowym. Również wymywanie alkoholem DNAPL, zawierającej kreozot i smołę węglową, omawiają Hayden i Van der Hoven (1996). Czasami różne alkohole są używane w zestawach dla uzyskania optymalnej efektywności. Korzystne może być, na przykład, zestawienie alkoholu lepiej mieszającego się z NAPL z alkoholem lepiej rozpuszczalnym w wodzie.

#### **4.2.4 Sorpcja Alkoholu**

Sorpcja alkoholu do stałych składników warstwy wodonośnej w zasadzie nie zdarza się w układach odkażania środowiska. Efekt kosolwenta, wynikający z dodatku alkoholu do roztworu wodnego, powoduje desorpcję zanieczyszczenia organicznego z cząstek stałych warstwy wodonośnej, co uzasadnia zalecenie takiego dodatku polepszającego układy "pompowo-obróbkowe" w przypadku ograniczeń dla usuwania zanieczyszczeń z powodu kinetyki desorpcji z cząstek stałych warstwy wodonośnej. Mechanizm ten nie wynika z konkurencyjności alkoholu do punktów sorpcji.

#### **4.2.5 Degradacja Alkoholu**

Większość kwestii poruszanych wyżej w dyskusji o degradacji surfaktantów dotyczy również alkoholi. Wprawdzie alkohole o dużym stężeniu mogą być trujące dla mikroorganizmów podziemia, lecz rozcieńczone (poniżej 1 procenta) alkohole są łatwo biodegradowalne (Brusseau, i wsp., 1995). Jest to istotne dla zastosowań do odkażania środowiska przy pomocy roztworów alkoholi o dużym stężeniu, wlewanych w celu rozpuszczenia i uruchomienia NAPL. Duże straty alkoholu wskutek biodegradacji nie występują. Pozostające po odkażaniu niskie stężenia alkoholu są szybko degradowane biologicznie.

#### **4.2.6 Toksyczność**

Alkohole stosowane do wymywania kosolwentem są na ogół trujące przy dużych stężeniach. Ponadto stężone roztwory alkoholi mogą być palne i eksplozywne, co wymaga ostrożności w czasie transportu, przeróbki i iniekcji. Toksyczne własności alkoholi wymagają upewnienia się o możliwości usunięcia spod powierzchni całej ilości alkoholu tam wprowadzanego. Zazwyczaj potrzebna jest pełna charakterystyka przepływów w miejscu przeznaczonym do odkażania. Dobrze jest wprowadzić w tym celu nietoksyczny wskaźnik między studnie iniekcyjną i wydobywczą, oraz wykonać test przed wprowadzeniem alkoholu, w celu upewnienia się o możliwości wydobywania całej ilości wlewanego roztworu.

### **4.3 Skuteczność wymywania**

---

#### ***Treść***

Podstawą efektywności wymywania metodą surfaktant-kosolwent jest zdolność płynów iniekcyjnych do penetracji regionów podziemia zawierających resztkowe i kałuże NAPL. Zdolność ta jest przedstawiana jako sprawność wymiatania. Termin ten jest używany szeroko w przemyśle naftowym dla scharakteryzowania efektywności procesu odzysku ropy przy udziale wlewu usprawniającego. Czytelnicy obeznani z operacjami usprawniania odzysku ropy mogą pominąć tą część.

## Konspekt

- Sprawność wymiatania zależy od równomierności kontaktu płynu iniekcyjnego z zamierzonym celem, tj. rejonem zanieczyszczeń. Jest ona na ogół niższa w silnie heterogenicznych warstwach wodonośnych.
- Stosunek mobilności charakteryzuje mobilność jednej fazy względem innej.
- Kiedy mniej lepki płyn wypiera bardziej lepki płyn, mogą tworzyć się niestabilne hydrodynamiczne palce, co powoduje omijanie lub przedwczesne przełamanie płynu wypieranego.
- Stosunek mobilności może być modyfikowany przez dodawanie polimerów do płynów iniekcyjnych. Prawidłowe dobranie tego dodatku może poprawić sprawność wymiatania. Stosowanie odczynników, takich jak polimery, jest praktyką standardową w przemyśle naftowym.
- Dla poprawienia sprawności wymiatania można stosować piany do redukcji przepuszczalności stref łatwoprzepuszczalnych, w celu przeprowadzenia płynów przez strefy trudnoprzepuszczalne, które inaczej zostałyby ominięte.

---

Sprawność wymiatania równomierność kontaktu płynu iniekcyjnego z obszarem zanieczyszczonym przez NAPL. .

Na sprawność wymiatania ma wpływ heterogeniczność warstwy wodonośnej, jak również charakterystyka NAPL i fazy wypierającej. Warstwa wodonośna heterogeniczna ma niższą sprawność wymiatania, gdyż roztwór iniekcyjny będzie miał w niej tendencję do przemieszczania się przez regiony o większej przepuszczalności. Jeśli roztwór zawierający surfaktant i kosolwent może uzyskać kontakt z 60-cioma procentami soczewek i warstw zawierających NAPL, 40 procent NAPL pozostanie w warstwie wodonośnej, co spowoduje uzyskanie sprawności wymiatania mniejszej niż 60 procent.

Obok heterogeniczności warstwy wodonośnej, sprawność wymiatania będzie funkcją lepkości NAPL i lepkości roztworu surfaktant-kosolwent. Jest to najlepiej charakteryzowane przez względną mobilność każdej fazy, zdefiniowaną następująco :

$$M_R = \mu_N k_r^w / \mu_w k_r^N \quad (4)$$

gdzie  $M_R$  jest stosunkiem mobilności,  $\mu_N$  jest lepkością fazy niezwilżającej,  $k_r^w$  jest względną przepuszczalnością dla fazy zwilżającej,  $\mu_w$  jest lepkością fazy zwilżającej, a  $k_r^N$  jest względną przepuszczalnością dla fazy niezwilżającej. W większości prac polowych woda będzie fazą zwilżającą wobec NAPL.

Stosunek mobilności decyduje jak faza wypierająca przemieszcza się względem NAPL w środowisku porowatym, przy różnych stanach nasycenia NAPL. Mniejszy od 1 stosunek mobilności wskazuje na większą szybkość przemieszczania się NAPL względem fazy wypierającej w środowisku porowatym. Stosunek mobilności większy od 1 wskazuje, że faza

wypierająca przemieszcza się szybciej od NAPL w środowisku porowatym. Większy od 1 stosunek mobilności jest na ogół niepożądany, ponieważ będzie umożliwiał przedwczesne pomijanie NAPL, co obniża sprawność wymiatania.

Stosunek mobilności można zmieniać modyfikując lepkość i względną przepuszczalność faz płynnych. Lepkość fazy iniekcyjnej można zwiększyć przez dodanie polimerów (jest to omawiane poniżej), co spowoduje zmniejszenie, stosunku mobilności. Polimer również będzie adsorbował się na cząstkach stałych warstwy wodonośnej obniżając względną przepuszczalność dla fazy wypierającej (np. wody). Obniżenie mobilności fazy wypierającej obniża stosunek mobilności i przenosi fazę wypierającą do obszarów uprzednio nietkniętych. Oba te zjawiska poprawiają sprawność wymiatania.

Dodatek surfaktanta do płynu iniekcyjnego może spowodować zwiększenie względnej przepuszczalności dla wody, więc również stosunku mobilności, obniżając sprawność wymiatania. Włączenie polimeru w skład fazy wypierającej może osłabić ten efekt. Inną drogą do poprawienia sprawności wymiatania jest iniekcja wielokrotnej objętości fazy wypierającej do złoża porowatego i redukcja chemiczna przepuszczalności stref o dużej pojemności. Korzystne może być również sprawdzenie użyteczności zastosowania fizycznych barier podpowierzchniowych, takich jak ścianki palowe i ściany szlamowe, w celu skierowania roztworu iniekcyjnego do strefy zanieczyszczonej. Użyteczność barier fizycznych można zweryfikować stosując standardowy model przepływów wód gruntowych. Przemyswanie docelowej strefy w zmiennych kierunkach, jak zalewanie warstwowe przemieszczane w górę i w dół, może również polepszyć kontakt roztworu z poszczególnymi strefami zanieczyszczonymi NAPL.

Kiedy wymywamy miejsce zanieczyszczone LNAPL możemy spodziewać się obniżenia sprawności wymiatania przez obecność obwódki kapilarnej. Roztwór iniekcyjny ma tendencję do przemieszczania się poniżej lustra wody, co utrudnia kontakt z NAPL rozproszoną w obwódce kapilarnej. Podniesienie lustra wody jest sposobem na zwalczanie tego efektu. Można też wybrać alternatywną technologię do usunięcia zanieczyszczeń znajdujących się powyżej lustra wody. Należy zastanowić się nad zastosowaniem iniekcji surfaktant-kosolwent do strefy nienasyconej, gdyż jest to utrudnione przez efekty przepływu preferencyjnego i kłopoty z wydobyciem resztek płynów iniekcyjnych po zakończeniu wymywania. Sprawność wymiatania zależy również od relacji gęstości między płynami wypieranym i wypierającym. Iniekcja roztworu alkoholu lżejszego od wody, na przykład, spowoduje przepływ ponad dolną strefą obszaru zanieczyszczonego NAPL, co zredukuje sprawność wymiatania.

#### **4.3.1 Polimery**

Polimery mogą być dodawane do roztworu iniekcyjnego w celu poprawienia sprawności wymiatania przez wzrost lepkości fazy iniekcyjnej, co zwiększa lepkość fazy wypierającej i obniża przenikalność hydrauliczną gleby. Pozwala to obniżyć palcowanie lepkościowe i dlatego poprawia sprawność wymiatania. Redukcja przenikalności hydraulicznej dobrze przepuszczalnych soczewek i warstw promuje wlew do gorzej przepuszczalnych soczewek, zmniejszając w ten sposób niekorzystny wpływ heterogeniczności. Włączenie polimerów do składu roztworu surfaktant-kosolwent poprawi efektywność wymywania. Pitts, i wsp. (1995) wykazali, że dodatek polimeru obniża stosunek mobilności, kiedy polimer stanowi składnik fazy wypierającej obok surfaktanta.

Zbadano szereg rodzajów polimerów pod względem ich przydatności jako związków podnoszących lepkość. W przemyśle petrochemicznym najczęściej używane były następujące polimery:

- guma ksantanowa
- hydrolizat poliakryloamidu
- hydroksyetyloceluloza
- Karboksymetylohydroksyetyloceluloza
- Glucan

Najczęściej z wymienionych do zmiany stosunku mobilności używane są poliakryloamidy i guma ksantanowa. Poliakryloamid jest jedynym polimerem, który umożliwia zwiększenie lepkości roztworu i powoduje znaczne obniżenie efektywnej przepuszczalności dla wody. Dlatego jest najważniejszym polimerem stosowanym w pracach polowych. Lepkość roztworu poliakryloamidu jest funkcją chemicznych właściwości składników. Na przykład wzrost zasolenia, szczególnie dla soli kationów dwuwartościowych, obniża pozorną lepkość roztworu poliakryloamidu. Poliakryloamid używany jako dodatek do żywności, do obróbki wody pitnej i innych procesów wytwórczych, musi być przetestowany na obecność silnie toksycznego monomeru. Zanieczyszczenie akryloamidem nie może przekraczać 0.05 procenta.

Guma ksantanowa (biopolimer z polisacharydami), będący produktem fermentacji, wytwarzany przez *Xanthomonas campestris*, jest drugim pod względem częstości zastosowań rodzajem polimerów używanym w przemyśle naftowym do kontroli mobilności. Guma ksantanowa jest polisacharydem wytwarzanym z monomerów cukrów takich jak D-glukoza, D-mannoza i kwas D-glukoronowy. Guma ksantanowa jest mniej wrażliwa na skład chemiczny roztworu. Gatunki komercyjnie dostępnej gumy ksantanowej zawierają zwykle znaczny udział zanieczyszczeń komórkowych, które są odfiltrowywane na miejscu prac, po strąceniu na ziemi okrzemkowej. Aktualnie producenci zapewniają dostawy oczyszczonego enzymatycznie polimeru i straty pompowności na zanieczyszczeniach komórkowych nie są już problemem. Niemniej trzeba przewidzieć filtrację jako operację zabezpieczającą.

Retencja polimerów w gruncie, adsorpcyjna i przez wychwytywanie mechaniczne, może być korzystnym lub szkodliwym zjawiskiem dla kontroli ruchliwości z użyciem polimerów. Efekt ten zależy od typu polimeru, ciężaru cząsteczkowego polimeru, składu złoża (rozmiaru porów, rozkładu wielkości porów i przepuszczalności) zasolenia roztworu, jego twardości, szybkości przepływu, temperatury i stężenia polimeru. Zwykle retencja polimeru zwiększa się przy mniejszej przepuszczalności. Spowodowane jest to większą powierzchnią adsorpcji wynikającą z większej liczby mniejszych kapilar, a mniejsza średnica kapilar może również poprawić wychwytywanie mechaniczne polimeru. Polimery poliakryloamidowe ulegają łatwo adsorpcji, a guma ksantanowa nie wykazuje wrażliwości na adsorpcję na powierzchniach mineralnych. Obydwa te polimery są podobnie podatne na wychwytywanie mechaniczne.

Kiedy włączamy polimery do składu roztworu iniekcyjnego, należy rozważyć następujące procesy:

- Biodegradacja - nie występuje w przypadku częściowo zhydrolizowanego poliakryloamidu, natomiast jest ważnym elementem wpływającym na gumę ksantanową.
- degradacja mechaniczna - kiedy roztwór poliakryloamidu jest wystawiony na silne turbulencje w czasie pompowania, dochodzi do ścinania mechanicznego i zmiany jego struktury.

#### 4.3.2 Piany

Piany są również używane do poprawienia sprawności wymiatania. Można je stosować, jako czynniki blokujące, do redukcji przepływu płynów przez strefy o dużej przepuszczalności, które stanowią element bocznikujący dla wlewu. Podobnie są one używane jako nośnik dla płynów o specjalnych właściwościach, dostarczający je do miejsc zanieczyszczonych NAPL, inaczej niedostępnych. Na przykład, piany jako lżejsze od wody mogą trafić do zanieczyszczeń węglowodorowych powyżej lustra wody.

Niektórzy autorzy przedstawiają piany jako "myślące" płyny. Będą one przemieszczać się przez strefy o niskiej przepuszczalności jako nieciągła faza rozdzielona na lamele o większym oporze przepływu niż wykazywany dla przepływu samego gazu. Gaz przepływa chętniej przez regiony o wyższej przepuszczalności i o niższym ciśnieniu kapilarnym wypierania. Dlatego piany będą szybciej wytwarzać się w regionach podziemia o większej przepuszczalności. Spowoduje to polepszenie sprawności wymiatania, gdyż płyny odkazające zostaną skierowane do rejonów o niższej przepuszczalności, które normalnie nie byłyby dostępne. Prowadzi to do wyrównania szybkości poruszania się frontu piany w środowisku o charakterze heterogenicznym.

Ważnym problemem dla przemysłu naftowego jest destabilizacja pian w kontakcie z ropą. Listę mechanizmów takiej destabilizacji przedstawili Manlowe i Radke (1988).

Można projektować wytwarzanie pian z roztworu surfaktanta, biorąc za cel inne zalety niż ich stabilność. Wyatt (1992) użył piany do dostarczenia roztworu surfaktanta do zanieczyszczonej strefy. Olej diesla, jak inne węglowodory, destabilizuje pianę, która w wyniku rozpadu uwalnia roztwór surfaktanta w strefie zanieczyszczonej olejem. Hirasaki (1996) badał użycie piany do kontroli przepuszczalności oraz jako czynnika rozpuszczającego, uzyskując poprawę sprawności wymiatania i możliwość przemieszczania DNAPL. Wykazał ponadto zmniejszenie niezbędnej ilości roztworu do wytworzenia i obróbki po użyciu, gdyż piana w większości swej objętości składa się z gazu.

Większość wcześniejszych opracowań zastosowania piany prowadzono do zastosowania iniekcji gazu na polach naftowych. W tego rodzaju usprawnieniach pozyskania ropy naftowej, gazem iniekcyjnym mogą być dwutlenek węgla lub gaz naturalny. Ponieważ stosunek mobilności dla gazu jako fazy wypierającej ropę jest bardzo niekorzystny, każdy sposób obniżenia tego parametru poprawi skuteczność wymiatania. Zmniejszenie efektywnej przepuszczalności dla fazy gazowej (piany) lub zwiększenie jej lepkości spowoduje podobny efekt dla stosunku mobilności. Optymalizacja warunków stabilizacji pian wymaga kontynuacji i rozszerzenia badań.

## 4.4 Uruchomienie Pionowe DNAPL

---

### *Treść*

Zastosowanie surfaktantów i kosolwentów prowadzi do obniżenia napięcia międzyfazowego na granicy faz DNAPL-woda, co może spowodować pionowe uruchomienie DNAPL. Należy podjąć odpowiednie kroki dla zapobiegnięcia temu efektowi. Wszyscy czytelnicy rozważający zastosowanie odkażania od DNAPL technologią wymywania surfaktant-kosolwent powinni przeczytać tą część. Osoby zainteresowane odkażaniem wyłącznie od LNAPL z użyciem metody surfaktant-kosolwent mogą opuścić tą część.

### *Konspekt*

- W przypadku DNAPL ulokowanych poniżej lustra wody, każde obniżenie napięcia międzyfazowego stwarza zagrożenie pionowego uruchomienia kałuż DNAPL. Nawet użycie surfaktantów rozpuszczających, które nie powoduje obniżenia napięcia międzyfazowego do ultraniskich wartości, może wystarczyć do uruchomienia pionowego DNAPL.
- Pionowe uruchomienie zastoin jest na ogół niekorzystne, jeśli uruchomiona NAPL jest wynoszona poza rejon podziemia objęty wymywaniem. Specjalnej ostrożności wymaga stosowanie wlewu surfaktant-kosolwent nad spękaną skałą lub gliną.
- Ryzyko uruchomienia DNAPL w dół można zniwelować przez zastosowanie gradientów hydraulicznych skierowanych w górę. Możliwość realizacji takiej operacji zależy od gęstości DNAPL i warunków geologicznych.
- Jeśli interesujące nas miejsce ulokowane jest ponad warstwą o bardzo drobnym uziarnieniu, taką jak niespękana glina, warstwa ta może działać jak szczelna bariera kapilarna, zatrzymując uruchomione w dół DNAPL.
- Dzięki starannemu dobraniu układu surfaktant-kosolwent możemy zredukować gęstość DNAPL tak, aby stała się lżejsza od wody, co wyeliminuje jej zdolność do uruchomienia w dół.
- Należy zwrócić uwagę na możliwość wytworzenia mikroemulsji cięższej od wody, po iniekcji roztworu surfaktant-kosolwent. Może to spowodować trudności w odzyskaniu roztworu po przereagowaniu z wymywanym NAPL.

---

### 4.4.1 Mechanizmy

W przypadku ulokowania się DNAPL poniżej lustra wody, każde obniżenie napięcia międzyfazowego stwarza zagrożenie uruchomienia DNAPL w dół. Ponieważ wymywanie metodą surfaktant-kosolwent prowadzi do obniżenia napięcia międzyfazowego, należy

rozważyć zagrożenie pionowym uruchomieniem DNAPL przed użyciem tej metody. Doświadczenia prezentowane przez Mason i Kueper (1996) oraz Longino i Kueper (1995) wykazały jasno występowanie mobilizacji kałuż po użyciu surfaktantów rozpuszczających. Eksperymenty przeprowadzone przez Pennel i wsp. (1994) wykazują ponadto możliwość uruchomienia resztkowych DNAPL po zetknięciu z surfaktantami rozpuszczającymi.

Pionowe uruchomienie DNAPL jest najbardziej prawdopodobne w miejscach występowania kałuż DNAPL. Dla zilustrowania mechanizmu pionowego uruchomienia trzeba rozważyć równowagę poniżej lustra wody, opisaną równaniem (2) z Części 3, które pozwala przybliżyć głębokość kałuży DNAPL. Kiedy kałuża pozostaje w równowadze przy maksymalnej głębokości, każde obniżenie napięcia międzyfazowego spowoduje uruchomienie zanieczyszczenia w dół. Wynika to z wprost proporcjonalnej zależności od napięcia powierzchniowego zarówno ciśnienia wypierania dla struktury porowatej, jak i ciśnienia penetracji dla struktury spękaniej. Nie każda kałuża DNAPL istnieje w gruncie na maksymalnej stabilnej głębokości, ale znacząca redukcja napięcia międzyfazowego może to zmienić. Niestety stwierdzenie czy kałuże DNAPL istnieją w podziemiu na ich maksymalnej stabilnej głębokości jest niesłychanie trudne.

Strumień uruchomionego pionowo DNAPL jest szczególnie niebezpieczny, kiedy kałuże znajdują się nad spękaną skałą lub gliną. Ponieważ porowatość pęknięć gliny i osadów skalnych jest ekstremalnie mała w porównaniu do typowych utworów nad nimi, nawet małe objętości DNAPL uruchomione w dół mogą w spękaniej glinie i skale migrować na duże odległości. W środowisku porowatym pionowe uruchomienie kałuż nie będzie dużym problemem, o ile ich przenikanie w dół spowoduje utrzymanie w regionie objętym wymywaniem surfaktantami lub kosolwentami. W pewnych okolicznościach uruchomienie kałuż może być zjawiskiem korzystnym, kiedy kałuże zostaną rozproszone przechodząc w resztkowe NAPL, które dzięki dużej powierzchni międzyfazowej NAPL-woda są podatne na procesy wymiany masy.

Tablica 4-4 zawiera maksymalne stabilne wysokości kałuż dla różnych typów DNAPL i przepuszczalności struktur porowatych. Jak można tu zauważyć, obniżenie napięcia międzyfazowego powoduje zmniejszenie wysokości stabilnej wysokości kałuży. Podobnie, lżejsze DNAPL jak kreozot mogą tworzyć bardzo duże zastoiny nawet ponad względnie słabymi barierami kapilarnymi, takimi jak średnie i drobne piaski.

**Tablica 4-4**

Maksymalna Stabilna Wysokość Kałuż dla Wybranych Środowisk Porowatych, Typów DNAPL i Wartości Napięcia Międzyfazowego

|         | II        |           | Drobny Piasek |           | Średni Piasek |           |
|---------|-----------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|
|         | 0.035 N/m | 0.001 N/m | 0.035 N/m     | 0.001 N/m | 0.035 N/m     | 0.001 N/m |
| PCE     | 0.94 m    | 0.027 m   | 0.50 m        | 0.014 m   | 0.251 m       | 0.007 m   |
| 1,1-DCA | 3.43 m    | 0.098 m   | 1.83 m        | 0.052 m   | 0.915 m       | 0.026 m   |
| Kreozot | 11.7 m    | 0.332 m   | 6.22 m        | 0.177 m   | 3.11 m        | 0.090 m   |

Uwagi:

1. il  $P_d = 5720 \text{ Pa @ } 0.035 \text{ N/m}$ ,  $163 \text{ Pa @ } 0.001 \text{ N/m}$
2. drobny piasek  $P_d = 3051 \text{ Pa @ } 0.035 \text{ N/m}$ ,  $87 \text{ Pa @ } 0.001 \text{ N/m}$
3. średni piasek  $P_d = 1525 \text{ Pa @ } 0.035 \text{ N/m}$ ,  $44 \text{ Pa @ } 0.001 \text{ N/m}$
4. gęstość PCE =  $1620 \text{ kg/m}^3$ ; 1,1-DCA =  $1170 \text{ kg/m}^3$ ; Kreozotu =  $1050 \text{ kg/m}^3$
5. góra kałuży przy  $P_c' = 0$

Powyższe omówienie dotyczy pionowego uruchomienia wymywanego DNAPL. Należy zwrócić uwagę na możliwość zwiększenia się gęstości roztworu surfaktant-kosolwent ponad gęstość wody, po rozpuszczeniu w nim NAPL. O ile iniekcyjny roztwór chemikaliów jest lżejszy od wody, to po wymianie masy z NAPL, roztwór wodny zanieczyszczeń (np. mikroemulsja Winsor Typu I) może cechować się gęstością większą niż woda gruntowa. Spowoduje to trudności w operacji wydobywania takiego roztworu.

#### 4.4.2 Ograniczenia Hydrauliczne

Zagrożenie pionowym uruchomieniem DNAPL może być wykluczone po spowodowaniu przepływu wody gruntowej w górę. Wielkość gradientu skierowanego w górę, niezbędnego dla wykluczenia tonięcia DNAPL, jest proporcjonalna do głębokości kałuży DNAPL i różnicy gęstości między DNAPL i wodą. Dla rozpuszczalników chlorowanych takich jak TCE i PCE niezbędny gradient w górę może przekraczać 0.5 lub 0.6. Dla kreozotu, który ma znacznie mniejszą gęstość od większości chlorowanych rozpuszczalników, wymagany gradient w górę ma wartość od 0.05 do 0.1. Longino i Kueper (1995) przedstawiają równanie do obliczenia niezbędnego gradientu w górę dla układu trójwarstwowego środowiska porowatego. Chown, i wsp. (1997) przedstawiają równanie do obliczania tej wartości w strukturze spękanej.

O możliwości wytworzenia takiego gradientu hydraulicznego decydują głównie warunki geologiczne. Migracja DNAPL w osadach trudno-przepuszczalnych może być łatwiej zatrzymana, ponieważ duże gradienty można tu wytwarzać przy pomocy małej ilości

pompowanej wody. W osadach lepiej przepuszczalnych wytworzenie wymaganych gradientów może być utrudnione z powodu konieczności pompowania wielkich ilości wody gruntowej.

#### **4.4.3 Ograniczenia Geologiczne**

W niektórych miejscach podłożem struktur zanieczyszczonych DNAPL są osady o niskiej przepuszczalności. Niepopękana glina może być doskonałą barierą kapilarną nawet w warunkach obniżonego napięcia międzyfazowego. Jednakże należy upewnić się, że osady gliny nie są popękane. Przemieszczenie się DNAPL do spękanej skały lub gliny stwarza szczególne zagrożenie, gdyż mała pojemność retencji takich struktur jest przyczyną dalekiego zasięgu migracji zanieczyszczeń spowodowanej nawet niewielkimi ilościami DNAPL, ulokowanymi w tej warstwie.

Zmienność przepuszczalności gruntu i struktura podłoża terenu zanieczyszczonego NAPL będą również decydować o rozległości pionowego uruchomienia DNAPL. Obecność pasmowych wtrąceń może stanowić odpowiednią barierę do zatrzymania tonących DNAPL. Jednak trzeba pamiętać, że w terenie o dużej heterogeniczności gruntu, posiadającym poziome podłoże, nie musimy obawiać się nadmiernego uruchomienia DNAPL, jednak miejsce takie może przysporzyć kłopotów w uzyskaniu odpowiedniej sprawności wymiatania. Wpływ zmiennej charakterystyki przepuszczalności i struktury geologicznej na powodzenie wymywania chemicznego nie może być niedoceniany. Dla większości takich miejsc dobór surfaktanta i kosolwenta może być przeprowadzony w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. Ostateczny jednak sprawdzian wymywania chemicznego zostanie przeprowadzony w warunkach określonych głównie przez strukturę geologiczną, która niestety nie może być tak precyzyjnie scharakteryzowana jak specyficzne oddziaływania surfaktanta i kosolwenta z NAPL.

#### **4.4.4 Ograniczenia Chemiczne**

Pionowe uruchomienie DNAPL można również ograniczyć przez odpowiednie dobranie surfaktanta i kosolwenta. Określone alkohole mogą przechodzić do fazy NAPL w obecności wody, powodując spęcnienie i związane z tym obniżenie gęstości NAPL. Lunn i Kueper (1996) na przykład wykazali, że można zmniejszyć gęstość PCE ( $1620 \text{ kg/m}^3$ ) do wartości bliskiej gęstości wody dzięki właściwemu doborowi alkoholu. Można również stosować różne kombinacje surfaktantów i alkoholi w celu zmienienia gęstości DNAPL i wytwarzanej mikroemulsji. Układy takie trzeba jednak projektować uważnie, ponieważ stopień redukcji gęstości zależy zwykle od początkowego stosunku objętości DNAPL do objętości roztworu surfaktanta-kosolwenta. Inaczej mówiąc korzystny efekt redukcji gęstości można obserwować w laboratorium przy niskim stosunku DNAPL do roztworu chemikaliów, co może nie potwierdzić się w terenie, gdy wlewamy roztwór do strefy o lokalnie tak wysokim nasyceniu DNAPL, że wymaga znacznie większych ilości chemikaliów.

## **CZĘŚĆ 5**

### **Etapowe Uruchomienie Technologii Wymywania Surfaktant- Kosolwent**

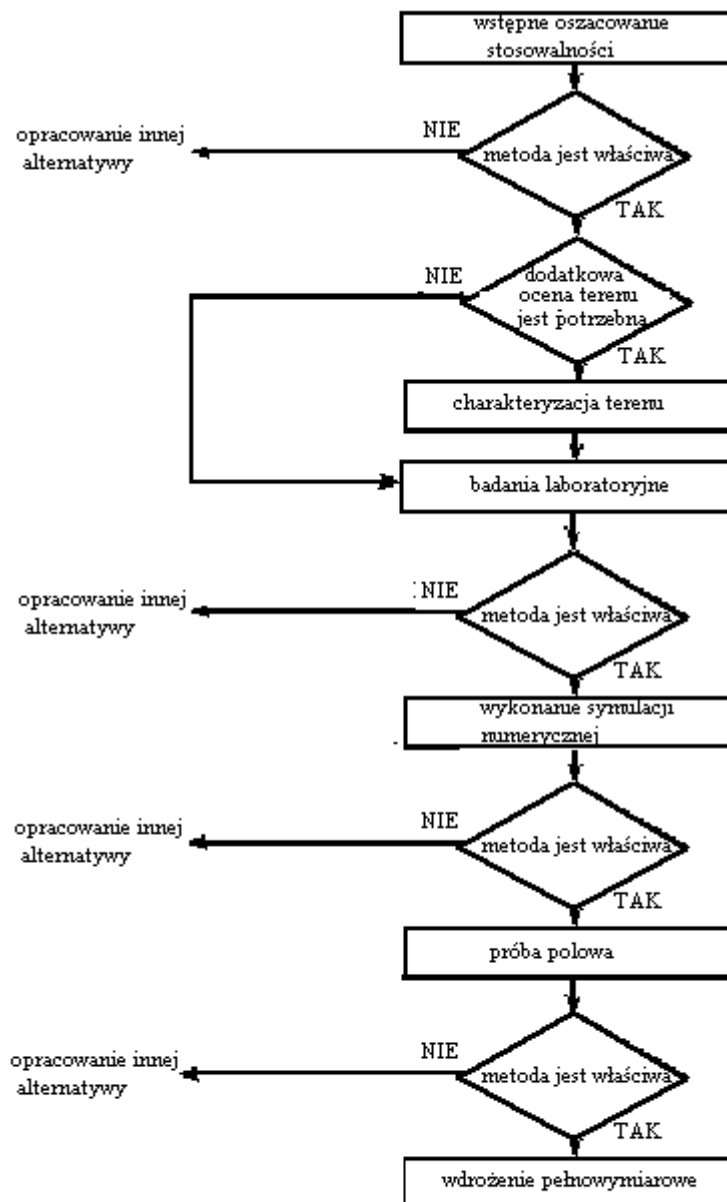
#### **Wprowadzenie**

Jak wspomniano w Części 2 wymywanie surfaktant-kosolwent jest technologią rozwijającą się, która obecnie jest w fazie udoskonalania i prób. Wynika stąd potrzeba etapowego prowadzenia wdrożeń odkażania metodą surfaktant-kosolwent i ich dostosowania do zanieczyszczonego terenu. Etapowy schemat wdrożenia powinien obejmować :

- Wstępne Oszacowanie Stosowalności i Dostosowanie
- Dodatkowa Charakterystyka Tereanu
- Badania Laboratoryjne
- Symulacje Numeryczne
- Próby Polowe
- Wdrożenie Pełnowymiarowe

Po każdym z tych etapów gromadzi się dane i dokonuje analizy czy jest realnie możliwe uzyskanie efektów odkażania i związanych z tym kosztów. W tej części przedstawiamy szczegółowo etapy wdrożenia w celu wspomnienia zarządzających projektowaniem, inżynierów i naukowców. Rysunek 5-1 przedstawia schemat postępowania etapowego i procesu decyzyjnego po każdym etapie.

Postępując zgodnie ze schematem powinniśmy pamiętać, że wymywanie metodą surfaktant-kosolwent nie jest zweryfikowaną technologią i nie zawsze możemy spodziewać się jednoznacznych odpowiedzi. Ponadto, z powodu niewielkiej dostępności informacji o pełnowymiarowych wdrożeniach metody surfaktant-kosolwent, proponowane etapy wdrożenia wynikają z ekstrapolacji opartej o próby polowe i pełnowymiarowe zastosowania technologii o podobnym charakterze.



rys. 5-1  
schemat wdrożenia projektu surfaktant-kosolwent

## 5.1 Wstępne Oszacowanie Możliwości Wdrożenia i Dostosowanie

### Treść

W tej części przedstawiamy sekwencję wstępnych szacunków prowadzących do podjęcia decyzji czy technologia wmywania surfaktant-kosolwent jest odpowiednim sposobem odkażania dla danego terenu. Oszacowanie to również zawiera wstępną koncepcję sposobu zastosowania metody surfaktant-kosolwent do danego miejsca i analizę związanych z tym kosztów. Porównanie tych ustaleń z wynikami zastosowania alternatywnych metod odkażania powinno prowadzić do decyzji o przewadze metody surfaktant-kosolwent, co upoważnia do

uruchomienia kolejnego etapu projektowania. Część ta powinna być przeczytana przez osoby zamierzające zanalizować możliwość użycia metody wymywania zanieczyszczeń surfaktant-kosolwent.

### ***Konspekt***

- Ponieważ wymywanie surfaktant-kosolwent jest technologią odkazania stosowaną głównie dla NAPL, obecność takich zanieczyszczeń jest podstawowym pytaniem wstępnego oszacowania. Odpowiedź można uzyskać tworząc model koncepcyjny danego miejsca.
  - W kategoriach efektywności odkazania wymywanie surfaktant-kosolwent umożliwia wydobycie większości masy zanieczyszczenia, lecz prawdopodobnie nie przywróci wodzie gruntowej standardów czystości wody pitnej.
  - Jeśli można wypompować wolne zanieczyszczenia, a/oraz celem prac jest dokładne oczyszczenie, wymywanie surfaktant-kosolwent może być elementem "łańcucha odkazania".
  - Wstępny wybór układu chemicznego można wyprowadzić z analizy typu zanieczyszczenia, układu hydrogeologicznego i wcześniejszych doświadczeń. Jest to ważny etap dochodzenia do wstępnego szacunku kosztów.
  - Podstawowym wymogiem dla zastosowania wymywania surfaktant-kosolwent jest możliwość wielokrotnego przemywania przez zanieczyszczoną strefę w realnym czasie. Oszacowanie czasu potrzebnego do przeprowadzenia odpowiedniej wielokrotności objętości porów przez zanieczyszczoną strefę można osiągnąć z obliczeń klasyfikacyjnych.
  - Podstawą użyteczności metody wymywania surfaktant-kosolwent jest również efektywna ekonomicznie metoda przetwarzania pozyskiwanych płynów.
  - Uzyskanie zezwolenia administracji publicznej dla wprowadzenia roztworów chemikaliów pod powierzchnię ziemi może być trudnym zadaniem, gdyż są obawy o niekorzystne efekty takiej operacji.
  - Oszacowanie stosowalności i dostosowania układu wymywania surfaktant-kosolwent, wstępny projekt koncepcyjny i przybliżenie kosztów powinny opierać się na rozważeniu powyższych aspektów.
  - W końcu wyniki te powinny zostać porównane z możliwościami alternatywnych technologii, aby wykazać, metoda surfaktant-kosolwent jest efektywną dla danego miejsca zanieczyszczeń.
-

### 5.1.1 Wstępne Modele Konceptyjne

Jednym z najbardziej użytecznych sposobów charakteryzacji zanieczyszczonego miejsca jest model koncepcyjny. Jeśli model koncepcyjny nie został jeszcze zbudowany, należy zrobić go na tym etapie. Modele koncepcyjne omawiano w pracach Pankow i Cherry (1996), Cohen i Mercer (1993) oraz ASTM (1995). Modele koncepcyjne zawierają zazwyczaj diagramy blokowe przedstawiające zależności przestrzenne krytycznych parametrów. Następujące parametry krytyczne należy włączyć do modelu koncepcyjnego, w celu oszacowania możliwości wymywania metodą surfaktant-kosolwent :

- Identyfikacja badanego NAPL, w tym jej rozpuszczalność w wodzie, gęstość, napięcie międzyfazowe NAPL-woda i lepkość.
- Rozmieszczenie przestrzenne zanieczyszczeń, w tym strefy NAPL, strumienie zanieczyszczonej wody, opary zanieczyszczeń.
- Przestrzenne rozmieszczenie osadów, przepuszczalności hydraulicznej, porowatości, drugorzędnych warunków przepływu jak dziury po korzeniach, wlewy, pęknięcia i pokłady piasku.
- Poziome i pionowe warunki przepływu wód gruntowych.
- Uproszczenia procesów transportowych takich jak migracja NAPL, redystrybucja kałuż i resztek, dyfuzja do rejonów o małej przepuszczalności.
- Lokalizacja próbników potencjału
- Warunki powierzchniowe mogące wpłynąć na używaną technologię odkażania.

### 5.1.2 Określenie Powodów Odkażania

Każda akcja odkażania powinna się zaczynać od sprecyzowania celu działań. Najczęściej oparty jest on o analizę ryzyka i udokumentowany jako Oszacowanie Zagrożenia, Studium Wykonalności, Studium Wskaźników Korekcyjnych i Zapisu Decyzji. Warunki docelowe odkażania są podstawą analizy planowanych i projektowanych prac z użyciem alternatywnych technologii.

W pewnych sytuacjach nie można na etapie wstępnego Studium Wykonalności. W takim przypadku, dla porównania różnych metod odkażania, należy sformułować zakres możliwych zadań procesu odkażania. Typowe cele odkażania obejmują :

- Przywrócenie wód gruntowych do Standardów Wody Pitnej oraz/lub do Poziomu Maksymalnego Zanieczyszczeń (MCL). Wprawdzie jest to najczęściej oczekiwany cel prac, lecz rzadko możliwy do uzyskania, szczególnie w przypadku zanieczyszczenia NAPL (NRC, 1994; USEPA, 1993; USEPA, 1992).

- Ograniczenie zagrożenia dla zdrowia człowieka i dla środowiska. Cel taki często jest stawiany w miejscach gdzie pełne odkażenie nie jest technicznie osiągalne. Strategia ograniczenia ryzyka obejmuje redukcję lub zapobieganie dostępu do zanieczyszczeń.

- Redukcja masy źródła zanieczyszczeń, ogranicza pracę do ograniczenia masy zanieczyszczeń zdolnych do wydostania się spod ziemi.

W wielu przypadkach wymywanie surfaktant-kosolwent można uzyskać redukcję masy zanieczyszczeń. Zarówno pełne odkażenie ani ograniczenie ryzyka nie są efektem docelowym, którego osiągnięcie udokumentowano w sprawozdaniach końcowych prób polowych metody surfaktant-kosolwent. Niemniej bieżące prace badawcze pozwalają oczekiwać osiągnięcia takiej efektywności odkażania w przyszłości.

### **5.1.3 Nisza w Ogólnym Schemacie Obróbki**

W ramach tworzenia koncepcji wdrożenia wymywania surfaktant-kosolwent należy zwrócić uwagę na możliwość użycia technologii jako jedynej metody odkażania. Jeśli rezultat nie spełnia oczekiwań może ona stanowić element "łańcucha odkażania". Wymywanie surfaktant-kosolwent może zostać użyte łącznie z technologiami opisanymi poniżej.

#### **Obróbka Wstępna**

W wielu przypadkach można usunąć "wolny produkt" ( to znaczy kałuże NAPL, które wypływają w studniach lub drenażu ) z oczyszczanego miejsca przed użyciem wymywania surfaktant-kosolwent. Odzyskiwanie "wolnego produktu" wykonano jako etap wstępnej obróbki w siedmiu z wymienionych w dodatku A 26 próbach polowych. Przyniosło to szereg korzyści :

- Odzysk NAPL niezanieczyszczonej przez chemikalia
- Obniżenie całkowitego kosztu chemikaliów
- Zmniejszenie całkowitej objętości pozyskiwanych płynów wymagających obróbki
- Redukcja możliwości uruchomienia się w dół kałuż DNAPL spowodowanej dodaniem surfaktanta

W celu wydobywania ruchomej NAPL można stosować kilka technik, jak szlamowanie studni, spowodowanie depresji wody gruntowej wraz ze szlamowaniem studni, odsysaniem podciśnieniowym (nazywane "bioslurping"), i odmywaniem wodą. Ponieważ odmywanie wodą wymaga użycia takiego samego sprzętu jak wymywanie surfaktant-kosolwent, często jest używane jako efektywny etap wstępny.

#### **Obróbka Wykończająca**

Stężenia końcowe w gruncie i w wodzie gruntowej po zakończeniu wymywania surfaktant-kosolwent mogą nie spełniać warunków docelowych oczyszczania. W tym przypadku dla pełnego odkażenia niezbędne jest bioodkażanie naturalne lub wzmocnione. Wzmocnione bioodkażanie in-situ może polegać na przemywaniu struktur podziemnych wodą nasyconą tlenem. Przykład użycia tej techniki przedstawiają Piontek i Simpkin (1994). Dla usunięcia rozpuszczalników chlorowanych stosuje się iniekcję roztworów substancji jak octany, które

mogą zwiększyć aktywność redukcyjną dehalogenantów, co przyspieszy zmniejszenie stężenia pozostałości rozpuszczalnika.

Bioodkazywanie naturalne lub stymulowane mogą być w stanie zdegradować lub związać zanieczyszczenia pozostawione po wymywaniu metodą surfaktant-kosolwent. Ma to zastosowanie szczególnie w przypadku węglowodorów.

#### 5.1.4 Wstępne Określenie Układu Chemicznego

Jak omówiono w Części 4, metoda wymywania surfaktant-kosolwent obejmuje zastosowanie wielu procesów fizykochemicznych. W uproszczeniu można podzielić te procesy na rozpuszczanie NAPL i uruchomienie NAPL. Sabatini, i wsp. (1996) przedstawia wyczerpującą dyskusję wzajemnej zależności tych dwu aspektów. Na ogół uruchomienie pozwala wydobyć więcej zanieczyszczeń przy mniejszym zużyciu chemikaliów. Projekty opracowane dla usuwania rozpuszczalników chlorowanych przewidują dotychczas raczej rozpuszczanie. Uzasadnieniem tego jest argument, że wielokrotne obniżenie napięcia międzyfazowego spowoduje niekorzystne uruchomienie w dół DNAPL (Longino i Kueper, 1995). Dla większości przypadków, kiedy celem jest odzysk lekkich i nierozpuszczalnych DNAPL ( np. smoła węglowa ) lub LNAPL ( np. paliwo lotnicze JP-4 ), proces zasadniczo polega na uruchomieniu, z uwagi na uzyskiwanie większej szybkości początkowej usuwania masy zanieczyszczeń. Również stosuje się kombinację rozpuszczania i uruchamiania. "Góra" NAPL może być usunięta przez układ uruchamiający a pozostałość przez układ rozpuszczający.

Jak już ustalimy preferowany mechanizm usuwania zanieczyszczeń, można określić zakres możliwych do zastosowania układów surfaktant-kosolwent. Trzeba wcześniej określić jakość możliwych do użycia układów chemicznych, co jest potrzebne dla wstępnego oszacowania kosztów procesu i uzgodnienia z administracją publiczną zestawu chemikaliów przewidzianych do iniekcji podpowierzchniowej. W Części 4 przedstawiono już możliwe do użycia układy : o niskim stężeniu surfaktanta, o wysokim stężeniu surfaktanta, układy surfaktant-alkohol, o dużym stężeniu alkoholu, o niskim stężeniu alkoholu i układy kombinowane alkalia-surfaktant-polimer.

#### 5.1.5 Wstępne Określenie Możliwości Cyrkulacji Płynów

Na etapie wstępnego rozpoznania podstawową kwestią jest, czy płyn może być przepuszczony przez strefę zanieczyszczeń w akceptowalnym czasie. Pierwsze oszacowanie czasu, niezbędnego do wymiany jednej objętości porów płynu w gruncie odkażanym, można wykonać w oparciu o uproszczony jednowymiarowy model przepływu, równanie Darcy'ego i najlepsze przybliżenie kluczowych wielkości. Rozpatrzmy przykład przedstawiony na rysunku 5-2. W najlepszym razie czas potrzebny do wymiany płynu ( $t_p$ ) przez analizowaną strefę można wyliczyć dzieląc objętość porów w niej zawartą ( $P_v$ ) przez szybkość zasilania i odbioru ( $Q_{sol}$ ). W postaci równania zapisujemy :

$$t_p = \frac{P_v}{Q_{sol}} \quad (1)$$

Jak zauważyliśmy w Części 3, czas potrzebny na wymianę objętości porów strefy zanieczyszczeń można również przedstawić jako zależność jej długości i szybkości przepływu wody gruntowej :

$$t_p = \frac{x}{v} \quad (2)$$

gdzie  $x$  jest odległością między punktem iniekcji i punktem odzysku płynów, a  $v$  jest liniową szybkością przepływu wody gruntowej. Podobnie czas na wymianę objętości porów ( $t_p$ ) można zdefiniować jako objętość porów strefy ( $V_p$ ) ( tj. objętość pustek w bloku gruntu na rys. 5-2 )podzieloną przez szybkość wlewania roztworu myjącego ( $Q_{sol}$ ):

$$t_p = \frac{V_p}{Q_{sol}} \quad (3)$$

**Tablica 5-1**

**Zastosowania Metody Surfactant-Kosolwent**

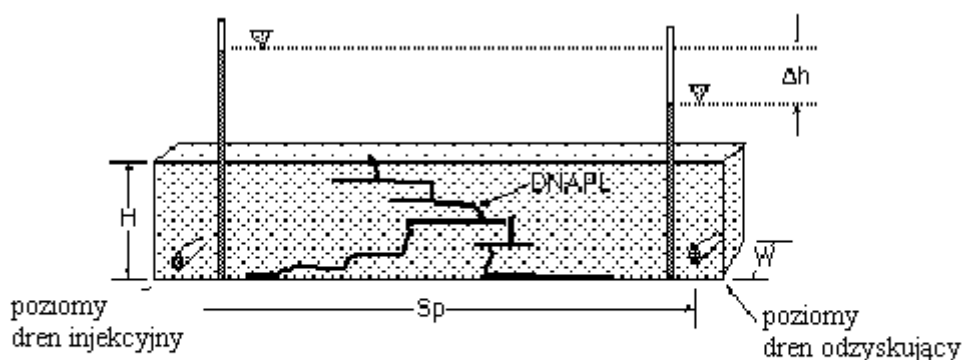
| <b>Projekt</b>                                         | <b>Usuwany Związek</b>                                                                                      | <b>Mechanizm Usuwania</b>                          | <b>Układ Chemiczny</b>                |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Hill AFB, Utah-OU1 Cell #3                             | Odpadowe Paliwo Lotnicze i Oleje Smarowe Lekkie Mieszane z Rozpuszczalnikami Chlorowanymi i Niechlorowanymi | Uruchomianie i Kosolwentem                         | Kosolwent                             |
| Laramie, Wyoming-Large Field Demonstration             | Kreozotowy Olej do Konserwacji Drewna - DNAPL (1.03 g/cm <sup>3</sup> , 54 centipoise)                      | Uruchomianie i Rozpuszczanie z Kontrolą Mobilności | Surfaktant, Sole Alkaliczne, Polimery |
| Canadian Forces Base Borden, Ontario                   | Czterochloroetylen-DNAPL (1.56 g/cm <sup>3</sup> , 1.79 centipoise)                                         | Rozpuszczanie                                      | Surfaktant                            |
| Fredricksburg, Virginia-DNAPL                          | Kreozotowy Olej do Konserwacji Drewna (1.03 g/cm <sup>3</sup> , 54 centipoise)                              | Uruchomianie i Rozpuszczanie z Kontrolą Mobilności | Surfaktant, Sole Alkaliczne, Polimery |
| Hialeah County, Florida                                | Olej Hydrauliczny (0.915 g/cm <sup>3</sup> , 130 centipoise)                                                | Uruchomianie z Kontrolą Mobilności                 | Sole Alkaliczne, Polimery             |
| Corpus Christi, Texas                                  | Czterochlorek węgla-DNAPL (1.58 g/cm <sup>3</sup> , 0.965)                                                  | Rozpuszczanie                                      | Surfaktant                            |
| Warren, Michigan                                       | Polichlorowane dwufenyle i "olej"                                                                           | Uruchomianie i Rozpuszczanie                       | Surfaktant                            |
| Quebec City, Quebec                                    | "Cutting Oil"                                                                                               | Nie znany                                          | Surfaktant                            |
| Hill AFB, Utah-Ethanol OU1                             | Odpadowe Paliwo Lotnicze i Oleje Smarowe Lekkie Mieszane z Rozpuszczalnikami Chlorowanymi i Niechlorowanymi | Rozpuszczanie                                      | Rozpuszczalnik                        |
| Hill AFB, Utah-Surfactant Solubilization, OU1, Cell #5 | Odpadowe Paliwo Lotnicze i Oleje Smarowe Lekkie Mieszane z Rozpuszczalnikami Chlorowanymi i                 | Rozpuszczanie                                      | Surfaktant                            |

|                                                          |                                                                                                                  |                                                                |                                                           |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Laramie, Wyoming-Small Field Demonstration               | Niechlorowanym<br>Kreozotowy Olej do<br>Konservacji Drewna-<br>DNAPL (1.03 g/cm <sup>3</sup> , 54<br>centipoise) | Uruchomianie i<br>Rozpuszczanie z Kontrolą<br>Mobilności       | Surfaktant, Sole<br>Alkaliczne, Polimery                  |
| Hill AFB, Utah-Cyclodextrin Solubilization, OU1, Cell #4 | Odpadowe Paliwo Lotnicze i Oleje Smarowe Lekkie Mieszane z Rozpuszczalnikami Chlorowanymi i Niechlorowanym       | Wzmocnienie<br>Rozpuszczalności                                | Cukier                                                    |
| Fort Worth, Texas                                        | TCE DNAPL (Niskie ITF lub Pływalność Neutralna)                                                                  | Rozpuszczanie Próbne                                           | Próbne :<br>Surfaktant/Kosurfaktant<br>Polimer/Elektrolit |
| Hill AFB, Utah-Surfactant with Cosolvent OU1, Cell #8    | Odpadowe Paliwo Lotnicze i Oleje Smarowe Lekkie Mieszane z Rozpuszczalnikami Chlorowanymi i Niechlorowanym       | Rozpuszczanie przez Mikroemulsje                               | Surfaktant i Kosolwent                                    |
| Hill AFB, Utah-OU2 Micellar Flood                        | Rozpuszczalniki Chlorowane (TCE, TCA, PCE, i CTET) z Węglowodorami Naftowymi                                     | Rozpuszczanie z Małym Wlewem IFT                               | Surfaktant,<br>Kosurfaktant, i<br>Wysalanie               |
| Hill AFB, Utah-OU2 Foam Flood                            | Rozpuszczalniki Chlorowane (TCE, TCA, PCE, i CTET) z Węglowodorami Naftowymi                                     | Rozpuszczanie z Kontrolą Mobilności                            | Piana Surfaktanta                                         |
| Traverse City, Michigan<br>L'Assomption, Quebec          | PCE, TCE i Paliwo Lotnicze<br>Olej Odpadowy (DNAPL)                                                              | Rozpuszczanie<br>Uruchomianie,<br>Emulgacja i<br>Rozpuszczanie | Surfaktant<br>Surfaktant, Alkohol,<br>Solwent             |
| Paducah, Kentucky<br>Demont Station, Pennsylvania        | TCE (DNAPL)<br>Wielochlorowane<br>Dwufenyle                                                                      | Rozpuszczanie<br>Rozpuszczanie                                 | Surfaktant<br>Surfaktant/Alkohol w<br>Roztworze           |
| Picatinny Arsenal, New Jersey<br>Piketon, Ohio           | TCE<br>Głównie TCE (DNAPL) i<br>niektóre PCB i inne<br>Rozpuszczalniki chlorowane                                | Wzmocniona Desorpcja<br>Rozpuszczanie                          | Nie Znane<br>Surfaktant/<br>Kosurfaktant/ Elektrolit      |
| Commercial Site, New Jersey                              | Rozpuszczalniki chlorowane i BTEX                                                                                | Nie Znane                                                      | Nie Znane                                                 |
| Hill AFB, Utah-Surfactant Mobilization, OU1 Cell #6      | Odpadowe Paliwo Lotnicze i Oleje Smarowe Lekkie Mieszane z Rozpuszczalnikami Chlorowanymi i Niechlorowanymi      | Uruchomianie                                                   | Surfaktant i Kosolwent                                    |

Kiedy zastosujemy prawo Darcy'ego do wyznaczenia  $Q_{sol}$ , czas przemieszczenia jednej objętości porów można zapisać jako równanie :

$$t_p = \frac{\phi H W S_p}{\left(\frac{k \rho g}{\mu}\right) H W \frac{dh}{dS_p}} \cong \frac{\phi S_p^2 \mu}{k \rho g \Delta h} \quad (4)$$

gdzie  $H$ ,  $W$ , i  $S_p$  są wymiarami strefy zanieczyszczeń według rysunku 5-2,  $\phi$  jest porowatością środowiska,  $k$  jest średnią całkowitą przepuszczalnością struktury,  $g$  jest przyspieszeniem ziemskim,  $\rho$  jest gęstością roztworu iniekcyjnego, a  $\mu$  jest lepkością roztworu iniekcyjnego. Gradient hydrauliczny  $dh/dS_p$ , można przedstawić jako  $\Delta h/S_p$ , gdzie  $\Delta h$  jest różnicą wysokości hydraulicznej między drenem iniekcyjnym i odzyskującym. Równanie (3) jest oparte na uproszczeniu polegającym na przybliżeniu układu modelem jednowymiarowego, zrównoważonego przepływu pod jednorodnym gradientem hydraulicznym. Wyrażenie to ma znaczenie jako narzędzie analizy zachowania układu na zmianę poszczególnych parametrów. Ponadto można w równaniu (3) zamienić przepuszczalność na średnią względną przepuszczalność, co lepiej przybliży wartość  $t_p$ . Średnią względną przepuszczalność dla wody przyjmujemy za równą 1 dla średnich i niskich pojemności całkowitej retencji.



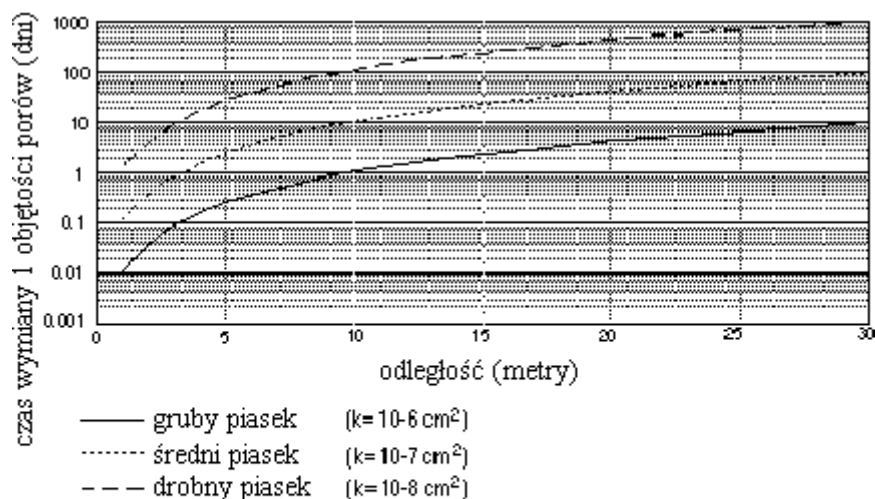
**rys. 5-2**  
**hipotetyczny scenariusz**

Wyniki zastosowania równania (3) z użyciem wartości parametrów wymienionych w tabelicy 5-2 przedstawia rysunek 5-3. Jest to wykres czasu potrzebnego do wymiany jednej objętości porów jako funkcji odległości dla trzech różnych przepuszczalności strefy zanieczyszczeń. Wartości przepuszczalności zobrazowane na wykresie są przybliżeniem struktur jednorodnego grubego piasku, średniego piasku i drobnego piasku. Trzeba tu zaznaczyć, że wartości te są efektem radykalnego uproszczenia. W rzeczywistych niejednorodnych polach przepływu związanych z przestrzennie zmiennymi przepuszczalnościami projekt układu dostarczania i pozyskiwania roztworów musi uwzględniać związane z tym różne czasy przemijania kolejnych fragmentów oczyszczanej strefy.

**Tabela 5-2**

Parametry dla Równania (2)

| Parametr   | Nazwa                           | Przyjęta Wartość                                      |
|------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $\phi$     | Porowatość                      | 0.25                                                  |
| $S_p$      | Odległość                       | 1 to 30 m                                             |
| $k$        | Przepuszczalność                | $10^{-10}$ , $10^{-11}$ , i $10^{-12}$ m <sup>2</sup> |
| $g$        | Przyspieszenie ziemskie         | 9.8 m/s                                               |
| $\rho$     | Gęstość Roztworu                | 1000 kg/m <sup>3</sup>                                |
| $\Delta h$ | Różnica Wysokości Hydraulicznej | 3 m                                                   |
| $\mu$      | Lepkość                         | 0.001 kg/m-s                                          |



rys. 5-3

**czas wymiany jednej objętości porów w funkcji odległości drenów i przepuszczalności**

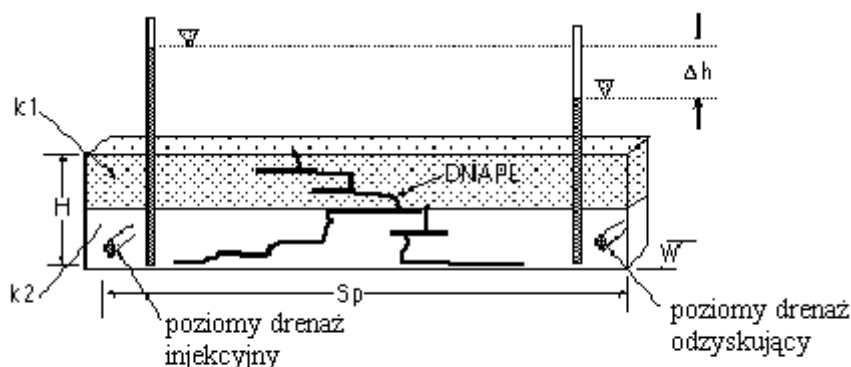
Z równania (3) i rysunku 5-3 wynika, że czas wymiany jednej objętości porów między równoległymi poziomymi drenami zasilająco-odzyskującymi jest liniowo zależny od porowatości środowiska i lepkości roztworu, oraz w kwadracie do odległości drenów. Równocześnie czas wymiany jednej objętości porów jest odwrotnie proporcjonalny do przepuszczalności płukanej strefy i do różnicy wysokości hydraulicznej między kanałami zasilającym i odbierającym. Całkowity czas przepuszczenia wymaganej wielokrotności objętości porów można wyliczyć mnożąc czas potrzebny na wymianę jednej objętości porów przez ilość objętości porów przewidzianą w projekcie. Na podstawie projektów cytowanych w dodatku A można zauważyć, że dla wymywania chemicznego stosuje się wlew roztworu o ilości od 4 do 15 razy większy od objętości porów. Wraz w wymywaniu wstępnym i wykończającym stosowano od 6 do 120 objętości porów do ukończenia wymywania. Na tej podstawie można stwierdzić, że całkowity czas wymywania surfaktant-kosolwent dla wdrożenia na pełną skalę w średniej i dużej wielkości terenie zanieczyszczonym będzie zawierał się od 1 do 10 lat pracy.

## Preferencje Przepływu

Rzeczywisty czas odzyskania określonego ładunku NAPL będzie silnie zależny od występowania w strefie zanieczyszczeń preferencyjnych dróg przepływu. Przykładami takich struktur są :

- uskoki, dziury po korzeniach, kanały po robakach, pokłady muszli i piasku w glinach nadbrzeżnych
- polodowcowe żwirowiska z wtrąceniami gliny
- pokłady żużla i tufu z wlewami bazaltu
- układy przepuszczalnych spękań w podłożu skalnym
- osady starorzeczy z wtrąceniami narzutów skarpowych

Powinniśmy pamiętać, że najmniejsze różnice przepuszczalności mogą spowodować znaczne zmiany szybkości przepływu. Rozpatrując uproszczony przykład przedstawiony na rysunku 5-4, przy założeniu, że  $k_1$  jest o rząd wielkości mniejsza niż  $k_2$ , zauważymy, że czas przepływu określonej ilości płynu przez tę warstwę będzie dziesięć razy większy. Różnice przepuszczalności o rząd wielkości są często spotykane nawet w strukturach wyglądających na jednorodne.



rys. 5-4  
hipotetyczny scenariusz dwuwarstwowy

Innym efektem takiego dwuwarstwowego układu będzie konieczność przepuszczenia przez strefę zanieczyszczeń dużo większą ilość objętości porów żeby przez najmniej przepuszczalną warstwę przepłynęła objętość porów, wymagana do oczyszczenia. Na przykład dla dwuwarstwowego układu pokazanego na rysunku 5-4, o równej porowatości i grubości obu warstw, należy wprowadzić do układu 5.5 objętości porów aby przez warstwę o mniejszej przepuszczalności przepłynęła jedna objętość porów. Na rysunku 5-5 przedstawiamy całkowitą liczbę objętości porów potrzebną do wprowadzenia jednej objętości porów dla stosunku  $k_1$  do  $k_2$  w zakresie od 1 do



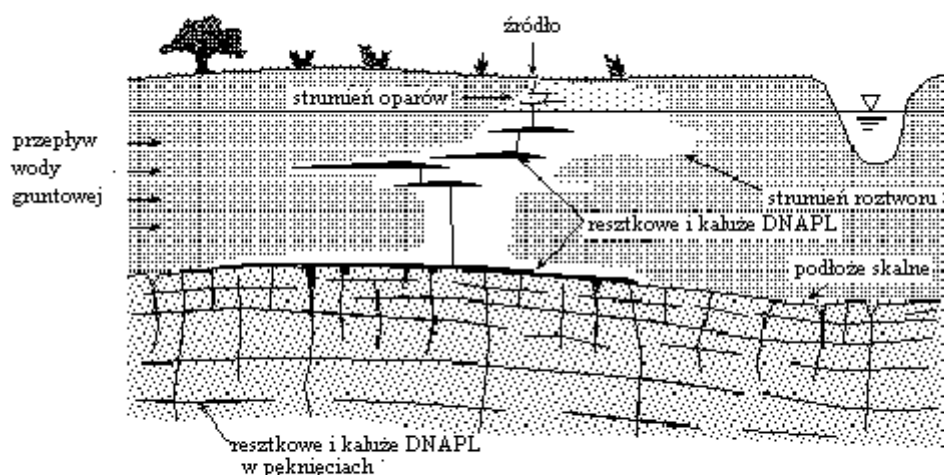
rys. 5-5  
objętość porów potrzebna do wprowadzenia jednej objętości porów do warstwy o niskiej przepuszczalności jako funkcja stosunku przepuszczalności

1000.

## Pułapki Strukturalne

Zarówno spękana skała jak gleby o niskiej przepuszczalności (iły) tworzą układy o różnych porowatości. Zazwyczaj powoduje to ułożenie się NAPL w utworach wtórnych ( np.

przetokach, dziurach po korzeniach, norach itp.) i odcięcie jej od struktury przez wysokie ciśnienia wypierania związane z niską przepuszczalnością. Głównym rezultatem utrzymywania się we wtórnych strukturach jest utrudnienie lub uniemożliwienie kontaktu zanieczyszczeń z roztworem chemikaliów. Rysunek 5-6 przedstawia jednorodną strukturę porowatą położoną na układzie o dwu porowatościach (spękana skała lub pokład narzutowej gliny).



rys. 5-6  
DNAPL w piasku i podłożu skalnym lub gliniastym

## 5.1.6 Koncepcja Projektu Urządzeń Powierzchniowych

Jak wspomniano w Części 2 technologia surfaktant-kosolwent wymaga użycia wielu urządzeń na powierzchni gruntu. Wymienić można urządzenia do wytwarzania roztworów chemikaliów do wymywania, urządzenia do wprowadzania roztworów pod powierzchnię gruntu, urządzenia do wydobywania roztworów, układy do obróbki i regeneracji uzyskanych płynów, urządzenia do zagospodarowania odpadów, układów do monitorowania pracy systemu. Dokładnie te urządzenia będą opisane w Części 5.5. Składniki tego systemu muszą być dostosowane do układu chemicznego i warunków zasilania i odzyskiwania roztworów, gdyż na etapie wstępnego planowania jest to niezbędne do oszacowania kosztów i stworzenia pełnego obrazu i porównania z alternatywnymi technologiami odkażania.

## 5.1.7 Uzgodnienia z Administracją Państwową

Jednym z tradycyjnie najważniejszych ograniczeń wdrożenia metody surfaktant-kosolwent jest uzyskanie zezwolenia administracji na wprowadzenie chemikaliów pod powierzchnię gruntu. Podczas gdy wielka liczba planowanych i uruchomionych projektów surfaktant-kosolwent świadczy o rosnącym zainteresowaniu i akceptacji dla wprowadzenia chemikaliów pod powierzchnię zanieczyszczonego terenu, to jest to największym problemem w większości miejsc. Krytyczną fazą przeglądu możliwości wdrożenia wymywania surfaktant-kosolwent jest uzyskanie wstępnego uzgodnienia urzędu powołanego do rozpatrzenia potencjalnych przeciwwskazań. Czynniki najważniejsze dla uzyskania akceptacji administracji to zastosowanie nie zagrażających zanieczyszczeniem środowiska chemikaliów,

zaprojektowanie układu iniekcji i odzysku zapewniającego całkowite wydobycie płynów, oraz warunki terenowe zapewniające nierozprzestrzenienie przypadkowe zanieczyszczeń. Wymagania administracji są szczegółowo omawiane w Sekcji 5.5.4.

### 5.1.8 Wstępna Koncepcja Projektu i Przybliżenie Kosztów

Kluczowe zagadnienia wymienione w Sekcjach od 5.1.1 do 5.1.7 są podsumowane w tablicy 5-3. Jeśli kwestie tu wymienione zostaną rozstrzygnięte pozytywnie, następnym jest stworzenie wstępnej koncepcji projektu i oszacowania kosztów użycia układu wymywania surfaktant-kosolwent. Kolejną fazą będzie przypisanie do projektu standardowych działań inżynierskich. Przykłady projektów koncepcyjnych przedstawiono w Części 6.

| <b>Tablica 5-3</b>                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kwestie Weryfikacji Stosowalności metody Surfaktant/Kosolwent                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>Kwestia</b>                                                                                                    | <b>Komentarz/Odniesienie</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Czy stwierdzono obecność NAPL?                                                                                    | Z historii użytkowania i na podstawie dostępnej charakterystyki terenu, odpowiedź jest znana. Kolejne informacje do tej kwestii zawiera Sekcja 5.2.1.                                                                                                                                                               |
| Czy grunt jest przepuszczalny dostatecznie dla wprowadzenia roztworu chemikaliów?                                 | Parametry ograniczające szybkość wymywania przedstawiono w Części 3. Metody oszacowania szybkości wymywania przedstawia Sekcja 5.1.5. Część 2 obejmuje ustalenia dotyczące założeń wykonania projektu i polowej próby wymywania surfaktant-kosolwent.                                                               |
| Czy znany jest układ chemiczny zdolny do usunięcia zanieczyszczeń z danego miejsca?                               | Znane dotychczas układy stosowane do tego celu przedstawia tablica 5-1. Wskazania do analizy zawiera Sekcja 5.1.4. Najważniejsze uwagi na ten temat są w Sekcji 5.3. (Badania Laboratoryjne).                                                                                                                       |
| Czy dysponujemy efektywną ekonomicznie metodą przeróbki wydobytych płynów?                                        | W wielu przypadkach korzystne jest oddzielenie zanieczyszczeń od roztworu chemikaliów, które mogą być zawrócone do użycia. Spowoduje to znaczne obniżenie kosztów utylizacji wydobytych płynów i zużywanych chemikaliów. W części 6 omawiamy koszty a w Sekcji 5.5.9 techniczne warianty obróbki wydobytych płynów. |
| Czy układ surfaktant-kosolwent pozwoli uzyskać pożądany stopień odkażania?                                        | Możliwe cele odkażania opisano w Sekcji 5.1.2. W Części 2 omówiono wyniki odkażania wykazane w próbach polowych metody surfaktant-kosolwent. Dla pełnej odpowiedzi na tą kwestię niezbędne są odpowiednie dla danego terenu próby laboratoryjne i polowe.                                                           |
| Czy z punktu widzenia zarządzających możliwe jest użycie układu chemicznego do zanieczyszczonego miejsca?         | Jak ustaliliśmy w Sekcjach 5.1.7 i 5.5.4 powinien zaistnieć konsensus między administracją i prowadzącym projekt w sprawie stosowalności wymywania surfaktant-kosolwent. Kolejne informacje w tej sprawie znajdziemy w USEPA (1996) i USEPA (1995).                                                                 |
| Czy wymywanie surfaktant-kosolwent jest metodą uzasadnioną ekonomicznie?                                          | Wymywanie metodą surfaktant-kosolwent może być dość kosztowne. Dla porównania różnych technologii analizy ekonomiczne powinno się robić w skali rocznej i sumarycznej. Dokładnie omawiane są w Części 6.                                                                                                            |
| Czy jest możliwe wdrożenie wymywania surfaktant-kosolwent w aktualnych i przyszłych warunkach użytkowania terenu? | Iniekcja i odzyskiwanie, oraz przeróbka mogą wymagać użycia złożonej sieci rur i urządzeń. Ten system może przeszkadzać w niektórych sposobach użytkowania terenu (np. powierzchnia produkcyjna rafinerii nafty).                                                                                                   |
| Czy są znane istotne zagrożenia związane z uruchomieniem wymywania surfaktant-kosolwent                           | Należy przewidzieć negatywne skutki wystąpienia pionowego uruchomienia DNAPL, utraty przepuszczalności zanieczyszczonej strefy i trudności z utylizacją płynów i odpadów stałych. Omówiono te kwestie w Części 4                                                                                                    |

---

## 5.1.9 Porównanie z Odkazaniem Alternatywnym

Studium wykonalności powinno zawierać porównanie z innymi technologiami odkazania. Tablica 5-4 przedstawia wykaz niektórych technologii odkazania porównywalnych z wymywaniem metodą surfaktant-kosolwent. Zauważyć należy, że żadna z metod tu wymienionych nie pozwala uzyskać stopnia odkazania od dużych ilości DNAPL, ulokowanych poniżej lustra wody, odpowiedniego do standardu wody pitnej. Niemniej znane są przypadki uzyskania uzgodnienia z wymaganiami administracji, stawianymi przed stopniem odkazania określonych miejsc przy pomocy wymienionych metod. Status przedstawionych w tablicy 5-4 technologii określany jest jako rozwijające się oraz zaakceptowane. Technologie rozwijające się są obecnie w trakcie badań i analiz, więc próby polowe nie doprowadziły ostatecznie do ustabilizowania się zasad skutecznego postępowania. Technologie zaakceptowane to metody sprawdzone w wielu akcjach odkazania, ale nie oznaczają to pewności uzyskania stężeń kryteriów odkazania w kolejnych akcjach.

Kryteria stosowane do porównania różnych technologii są analogiczne do zalecanych przez EPA (USEPA, 1993). Przedstawione tu porównanie dotyczy stosowalności, efektywności, czasochłonności i kosztu. Omawiamy to poniżej.

### Stosowalność

Tablica 5-5 przedstawia uszeregowanie jakościowe warunków terenowych wpływających na złożoność projektów wymywania surfaktant-kosolwent. Na ogół preferowane są osady o dużej przepuszczalności, ponieważ technologia wymaga wielokrotnego przepuszczenia całkowitej objętości porów przez zanieczyszczoną strefę. Struktury uwarstwione są trudniejszym obiektem odkazania, gdyż przepływ preferowanymi drogami utrudnia dotarcie do mniej przepuszczalnych obszarów. Spękana skała oceniana jest jako najtrudniejsze zadanie z powodu złożoności przepływów przez siatkę pęknięć.

Układy wymywania surfaktant-kosolwent najczęściej stosowane są do zanieczyszczeń NAPL. LNAPL mogą być łatwiejsze do usunięcia niż DNAPL, ponieważ zwykle układają się w pobliżu lustra wody i częściej tworzą względnie ciągłe kałuże. Usunięcie DNAPL będzie większym problemem z powodu ich zdolności do uruchomienia się w dół i zazwyczaj bardziej skomplikowanego rozkładu przestrzennego poniżej lustra wody. Użycie układów surfaktant-kosolwent do odkazania in-situ od zaadsorbowanych zanieczyszczeń ma mniejsze znaczenie. Przykładem na to jest akcja w Picatinny Arsenal, cytowana w Dodatku A. Wymywanie surfaktant-kosolwent zasadniczo nie jest używane w miejscach zanieczyszczonych substancjami rozpuszczalnymi w wodzie, gdyż nie wymagają one wspomagania rozpuszczania.

Warto zauważyć podobieństwo utrudnień dla wszystkich metod odkazania, spowodowanych złożonością struktur geologicznych i własnościami DNAPL. Dlatego porównanie wymywania surfaktant-kosolwent do innej metody powinno zawierać relację efektywności ich zastosowania w złożonych układach geologicznych. Większość takich porównań wskazuje na zdolność wymywania surfaktant-kosolwent do usuwania danej masy zanieczyszczeń w dużo krótszym czasie niż uzyskiwane innymi sposobami.

**Tablica 5-4**

Alternatywne Technologie Odkazania

| Nazwa<br>(Status)                                                     | Opis                                                                                                                                | Krótki/Długi Czas<br>Akcji                                               | Powyżej/Poniżej Lustra Wody                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Parowanie<br>Gruntu<br>(rozwijana)                                    | iniekcja pary wodnej dla odparowania związków lotnych                                                                               | Krótki- zwykle wtrysk pary nie przekracza 2 objętości porów              | Powyżej i poniżej                                                            |
| Wykopywanie<br>Gruntu<br>(sprawdzona)                                 | Wykopywanie zanieczyszczeń wraz z gruntem i przeróbka on site lub wywóz do utylizacji                                               | Krótki                                                                   | Powyżej, stosowanie do zanieczyszczeń poniżej lustra wody wymaga odwodnienia |
| Pompowanie i<br>obróbka<br>(sprawdzona)                               | Budowa studni odciągających hydraulicznie strumień zanieczyszczeń rozpuszczonych ze źródła NAPL                                     | Długi- zwykle wymaga dziesięcioleci pracy                                | Poniżej                                                                      |
| Odsysanie<br>Próżniowe<br>Gruntu<br>(sprawdzona)                      | Odsysanie powietrza dla spowodowania odparowania rozpuszczonych i swobodnych NAPL                                                   | Krótki- czas silnie zależny od przenikalności struktury                  | Powyżej, z zastosowaniem poniżej lustra wody po jego obniżeniu.              |
| Związanie<br>Fizyczne i<br>Zamknięcie<br>Hydrauliczne<br>(sprawdzona) | Budowanie bariery ze ścianek, szlamu i innych materiałów, lub zamknięcie hydrauliczne z użyciem studni i drenażu.                   | Długi - nie zmienia ilości zanieczyszczeń gruntu                         | Powyżej i poniżej                                                            |
| Przepuszczalne<br>Ścianki<br>Żelazne<br>(rozwijana)                   | Budowa zapory wypełnionej granulowanym żelazem, redukującym niektóre zanieczyszczenia rozpuszczalne w wodzie.                       | Długi- nie przyspiesza rozpuszczania NAPL w wodzie gruntowej             | Poniżej                                                                      |
| Przedmuch<br>Powietrza<br>(rozwijana)                                 | Iniekcja powietrza poniżej lustra wody dla odpędzenia rozpuszczonych VOC                                                            | Długi- ograniczony dyfuzją do kanałów powietrznych                       | Poniżej                                                                      |
| Biowentylacja<br>(sprawdzona)                                         | Przedmuch powietrza powyżej lustra wody dla wzmocnienia biodegradacji                                                               | Długi- ograniczony przez szybkość biodegradacji                          | Powyżej, z zastosowaniem poniżej lustra wody po jego obniżeniu.              |
| Biodegradacja<br>(rozwijana)                                          | Degradacja naturalna lub wzmocniona przez iniekcję pożywki i in. (np. dla rozpuszczalników chlorowanych można dodawać Octany)       | Długi- ograniczony przez szybkość rozpuszczania NAPL w wodzie gruntowej. | Poniżej                                                                      |
| Neutralizacja<br>Naturalna<br>(rozwijana)                             | Wspomaganie dyspersgowaniem i degradacją naturalnych procesów neutralizacji                                                         | Długi- nie zwiększa szybkości rozpuszczania NAPL w wodzie gruntowej.     | Powyżej i poniżej                                                            |
| Wymywanie<br>Wodą<br>(sprawdzona)                                     | Wtrysk i wypompowywanie wody dla spowodowania migracji NAPL do studni i drenów odciągowych pod wpływem zmian ciśnienia kapilarnego. | Krótki                                                                   | Poniżej                                                                      |

**Tablica 5-5**

Względna Stosowalność Wymywania Surfaktant-Kosolwent

**Typ Zanieczyszczeń lub Fazy**

| <b>Hydrogeologia</b>     | <b>LNAPL</b> | <b>DNAPL</b> | <b>Sorbed</b> | <b>Wodorozcieńczalne</b> |
|--------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------------------|
| <b>Homogeniczna</b>      |              |              |               |                          |
| Duża Przepuszczalność    | 1            | 2            | 2             | NA                       |
| Średnia Przepuszczalność | 2            | 3            | 3             | NA                       |
| Mała Przepuszczalność    | 3            | 4            | 4             | NA                       |
| <b>Heterogeniczna</b>    |              |              |               |                          |
| Średnio Zróżnicowana     | 2            | 3            | 3             | NA                       |
| Mocno Zróżnicowana       | 3            | 4            | 4             | NA                       |
| <b>Spękana Skala</b>     | 4            | 5            | 5             | NA                       |

Uwaga: 1 dotyczy najwyższej, a 5 najmniejszej Preferencji; NA = Nie ma zastosowania

Obok kłopotów z wdrożeniem wymywania surfaktant-kosolwent z powodu złożonej struktury gruntu również działanie urządzeń na powierzchni może sprawiać trudności. Na ogół układ wymywania uzyskuje z tego powodu niskie lub średnie oceny stosowalności. Niemniej inne technologie wydobywania NAPL bywają bardziej złożone i trudne do uruchomienia w intensywnie użytkowanym terenie.

**Efektywność**

Efektywność definiujemy jako zdolność technologii do uzyskania pożądanych skutków odkazania na danym terenie. Zdolność ta jest silnie zależna od charakteru zanieczyszczonego miejsca. Wyniki dotychczasowych prób dają ogólny pogląd na efektywność wymywania przy udziale układów surfaktant-kosolwent. Niektóre z tych układów przedstawiamy w Części 2.

**Czasochłonność**

Jak omawiamy w Sekcji 5.1.5 czasochłonność realizacji wymywania surfaktant-kosolwent jest funkcją przewodnictwa hydraulicznego zanieczyszczonej strefy i otaczających ją struktur, oraz liczby objętości porów niezbędnych dla wybranego typu układu surfaktant-kosolwent. Na przykład czasochłonność odkazania będzie znacznie mniejsza dla układów wymagających wymiany tylko kilku objętości porów (tj. układów uruchamiających) niż dla układów wymagających wielokrotności objętości porów (tj. rozpuszczających). Również trzeba wziąć pod uwagę czas potrzebny do wykonania badań laboratoryjnych i prób polowych.

**Koszty**

Ostatecznie należy rozpatrzyć ekonomiczną efektywność każdej z badanych technologii. Technologia musi być relatywnie mało kosztowna aby mogła być uruchomiona. Na tym

etapie analizy, przy pomocy standardowych obliczeń inżynierskich, można uzyskać przybliżenie kosztów do rzędu wielkości. W Części 6 omawiamy rachunek kosztów dla układów surfaktant-kosolwent.

## **5.2 Dodatkowa Charakteryzacja Miejsca Zanieczyszczeń**

### ***Treść***

Charakterystyka zanieczyszczonego terenu jest zwykle procedurą etapową rozpoczynającą się od badania terenu i kontynuowana w czasie projektowania i wdrażania procesu odkażania. Podczas postępu prac zbierane są dane do tworzonego modelu koncepcyjnego i kompletu założeń projektu. Zanim rozpoczniemy właściwe projektowanie akcji odkażania najczęściej analizujemy rozmieszczenie zanieczyszczeń i ich rodzaj. Wychodząc z tego założenia przedstawiamy w kolejnych sekcjach działania zmierzające do wyczerpującej charakterystyki terenu, niezbędnej do opracowania i wdrożenia procedury odkażania z użyciem metody surfaktant-kosolwent. Część tą powinni przestudiować czytelnicy przewidujący zastosowanie metody surfaktant-kosolwent, natomiast pominąć ją mogą zainteresowani zapoznaniem się z podstawami tej technologii.

### ***Konspekt***

- Czynnością wstępną dla osiągnięcia powodzenia we wdrożeniu polowym wymywania surfaktant-kosolwent jest wykreślenie poziomych i pionowych granic strefy występowania w terenie zanieczyszczenia NAPL.
- Osiągamy to przy pomocy szeregu metod, w tym przez ustalenie powierzchni dotychczasowego użytkowania NAPL, obserwację w odwiertach i próbkach gruntu, wskazania wynikające z badania stężeń w wodzie gruntowej, obliczenia całkowitej pojemności retencji, rozpoznanie stężeń w glebie i użycie wskaźników podziałowych.
- Nawet po użyciu wszystkich wymienionych metod nadal początkowa ilość NAPL jest tylko przybliżeniem.
- Próbkę gruntu, wody i NAPL należy kolekcjonować również w celu użycia do laboratoryjnego projektowania układu wymywania surfaktant-kosolwent.

### **5.2.1 Pionowe i Poziome Wykreślenie Występowania NAPL**

Zwykle najtrudniejszą częścią charakterystyki terenu jest określenie granic strefy występowania zanieczyszczenia NAPL oraz objętości NAPL w niej zawartej ( w postaci kałuż i zanieczyszczeń resztkowych). Dotyczy to najczęściej DNAPL, a szczególnie rozpuszczalników chlorowanych, które potrafią przemieszczać się wyjątkowo skrycie, tworząc rzadko rozmieszczone kałuże i strefy resztkowe. Warto zauważyć, że lokalizacja pojedynczych kałuż NAPL i stref resztkowych jest dla wielu miejsc niemożliwa, jak również nie wnosi nic nowego. Trzeba wykreślić obwiednie całego obszaru występowania kałuż i resztkowej NAPL. Stanowi to granice obszaru strefy zanieczyszczeń, która powinna być objęta odkażaniem. Opracowany przez Cohen i Mercer (1993) iteracyjny model doprecyzowania poziomych i pionowych granic NAPL, oraz objętości zanieczyszczeń tam zawartej, prezentujemy poniżej. Ponieważ metody przedstawiane przez nas prowadzą do

przybliżeń różniących się aż o rząd wielkości, potrzebne jest pewne doświadczenie dla uzyskania najlepszego przybliżenia objętości NAPL i jej przestrzenny rozkład, przy zastosowaniu różnych metod.

### **Powierzchnia Dotychczasowego Użytkowania**

Jako pierwsze przybliżenie powierzchni, na której można spodziewać się zanieczyszczeń NAPL, można przyjąć miejsce znane z magazynowania, użytkowania, lub utylizacji NAPL. Przykładami takich miejsc mogą być zbiorniki na produkty chemiczne, porzucone rurociągi przesyłowe, zbiorniki ściekowe i doły na odpady. Połączenie tych informacji ze zrozumieniem stratygrafii gruntu i procesów przemieszczania się LNAPL i DNAPL stanowi dobre pierwsze przybliżenie obszaru zanieczyszczonego NAPL. Trzeba jednak pamiętać, że NAPL zwykle rozprzestrzeniają się poziomo i mogą migrować w dół tak, że prawdopodobnie spotkać je można również poza zapoznanym terenem.

### **Obserwacja Bezpośrednia**

W pewnych sytuacjach strefy zanieczyszczone NAPL mogą zostać zidentyfikowane przez obserwację bezpośrednią. Obejmuje to obserwację wizualną wycieków spod powierzchni, w rdzeniach próbek gruntu lub skały i mierzalne wytłuszczenia w studniach pomiarowych. Tam gdzie spotyka się NAPL w studniach, nie należy spodziewać się takich samych nacieków w strukturze gruntu. Rzeczywiste rozmieszczenie zanieczyszczeń jest skomplikowaną funkcją własności płynów, charakterystyki osadów i czasowej zmienności lustra wody. Szereg szczegółów tych oddziaływań zawiera praca Marinelli i Durnford (1996).

### **Stężenia Rozpuszczonych Substancji**

Często NAPL nie będąc widoczne bezpośrednio są obecne w strefie, i to z wielu powodów : rozmieszczenie NAPL może być rzadkie, niektóre NAPL są bezbarwne, reszkowe NAPL nie mogą wypływać w studniach. W tych warunkach wstępnym przybliżeniem obecności NAPL mogą być dane o jakości wody. Jako wskazówkę uznaje się stężenie rozpuszczonej substancji większe niż 1% rozpuszczalności efektywnej, co oznacza lokalizację studni pomiarowej w bezpośrednim sąsiedztwie strefy zanieczyszczeń. Taka zależność od efektywnej rozpuszczalności w strefie zanieczyszczeń NAPL wynika z niewielkiej szybkości wymiany masy od fazy NAPL do wody, rozproszenia hydrodynamicznego i rozcieńczenia w odwiercie. W tablicy 5-6 zamieściliśmy wskaźnikowe stężenia 1 procentowe dla szeregu często spotykanych jednoskładnikowych NAPL, które świadczą o prawdopodobnej obecności zanieczyszczeń.

**Tablica 5-6**

Stężenia Wskazujące na Obecność Jednoskładnikowej Fazy NAPL

| Związek Chemiczny            | Jeden Procent<br>Rozpuszczalności<br>Jednoskładnikowej NAPL |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------|
|                              | (mg/L)                                                      |
| Czterochlorek Węgla (CTET)   | 7.6                                                         |
| 1,2-Dwuchloroetan (DCA)      | 85                                                          |
| 1,2-Dwuchloroeten(cis) (DCE) | 35                                                          |
| Chlorek Metyleny             | 200                                                         |
| Czterochloroeten (PERC)      | 1.5                                                         |
| Trójchloroetan (TCA)         | 15                                                          |
| Trójchloroeten (TCE)         | 11                                                          |
| Benzen                       | 18                                                          |
| Toluen                       | 5.4                                                         |

Kiedy NAPL okazuje się mieszaniną składników, jak paliwa naftowe, oleje do impregnacji drewna, smoła węglowa, lub rozpuszczalniki mieszane, efektywną rozpuszczalność poszczególnych związków przedstawiamy jako iloczyn udziału molowego związku w NAPL i jego rozpuszczalności jako fazy jednoskładnikowej. Zależność ta zapisujemy w postaci prawa Raoult'a :

$$C_i = X_i S_i \quad (5)$$

gdzie  $C_i$  jest efektywną rozpuszczalnością składnika  $i$ ,  $X_i$  jest udziałem molowym składnika w fazie NAPL, a  $S_i$  jest rozpuszczalnością "podręcznikową" jednoskładnikowej fazy w wodzie dla składnika  $i$ . Dla użycia tego równania niezbędna jest znajomość głównych składników NAPL. Można to osiągnąć analizując zebrane w terenie reprezentatywne próbki NAPL. Inną metodą jest zastosowanie stężeń obserwowanych w roztworach w wodzie gruntowej i użyciu ich stosunku jako wyznacznik stosunku molowego. Takie przybliżenie może okazać się mylące jeśli którykolwiek ze związków podlega naturalnej neutralizacji wskutek procesów biologicznych lub fizycznych. Użycie prawa Raoult'a przedstawiają szczegółowo Feenstra (1990) oraz Pankow i Cherry (1996).

Tablica 5-7 przedstawia stężenia rozpuszczonych zanieczyszczeń wykryte w studniach zbudowanych na istniejących strefach wieloskładnikowych NAPL w różnych miejscach użytkowanych przemysłowo. Zależność od miejsca krytycznego stężenia wskazującego na zanieczyszczenie NAPL, można przedstawić mierząc stężenie rozpuszczonych zanieczyszczeń w studniach ulokowanych w miejscach gdzie skład NAPL jest znany ( tj. tam

gdzie NAPL jest obserwowana bezpośrednio). Następnie taką zależność można użyć jako odniesienie dla terenów o podobnej jakości gruntu i budowie studni.

**Tablica 5-7**

Stężenia Rozpuszczonych Zanieczyszczeń Zwykle Obserwowane w Strefach Zanieczyszczonych Wieloskładnikowymi NAPL

| Typ Terenu                                               | NAPL                                          | Parametr Mierzony                               | Typowe Zakresy Stężenie Wskazujące na Zanieczyszczenie (mg/L) |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Konserwacja Drewna                                       | Olej Kreozotowy do Konserwacji Drewna (DNAPL) | Całkowite Węglowodory Policykliczne Aromatyczne | 1-10                                                          |
| Produkcja Gazu                                           | Smola Węglowa (DNAPL)                         | Całkowite Węglowodory Policykliczne Aromatyczne | 1-10                                                          |
| Produkcja i Składowanie Paliw                            | Gazolina (LNAPL)                              | BTEX                                            | 1-10                                                          |
|                                                          | Diesel (LNAPL)                                | BTEX                                            |                                                               |
|                                                          | Paliwo Lotnicze (LNAPL)                       | BTEX                                            | 1-10                                                          |
|                                                          | Kondensat Gazu Ziarnego (LNAPL)               | BTEX                                            | 1-10                                                          |
| Magazynowanie i Utylizacja Rozpuszczalników Chlorowanych | Rozpuszczalniki Chlorowane (NAPL)             | Całkowite Organiczne Związki Lotne              | 1-10                                                          |

### Obliczenia Całkowitej Pojemności Retencji

Można określić pierwsze przybliżenie przestrzennego udziału NAPL na podstawie przybliżonej wartości objętości uwolnionych do gruntu zanieczyszczeń. W celu wykonania tego obliczenia trzeba przyjąć model kształtu strefy zanieczyszczeń. Całkowita pojemność retencji musi również uwzględniać charakter porowatego środowiska. Objętość uwolnionej NAPL pozostaje z całkowitą pojemnością retencji w zależności :

$$B_r = V_N/V_T \quad (6)$$

gdzie  $B_r$  jest całkowitą pojemnością retencji dla NAPL porowatego środowiska,  $V_N$  jest objętością uwolnionej NAPL, a  $V_T$  jest całkowitą objętością strefy zanieczyszczonej kałużami i resztkowymi NAPL. Pojęcie całkowitej objętości strefy dotyczy soczewek i warstw

zawierających NAPL oraz pozostałe soczewki i warstwy między nimi wolne od zanieczyszczeń. Jak wspomniano w Części 3 wartości  $B_r$  zawierają się w zakresie od 0.25 do 3 procent.

Rozważmy przykład uwolnienia 1,893 L (500 gal) NAPL do prostopadłościennej strefy o szerokości  $W$ , długości  $L$  i głębokości  $D$ . Głębokość strefy zanieczyszczonej NAPL można obliczyć jako :

$$D = V_N / (LWB_r) \quad (7)$$

Jeśli całkowita pojemność retencji wynosi 1 procent, a wiadomo, że  $L$  i  $W$  są równe 9.15 m (30 ft) i 6.10 m (20 ft), odpowiednio, to całkowita głębokość strefy NAPL będzie 3.39 m (11.1 ft). Kiedy  $L$  i  $W$  są równe 3.05 m (10 ft) i 1.52 m (5 ft), odpowiednio, to głębokość strefy wyniesie 40.83 m (134 ft). Powyższe równanie można też użyć do obliczenia uwolnionej objętości NAPL ( $V_N$ ) kiedy można określić kształt strefy NAPL innymi metodami jak próbkowanie gruntu i dane o stężeniu w wodzie gruntowej

## **Rdzenie Gruntowe**

Rdzenie gruntowe są zwykle pozyskiwane przy pomocy świrdrów ziemnych do pobierania rdzeni i rur wciskanych hydraulicznie. Zapisujemy dokładne wizualne obserwacje rodzaju osadów i występowania NAPL wraz z analizą składu osadów podejrzanych o zawartość NAPL. Kiedy penetrujemy strefę podejrzaną o zawartość DNAPL należy zachować ostrożność w celu uniknięcia przedziurawienia struktur utrzymujących barierę kapilarną dla kałuż DNAPL. Powinniśmy przewidzieć odpowiednią akcję ratunkową na wypadek penetracji DNAPL po przedziurawieniu bariery kapilarnej w czasie prowadzenia dokumentacji w oparciu odwierty wykonane na zanieczyszczonym terenie. Jednym ze sposobów uniknięcia rozprzestrzenienia się zanieczyszczeń jest wstrzymanie wierceń po ujawnieniu się mobilnej fazy DNAPL w studni. Innym może być zainstalowanie rzapiów do zbierania ruchliwych DNAPL lub wskazanie innej lokalizacji wierceń o ile są one niezbędne do ukończenia dokumentacji.

Podczas pobierania rdzeni w celu oszacowania zasięgu występowania NAPL można zastosować różne metody dokumentacji terenu przedstawione w tablicy 5-8. Należy pobrać z rdzeni szereg próbek do analiz laboratoryjnych. W przypadku próbek zawierających lotne składniki organiczne należy zwrócić uwagę na właściwe zabezpieczenie ich przy pomocy metanolu, co opisuje zalecenie EPA's Contract Laboratory Protocols. Wynika to z możliwości odparowania takich składników z niezabezpieczonych próbek. Wyczerpujący przegląd metod stosowanych do pobierania próbek znajdziemy u Cohen i Mercer (1993).

**Tablica 5-8**

Metody Polowej Dokumentacji Próbek NAPL

| <b>Metoda<br/>Dokumentacji<br/>Polowej</b>                                     | <b>Komentarz</b>                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Przegląd<br>Wizualny                                                           | Można w osadach i studniach monitorujących zaobserwować obecność niektórych LNAPL, DNAPL, Olejów do Konserwacji Drewna, i Smołę Węglową                                                                                                                                          |
| Pomiar Oparów<br>Organicznych w<br>Próbkach ponad<br>Lustrem wody<br>Gruntowej | Próbki zawierające lotne NAPL często cechują się wysokim stężeniem oparów lotnych związków organicznych (VOC). Służą do tego liczne polowe analizatory oparów organicznych, zwykle wymagane przez przepisy BHP i ppoż. dla danego miejsca zanieczyszczeń                         |
| Barwniki<br>Hydrofobowe                                                        | Kiedy badana NAPL jest bezbarwna można dodać do próbki barwniki hydrofobowe. Jeśli zaobserwujemy wybarwienie płynów stwierdzimy obecność NAPL.                                                                                                                                   |
| Fluorescencja w<br>Ultrafiolecie (UV)                                          | Związki organiczne zawierające wiązania skoniugowane (np. węglowodory aromatyczne) wykazują fluorescencję w świetle UV. Cohen i Mercer (1993) wskazują na tą własność również wielu rozpuszczalników chlorowanych. Fluorescencję należy analizować dla próbek reprezentacyjnych. |
| Odwirowywanie<br>Próbek                                                        | Przy pomocy laboratoryjnej wirówki można oddzielić płyny zawierające NAPL od osadów z próbek.                                                                                                                                                                                    |

Wyniki analiz laboratoryjnych próbek z rdzeni obejmują zestaw danych w postaci stężenia wagowego zanieczyszczeń (np. masa zanieczyszczeń na jednostkę masy suchego gruntu). Na poziomie pierwszego przybliżenia stężenia w glebie rzędu 1,000 to 2,000 mg/kg równoważne są około 1 procentowemu nasyceniu NAPL w strukturze o porowatości 25 procent i gęstości NAPL od 0.8 do 1.6 gm/cm<sup>3</sup>. Biorąc kolejne przybliżenie można oszacować maksymalne stężenie zanieczyszczeń w gruncie wolnym od NAPL, co przedstawimy poniżej. Stężenia przekraczające tą granicę stanowią świadectwo obecności NAPL. Stosowana tu metoda zakłada równowagę podziałową i stanowi procedurę podobną do zalecanej przez USEPA (1992). Szczegóły można znaleźć w wielu pracach, np. Feenstra, i wsp. (1991).

Dla próbek gruntu spod poziomu wody gruntowej, którym przypisujemy obecność NAPL, całkowite stężenie zanieczyszczenia w gruncie musi przekraczać wartość :

$$C_r \geq \frac{K_d C_w \rho_d + C_w \phi_w}{\rho_d} \quad (8)$$

gdzie  $C_r$  jest całkowitym stężeniem w gruncie (mg/kg),  $K_d$  jest współczynnikiem podziału grunt-woda (ml/g),  $C_w$  jest efektywną rozpuszczalnością badanego związku w wodzie (mg/L),  $\rho_d$  jest całkowitą gęstością suchego gruntu (g/cc), a  $\phi_w$  jest porowatością względem wody (bezwymiarowa). Dla próbek gruntu pobranych powyżej lustra wody obecność w fazie gazowej powinna być wyliczona jako :

$$C_r \geq \frac{K_d C_w \rho_d + C_w \phi_w + C_w H_c \phi_a}{\rho_d} \quad (9)$$

gdzie  $H_c$  jest bezwymiarową stałą Henry'ego, a  $\phi_a$  jest porowatością względem powietrza. (bezwymiarowa).

Równania (8) i (9) zakładają idealne zachowanie równowagi podziałowej. Współczynnik podziałowy  $K_d$ , można przybliżyć równaniem  $K_d = K_{oc} f_{oc}$  gdzie  $K_{oc}$  jest współczynnikiem podziału między węglem organicznym i wodą, a  $f_{oc}$  jest udziałem organicznego węgla. W wypadku wieloskładnikowej NAPL składającej się z podobnych substancji, efektywną rozpuszczalność można przybliżyć używając prawo Raoult'a (Banerjee, 1984). Dla jednoskładnikowej NAPL efektywną rozpuszczalność można przybliżyć wartością z tablic w podręcznikach.

Tablica 5-9 zawiera szereg przykładów obliczeń z użyciem równań (8) i (9). Założono tu porowatość 0.35. Udział węgla organicznego oszacowano na 0.003, gdyż nie jest on często spotykany w typowych osadach. Wartość  $K_{oc}$  przyjęto za Schwille (1988). Można przeprowadzić analizę wrażliwości tych równań na zmiany przez podstawienie innych niż wymienione wartości. Z tablicy 5-9 jasno wynika, że graniczne stężenia zanieczyszczeń świadczące o obecności NAPL są silnie zależne od charakteru warunków geologicznych oraz od odpowiedzi na pytanie czy zanieczyszczenie jest jednoskładnikową NAPL czy zawiera się w wieloskładnikowej NAPL.

## Fluorescencja Indukowana Laserem i Próba Penetrometrem Stożkowym

Fluorescencja Indukowana Laserem (LIF) jest metodą spektroskopii terenowej, która może być powiązana z Próbą Penetrometrem Stożkowym (CPT), w celu wykonania ciągłej rejestracji stratygrafii i rozmieszczenia zanieczyszczeń organicznych w gruncie. Metoda CPT jest stosowana od lat do opisu stratygrafii gruntu. Zastosowanie kombinacji CPT z LIF jest dość nową metodą badań, w części opracowaną przez Marynarkę. Układ pomiarowy LIF stosuje zespół światłowodowy laser-czujnik, który emituje impuls laserowy o specyficznej długości fali przez okienko szafirowe umieszczone na stożku CPT. Kiedy impuls światła napotyka węglowodory aromatyczne wywołuje fluorescencję tych zanieczyszczeń, mierzoną przez czujnik. Dane są odbierane w sposób ciągły podczas zagłębiania się CPT z szybkością około 2 stóp na sekundę.

LIF/CPT może pozwolić na wykreślenie strefy zanieczyszczeń NAPL, o ile składniki zanieczyszczenia wykazują fluorescencję wzbudzaną laserowo (np. węglowodory aromatyczne). Ponieważ pomiar LIF/CPT jest względnie szybki można wykonać względnie dużo prób ( w porównaniu z normalnymi odwiertami ) w celu wytyczenia obwiedni poziomej strefy zanieczyszczeń NAPL. LIF/CPT powinna być zdolna do wytyczenia pionowego

rozmieszczenia NAPL; jednak nie jest jeszcze pewne czy możliwe jest również wyznaczenie masy lub objętości zanieczyszczeń z użyciem tej metody.

### **Wskaźniki Podziałowe**

Powszechnie wiadomo, że w przypadku rozpuszczalników chlorowanych określenie rozmieszczenia przestrzennego NAPL z użyciem opisanych tu metod bywa bardzo trudne. Wynaleziono alternatywną metodę określania objętości NAPL w gruncie przy udziale wskaźników podziałowych (Jin, i wsp., 1995).

Test wskaźników podziałowych przewiduje równoczesną iniekcję dwu wskaźników. Jeden przechodzi do fazy NAPL, a drugi przemieszcza się niezależnie od niej. Wskaźniki są odzyskiwane w sąsiedniej studni monitorującej i stężenia mierzone są w funkcji czasu i szybkości przepływu. Wielkość przesunięcia chromatograficznego między pikami wskaźników jest funkcją rzeczywistego całkowitego średniego nasycenia gruntu NAPL w obszarze zanieczyszczonej strefy. Zastosowanie tej bezpośredniej metody pomiaru umożliwia oszacowanie objętości NAPL w strefie (Jin, i wsp., 1995).

Annable, i wsp. (1994) opisują zastosowanie wskaźników podziałowych w Hill AFB w Utah. Ich wyniki wskazują na obecność NAPL przy nasyceniu 0.065 części objętości porów, co w porównaniu z wynikami uzyskanymi z analizy próbek gruntu (wynoszącymi 0.07) wypada bardzo dobrze. Do zalet tej metody podnoszonych przez Annable, i wsp. (1994) zaliczyć trzeba mniejsze ryzyko uwolnienia pionowego zanieczyszczeń, związane z pobieraniem próbek niż ma to miejsce w tradycyjnej technice rdzeni gruntowych. Wskaźnikami użytymi w cytowanej pracy były bromki (jako KBr), etanol, n-pentanol, n-heksanol, i 2,2-dwumetylo-3-pentanol.

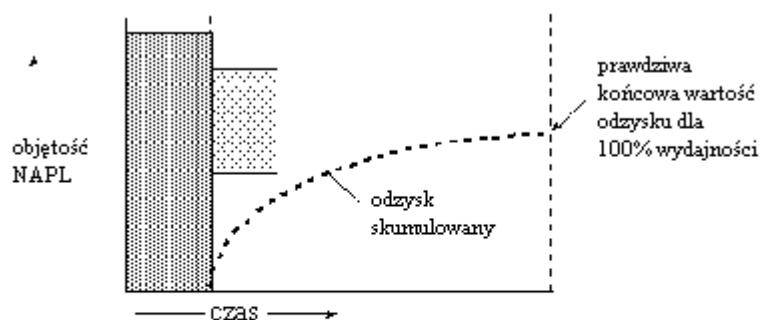
Ograniczeniami tej metody będą :

- Sorpcja na naturalnym węglu organicznym stworzy trudności w identyfikacji niskich poziomów nasycenia NAPL.
- Zanieczyszczenia w obszarach nie przemylanych z powodu heterogeniczności lub niejednorodności warunków przepływu mogą być niewykryte.
- Grube kałuże ruchomej NAPL mogą ograniczać transfer masy, obniżając oszacowanie poniżej rzeczywistej skali zanieczyszczenia.
- Koszt związany z badaniem zależności stężeń wskaźników od czasu może być wysoki.
- Ruchliwość wskaźników organicznych może być zakłócana przez neutralizację biologiczną.

Niezależnie od tych ograniczeń metoda wskaźników podziałowych wydaje się obiecująca. Największą zaletą tej techniki nie jest oszacowanie objętości NAPL, ale lepsze zrozumienie całkowitego rozmiaru strefy NAPL wymagającej neutralizacji.

## Doskonalenie Przybliżeń

W większości miejsc przybliżenie objętości NAPL postępuje w miarę udostępniania kolejnych danych dla charakterystyki terenu. Od chwili uruchomienia pilotowej lub w pełnej skali procedury odzysku NAPL, przybliżenia jej rzeczywistej objętości będą wynikać z danych produkcyjnych. Można ten proces zilustrować rysunkiem 5-7, za Frick i Taylor (1962). Pomysł ten wynika ze spostrzeżenia, że skumulowana objętość NAPL w czasie produkcji będzie dążyć do asymptoty.



rys 5-7  
ewolucja w czasie przybliżeń objętości NAPL

Na przykład, w czasie realizacji projektu odzyskiwania przez wymywanie wodą mobilnej DNAPL (Sale i Applegate, 1996) na terenie byłego zakładu konserwacji drewna w Laramie, Wyoming o powierzchni 60 akrów, wykonano 1,600 płytkich odwiertów badawczych. Wstępnie badano korelację między mierzoną zawartością a obserwowanym wizualnie nasyceniem ruchomych i resztkowym DNAPL. Obserwowane grubości ruchomych DNAPL w rdzeniach były następnie użyte do oszacowania całkowitej objętości ruchomej DNAPL. W końcu po przeprowadzeniu wymywania wodą stwierdzono asymptotyczne zbliżanie się całkowitej odzyskiwanej ilości do wartości 95 procent wcześniejszego oszacowania. Zasadność użycia krzywej opartej o wyniki wydobywania do udokumentowania 95 procentowego odzysku, zweryfikowano po wykonaniu analizy próbek gruntu po zakończeniu odkazania. Porównanie przybliżonej wartości odzysku z objętościami wyliczonymi na podstawie ponad 50 próbek, wykazało zdolność takiego przybliżenia do uzyskania prawdziwej wartości odzysku ruchomej DNAPL w zakresie błędu 50 % (Sale i Applegate, 1996).

Na tym samym terenie, w ramach dużej próby wymywania układem alkalia-polimer-surfaktant, pobrano z działki 40 na 40 m, 18 rdzeni gruntu przed i po wymywaniu. Bilans masy na podstawie analizy rdzeni wykazał odzysk 67,000 L (17,600 gal) DNAPL, podczas gdy podsumowanie pozyskanych płynów wskazywało na 89,000 L (23,600 gal) odzysku (Sale i Applegate, 1996).

### 5.2.2 Kolekcjonowanie próbek NAPL, Wody, i Gruntu do Badań Laboratoryjnych

Dla oszacowania stosowności wymywania surfaktant-kosolwent jest ilościowe określenie fizycznych własności gruntu, wody gruntowej i NAPL. Zbieranie próbek reprezentatywnych do badań laboratoryjnych stanowi najważniejszą część charakteryzacji terenu. Tablica 5-10 zawiera wykaz zwykle gromadzonych dla badań laboratoryjnych rodzajów próbek i

przybliżone niezbędne masy lub objętości próbek. Rodzaje testów wykonywanych na tych próbkach przedstawia Sekcja 5.3

#### **Tablica 5-10**

Próbki Polowe Niezbędne do Badań Laboratoryjnych

| <b>Próbka</b>      | <b>Wymagana Ilość</b>                                                                                                                                                              |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NAPL               | Około 1 L trzeba do charakteryzacji płynu. Dodatkowe 5 do 20 L są niezbędne do badań układów chemicznych w skali laboratoryjnej (np. testy na kolumnach)                           |
| Woda<br>Gruntowa   | Około 1-2 L trzeba do charakteryzacji płynu. Dodatkowe 5 do 20 L są niezbędne do badań układów chemicznych w skali laboratoryjnej (np. testy na kolumnach)                         |
| Grunt lub<br>Skała | Potrzeby ilościowe są zależne od zróżnicowania warunków. Dla pojedynczego typu osadu minimalna ilość to 2 kg próbki. w miarę możliwości trzeba zbierać nienaruszone próbki osadów. |

### **5.3 Badania Laboratoryjne**

#### ***Treść***

Zasadniczym elementem projektu dobrego układu surfaktant-kosolwent są badania laboratoryjne. Wykonywane są one przed podjęciem prób polowych, najczęściej na uniwersytetach lub w specjalistycznych laboratoriach firm konsultingowych. Jest to ważne głównie z powodu konieczności indywidualizacji projektowania. Proste przeniesienie recepty surfaktanta z jednego miejsca, gdzie okazała się one skuteczna na inne, może prowadzić do klęski.

Czytelnicy doświadczeni w projektowaniu układów surfaktant-kosolwent dla zanieczyszczonych terenów mogą pominąć tę Sekcję. Podobnie mogą ją pominąć czytelnicy zainteresowani uzyskaniem informacji potrzebnych do podjęcia decyzji o stosowalności metody surfaktant-kosolwent dla konkretnego miejsca.

#### ***Konspekt***

- Typ zanieczyszczenia, charakterystyka gruntu, geologia i geochemia wody gruntowej są odmienne w każdym terenie, co wymaga badań laboratoryjnych dla każdej akcji odkażania.
- Jeśli określony układ chemiczny nie jest skuteczny w laboratorium, prawdopodobnie zawiedzie w terenie.

- Pierwsza faza badań laboratoryjnych zwykle obejmuje wstępny przegląd dla wybrania surfaktanta i kosolwenta, charakterystyka NAPL, gruntu i wody gruntowej.
- W drugiej fazie badań laboratoryjnych zwykle wykonywane są serie testów równowag międzyfazowych, charakterystyki sorpcji, zdolności do rozpuszczania i zmian napięcia międzyfazowego.
- Trzecia faza badań laboratoryjnych zwykle obejmuje serię doświadczeń na jednowymiarowych kolumnach i w dwuwymiarowych pakietach piasku dla zbadania pojemności kationowymiennej, zmienności przepuszczalności, wpływów na względną przepuszczalność, kinetyki wymiany masy, stopień usuwania masy, degradacji surfaktanta, niestabilności hydrodynamicznej i zastosowania polimerów.
- Kiedy informacje o potencjalnych zagrożeniach dla środowiska ze strony używanych surfaktantów i kosolwentów są niekompletne, należy przeprowadzić badania ich biodegradowalności.
- Obróbka pozyskiwanych płynów może obejmować rozdział grawitacyjny, flotację rozpuszczonym powietrzem, deemulsyfikację chemiczną, działanie kwasami, obróbkę termiczną, przedmuch powietrza, przedmuch pary, obróbkę biologiczną, ekstrakcję rozpuszczalnikami, odpędzanie, utlenianie i działanie sorbentami.
- Testowanie w laboratorium obróbki pozyskiwanych płynów będzie wariantowo zależne od metody obróbki.

### **5.3.1 Potrzeba Badań Laboratoryjnych**

Po zakończeniu dodatkowej charakterystyki terenu, a wyniki wskazują na możliwość użycia wmywania surfaktant-kosolwent jako efektywnej i preferowanej alternatywy dla danego miejsca, należy podjąć badania laboratoryjne aby wybrać lub zaprojektować zestaw chemikaliów dla usunięcia NAPL ze zanieczyszczonego gruntu. Typ zanieczyszczenia, charakterystyka gruntu i geochemia wód gruntowych są specyficzne dla danego miejsca. Z tego powodu trzeba zrealizować program badań laboratoryjnych dla opracowania specyficznie dobranego dla danego miejsca efektywnego układu surfaktant-kosolwent.

Badania laboratoryjne również dostarczą informacji o przypuszczalnym działaniu w terenie układu surfaktant-kosolwent. O ile nie mogą one zapewnić, że wmywanie NAPL przebiegać będzie w polu tak samo efektywnie jak w laboratorium, to w przypadku niskiej efektywności usuwania zanieczyszczeń w skali laboratoryjnej jest bardzo prawdopodobne, że układ chemiczny nie będzie skuteczny w terenie.

Trzeba włączyć do programu badań laboratoryjnych również obróbkę i transport płynów pozyskiwanych po zastosowaniu wlewu surfaktant-kosolwent. Wyniki prób z obróbki płynów muszą być wzięte pod uwagę przy projektowaniu składu chemicznego i optymalizacji całego procesu ( np. zestaw chemikaliów można tak zmienić, że część z nich będzie nadawała się do powtórnego użycia).

Nie sformułowano standardowego protokołu postępowania laboratoryjnego dla wymywania in-situ opartego na surfaktantach. Na ogół uznaje się jednak, że pewne badania należy przeprowadzić i określić pewne parametry zanim zaczniemy uruchamiać projekt w terenie. Sekcja opisuje przegląd testów laboratoryjnych i metod oceny efektywności układu chemicznego. Zakładamy, że czytelnik już zapoznał się z pojęciami i terminologią przedstawioną w części 4.

### **5.3.2 Wstępny Przegląd i Dobór Surfaktantów i Kosolwentów**

Przegląd i dobór odpowiednich surfaktantów i kosolwentów opiera się na informacji o specyfice miejsca zanieczyszczeń i na charakterystykach poszczególnych surfaktantów i kosolwentów. Dysponujemy setkami różnych surfaktantów. Można je z grubsza zgrupować w czterech kategoriach : anionowe, niejonowe, kationowe i amfoteryczne. Akceptowalne technicznie i ekologicznie do wymywania gruntu są głównie anionowe i niejonowe. Nawet w tej tylko grupie znane są setki surfaktantów wytwarzanych z naturalnych i syntetycznych surowców. Przegląd i dobór surfaktantów i kosolwentów opiera się o rozstrzygnięcia kolejnych kwestii :

- Doświadczenie z wcześniejszych wdrożeń
- Możliwość efektywnego wdrożenia
- Koszt
- Akceptowalność dla administracji i społeczna
- Biodegradowalność i jakość produktów degradacji
- Toksyczność dla ludzi, zwierząt i roślin
- Możliwości przetwarzania i transportu pozyskiwanych płynów (najlepiej byłoby uzyskać możliwość powtórnego użycia surfaktantów i kosolwentów)

Najpierw trzeba zbadać skuteczność działania surfaktantów i kosolwentów znanych z użycia w podobnej akcji odkażania. Tablica 5-12 zawiera wykaz niektórych surfaktantów zbadanych w projektach odkażania. Należy pamiętać, że surfaktanty obecnie stosowane są nieco inne niż te stosowane kilka lat temu, ponieważ zaistniały zmiany w chemii surfaktantów z powodu kłopotów z toksycznymi własnościami wcześniejszych surfaktantów. W Dodatku A znajdziemy kolejne informacje o projektach wymienionych w tablicy 5-12.

Wybieramy surfaktanty o małej zdolności do sorpcji na składnikach gruntu. Sprawność wymywania będzie się obniżać kiedy chemikalia będą tracone z roztworu w procesach sorpcji w gruncie. Zwykle anionowe surfaktanty będą mniej adsorbowane niż niejonowe, a te mniej niż kationowe. Wstępny dobór alkoholi nie przewiduje analizy procesów sorpcji, ponieważ alkohole z reguły nie adsorbują na stałych cząstkach warstwy wodonośnej.

Dla przeciwdziałania konfliktom z administracją i społeczeństwem prace badawcze skoncentrowały się na surfaktantach "jadalnych" (Sabitini, i wsp., 1995) i "FDA approved". Jednakże nawet będąc aprobowane przez FDA lub jadalne nie gwarantują, że składniki surfaktant lub ich produkty degradacji są na tyle bezpieczne, aby ich użycie uzyskało

akceptację administracji i społeczną. Surfaktant danego typu ale sprzedawany pod inną nazwą handlową również nie uzyska zgody FDA na zastosowanie. W przypadku jednej z akcji mycia TCE wspomaganego surfaktantem, administracja stanowa wstrzymała iniekcję lepszego technicznie surfaktanta z powodu podejrzeń o zawartość niepożądanych chemikaliów, które nie miały dopuszczenia do wprowadzania do wody gruntowej w tym stanie. Nie zmienił tego stanowiska fakt stwierdzenia nietoksyczności tego surfaktanta podobnej jak dla sacharozy, oraz zaklasyfikowania do użycia jako składnik żywności i w przetwórstwie spożywczym. (Fountain, i wsp., 1996).

Surfaktanty różnego typu i struktury posiadają szeroki zakres toksyczności dla zwierząt i roślin. Zagrożenie człowieka spożyciem wielu surfaktantów anionowych i niejonowych jest niewielkie (np. spożycie resztek płynów do mycia naczyń jest nieszkodliwe a połknięcie większej ilości spowoduje tylko biegunkę). Tymczasem niektóre z tych surfaktantów mogą stanowić zagrożenie dla stworzeń wodnych. Na przykład, etoksyłowane alkohole (często używane w projektach odkażania i spotykane w receptach detergentów, również w płynach do mycia naczyń i do prania) są trujące dla ryb. Dopuszcza się je do użytku domowego, ponieważ ulegają szybko biodegradacji w oczyszczalniach biologicznych ścieków. Szerzej biodegradowalność surfaktantów dyskutujemy w Części 4.

**Tablica 5-12**

Surfaktanty Używane w Polowych Projektach Odkazania i do Badań Laboratoryjnych

| Projekt                                                   | Związki Chemiczne                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Laramie, Wyoming - Small Field Demonstration              | Sulfonian Dodeclobenzenowy Sodu, Etoksyetylowany Nonylofenol, NaHCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> i Guma Ksantanowa                              |
| Warren, Michigan                                          | Niejonowy Alkohol Etoksyetylowany                                                                                                                                 |
| Laramie, Wyoming - Large Field Demonstration              | 1.4 wt % Etoksyetylowany Nonylofenol, 0.72 wag % NaHCO <sub>3</sub> , 1.0 wag % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , i 1050 mg/L Gummy Ksantanowej                   |
| Hialeah County, Florida                                   | 0.5 wag% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1.1 wag% NaHCO <sub>3</sub> , 0.5 wag% Na <sub>2</sub> O(SiO <sub>2</sub> ), Chloramina T, 1000 mg/L Gummy Ksantanowej |
| Canadian Forces Base Borden, Ontario                      | 1 wag% fosforanowy Ester Etoksyetylowanego Nonylofenolu                                                                                                           |
| Fredricksburg, Virginia                                   | 0.5 wag% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0.1 wag% Nonylofenol z 10 molami EO, 1500 mg/L Gummy Ksantanowej                                                       |
| Corpus Christi, Texas                                     | Obecnie nie Znane                                                                                                                                                 |
| Quebec City, Quebec                                       | Obecnie nie Znane                                                                                                                                                 |
| Paducah, Kentucky                                         | 1 wag% Monooleinian Sorbitanu                                                                                                                                     |
| L'Assomption, Quebec                                      | __ wag% n-Butanolu, __ wag% Hostapur SAS (Hoechst GmbH), __ wag% Toluenu, __ wag% d-Limonenu                                                                      |
| Westmoreland County, Pennsylvania                         | Etoksylowany Alkohol i Cocamidopropyl Betaine                                                                                                                     |
| Commercial Site, New Jersey                               | Obecnie nie Znane                                                                                                                                                 |
| Hill AFB, Utah - Ethanol OU#1                             | 70% Ethanol Plus 12% n-pentanol                                                                                                                                   |
| Picatinny Arsenal, New Jersey                             | Obecnie nie Znane                                                                                                                                                 |
| Traverse City, Michigan                                   | Dowfax 8390                                                                                                                                                       |
| Hill AFB, Utah - Cyclodextrin Solubilization, OU1 Cell #4 | Hydroksypropylo-β-cyklodekstryna (HPCD)                                                                                                                           |
| Hill AFB, Utah - Surfactant Solubilization, OU1, Cell #5  | DOWFAX 8390                                                                                                                                                       |
| Hill AFB, Utah - Surfactant Mobilization, OU1, Cell #6    | Aerosol OT i SMDNS                                                                                                                                                |
| Hill AFB, Utah - Surfactant with Cosolvent, OU1 Cell #8   | 3.5 wag% Brij 91[Polyoxyethylene (10) Oleyl Ether] i 2.5 wag% n-pentanol                                                                                          |
| Hill AFB, Utah - OU2 Micellar Flood                       | Dwuheksylosulfobursztynian Sodu (7.5 wag%), Alkohol Izopropylowy (3.75 wag%), i 7000 mg/L Chlorku Sodu                                                            |
| Hill AFB, Utah - OU1 Cell #3                              | Tert-Butanol/Heksanol                                                                                                                                             |
| Piketon, Ohio                                             | 4 wag% Dwuheksylosulfobursztynian Sodu, 4 wag% Alkohol Izopropylowy i 1:1 mieszanina NaCl i CaCl <sub>2</sub>                                                     |
| Hill AFB, Utah - OU2 Foam Flood                           | Obecnie nie Znane                                                                                                                                                 |
| Fort Worth, Texas                                         | Obecnie nie Znane                                                                                                                                                 |

Surfaktanty do zastosowań ekologicznych można zakupić za cenę od \$1.10 do \$5.52 za kilogram. Ceny wodorozpuszczalnych alkoholi zawierają się w granicach od \$0.35 do \$1.20 za kilogram. W większości przypadków uzyskuje się znaczne oszczędności przy dużych zamówieniach. Zawsze należy skontaktować się z producentem w celu uzgodnienia aktualnych cen

### **5.3.3 Charakterystyka NAPL, Wody i Grunt**

#### **Charakteryzacja NAPL**

Zanim wybierzemy odpowiednie chemikalia powinniśmy poszerzyć naszą znajomość fizykochemicznych właściwości NAPL, wody gruntowej, źródła wody i gruntu. Niektóre z tych właściwości mogą zostać pominięte w czasie procesu charakteryzacji terenu i dlatego muszą zostać uzupełnione w czasie wstępnych badań laboratoryjnych.

Właściwości NAPL, takie jak gęstość, lepkość, efektywna rozpuszczalność w wodzie, napięcie powierzchniowe NAPL-woda, i skład chemiczny; wpływają na transport zanieczyszczeń przez grunt i dlatego mają istotne znaczenie dla efektywności procesu wymywania. Tablica 5-13 przedstawia wykaz właściwości koniecznych do charakteryzacji NAPL i zalecanych metod badań. Właściwości te powinny być mierzone przy temperaturze badanego gruntu, o ile to możliwe. Szczególnie ma to znaczenie dla lepkości, o której wrażliwości na temperaturę wiadomo powszechnie.

**Tablica 5-13**

Metody Charakteryzacji NAPL

| Parametr              | Opis Metody                        | Metoda                                         |
|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------------------|
| Gęstość               | Hydrometr                          | <sup>1</sup> ASTM D 1298                       |
|                       | Piknometr                          | <sup>1</sup> ASTM D 1217                       |
|                       | Piknometr                          | <sup>1</sup> ASTM D 1480                       |
| Lepkość               | Kapilarna (kinematyczna)           | <sup>1</sup> ASTM D445                         |
|                       | Rotacyjna (Brookfield)             |                                                |
| Napięcie Międzyfazowe | Pierścieniowa (DuNouy)             | <sup>1</sup> ASTM D971                         |
|                       | Wiszącej Kropli (Waga kropli)      | <sup>1</sup> ASTM D2285                        |
|                       | Wirującej Kropli                   | Cayias, i wsp., 1975                           |
| Skład NAPL            | Substancje Organiczne Lotne        | <sup>2</sup> SW846-8260                        |
|                       | Substancje Organiczne Średniolotne | <sup>2</sup> SW846-8270                        |
|                       | Pestycydy/PCB                      | <sup>2</sup> SW846-8080                        |
|                       | Całkowite Węglowodory Naftowe      | <sup>3</sup> EPA418.1, <sup>2</sup> SW846-9071 |
|                       | Organiczne Benzynowe               | <sup>2</sup> SW846-8015M                       |
|                       | Organiczne Diesla                  | <sup>2</sup> SW846-8015M                       |

**ŹRÓDŁA:**<sup>1</sup>American Society for Testing and Materials, 1995.<sup>2</sup>Test Methods for Evaluating Solid Waste, SW-846, wydanie 3-cie USEPA, Listopad 1986, z poprawkami<sup>3</sup>Methods for Chemical Analyses of Water and Wastes, EPA600/4-79/020. USEPA, marzec 1983, z poprawkami

Wprawdzie do wykonania testów wymienionych w tablicy 5-13 wystarcza 100 ml próbki, zalecane jest pobieranie 500 ml i więcej. Próbkę NAPL powinny być przechowywane w szklanym słoju i uzupełnione do wypełnienia pustej przestrzeni przy pomocy wody gruntowej z miejsca pobrania. W miarę możliwości próbki, powinny być dostarczane do laboratorium w warunkach schłodzenia, aby uniknąć biologicznej aktywności na granicy faz woda-NAPL. Analiza próbek zebranych z różnych studni na badanym terenie pozwoli ocenić zmienność przestrzenną NAPL w obszarze zanieczyszczonym. W terenie zanieczyszczonym różnymi odpadami, jak zakład recyklingu rozpuszczalników, należy spodziewać się wielu typów NAPL pod powierzchnią gruntu. Na terenie użytkowanym przez tylko jeden zakład

przetwórczy, jak urządzenie do czyszczenia chemicznego, prawdopodobnie nie będzie dużej zmienności przestrzennej we własnościach NAPL.

W gruncie zanieczyszczonym mieszanymi odpadami niektórych składników NAPL nie uda się zidentyfikować nawet w analizie najnowszej wersji GC/MS. W czasie wyliczania efektywnej rozpuszczalności w wodzie, posłużymy się przybliżeniem ciężaru cząsteczkowego nieznanych związków dla obliczenia udziału molowego znanych składników. Nawet jeśli wszystkie składniki NAPL zostaną zidentyfikowane bilans masowy może nie dać wyniku 1, ponieważ będzie zniekształcony błędami dużych rozcieńczeń wymaganych do analiz tego rodzaju. Należy wówczas użyć znormalizowanych udziałów molowych, wyliczonych w oparciu o poprawkę wynikającą z złożenia sumy udziałów równej 1.

### **Charakteryzacja Wody**

Ważnym elementem projektowania wymywania surfaktant-kosolwent jest charakteryzacja wody, ponieważ efektywność roztworu iniekcyjnego może zmieniać się po rozcieńczeniu wodą gruntową posiadającą skład znacząco różny od wody użytej do sporządzenia roztworu. Niektóre klasy surfaktantów będą nieużyteczne w pewnych rodzajach wody gruntowej. W dodatku wymywanie wodą o innym składzie jonowym niż woda gruntowa (np. miejską wodą wodociągową) może spowodować wypadanie osadów z takiej mieszanki. Osad ten może spowodować zmniejszenie się przepuszczalności gruntu. Podczas użycia wody zażelazionej do wymiany płynów również może stworzyć problemy wynikające z wypadania żelaza. Duże stężenia rozpuszczonego żelaza często spotyka się w przypadku zanieczyszczeń węglowodorami naftowymi.

Wiele laboratoriów wykonuje rutynowo wiele testów potrzebnych do charakteryzacji chemicznej i fizycznej wody gruntowej i stosowanej do sporządzania roztworów iniekcyjnych. Tablica 5-14 zawiera wykaz niektórych dostępnych metod analitycznych.

**Tablica 5-14**

Metody Charakteryzacji Wody

| Parametr                    | Opis Metody                | Metoda                        |
|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| <b>Własności Cieczy</b>     |                            |                               |
| Lepkość                     | Kapilarna (kinematyczna)   | <sup>1</sup> ASTM D445        |
| Gęstość                     | Piknometr                  | <sup>1</sup> ASTM D1480       |
| <b>Chemia Nieorganiczna</b> |                            |                               |
| Wapń                        | Adsorpcja Atomowa          | APHA 301A II (APHA-AWWA-WPCF) |
| Magnez                      | Adsorpcja Atomowa          | APHA 301A II                  |
| Żelazo                      | Adsorpcja Atomowa          | APHA 301A II                  |
| Potas                       | Adsorpcja Atomowa          | APHA 317A                     |
| Sód                         | Adsorpcja Atomowa          | APHA 320A                     |
| Bar                         | Adsorpcja Atomowa          | APHA 301A II                  |
| Stront                      | Adsorpcja Atomowa          | APHA 321A                     |
| Chlorki                     | Azotan Rzęciawy            | APHA 408 B                    |
| Siarczany                   | Strącanie Turbidymetryczne | APHA 427C                     |
| Węglany i Dwuwęglany        | Alkacymetria               | APHA 403                      |
| pH                          | Elektroda szklana          | APHA 424                      |
| Przewodnictwo               | Elektroda                  | APHA 205                      |
| Całkowita Masa Rozpuszczona | Grawimetryczna             | APHA 208                      |
| <b>Chemia Organiczna</b>    |                            |                               |
| Lotne Organiczne            | Spektrofotometria Masowa   | <sup>2</sup> SW846-8260       |
| Półlotne Organiczne         | Spektrofotometria Masowa   | <sup>2</sup> SW846-8270       |
| Pestycydy/PCB               | Chromatografia Gazowa      | <sup>2</sup> SW846-8080       |
| Całkowite Naftowe           | Podczerwień                | <sup>3</sup> EPA418.1         |
| Organiczne Benzynowe        | Chromatografia Gazowa      | <sup>2</sup> SW846-8015M      |
| Organiczne Diesla           | Chromatografia Gazowa      | <sup>2</sup> SW846-8015M      |

**ŹRÓDŁO:**<sup>1</sup>American Society for Testing and Materials, 1995.<sup>2</sup>Test Methods for Evaluating Solid Waste, SW-846, wydanie 3-cie USEPA, Listopad 1986, z poprawkami<sup>3</sup>Methods for Chemical Analyses of Water and Wastes, EPA600/4-79/020. USEPA, marzec 1983, z poprawkami

## Charakteryzacja Gruntu

Wystarczająca charakteryzacja gruntu wymaga zbadania szeregu parametrów. Grunt definiujemy jako każde środowisko porowate znajdujące się na badanym terenie. Zauważmy, że grunt nie jest tu ograniczony do strefy nienasyconej, jak przyjmują niektórzy. Należy zmierzyć następujące parametry : porowatość, gradację uziarnienia, ciśnienie przemieszczania, całkowitą suchą gęstość, udział węgla organicznego, pojemność kationowymienna, stężenie zanieczyszczeń. Tablica 5-15 zawiera wykaz metod badania tych parametrów.

**Tablica 5-15**  
Metody Charakteryzacji Gruntu

| Parametr                                 | Opis Metody                      | Metoda                            |
|------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Własności fizyczne</b>                |                                  |                                   |
| Całkowita Sucha Gęstość                  | Metoda Fizyczna                  | <sup>1</sup> ASTM D2937           |
| Gradacja Uziarnienia                     | Metoda Fizyczna                  | <sup>1</sup> ASTM D422            |
| Przepuszczalność i Porowatość            | Metoda Fizyczna                  | <sup>1</sup> ASTM D5084           |
| Zwilżalność (kapilarna retencja wilgoci) | Metoda Fizyczna                  | <sup>1</sup> ASTM D3152           |
| Całkowity Węgiel Organiczny              | Dwutlenek Węgla w Podczerwieni   | <sup>2</sup> SW846-9060           |
|                                          | Metoda Fizyczna                  | ----                              |
| Ciśnienie Przemieszczenia                | Metoda Chemiczna                 | <sup>2</sup> SW846-9081           |
| Pojemność Kationowymienna                |                                  |                                   |
| <b>Zanieczyszczenia Organiczne</b>       |                                  |                                   |
| Lotne Organiczne                         | Spektrofotometria Masowa         | <sup>2</sup> SW846-8260           |
| Półlotne Organiczne                      | Spektrofotometria Masowa         | <sup>2</sup> SW846-8270           |
| Pestycydy/PCB                            | Chromatografia Gazowa            | <sup>2</sup> SW846-8080           |
| Całkowite Węglowodory Naftowe            | Spektrofotometria w Podczerwieni | <sup>3</sup> EPA418.1, SW846-9071 |
| Organiczne Benzynowe                     | Chromatografia Gazowa            | <sup>2</sup> SW846-8015M          |
| Organiczne Diesla                        | Chromatografia Gazowa            | <sup>2</sup> SW846-8015M          |

### ŹRÓDŁO:

<sup>1</sup>American Society for Testing and Materials, 1995.

<sup>2</sup>Test Methods for Evaluating Solid Waste, SW-846, wydanie 3-cie USEPA, Listopad 1986, z poprawkami

<sup>3</sup>Methods for Chemical Analyses of Water and Wastes, EPA600/4-79/020. USEPA, marzec 1983, z poprawkami

Pobieranie wielu małych próbek gruntu jest preferowane, ponieważ badania laboratoryjne przepuszczalności mogą wówczas dostarczyć wielu wartościowych informacji. Można wówczas określić zmienność przestrzenną przepuszczalności. Większa zmienność przepuszczalności świadczy o większym stopniu heterogeniczności gruntu. Takie opisanie zróżnicowania lokalnego struktur nie będzie osiągalne w badaniach oporu hydraulicznego lub w ograniczonych ilościowo próbach spęczania. Względnie jednorodna warstwa wodonośna nie wykazuje większej niż 0.5 wartości logarytmu zmienności przenikalności, podczas gdy względnie heterogeniczna struktura gruntu daje te wartości wyższe niż 1.0. Jak wspomniano uprzednio, stosowalność lub prawdopodobieństwo osiągnięcia sukcesu w odkazaniu metodą wymywania surfaktant-kosolwent jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia heterogeniczności gruntu. Teren charakteryzujący się dużym stopniem heterogeniczności nie pozwoli uzyskać dużej sprawności wymiatania.

Należy również określić całkowitą średnią przenikalność gruntu na terenie zanieczyszczonym przy użyciu techniki oporu hydraulicznego oraz prób spęczania. Takie dane często są już znane na etapie wstępnych badań zakresu prac odkazania, więc nie ma potrzeby powtarzać ich w fazie projektowania układu wymywania surfaktant-kosolwent. O ile jednak stwierdzimy niedokładności tych wyników, musimy wykonać dodatkową charakterystykę szczególnie dla miejsc występowania zanieczyszczeń NAPL. Znajomość całkowitej przepuszczalności odkazanej strefy jest niezbędna dla prognozowania czasu potrzebnego dla wymiany określonej ilości objętości porów wprowadzanego w grunt roztworu chemikaliów. Dla całkowitego określenia struktury geologicznej również należy wykonać szyby badawcze, o ile jest to możliwe.

Gradacja uziarnienia w warstwie wodonośnej powinna być określona w celu wyznaczenia zawartości ilów w strukturze i zaprojektowania pakietów piaszkowych do studni iniekcyjnych i odzyskujących. Całkowita sucha gęstość jest wyznaczana dla przybliżenia występowania składników adsorbujących (metoda obliczania - patrz Część 3) i do wyliczenia granicznego stężenia w gruncie wskazującego na obecność NAPL (metoda obliczania - patrz Sekcja 5.2.1). Zawartość węgla organicznego w gruncie również jest wymagana do oszacowania występowania składników adsorbujących i wyliczenia granicznego stężenia w gruncie wskazującego na obecność NAPL. Alternatywą do tych oszacowań jest wykonanie testów laboratoryjnych równowag sorpcji z użyciem próbek gruntu i związków chemicznych, których użycie planujemy (Fetter, 1993), wykonanie testów na kolumnach i polowych badań pilotowych.

Ciśnienie wypierania gruntu charakteryzuje opór kapilarny stawiany przepływowi płynu niezwilżającego, takiego jak NAPL. Kiedy ciśnienie wypierania jest dostatecznie wysokie NAPL nie może spenetrować badanej struktury. Pełna charakterystyka kapilarna gruntu nie ogranicza się tylko do pomiaru ciśnienia wypierania, jest wymagane wyznaczenie krzywej całkowitego ciśnienia kapilarnego w zależności do nasycenia. Metody wyznaczania tej krzywej opisali Bear (1972) i Corey (1986). Zmienność przestrzenna przepuszczalności odzwierciedla zmienność przestrzenną ciśnienia wypierania. Kueper i Frind (1991) z powodzeniem zastosowali zmodyfikowaną wersję funkcji Leverett'a (Leverett, 1941) do skorelowania ciśnienia wypierania z przenikalnością dla układu DNAPL z rozpuszczalnikami chlorowanych - woda w drobnych i średnich piaskach. Użycie funkcji wzorcowej analogicznej do funkcji Leverett'a pozwala określić charakterystykę kapilarną terenu po wykonaniu względnie niewielkiej liczby pomiarów ciśnienia wypierania.

Pojemność kationowymienna jest miarą zdolności gruntu do rozpuszczenia kationów w wyniku kontaktu z roztworem iniekcyjnym. Uwolnione kationy mogą spowodować wytrącanie się osadów i tworzenie kompleksów z udziałem surfaktanta lub innych chemikaliów, co powoduje nieefektywność odkażania (Pope i wsp., 1978; Lake i Helfferich, 1978; Hill i Lake, 1978; Hirasaki, 1982). Ilość uwalnianych kationów jest funkcją własności wody i pojemności kationowymiennej gruntu. W tablicy 5-16 znajdziemy szereg wartości tej wielkości publikowanych w literaturze.

**Tablica 5-16**

Pojemność Kationowymienna Gruntów i Skał

| <b>Próbka</b>     | <b>Pojemność Kationowymienna<br/>(meq/ml objętości porów)</b> | <b>Literatura</b>       |
|-------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Tar Springs       | 0.019                                                         | Lake i Helfferich, 1978 |
| Berea sandstone   | 0.107 - 0.039                                                 | Lake i Helfferich, 1978 |
| Berea sandstone   | 0.047                                                         | Smith, 1978             |
| Second Wall Creek | 0.147 - 0.175                                                 | Smith, 1978             |
| Berea sandstone   | 0.047                                                         | Gupta, 1980             |
| Berea sandstone   | 0.034                                                         | Potts i Kuehne, 1988    |
| Whittier          | 0.191 - 0.232                                                 | Potts i Kuehne, 1988    |
| Sandy aquifer     | 0.027 - 0.081                                                 | Appelo, 1994            |

Pojemność kationowymienna jest równa maksymalnej ilości kationów zdolnych do wymiany. Rzeczywista ilość kationów zdolnych do wymiany charakterystyczna dla gruntu zależy od składu wody i od współczynnika wymiany grunt-woda. Stała równowagi podziałowej dla wymiany wapnia z gruntu na sód z roztworu wynika z równania (10), gdzie X oznacza glinę :



Współczynnik podziału jest zdefiniowany równaniem równowagi (Hill i Lake, 1978):

$$\left( \frac{[Na]^2}{[Ca]} \right)_{\text{clay}} = K \left( \frac{[Na]^2}{[Ca]} \right)_{\text{solution}} \quad (11)$$

Współczynnik K jest cechą gruntu i ma inną wartość dla każdej pary jonów. Przybliżone wartości współczynników podziału dla poszczególnych kationów i typów gruntu lub gliny, są dostępne w literaturze.

Znaczenie parametrów wymiany kationów polega na radykalnym zakłóceniu własności roztworu iniekcyjnego, kiedy roztwór, o składzie jonowym odmiennym od wody gruntowej, pozostającej w równowadze z gruntem, podlega wymianie kationowej z fazą stałą. Jest to szczególnie groźne w miękkich wodach gruntowych, w których wapń i magnez są łatwo rozpuszczalne z powodu ich dużego udziału w składzie rozpuszczalnych osadów gruntowych. Na przykład w wodzie gruntowej o stężeniu wapnia 161 mg/L i sodu 118 mg/L oraz współczynnika K o wartości 0.003, prawie 98 procent gliny będzie zdolne do uwolnienia wapnia. Kiedy roztwór iniekcyjny będzie zawierał 1 procent surfaktanta anionowego (o masie cząsteczkowej 400) z sodem jako przeciwjonem, wymiana jonowa z gruntem spowoduje

trzykrotny wzrost stężenia wapnia w wodzie w stosunku do stężenia początkowego w wodzie gruntowej, zanim ustabilizuje się równowaga w gruncie.

Stosunek sól/wapń w roztworze iniekcyjnym i pojemność kationowymienna grunt może znacząco wpłynąć na przepuszczalność gruntu. Duża ilość sodu w roztworze może spowodować dyspersję gliny, która następnie może zakleić inne struktury porowate.

### **5.3.4 Przegląd Laboratoryjny Zestawień Surfaktant/Kosolwent**

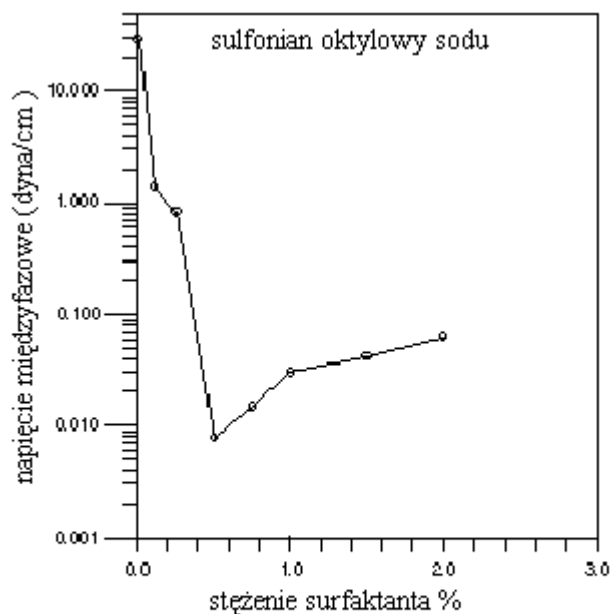
Badania laboratoryjne mające na celu przegląd układów surfaktantów i optymalizację roztworów są względnie szybkie i niedrogie. Jak wspomniano wcześniej stosuje się dwa mechanizmy odzyskiwania NAPL : uruchomienie i wzmocnienie rozpuszczania. Chociaż nie są one całkiem niezależne, można dobierać surfaktanty tak aby uwypuklić jeden z tych mechanizmów. Realizacja przeglądu laboratoryjnego inaczej przebiega dla każdego z dwu typów mechanizmów. Uruchomienie wymaga zmniejszenia, przez obniżenie napięcia kapilarnego, sił kapilarnych, które utrzymują NAPL w nasyconym gruncie. Rozpuszczanie polega na wciągnięciu zanieczyszczeń do miceli, co wymaga zwiększenia stężenia surfaktanta powyżej CMC i utrzymywania przepływu roztworu przez grunt.

#### **Laboratoryjne Badania Układów Uruchamiających**

Kiedy już zdecydujemy czy uruchomienie jest odpowiedniejsze dla danego terenu czy rozpuszczanie, można układ surfaktanta optymalizować przez projektowanie i testy laboratoryjne. Najlepszy układ będzie zawierał jeden lub więcej z następujących składników : surfaktant, kosolwent, alkohol, sól i polimer. Składniki te są dobierane aż do uzyskania właściwej sprawności układu. Metodą tradycyjną optymalizacji układów surfaktantów jest dodawanie soli lub alkoholu. Jak wspomniano w Części 4 zmiana zasolenia pozwala optymalizować recepturę roztworu surfaktanta. Salter (1977) i inni wskazują, że można ustalić optymalne zasolenie przy pomocy badań równowag fazowych lub napięcia międzyfazowego. W celu wybrania układu surfaktanta właściwego dla znacznego obniżenia sił kapilarnych można analizować napięcie międzyfazowe między roztworem wodnym i NAPL.

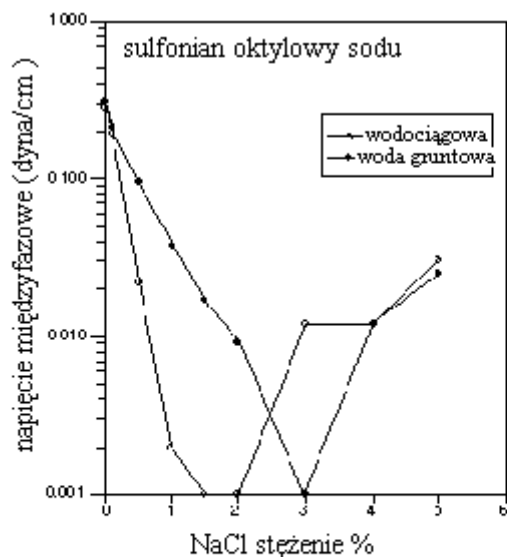
Badania laboratoryjne napięcia międzyfazowego mogą być również użyteczne dla analizy wpływu klasy i struktury surfaktanta, jego stężenia, zasolenia i siły jonowej, pH, przygotowania wody i rozcieńczenia, oraz wpływu wymiany jonowej wapnia.

Roztwory surfaktanta mogą być stosowane w roztworach rozcieńczonych ( na ogół minimum napięcia międzyfazowego występuje w pobliżu CMC ) lub stężonych (Chan i Shah, 1981) w zależności od typu surfaktanta. Rysunek 5-8 przedstawia przykładowo wpływ stężenia surfaktanta na napięcie między fazami wodną i paliwem lotniczym. Minimalne napięcie międzyfazowe odpowiada tu stężeniu surfaktanta 0.5 procenta.



**rys. 5-8**  
**napięcie międzyfazowe między paliwem lotniczym i wodą**  
**gruntową (źródło: CH2M HILL i SURTEK, 1995 )**

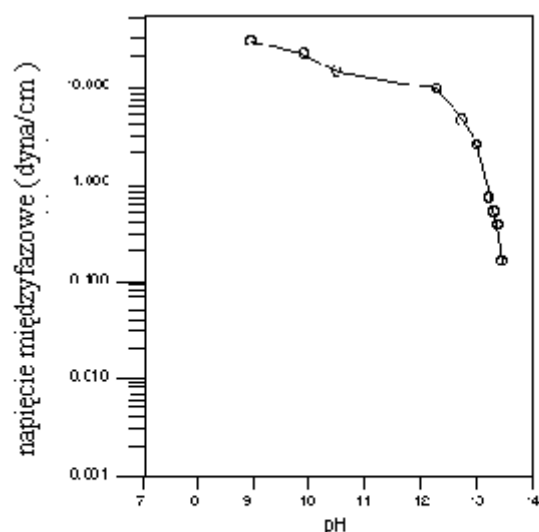
Optymalizacja składu roztworu przez zmianę zasolenia wynika ze zmiany siły jonowej. Rysunek 5-9 przedstawia wpływ wzrostu stężenia chlorku sodu na napięcie międzyfazowe NAPL-woda. Optymalne stężenie chlorku sodu odpowiada minimum napięcia międzyfazowego. Wykazano, że optymalna wartość zależy od rodzaju wody użytej do sporządzenia roztworu. Do optymalizacji napięcia międzyfazowego można używać różnych soli (NaCl, KCl, etc.) i związków alkalicznych ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , etc.).



**rys. 5-9**  
**napięcie międzyfazowe między paliwem lotniczym i roztworem**  
**surfaktanta w wodzie wodociągowej i w gruntowej (źródło:**  
**CH2M HILL i SURTEK, 1995 )**

W niektórych przypadkach składniki NAPL mogą reagować ze związkami alkalicznymi tworząc "naturalne" surfaktanty, które również mogą obniżać napięcie międzyfazowe olej-

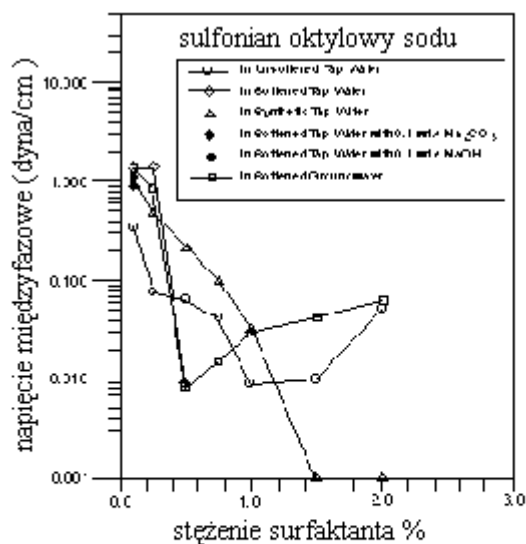
woda. Związki alkaliczne w kombinacji z surfaktantami zostały zastosowane na dużą skalę w próbie polowej w Laramie, Wyoming site (Pitts, i wsp. 1993). Zjawisko to zależy od siły jonowej i pH (Rudin i Wasan, 1993). Przykład wpływu pH na napięcie międzyfazowe dla roztworów o stałej sile jonowej przedstawia rysunek 5-10.



rys. 5-10

**napięcie międzyfazowe między paliwem lotniczym i  
alkalizowaną wodą gruntową w zależności od pH  
(źródło: CH2M HILL i SURTEK, 1995)**

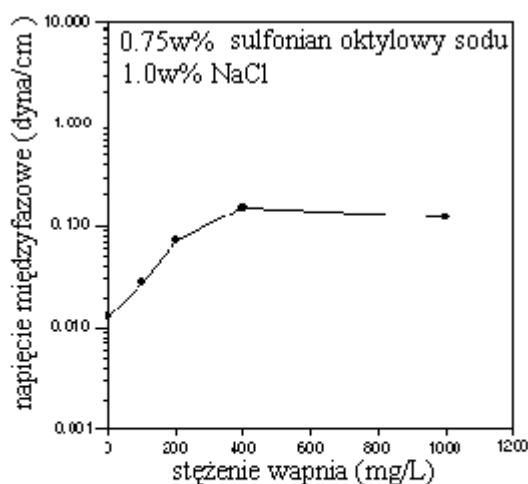
Przy pomocy badania napięcia międzyfazowego również można analizować efekt rozcieńczenia wodą gruntową na napięcie międzyfazowe między roztworami surfaktanta i NAPL. Rysunek 5-11 przedstawia wpływ typu wody gruntowej i jej twardości na zależność napięcia międzyfazowego od stężenia surfaktanta. Roztwór surfaktanta pozostający w kontakcie z gruntem również można zanalizować pod względem wpływu wymiany kationów na napięcie międzyfazowe.



rys. 5-11

**napięcie międzyfazowe między paliwem lotniczym i wodą  
gruntową z różnymi roztworami surfaktanta  
(źródło: CH2M HILL i SURTEK, 1995 )**

Jak powiedziano wcześniej wapń może wpływać na działanie niektórych surfaktantów, tak jak przedstawiamy na rysunku 5-12. Problemy z wapniem można ominąć na kilka sposobów. Jedną z metod jest wybór surfaktanta niejonowego, tolerującego wapń i nie wymagającego zwiększenia zasolenia dla wymaganej efektywności. Inną jest zastosowanie optymalizacji roztworu dla zminimalizowania wpływu zmiany stosunku  $(\text{Na}^+)^2/\text{Ca}^{++}$  w wodzie gruntowej w taki sposób aby nie było uwolnienia wapnia z gruntu.



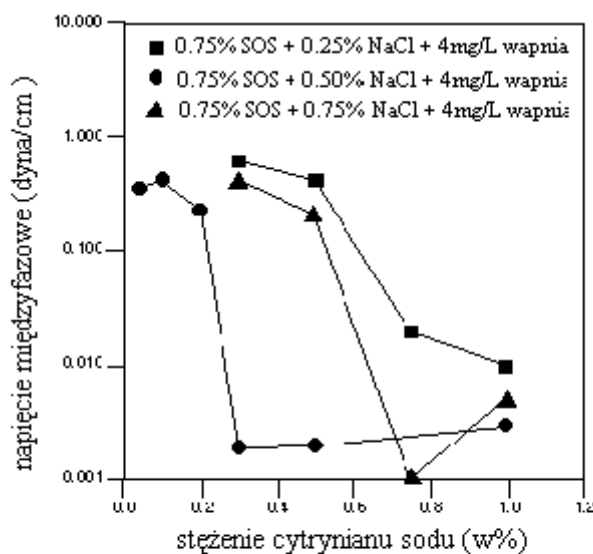
rys. 5-12

**napięcie międzyfazowe między paliwem lotniczym i wodą  
wodociągową w zależności od stężenia wapnia  
(źródło: CH2M HILL i SURTEK, 1995 )**

Wpływ wapnia można również zneutralizować przez przemycie strefy odkażanej przy pomocy roztworu solanki zawierającego bardzo niewielkie stężenie wapnia w celu wymycia całego wapnia z cząstek gliny. Trzeba tu zauważyć, że front wymiany jonowej porusza się znacznie wolniej niż woda iniekcyjna z powodu występowania efektu chromatograficznego w

procesie wymiany jonowej. Wlew wody między solanką i układem wymywającym zanieczyszczenia musi więc być dość znaczny dla uniknięcia zakłóceń odkażania (Hill and Lake, 1978).

Roztwór surfaktanta będzie bardziej tolerancyjny na kationy dwuwartościowe po uzupełnieniu jego składu przez dodatek EDTA lub kwasu cytrynowego. Ilustruje to rysunek 5-13 dla użycia kwasu cytrynowego dla roztworu 0.75% sulfonianu oktylowego sodu. Jak widać dodatek cytrynianu sodu powoduje obniżenie napicia międzyfazowego NAPL-woda. Jeśli jednak dodajemy odczynnik maskujący, powinniśmy roztwór powtórnie zoptymalizować pod względem udziałów innych chemikaliów.



rys 5- 13

**napięcie międzyfazowe między paliwem lotniczym i wodą wodociągową w zależności od stężenia cytrynianu i chlorku sodu (źródło: CH2M HILL i SURTEK, 1995 )**

Napięcie międzyfazowe można mierzyć przy pomocy szeregu wcześniej wymienionych metod. Tensometr pierścieniowy DuNouy (ASTM 1971) pozwala zmierzyć napięcie międzyfazowe większe niż 1 dyna/cm, więc jest często używany do określenia pierwotnego napięcia międzyfazowego NAPL względem wody. Tensometr wirującej kropli (Cayias, i wsp., 1975) pozwala zmierzyć napięcie międzyfazowe mniejsze niż 1 dyna/cm. tj. w zakresie docelowych wartości dla projektów wymywania.. Można tą technikę stosować tylko do przezroczystych NAPL. Jeśli NAPL jest nieprzezroczysta stosujemy metodę wiszącej kropli.

### Laboratoryjne Badania Układów Rozpuszczających

Mechanizm wzmocnienia rozpuszczania polega na użyciu silnie rozpuszczających surfaktantów i kosolwentów, które wchłaniają NAPL do miceli. Takie układy nie powinny powodować obniżenia napięcia międzyfazowego do ultraniskich wartości. Udział rozpuszczonego NAPL wzrasta wraz z rozmiarem miceli i stężeniem całkowitym surfaktanta. Wszystko co powiększa rozmiar miceli lub liczbę agregatów będzie wzmacniać rozpuszczalność. Takimi parametrami są wzrost długości hydrofobowych łańcuchów i obniżenie rozgałęzienia cząsteczki surfaktanta. Surfactanty o niskich CMC są tworzą roztwory lepiej rozpuszczające. Jest to kolejny z powodów użycia surfaktantów niejonowych do odkażania przez wymywanie rozpuszczające. Rozpuszczanie badamy w testach równowag fazowych lub maksymalnego stężenia dodatku (MAC).

Analiza równowag fazowych obejmuje tworzenie układów roztworu surfaktanta z NAPL i pozostawienie ich w temperaturze użytkowania. Liczba powstających faz i ich objętość są charakterystyczne dla równowag fazowych (tj. oddziaływań między fazami).

Testy MAC wykonujemy przez dodawanie badanego NAPL do przygotowanych roztworów surfaktanta. Stężenia NAPL w wodzie można mierzyć przy pomocy chromatografii gazowej. Wszystkie roztwory surfaktantów powinny być badane przy tym samym stężeniu surfaktanta dla zbadania różnic ich efektywności. Efektywność można określić przy pomocy współczynnika podziału micella-woda. Przez wykonywanie roztworów surfaktanta o coraz wyższym stężeniu można określić molarny współczynnik rozpuszczalności dla danego surfaktanta.

Podczas badań laboratoryjnych należy monitorować stabilność składu roztworów ( tj. trzeba obserwować stabilność równowag fazowych). Roztwory niestabilne są nieprzewidywalne i ich własności reologiczne i chemiczne będą się zmieniać. W wypadku zaobserwowania zmian składu chemicznego lub rozdziału faz w czasie badań laboratoryjnych, należy zrezygnować z dalszej analizy działania takiej kombinacji składu roztworu wymywającego. Tworzenie osadów lub wypadania innych składników z roztworu po wymieszaniu z NAPL, wodą gruntową lub składnikami mineralnymi warstwy wodonośnej, będzie powodowało problemy, więc trzeba rozważyć zastosowanie innych zestawów surfaktantów.

### **Testy Równowag Sorpcji**

Dane o zużyciu surfaktanta (tj. udziału surfaktanta straconego w gruncie) są niezbędne dla ostatecznego wyboru układu surfaktanta. Straty te muszą być uzupełniane jeśli sprawność układu ma być utrzymana. Dane o stratach chemikaliów również są potrzebne do modelowania numerycznego. Równowagowe testy sorpcji są prostymi wstępnymi próbami oceny udziału w roztworze chemikaliów zdolnych do adsorbowania się na powierzchni gruntu lub utraconych w inny sposób. Polegają one zwykle na wymieszaniu badanego roztworu z próbką gruntu pobraną ze zanieczyszczonego terenu. Udział chemikaliów utraconych z roztworu jest mierzony w czasie trwania testu. W tym celu pobierane są próbki i badane na zawartość chemikaliów w roztworze, a strat jest określona jako różnica między stężeniem początkowym i zmierzonym. Tablica 5-17 przedstawia przykładowe dane konsumpcji chemikaliów po 18 dniach ekspozycji roztworu na składniki gruntu przy różnych składach surfaktantów.

**Tablica 5-17**

Przykładowe Wyniki Testów Równowagowych Zużycia Chemikaliów

| <b>Skład Chemikaliów</b>                                                            | <b>Zużycie<br/>(lb/ yd<sup>3</sup>)</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0.5% sulfonian oktylowy sodu                                                        | 1.62                                    |
| 0.5% sulfonian oktylowy sodu (z gumą ksantanową)                                    | 1.01                                    |
| 0.5% sulfonian oktylowy sodu (z gumą ksantanową i Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) | 2.24                                    |
| 1.0% ALEO12-15 <sup>7</sup> *                                                       | 19.6                                    |
| 1.0% ALEO12-15 <sup>7</sup> (z gumą ksantanową)                                     | 15.7                                    |
| 1.0% ALEO12-15 <sup>7</sup> (z gumą ksantanową i Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )  | 15.7                                    |
| 0.05% guma ksantanowa (+ sulfonian oktylowy sodu)                                   | 0.19                                    |
| 0.05% guma ksantanowa (z ALOH12-15 <sup>7</sup> )                                   | 0.19                                    |

\*ALEO12-15 = alkohol liniowy etoksyetylowany, łańcuch 12-15 węglowy z 4 molami etoksylationowymi

Zauważmy, że konsumpcja ALEO jest w tablicy 5-17 o rząd większa niż anionowego sulfonianu oktylowego sodu. Anionowe surfaktanty nie są w zasadzie adsorbowane na ujemnie na ogół naładowanej powierzchni cząstek gruntu, w porównaniu do niejonowych lub kationowych. W tablicy 5-18 przedstawiamy wykaz metod analitycznych stosowanych do oznaczeń stężenia chemikaliów.

**Tablica 5-18**

Analityczne Metody Badania Strat Chemikaliów na Gruncie

| <b>Chemikalia</b>    | <b>Metoda</b>                       | <b>Odnosnik</b>         |
|----------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Surfaktant anionowy  | elektroda selektywna na surfaktant  | Selig i Fresenius, 1980 |
| Surfaktant anionowy  | Miareczkowanie Epton'a              | Epton, 1948             |
| Surfaktant niejonowy | Spektrofotometryczna                | Toel, i wsp., 1982      |
| Guma ksantanowa      | Całkowite węglowodory (Flocon 4800) | Dubois, i wsp., 1956    |
| Poliakryloamid       | skrobia-trójjodek                   | Scoggins i Miller, 1979 |
| Alkalia              | Miareczkowanie kwasem (APHA #403)   | Rand, 1975              |

## **Polimery Ulepszające Warunki Przepływu**

Jak przedstawiono w Części 4.3 dla uzyskania większego wskaźnika wymiatania w procesie wypierania lub remobilizacji NAPL przy pomocy roztworu surfaktanta, należy kontrolować mobilność. Bez ograniczenia mobilności bardziej ruchliwy płyn, jak woda, będzie osiągał znacznie większe szybkości niż wypierany płyn, jak NAPL o dużej lepkości. Woda utworzy kanały wodne o większej przepuszczalności dla roztworów wodnych. Od momentu utworzenia się ich między studnią iniekcijną a odzyskującą, będą przejmować główny strumień wymywania. Nazywane to jest palcowaniem lepkościowym i nie należy do efektywnych mechanizmów wypierania. Pożądanym schematem jest wymiana NAPL na roztwór wypierający, posuwający się na zasadzie tłoka przez strefę zanieczyszczeń. Osiągamy ten scenariusz tylko kiedy mobilność obu płynów jest podobna, co można uzyskać stosując polimery.

Najwłaściwszą techniką laboratoryjną dla oceny ilościowej jest pomiar ruchliwości roztworu polimeru w środowisku porowatym. Można to przeprowadzić wyznaczając wskaźnik oporności (ciśnienie względne potrzebne do utrzymania zadanego przepływu przez kolumnę gruntu). Wskaźniki oporności można następnie użyć do wyznaczenia stężenia polimeru niezbędnego dla utrzymania jednakowego stosunku mobilności względem każdej szybkości strumienia płynu. Przy założeniu newtonowskiego charakteru przepływu zależność na wykresie logarytmu wskaźnika oporności od logarytmu szybkości przesuwania się czoła roztworu polimeru o różnych stężeniach. Dane uzyskane z kompilacji wskaźnika oporności przeprowadzonej na kolumnie jednowymiarowej pozwalają określić stężenie polimeru wymagane do efektywnego wypierania NAPL z gruntu. Kolejne informacje o zastosowaniu polimerów można znaleźć w pracach Sorbie (1990) i Chang (1978).

### **5.3.5 Laboratoryjne Testy na Kolumnach i Złożach Piasku**

Oszacowanie sprawności układu surfaktant-kosolwent i oddziaływań składników gruntu z płynami wykonuje się zwykle w postaci doświadczalnych prób wymywania gruntu. Eksperymenty takie pozwalają udoskonalić układy surfaktantów określić sprawność wymywania NAPL dla wybranych układów surfaktantów z próbek gruntu zanieczyszczonego. Testy symulują fizyczne warunki procesu wymywania z gruntu. Ograniczone są przez zdolność laboratorium do odtworzenia warunków polowych, jednak są niezbędne jako poprzedzające próby polowe.

Eksperymentalne wymywanie gruntu można wykonać na wiele sposobów. Sposób realizacji będzie odpowiedni do możliwości sprzętowych i do oczekiwań związanych z wynikami. Jednowymiarowe kolumny doświadczone zbudowane są z rur szklanych lub stalowych wypełnionych gruntem pobranym ze zanieczyszczonego terenu. Próbkę NAPL może być wprowadzona do kolumny dla odtworzenia warunków początkowych. Następnie kolumna jest przemywana przy pomocy różnych roztworów w celu zbadania procesów takich jak sorpcja surfaktanta i kosolwenta, kinetyka wymiany masy, wymiana kationowa, wpływ polimerów i stopień usunięcia NAPL. Można też zbadać przepuszczalność składników warstwy wodonośnej oraz względne zmiany przepuszczalności wynikające ze zmian nasycenia NAPL w czasie trwania doświadczenia. W zależności od zakresu badań zmiennych i procesów kolumna może być narzędziem do pomiaru szybkości wlewu i odzysku płynów, spadku

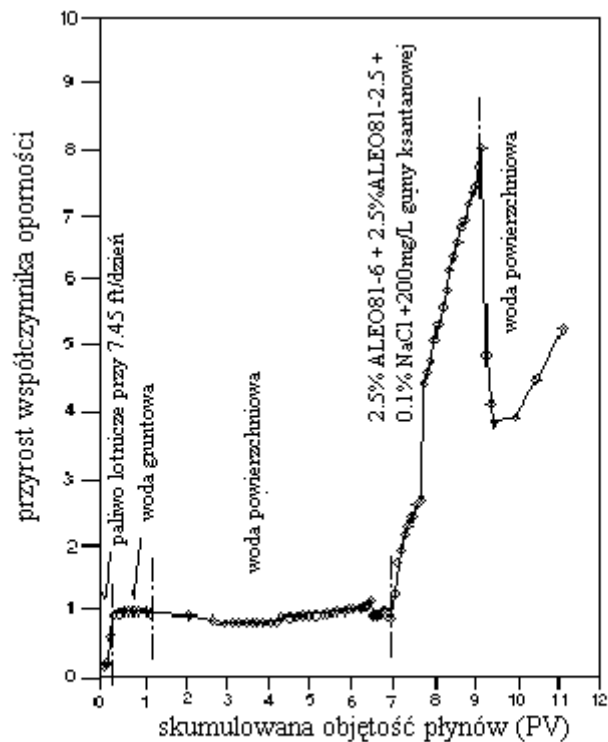
ciśnienia na kolumnie, stężeń zasilania i wypływu, oraz zmian nasycenia w wypełnieniu kolumny. Ostrożnie trzeba jednak interpretować ocenę uruchomienia NAPL na podstawie obserwacji kolumny jednowymiarowej, ponieważ orientacja kolumny różnić będzie od orientacji przepływu rzeczywistego, co ma zasadnicze znaczenie.

Można wykonać doświadczenia analogiczne do powyższych posługując się dwuwymiarowymi i trójwymiarowymi złożami piasku, co poprawia odwzorowanie wpływu heterogeniczności, pionowego uruchomienia NAPL i hydrodynamicznych niestabilności w przepływie płynów. Z uwagi na decydujący wpływ takich zjawisk na sprawność procesu wymywania, należy wykonać co najmniej laboratoryjne testy układu surfaktant-kosolwent na dwuwymiarowym złożu. O ile koszt takich badań może wydawać się wysoki to będzie znakomicie niższy niż niepowodzenie testów w czasie próby polowej. Po klęsce w czasie prób polowych nie można spodziewać się zauważalnej motywacji do realizacji dalszych badań prowadzących do skali pełnowymiarowej.

Szczegółowe procedury wykonywania testów kolumnowych i na złożach piasku mogłyby wypełnić większą część tekstu i nie będziemy się w nie zagłębiać. Zalecamy zlecenie niezbędnych testów do wykonania na uniwersyteckie laboratoria lub do wyspecjalizowanych firm konsultingowych. Dla zilustrowania niektórych typowych wyników testów przedstawiamy na rysunku 5-14 wpływ różnych płynów iniekcyjnych na współczynnik oporności wyznaczony w jednowymiarowym teście kolumnowym. Współczynnik oporności definiujemy następująco :

$$R.F = \left( \frac{(P/Q)_i}{(P/Q)_{baseline}} \right) \quad (12)$$

gdzie RF jest współczynnikiem oporności, P jest spadkiem ciśnienia na kolumnie lub w złożu piasku w każdym punkcie czasu (i), a Q jest szybkością przepływu przez kolumnę. Stosunek wyjściowy P/Q odnosi się do końca iniekcji wody gruntowej. Oczywiście zmiany składu chemikaliów spowodują zmianę ciśnienia potrzebnego do utrzymania określonej szybkości przepływu. Jak widać współczynnik oporności w czasie iniekcji roztworu chemikaliów wzrasta ośmiokrotnie, co spowoduje taki sam spadek zdolności do przyjęcia wlewu przez złożę (iniekcyjności). Współczynnik ten jest niemal cztery razy większy niż oczekiwany z powodu większej lepkości roztworu iniekcyjnego chemikaliów. W czasie eksperymentu wytworzyła się zawiesina cząstek mineralnych, co wskazuje na zdyspergowanie ilów lub gliny. Przeprowadzono prosty test dla wskazania składnika odpowiedzialnego za powodowanie dyspersji, który wykazał, że usunięcie gumy ksantanowej ze składu może zapobiec temu zjawisku. Guma ksantanowa była dodawana do roztworu w celu obniżenia jego ruchliwości aż do wartości równej ruchliwości paliwa lotniczego i spowodowania jego wypierania i uruchomienia przez roztwór. Można w miejsce gumy ksantanowej użyć polimeru poliakryloamidowego, co zapobiega dyspersji.



rys 5-14

pryrost współczynnika oporności vs skumulowana objętość płynów  
(źródło: CH2M HILL i SURTEK, 1995)

Można również zanalizować roztwory powstające podczas doświadczalnego wymywania gruntu. Kontroluje się wymianę kationową, reologię roztworów i napięcie międzyfazowe. W tablicy 5-19 przedstawiono dane tego typu uzyskane z wymywania kolumny. Zauważmy, że roztwór iniekcyjny miał niskie napięcie międzyfazowe, a napięcie międzyfazowe w wypływającym roztworze chemikaliów jest co najmniej o rząd większe. W tym przykładzie utrata aktywności międzyfazowej spowodowała wymiana kationowa wapnia. Wartość stężenia wapnia w uzyskiwanym z kolumny roztworze doszło do 220mg/l, podczas gdy stężenie w roztworze iniekcyjnym wynosiło tylko 30 mg./L.

**Tablica 5-19**

Stężenia chemikaliów w Eluacie i Własności Płynów z Kolumny

| Płyn Iniekcyjny                | Skumulowany Eluat (PV) | Objętość Wody (ml) | sulfonian oktylowy Sodu (w%) | Stężenie Poliakryloamidu w Eluacie (mg/L) | IFT (dyn/cm) | Ca (mg/L) |
|--------------------------------|------------------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------------------|--------------|-----------|
| Roztwór Iniekcyjny             | --                     | --                 | 1.000                        | 100                                       | 0.006        | --        |
| Woda Powierzchniowa            | 1.75                   | 33.8               | 0.000                        | 0                                         | 33.6         | 31.0      |
| 1.0 w% sulfonian oktylowy sodu | 2.06                   | 6.8                | 0.000                        | 0                                         | >0.7         | --        |
| +100 mg/L poliakryloamid       | 2.39                   | 6.86               | 0.153                        | 0                                         | >0.7         | 92.7      |
|                                | 2.71                   | 6.91               | 0.535                        | 0                                         | >0.7         | --        |
|                                | 3.04                   | 6.98               | 0.770                        | 0                                         | >0.7         | 220       |
|                                | 3.38                   | 7.10               | 0.901                        | 27                                        | 0.167        | --        |
|                                | 3.72                   | 7.20               | 0.929                        | 45                                        | 0.126        | 155       |
|                                | 4.06                   | 7.22               | 0.962                        | 54                                        | 0.093        | --        |
|                                | 4.40                   | 7.36               | 0.977                        | 65                                        | 0.105        | 182       |
|                                | 4.59                   | 3.97               | 0.950                        | 68                                        | 0.081        | --        |
|                                | 4.96                   | 7.84               | 0.926                        | 65                                        | 0.081        | 77.8      |
|                                | 5.30                   | 7.49               | 0.567                        | 21                                        | 0.119        | --        |
| Woda Powierzchniowa            | 5.64                   | 7.30               | 0.363                        | 3                                         | 0.126        | 39.4      |
|                                | 5.98                   | 7.30               | 0.217                        | 1                                         | 0.142        | --        |
|                                | 6.32                   | 7.30               | 0.151                        | 0                                         | 0.134        | 16.9      |
|                                | 6.66                   | 7.30               | 0.114                        | 0                                         | 0.142        | --        |
|                                | 7.00                   | 7.20               | 0.089                        | 0                                         | 0.142        | 8.1       |
|                                | 7.36                   | 7.80               | 0.061                        | 0                                         | 0.142        | --        |
|                                | 7.70                   | 7.30               | 0.041                        | 0                                         | 0.134        | 4.9       |
|                                | 8.04                   | 7.30               | 0.032                        | 0                                         | 0.099        | --        |
|                                | 8.41                   | 8.00               | 0.023                        | 0                                         | 0.105        | 3.6       |

**Udział Chemikaliów Zatrzymanych w Złożu  
Piaskowym**

|                             | <b>lb/yd<sup>3</sup></b> | <b>mg/100 gr</b> | <b>% *</b> |
|-----------------------------|--------------------------|------------------|------------|
| Poliakryloamid              | 0.11                     | 3.82             | 61.9       |
| sulfonian oktylowy sodu     | 0.12                     | 3.89             | 0.6        |
| Sucha masa złoża piaskowego | 99.88 g                  |                  |            |

\*zatrzymany w złożu piaskowym procent odczynnika iniekcyjnego

Eksperymenty z wymywaniem gruntu, obok przeglądu surfaktantów dla wyboru technicznie najlepszych do wymywania NAPL z gruntu, pozwalają na identyfikację potencjalnych problemów oraz sposobów ich zapobiegania, zanim pojawią się one w czasie prób terenowych. Zmiana sekwencji postępu prac (tzn. objętości i kolejności iniekcji roztworów) może rozwiązać wiele potencjalnych problemów.

Rozpatrzmy przykład, gdzie wymywanie wodą w ilości około 3.5 objętości porów pozwoliło odzyskać około 60 procent początkowej ilości paliwa lotniczego z gruntu. Ponieważ surfaktant optymalizowano dodatkiem chlorku sodu, wymiana kationowa może mieć niekorzystny wpływ na napięcie powierzchniowe. w celu ominięcia tego problemu wapń został przesłonięty przy pomocy cytrynianu sodu. Pierwszy roztwór iniekcyjny indukuje wymianę kationów, przesłania wapń, zapobiega dyspergowaniu i obniża mobilność roztworu przy pomocy poliakryloamidu. Drugi roztwór iniekcyjny zawiera wszystkie składniki takie same, ale w proporcjach optymalizowanych w celu uzyskania najniższego napięcia międzyfazowego. Wynikające stąd uruchomienie zanieczyszczeń pozwoliło odzyskać dodatkowe 27 procent początkowego nasycenia paliwem lotniczym, aż do wartości odzysku 87 procent w całości w formie czystej fazy olejowej. Trzeci roztwór iniekcyjny jest dobrym rozpuszczalnikiem ( wykazuje niskie napięcie międzyfazowe ) co powoduje wydobycie kolejnych 10 procent początkowego nasycenia, aż do uzyskania 97 procent odzysku.

Nie wskazujemy najlepszego sposobu prowadzenia badań laboratoryjnych. Każde miejsce przewidziane do odkazania wymaga specyficznego postępowania i stawia warunki ograniczające kierunki i cel badań. Realizacja programu badań laboratoryjnych sama przysparza kolejnych pytań. Badania laboratoryjne są czasochłonne i kosztowne, ale stanowią zasadniczą część projektowania wymywania gruntu metodą surfaktant-kosolwent. Poprzednie sekcje nie stanowią przewodnika projektowania, są ogólną wskazówką kompleksowego ujęcia problemu. Tablica 5-20 zawiera wykaz testów laboratoryjnych mających znaczenie dla projektowania..

**Tablica 5-20**

Wykaz Testów Laboratoryjnych dla Projektu Wymywania Surfaktant-Kosolwent

| Faza                                                                                                                                                                               | Test                                    | Znaczenie          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------|
| Charakteryzacja NAPL                                                                                                                                                               | Rozpuszczalność                         | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | Gęstość                                 | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | Lepkość                                 | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | IFT                                     | Wysokie            |
| Woda gruntowa i iniekcyjna                                                                                                                                                         | Skład jonowy<br>stężenia zanieczyszczeń | Wysokie<br>Średnie |
|                                                                                                                                                                                    | pH                                      | Wysokie            |
| Grunt                                                                                                                                                                              | Dystrybucja Uziarnienia                 | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | Pojemność Kationowymienna               | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | Testy Równowag Sorpcji                  | Średnie            |
|                                                                                                                                                                                    | Przepuszczalność                        | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | stężenia zanieczyszczeń                 | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | Sucha Całkowita Gęstość                 | Średnie            |
|                                                                                                                                                                                    | Ciśnienie wypierania                    | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | Względna Przepuszczalność               | Niskie             |
| Przegląd Surfaktantów<br>(wpływ wymiany kationów,<br>rozcieńczenia, zasolenia)                                                                                                     | Przegląd Informacji                     | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | Redukcja IFT                            | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | Równowagi fazowe<br>Testy MAC           | Średnie<br>Wysokie |
| Próby Wymywania Gruntu<br>(Badanie usuwania NAPL, straty<br>chemikaliów, analiza<br>odzyskiwanych płynów,<br>zakłócenia przepuszczalności,<br>optymalizacja układu<br>chemicznego) | Próby Kolumnowe                         | Wysokie            |
|                                                                                                                                                                                    | Złoża piaskowe                          | Średnie            |
|                                                                                                                                                                                    | Dwuwymiarowe                            |                    |

### 5.3.6 Próby Biodegradacji

Biodegradowalność surfaktanta lub kosolwenta jest istotna dla oceny następujących zagadnień :

- Strata surfaktantów i kosolwentów z powodu biodegradacji w gruncie podczas wymywania
- Zagrożenie dla oczyszczalni ścieków (WWTP) spowodowane obecnością surfaktantów w wodzie po wymywaniu
- Zagrożenie spowodowane resztkami surfaktanta pozostałymi w gruncie po zakończeniu odkażania oraz powstającymi z nich niebezpiecznymi półproduktami.

W czasie wstępnego przeglądu surfaktantów i kosolwentów najczęściej jedynym źródłem informacji o biodegradacji jest literatura dostarczana przez producentów chemikaliów. Badania biodegradowalności wykonywane przez większość producentów nie odzwierciedlają warunków panujących w środowisku podziemnym. W konsekwencji trzeba przeprowadzić dodatkowe testy biodegradowalności w specyficznych warunkach zanieczyszczonego miejsca. Takie badania są ważniejsze dla układów, które wskazują na szczególne problemy z biodegradacją. Bardzo mało dotychczas wykonano testów biodegradowalności dla potrzeb projektowania wymywania surfaktantami.

#### Straty Podczas Wymywania

Wielkość potencjalnych strat w czasie wymywania można oszacować na podstawie prób na kolumnach przepływowych i w statycznych testach konsumpcji. Badania te mogą być prowadzone podobnie do poprzednio opisanych dla prób strat chemikaliów. Ponieważ reakcje biologiczne są zwykle wolniejsze od chemicznych, eksperymenty zajmować będą więcej czasu. Czasochłonność testów można ograniczyć do okresu przewidywanego czasu wykonywania projektu wymywania. Straty obserwowane w czasie do jednego tygodnia od początku prac można przypisać biodegradacji. Kolejnymi wskaźnikami biodegradacji są konsumpcja tlenu, azotanów, i siarczanów, oraz wytwarzanie metanu i redukcja żelaza. Można je monitorować jednoznacznie opisując biodegradację.

#### Zagrożenie dla Oczyszczalni Ścieków

Istnieje taka ewentualność, że część lub całość roztworu iniekcyjnego po odzyskaniu spod ziemi zostanie przekazana do oczyszczalni ścieków. Badania biodegradowalności wykonywane przez producentów bazują na założeniu, że surfaktanty w końcu trafią do biologicznej oczyszczalni ścieków, gdyż są używane w gospodarstwach domowych i w przemyśle do mycia wodą. Informacje znajdujące w literaturze również omawiają dane o zagrożeniach ze strony wielu surfaktantów dla pracy oczyszczalni biologicznych (np., Trehy, i wsp., 1996). Wiadomo, że rodzaj przeróbki w oczyszczalni ścieków decyduje o możliwości usunięcia surfaktantów i produktów ich degradacji (Boethling, 1984). Oczyszczanie mechaniczne jest nieefektywne dla usuwania surfaktantów.

Kiedy dane od producenta lub znane z literatury nie są wystarczające, trzeba przeprowadzić określone badania. Wykazanie wpływu surfaktantów uzyskamy wykonując dość proste doświadczenia stacjonarne lub dłuższe symulacje wymywania. Testy takie obejmują wymieszanie próbki płynu odzyskiwanego z wodą ściekową w proporcji odpowiedniej do

przewidywanej w skali docelowej, następnie wprowadzenie takiej mieszanki na złożę biomasy lub do symulatora przepływowego. W czasie trwania doświadczenia należy mierzyć wpływ surfaktanta na aktywność biologiczną i zużycie surfaktanta. Ponieważ pienienie się roztworu jest również potencjalnie niekorzystne, należy monitorować zdolność do utrzymywania się piany.

### **Zagrożenie Resztkami Surfaktanta**

Po zakończeniu wymywania część surfaktanta pozostaje w gruncie z powodu adsorpcji na cząstkach stałych warstwy wodonośnej oraz w wyniku zatrzymywania roztworów w jej porach. Dla wymycia jak największej ilości surfaktanta stosuje się wlew wielokrotnej ilości porów wody z dodatkiem polimeru (dla ograniczenia ruchliwości). Resztki surfaktanta pod ziemią może być obojętna lub szkodliwa. Może stanowić trwałe źródło rozpuszczalnego surfaktanta, co jest niekorzystne jeśli ma on szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi lub na środowisko. Możliwa jest też biodegradacja surfaktanta w warunkach podziemnych, zwłaszcza po zastosowaniu aktywnego bioodkazywania po zakończeniu wymywania. Zachodzi również biodegradacja samoistna i naturalna. Najczęstszym mechanizmem naturalnego bioodkazywania jest biodegradacja anaerobowa, ponieważ po wymywaniu występuje w gruncie deficyt tlenu.

Biodegradacja resztek surfaktanta może być określona w testach kolumnowych lub równowagowych na złożu gruntu. Badania na kolumnach lepiej symulują wylapywanie surfaktanta na gruncie. Kolumny po przemyciu surfaktantem można utrzymywać w stanie równowagi lub w warunkach przepływu cyklicznego wody z odpowiednimi dodatkami. Ponieważ biodegradacja może być powolna (szczególnie w warunkach anaerobowych) badania trwać będą nawet miesiąc i dłużej. Przed podjęciem badań trzeba zanalizować metodę pomiaru stężeń resztkowych surfaktanta i stężeń surfaktanta rozpuszczonego po wymyciu resztek.

### **5.3.7 Próby Laboratoryjne Obróbki Wytwarzanych Płynów**

Najważniejszym często elementem projektu wymywania surfaktant-kosolwent będzie transport i obróbka płynów pozyskiwanych z gruntu. Niektórzy badacze (Yuill, i wsp., 1995) twierdzą nawet, że projekty wymywania mają uzasadnienie ekonomiczne dopiero po wykazaniu możliwości odzysku surfaktantów dla ich ponownego użycia do iniekcji. Chociaż różnie to się przedstawia w różnych miejscach zanieczyszczeń, ale taki pogląd dobrze uzasadnia potrzebę dobrania efektywnej metody przeróbki pozyskiwanych płynów. Istotnie, możliwość efektywnej ekonomicznie metody obróbki płynów powinna być poszukiwana i doskonalona równolegle do projektowania sprawnie działających roztworów. Projekt roztworu musi być dostosowany o wymogów efektywności ekonomicznej procesu wydobywania zanieczyszczeń.

Na obecnym etapie rozwoju technologii wymywania metodą surfaktant-kosolwent nie ustabilizował się jeszcze schemat obróbki płynów pozyskiwanych z procesu odkazywania gruntu. Z tego powodu, oraz z powodu różnic jakościowych płynów, wynikających z rodzaju użytego surfaktanta, nieorganicznych dodatków ulepszających, efektywny system przeróbki pozyskiwanych płynów wymaga uprzednich badań laboratoryjnych.

Poniżej przedstawiamy możliwe zadania procesów przeróbki pozyskiwanych płynów i niektóre procesy techniczne obróbki. Opisy procesów uzupełniamy krótkim omówieniem prowadzenia niezbędnych badań laboratoryjnych.

### **Przedmiot Obróbki**

Zadanie stawiane przed projektem obróbki pozyskiwanych płynów będą zależały od specyfiki scenariusza procesu odkażania i oczekiwanych jego rezultatów. Możliwe zadania obróbki obejmują :

- Wyodrębnienie i powtórne użycie surfaktantów i kosolwentów
- Wydzielenie i przekazanie do użycia wydobytych produktów, o ile nadają się do sprzedania (np. olej opałowy, rozpuszczalniki)
- Redukcja poziomu zanieczyszczeń, deficytu tlenu, i innych zanieczyszczeń w pozyskanych płynach do stopnia wymaganego i ekonomicznie uzasadnionego w celu przekazania płynów do miejskiej oczyszczalni ścieków (POTW) lub przemysłowej oczyszczalni ścieków (WWTP).
- Zastosowanie płynu wymywającego tworzącego eluat bez szkodliwych własności ( np. pienienie) możliwy do bezpośredniego przekazania od WWTP.
- Redukcja zawartości zanieczyszczeń w płynach pozyskiwanych do poziomu dopuszczającego wypuszczenie ich do wód powierzchniowych za zgodą NPDES.
- Zateżnianie fazy organicznej i nieorganicznej do stopnia pozwalającego na rozdzielenie, przekazanie do utylizacji z równoczesnym zawróceniem wody do użytku.

Niestety obróbka roztworów z wymywania surfaktant-kosolwent jest czasem bardzo trudna i kosztowna. Wielka skłonność surfaktantów, przy wyższych stężeniach, do rozpuszczania NAPL w wodzie powoduje trudności oddzielenia zanieczyszczeń od surfaktantów.

### **Pozyskiwanie Reprezentatywnych Płynów**

Jednym z trudniejszych zadań dla prowadzących badania możliwości przeróbki pozyskiwanych płynów jest pobranie odpowiednich ilości próbki do doświadczeń. Proste wymieszanie roztworu surfaktanta z próbką NAPL może okazać się nieadekwatne. Chemiczne i fizyczne charakterystyki płynów mogą zmienić się radykalnie po przepuszczeniu ich przez warstwę gruntu. W trakcie prowadzenia (dla potrzeb projektowania roztworów) testów kolumnowych uzyskuje tylko małe ilości płynów. Może okazać się niezbędne użycie specjalnych kolumn do wytworzenia wystarczających ilości płynów dla prób laboratoryjnych. Kolumny takie mogą wytwarzać płyny nadal nie w pełni odzwierciedlające skład pozyskiwanych później w terenie. Konieczne więc będzie wykonanie dodatkowych testów w trakcie realizacji prób polowych wymywania surfaktant-kosolwent zanim dokonamy ostatecznego doboru składników projektowanego roztworu dla układu pełnowymiarowego.

## **Rozdział Grawitacyjny**

Rozdział Grawitacyjny jest metodą oddzielania tych cząstek od wody lub roztworów, które są cięższe lub lżejsze od roztworów. W przypadku wymywania surfaktant-kosolwent cząstki te mają zwykle postać kropli i kulek NAPL. Kiedy występuje koalescencja lub flokulacja wzrasta masa lub objętość, co wzmacnia szybkość rozdziału. Dla przyspieszenia fizycznej koalescencji kropli oleju używa się separatorów olej-woda z płytami koalescencyjnymi.

Rozdział grawitacyjny ma zastosowanie do układów surfaktant-kosolwent o zdolności do uruchomienia NAPL jako głównego mechanizmu odzysku. Kiedy roztwór wymywający wyprze masę NAPL z gruntu, można fazę NAPL sprawnie odzyskać po prostej sedymentacji.

Produkt końcowy rozdziału grawitacyjnego może zawierać wolną fazę NAPL, która może być przekazana do użytkowania lub utylizacji oddzielnie od masy fazy wodnej. Faza wodna może być zawrócona do procesu wymywania, przekazana do obróbki, lub bezpośrednio do POTW.

Uproszczony test rozwarstwienia można wykonać przy pomocy cylindra miarowego zawierającego uprzednio wymieszaną próbkę pozyskiwanych płynów. Czas rozdziału jest mierzony przez zapis zmian pozycji granicy faz w czasie. Inne metody badań rozdziału grawitacyjnego opracowano doskonale w branży oczyszczania ścieków (Metcalf i Eddy, 1991).

## **Flotacja Rozpuszczonym Powietrzem**

W urządzeniach do flotacji rozpuszczonym powietrzem (DAF), powietrze jest rozpuszczane w wodzie pod ciśnieniem kilku atmosfer, po czym ciśnienie jest redukowane do atmosferycznego. Woda jest utrzymywana pod ciśnieniem w zbiorniku retencyjnym przez kilka minut dla całkowitego rozpuszczenia powietrza. Sprężony roztwór powietrza jest następnie skierowany do zaworu redukcyjnego, gdzie ciśnienie spada i płyn w zbiorniku flotacyjnym wypełnia się w masie drobnymi pęcherzykami powietrza. Pęcherzyki unosząc się zderzają się z cząstkami fazy rozproszonej powodując ich wzrost. Tworzy się wypływająca warstwa flotacyjna. Powstająca warstwa może być zlewana z powierzchni, co znacząco zmniejsza ilość odpadu. Pozostający strumień wody może być skierowany do przeróbki lub do WWTP. Flotacja indukowanym powietrzem (IAF) i flotacja pianą są procesami podobnymi do DAF, różniąc się tylko metodą wytwarzania bąbelków powietrza. Nadmierne pienienie jest szkodliwe dla tego procesu.

Podobny proces zwany rozdzielaniem przez spienienie (MSE Technology Applications, 1996) wykorzystuje pienienie jako metodę rozdziału, ponieważ w pianie będzie unieruchomiony surfaktant. Stabilność piany jest największa dla stężenia surfaktanta CMC. Proces więc będzie mniej efektywny dla stężeń surfaktanta zarówno znacząco większych jak i mniejszych od CMC. Również istnieje możliwość związania zanieczyszczeń w pianie razem z surfaktantem, więc rozdzielanie przez spienienie jako samodzielna technologia nie zapewnia efektywności rozdziału surfaktanta i kosolwenta od wymywanych zanieczyszczeń.

Laboratoryjne badania DAF należy prowadzić według standardowych dla niej procedur opracowanych w branży oczyszczania ścieków. Rutynowe działanie polega na użyciu laboratoryjnej wersji DAF, tj. sprężeniu wody w cylindrze ciśnieniowym, wprowadzeniu do niego powietrza pod ciśnieniem, wysyceniu przez wstrząsanie i wprowadzeniu roztworu

powietrza w wodzie do cylindra miarowego zawierającego próbkę pozyskiwanych płynów. Następnie obserwujemy i wyliczamy rozdział i szybkość wypływania.

### **Deemulsyfikacja Chemiczna**

W celu odwrócenia procesu emulgacji spowodowanej surfaktantami można do pozyskiwanych płynów dodawać rozmaite chemikalia. Wymywana NAPL zostanie w ten sposób łatwiej wyodrębniona jako oddzielna faza. Deemulsyfikatory chemiczne stanowią grupę specjalnych chemikaliów dodawanych często przed rozdziałem grawitacyjnym lub DAF. Używane są szeroko do obróbki przemysłowych odpadów olejowych, odpadowych chłodziw do obróbki skrawaniem i do walcowniczych, oraz innych emulsji olejowych. Deemulsyfikatory chemiczne zmieniają skład chemiczny pozyskiwanych płynów w stopniu uniemożliwiającym ich powtórne użycie.

Ponieważ większość deemulsyfikatorów jest zastrzeżona prawem autorskim, najczęściej łatwiej jest przekazać do badań próbki pozyskiwanych płynów jednemu lub wielu dostawcom specjalizującym się w dobieraniu deemulsyfikatorów do konkretnych zadań.

### **Obróbka Kwasem**

Wzmocnienie rozdziału grawitacyjnego lub DAF można również uzyskać przy pomocy obróbki pozyskiwanych płynów kwasami. W zależności od rodzaju używanych surfaktantów do danie kwasu może spowodować zmniejszenie aktywnej ilości cząsteczek surfaktanta przez ich neutralizację. Kwas również zmniejsza rozpuszczalność pozostałych surfaktantów. Efekt wysalania tego rodzaju promuje koalescencję przez obniżenie rozpuszczalności kropeł paliwa w emulsji. potencjalną niedogodność wynikającą z użycia kwasów upatrujemy w dużych stężeniach kwasu zwykle potrzebnych do rozdzielenia faz. Po neutralizacji stężenia soli mogą być zbyt duże, co uniemożliwia powtórne użycie płynów. Również utrudnia to utylizację, więc płyn będzie musiał zostać poddany odparowaniu.

Laboratoryjne badania obróbki kwasem pozyskiwanych płynów wykonujemy po dodaniu kwasu siarkowego aż do uzyskania wartości pH równych 1, 2, 3, i 4. Odnotowujemy zmiany koloru, klarowności, aglomeracji oleju, lub jego wypływanie. Również badamy wpływ dodatku kwasu na rozdział grawitacyjny. Wykonywanie doświadczenia w podwyższonej temperaturze może zmniejszyć potrzebne stężenie kwasu.

### **Obróbka Ciepła**

Obróbka ciepła również może spowodować wyodrębnienie fazy NAPL z pozyskiwanych płynów. Wzrost temperatury może spowodować zmniejszenie rozpuszczalności NAPL z udziałem surfaktanta. Ponadto lepkość roztworu się zmniejszy, co ułatwia koalescencję przez zwiększenie efektywności kolizji kropeł. Dodatkową zaletą obróbki cieplnej jest, przy określonej trwałości surfaktanta w podwyższonej temperaturze, możliwość powtórnego użycia płynów uwolnionych od fazy NAPL. Obróbka ciepła może stanowić element ulepszający obróbkę chemiczną.

Urządzeniem odpowiednim do wykonania badań laboratoryjnych obróbki cieplnej jest łaźnia wodna. Należy ograniczyć wysokość weryfikowanej temperatury poniżej punktu zapłonu oparów z nad płynu badanego. Odnotowujemy zmiany koloru, klarowności, aglomeracji oleju, lub jego wypływanie.

## **Przedmuch Powietrza**

Przedmuch powietrza jest operacją wymiany masy polegającą na przeniesieniu związków z fazy wodnej do gazowej. Jest to najczęściej używana metoda odkazania wody gruntowej zanieczyszczonej lotnymi związkami organicznymi. W skali laboratoryjnej i w próbie polowej badano przedmuch powietrza jako metodę obróbki pozyskiwanych płynów z wymywania lotnych zanieczyszczeń gruntu z udziałem surfaktantów (Lipe, i wsp., 1996; Clarke, i wsp., 1992; Fountain, 1992). W takim zastosowaniu przedmuch powietrza pozwala na usunięcie lotnych zanieczyszczeń i powtórne użycie roztworu surfaktanta. Przedmuch powietrza można prowadzić przy użyciu wież wypełnionych, wież talerzowych, zraszaczy, napowietrzania na dyfuzorach lub mechanicznego.

Przedmuch pary i impulsowy przedmuch próżniowy są modyfikacjami tej metody. Poprawiają wymianę masy w wyniku działania wyższej temperatury lub podciśnienia, odpowiednio (MSE Technology Applications, 1996).

Obecność surfaktantów i kosolwentów komplikuje proces przedmuchu powietrza. Po pierwsze, w czasie testów laboratoryjnych i polowych zaobserwowano znaczne pienienie się. Zjawisko to można ograniczyć zmniejszając szybkości przepływu wody i powietrza oraz przez dodawanie substancji przeciwpiennych. Obecność surfaktantów zakłóca ponadto wymianę masy lotnych składników między fazą wodną i gazową. Przypuszcza się, że tylko związki lotne rozpuszczone w wodzie mogą odparowywać, a ponieważ większość NAPL jest zamknięta w micellach, tworzy się kolejny etap wymiany masy międzyfazowy (przechodzenie zanieczyszczeń z wnętrza miceli do roztworu wodnego) (Lipe, i wsp., 1996). W rezultacie trzeba użyć znacznie większych urządzeń napowietrzających niż stosowane do roztworów wodnych bez surfaktanta.

Badanie procesu przedmuchu powietrza można zapoczątkować analizą równowag fazowych. Daje to informacje o wpływie surfaktanta na stałą Henry'ego, co później można wykorzystać do analizy modeli komputerowych i projektowania skali urządzeń. W celu sprawdzenia możliwości zastosowania przedmuchu powietrza do pozyskiwanych płynów należy wykonać proste doświadczenia z udziałem laboratoryjnego dyfuzora napowietrzającego. Dla zweryfikowania założeń projektowych powinno się wykonać próby w skali ćwierć-technicznej. Ilości próbek płynów potrzebne do tych badań są dość duże.

## **Rozdział na Membranach**

Rozdział cząsteczek organicznych i nieorganicznych od wody można wykonać z pomocą rozmaitych membran. Najczęściej używanymi procesami membranowymi są ultrafiltracja i odwrócona osmoza. Najważniejszą różnicą między tymi technikami jest rozmiar otworów membrany. Ultrafiltracja z rozdziałem micelarnym wykorzystuje zdolność membran do ultrafiltracji do usuwania miceli zawierających zanieczyszczenia, posiadających rozmiar koloidalny, od fazy wodnej (Lipe, i wsp., 1996). W systemach wymywania surfaktant-kosolwent przez rozpuszczanie większość NAPL zawarta będzie w micellach surfaktanta, więc ultrafiltracja jest w tym wypadku użyteczną metodą oddzielenia zanieczyszczeń od fazy wodnej. Niemniej nie jest to metoda rozdziału surfaktanta od zanieczyszczeń, więc płynu po ultrafiltracji nie można użyć powtórnie bezpośrednio. Jeśli jednak zastosujemy następnie przedmuch powietrza dla wydzielenia lotnych zanieczyszczeń, można odzyskany surfaktant użyć do odtworzenia roztworu iniekcyjnego (Lipe, i wsp., 1996). Ponadto Abdul i Ang (1994)

wskazują na możliwość zastosowania ultrafiltracji do oddzielenia surfaktanta od odpadowego PCB.

Charakterystyka techniczna membrany do ultrafiltracji obejmuje wielkość strumienia przenikającego, procent zatrzymania i zawartość procentową substancji rozpuszczonej w strumieniu zatrzymywanym przez membranę. Wielkość strumienia przenikającego często zmniejsza się wskutek zaklejania się membrany. Jeśli roztwór zatrzymywany jest nie użyteczny, należy poddać go uszlachetnieniu (np. prze odparowanie) lub przekazać do utylizacji.

Powinniśmy wykonać testy laboratoryjne w celu oszacowania skuteczności zateżenia roztworu metodą ultrafiltracji. Badania te przewidują użycie laboratoryjnego urządzenia do ultrafiltracji zarówno przez dostawcę wyspecjalizowanych materiałów jak i stronę zainteresowaną ich zastosowaniem. Po wykonaniu badań należy odnotować :

- Wielkość przepływu przez membranę dla roztworu oczyszczanego i dla wody
- Temperaturę i ciśnienie w czasie próby

Próbki przechodzącego i zatrzymywanego płynu powinno się zbierać w ilościach dość znacznych.

### **Obróbka Biologiczna**

Układy obróbki biologicznej używają mikroorganizmy zdolne do degradacji odpadów organicznych. Substancje organiczne są tu mineralizowane (przekształcane do dwutlenku węgla i wody), przekształcane do innych związków organicznych o mniejszym deficycie tlenowym, oraz w końcu przekształcane w biomasę. Ponieważ większość surfaktantów i kosolwentów jest biodegradowalna, obróbka biologiczna powinna okazać się efektywną metodą przeróbki pozyskiwanych płynów. Niektóre zanieczyszczenia nie są jednak biodegradowalne i nie zostaną w ten sposób zlikwidowane. Wówczas można wydobyć takie lotne zanieczyszczenia przez napowietrzanie i odparowanie.

Obróbka biologiczna spowoduje zniszczenie surfaktanta i kosolwenta, więc nie mogą być użyte powtórnie. Dlatego jest to metoda atrakcyjna tylko do likwidacji surfaktanta w strumieniu odcieku lub ostatniej objętości porów w czasie zamykania wymywania. Te płyny nie mogą być używane dalej i muszą być zneutralizowane lub przekazane do utylizacji. Neutralizacja biologiczna użyta była do obróbki surfaktantów i olejów w polowych próbach pilotażowych przez Abdul, i wsp. (1992) i w Laramie, Wyoming site.

Wybierane lub wymagane do obróbki pozyskiwanych płynów są procesy aerobowe. Można posłużyć się niemal standardowymi procesami aerobowego oczyszczania ścieków, pomimo, że pozyskiwane płyny tworzą szereg zagrożeń, o których nie wolno zapomnieć. Wymienić tu trzeba wysoką "siłę organiczną" (1 procent surfaktanta może stanowić 10,000 mg/L deficytu tlenowego), wysoka zawartość sodu i zdolność pienienia. Nieprzetworzone płyny pozyskiwane mogą wykazywać zdolność inhibitowania mikroorganizmów z powodu obecności surfaktanta, kosolwenta i zanieczyszczeń. W celu podolania tym problemom trzeba dostosować układy inżyneryjne, np. do wydłużenia czasu retencji.

Badania laboratoryjne obróbki biologicznej zwykle wymagają dość długich okresów czasu (np. 2 miesiące) oraz konsekwentnie dużych ilości pozyskiwanych płynów. Można używać laboratoryjnej wersji układu złoża aktywnego z ciągłym przepływem, z okresowym zalewaniem, i statyczną. W literaturze można znaleźć (np. Eckenfelder i Musterman, 1995) standardowe procedury badań procesów przeróbki w biologicznej oczyszczalni ścieków.

## **Odparowanie**

Założeniem procesu odparowania jest zateżnienie roztworu zawierającego nielotne i stałe składniki rozpuszczone przez odparowanie wody i składników lotnych. Płyn jest w prosty sposób podgrzewany do wrzenia w celu odparowania wody. Opary opuszczające wyparkę mogą zawierać lotne zanieczyszczenia, które wymagają neutralizacji lub skroplenia. Zateżniony płyn pozostający po odparowaniu zwykle jest pakowany do beczek i przekazywany do utylizacji.

Najekonomiczniejsze wyparki mają rozmiary wystarczające do przeróbki kilku tysięcy galonów płynu dziennie. Wynika stąd ograniczenie odparowania do niewielkich projektów lub do roli dodatkowej operacji w procesach zateżniania membranowego. Potencjalne problemy z odparowywaniem płynów zawierających surfaktant wynikają z pienienia się w wyparce.

W celu sprawdzenia możliwości zateżniania przez odparowanie wykonujemy względnie proste doświadczenia laboratoryjne. Dostawcy specjalistycznych wyparek również powinni wykonać serię testów przed uruchomieniem większej instalacji dla próby polowej.

## **Ekstrakcja Rozpuszczalnikami**

Ekstrakcja rozpuszczalnikami polega na mieszaniu pozyskiwanych płynów z rozpuszczalnikiem tak długo aż zanieczyszczenia organiczne przejdą z fazy roztworu surfaktanta do fazy rozpuszczalnika. Współczynnik podziału dla tej równowagi międzyfazowej musi preferować taki kierunek wymiany masy. Ponadto rozpuszczalnik musi mieć gęstość znacząco różną od roztworu surfaktanta, co pozwoli łatwo go rozdzielić grawitacyjnie od roztworu. Dla poprawienia warunków wymiany masy stosuje się mieszanie. Prowadzone są badania nad użyciem ekstrakcji rozpuszczalnikami w celu wydzielenia nielotnych i średniolotnych substancji organicznych z pozyskiwanych płynów (Clarke, i wsp., 1992). Odpadowy rozpuszczalnik po ekstrakcji może być odzyskiwany, zwykle w urządzeniu destylacyjnym.

Ponieważ ekstrakcja rozpuszczalnikami jest procesem podziału, całkowite usunięcie zanieczyszczeń z roztworu surfaktanta nie jest możliwe. Podobnie jak w przypadku przedmuchu powietrza obecność surfaktanta będzie zmniejszać efektywność wymiany masy w porównaniu do czystej wody. Jest również możliwe przejście pewnych rozpuszczalników do fazy surfaktanta, co może ponadto utrudnić zawrócenie roztworu do użytku. Niezależnie od tych utrudnień ekstrakcja rozpuszczalnikami jest jedną z kilku metod umożliwiających wydzielenie nielotnych i średniolotnych zanieczyszczeń z roztworu surfaktanta, pozwalając ponadto zawrócić surfaktant do procesu wymywania.

Opracowanie ekstrakcji rozpuszczalnikiem można rozpocząć od prostych doświadczeń laboratoryjnych ekstrakcji z użyciem rozdzielaczy. Po wymieszaniu faz rozpuszczalnika i pozyskiwanych płynów, rozdzielające się frakcje analizujemy pod względem zawartości interesujących nas składników. Powinniśmy również zasięgnąć opinii dostawców

specjalistycznych rozpuszczalników co do możliwości efektywnego prowadzenia ekstrakcji dla naszych roztworów.

## **Perwaporacja Rozpuszczalnika**

Perwaporacja to proces separacji membranowej wykorzystujący różnice lotności rozdzielanych składników i półprzepuszczalności ( selektywności polegającej na różnicach przepuszczalności ) membrany. Stosowany jest tradycyjnie w przemyśle chemicznym do przełamywania roztworów azeotropowych wody z alkoholem i do rozdzielania gdy destylacja wymaga dużej ilości energii. Perwaporacja w ostatniej dekadzie cieszy się coraz większą uwagą jako możliwa do zastosowania przy odkażaniu środowiska. Próba polowa wykazała 99.9 procentową sprawność perwaporacji odzyskiwania TCE z wody gruntowej pozyskiwanej w tradycyjnej instalacji wymywania gruntu "pump-and-treat". Ostatnio perwaporacja jest sprawdzana jako metoda odzyskiwania lotnych NAPL z odpadów i płynów z procesu zawierających surfaktanty (MSE Technology Applications, 1996).

W procesie perwaporacji strumień płynu zawierający VOC przepływa z jednej strony nieporowatej membrany, a z jej drugiej strony utrzymywane jest podciśnienie lub odsysany jest gaz. Lotne składniki z płynu przechodzą do wnętrza membrany, przenikają ją i odparowują po jej drugiej stronie ( stąd pochodzi nazwa perwaporacja). Opary są następnie skraplane w formie ciekłego kondensatu. W ten sposób dokonuje się rozdział lotnych NAPL od nietlotnych surfaktantów, które można zawrócić do procesu wymywania. Zastosowanie membran hydrofobowych, selektywnych dla usuwanego składnika, można uzyskać wysoki wskaźnik rozdziału (100 do 3000). Do wody gruntowej używa się membran wykonanych z elastomerów, jak guma silikonowa, polibutadien, guma naturalna, itp. W obecności surfaktantów obserwujemy zmniejszenie się szybkości transferu VOC z roztworu, gdyż równowaga między VOC i surfaktantem ogranicza pozornie stężenia roztworu. Stopień spadku szybkości zależy od rodzaju i stężenia surfaktanta i VOC, oraz od materiału membrany. Można skompensować to powiększając powierzchnię membrany lub podwyższając temperaturę.

Przedmuch powietrza membranowy jest modyfikacją perwaporacji, gdzie w miejsce membrany używa się porowatej przegrody (MSE Technology Applications, 1996).

Perwaporację należy wytestować laboratoryjnie w różnych kombinacjach surfaktantów i roztworów NAPL używając laboratoryjnych wersji membran. Zwykle warto zaprosić producenta membran do asysty przy tych badaniach. Również niezbędne jest wykonanie próby technicznej.

## **Utlenianie**

Przeróbka pozyskiwanych płynów może obejmować liczne metody utleniania. Jedną z nich jest utlenianie wilgotnym powietrzem pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Również stosuje się utlenianie ozonem, nadtlaniem wodoru, i wobec światła UV jako katalizatora. Ponieważ jednak całkowite stężenie substancji organicznych w pozyskiwanych płynach jest zbyt duże aby utlenianie było ekonomicznie uzasadnione, praktykuje się wstępne podczyszczanie przed utlenianiem.

Metody laboratoryjne oceny technologii utlenienia są szeroko dostępne. Dostawcy tych technologii również prowadzą takie wstępne badania. Również można uzyskać pomoc przy zorganizowaniu prób pilotażowych.

### **Dodatek Sorbentów**

Znani są dostawcy chemikaliów opartych na przetworzonej glinie, które usuwają zemulgowany olej z wody, przy stężeniach oleju do 2 procent. Do wody ściekowej dodaje się reagent w postaci pyłu i miesza, następnie emulsja jest rozbijana i zanieczyszczenia strącają się i osadzają na dużych, wypływających cząstkach. Zachodzi proces flokulacji i zamykania zanieczyszczeń. Wynikiem procesu jest szlam, który można zdeponować w mogilniku. Pozostały po obróbce roztwór jest wystarczająco oczyszczony z oleju, metali i suspensji stałych, aby można go było zawrócić do procesu lub skierować do kanalizacji.

## **5. 4 Modelowanie Numeryczne**

### ***Wprowadzenie***

Projektowanie systemów wmywania metodą surfaktant/kosolwent najczęściej wymaga zastosowania modelowania numerycznego. Wprawdzie procesy jednostkowe można dopracować w laboratorium, jednak założenia projektu całości systemu zwykle muszą być weryfikowane w oparciu o modelowanie numeryczne. Panuje opinia, że planowanie próby polowej powinno być poprzedzone opracowaniem modelu numerycznego, który następnie zostanie skalibrowany przy użyciu danych pozyskanych w badaniach terenowych. Tak doprecyzowany model powinien posłużyć do zaplanowania pełnowymiarowej procedury oczyszczania gruntu.

Czytelnicy, posiadający doświadczenie w pracy z modelami numerycznymi służącymi do projektowania zastosowań metody surfaktant/kosolwent, mogą pominąć ten rozdział.

### **5.4.1 Modelowanie Procesu**

Numeryczne modelowanie procesu zaczynamy od zdefiniowania zadań tworzonego modelu. Najczęściej zadaniem modelowania jest uzyskanie odpowiedzi na następujące pytania:

- Jaka będzie zależność szybkości usuwania zanieczyszczeń od czasu lub objętości iniekcji w krotności objętości porów?
- Jaki będzie wpływ na pracę układu ze strony różnych procesów, jak sorpcja surfaktanta i kosolwenta, degradacji oraz nierównowagowej wymiany masy ?
- Jaka jest niezbędna wartość stężeń surfaktanta i kosolwenta w roztworze iniekcyjnym dla osiągnięcia określonego odzysku masy ?
- Jakie są możliwe drogi przemieszczania się zanieczyszczeń i płynów iniekcyjnych?
- Czy operacja odkażania może spowodować uruchomienie zanieczyszczeń w kierunku uprzednio czystych rejonów podziemia?
- Jaki wpływ ma heterogeniczność struktury gruntu na wydobycie masy zanieczyszczeń?

Po sformułowaniu zadań modelowania, trzeba zdefiniować model koncepcyjny. Jest on idealizacją rzeczywistego układu, obejmującą procesy rzeczywiście zachodzące i stopień powiązań między nimi. Na przykład kiedy występują w badanym gruncie soczewki gliny lub ilu o niskiej przepuszczalności, należy rozpatrzeć transport masy ograniczony dyfuzyjnie z tych fragmentów struktury. Przyjęcie uproszczenia jednorodnej struktury w tym przypadku będzie nieodpowiednie. Podobnie w wypadku surfaktanta podatnego na degradację w środowisku wodnym, uproszczenie stabilnego charakteru surfaktanta również jest nieodpowiednie. Trzeba też podjąć na wstępie decyzję o ilości wymiarów przestrzennego opisu procesów, dla określenia modelu. Wprawdzie wszystkie modelowane miejsca pracy są trójwymiarowe, lecz użytkowanie modeli typu 3D może okazać się zbyt kosztowne. Zwykle zmniejszamy liczbę wymiarów do takiej, która nie ogranicza skuteczności pracy nad modelem. Prawidłowe sformułowanie modelu koncepcyjnego wymaga ograniczenia się do posiadanych danych charakteryzujących teren i wyników analizy laboratoryjnej.

Po sformułowaniu modelu koncepcyjnego należy stworzyć model matematyczny. Na tym etapie procesy chemiczne i fizyczne są sformułowane w postaci cząstkowych równań różniczkowych wraz z ich wartościami granicznymi, uwzględniającymi jakościowe zależności, własności materiałów, warunki końcowe i początkowe. Równania przydatne do opisu układów surfaktant-kosolwent można znaleźć w wielu pracach, jak Abriola, i wsp. (1993) oraz Brown, i wsp. (1994).

Jeśli zamierzamy używać komercyjnie dostępnego modelu matematycznego, powinniśmy upewnić się, że uwzględnia on wszystkie fizyczne i chemiczne procesy wypełniające wymagania naszego modelu koncepcyjnego. Na przykład, jeśli założymy możliwość występowania w procesie wymywania alkoholem niestabilności lepkościowej, wybrany model musi uwzględniać obliczenia zmian lepkości względem stężenia alkoholu i zanieczyszczeń. Użytkownik modelu musi być przygotowany na rozwinięcie modelu matematycznego o specyficzne dla danego miejsca zależności, opisujące występujące tam zjawiska, takie jak krzywe ciśnienia kapilarnego, krzywe względnej przepuszczalności, izotermy sorpcji, współczynniki wymiany masy, itp. Wprawdzie wiele z tych zależności można przybliżać w oparciu o dane literaturowe, lecz część musi być wyznaczona w czasie programu badań laboratoryjnych.

Po określeniu modelu matematycznego trzeba rozwiązać zawarte w nim cząstkowe równania różniczkowe. W większości przypadków wymaga to użycia techniki rozwiązywania numerycznego, jak metoda różnic skończonych, metoda elementów skończonych, czy metoda objętości skończonych. Następnie po sformułowaniu rozwiązania numerycznego można stworzyć algorytm obliczeniowy, przez zapisanie rozwiązania numerycznego w języku programowania komputerowego. Autorzy modeli komercyjnych przypisują je do określonych technik rozwiązywania numerycznego i do języka programowania.

Zakres prac na komputerach, niezbędny dla uruchomienia modelu numerycznego wymywania surfaktant-kosolwent, zależy od liczby wymiarów modelu i liczby występujących w nim procesów nieliniowych. Model trójwymiarowy, do obliczania procesu przemieszczania NAPL i nierównowagowy transfer masy, będzie wymagał stacji roboczej CPU o wielkiej pojemności pamięci. Prosty jednowymiarowy model z udziałem równowagowych procesów międzyfazowych można uruchomić na komputerze osobistym. Zaawansowanie użytkowników symulacji numerycznych układów wymywania surfaktant-kosolwent wykracza daleko poza potrzeby mniej złożonych modeli, jak przepływ wody gruntowej i transport roztworu jednoskładnikowego. Kiedy więc musi być zastosowany względnie

złożony model koncepcyjny, lepiej jest przywołać eksperta o dużym doświadczeniu w modelowaniu numerycznym takich zadań.

Opracowanie programu komputerowego trzeba zamknąć kontrolą występowania błędów numerycznych, co należy do powinności autora modelu. Ponadto model matematyczny musi być oceniony pod względem dokładności odwzorowania procesów chemicznych i fizycznych, występujących w badanym układzie. Wykonuje się to przez porównanie rezultatów modelowania z wynikami prób laboratoryjnej symulacji procesu. Przystępując do adaptacji komercyjnych modeli, użytkownik powinien sprawdzić, czy ich autorzy dokonali weryfikacji i oceny modelu w oparciu o doświadczenia. Jeśli nie wiadomo o wynikach takich porównań, można być pewnym, że rezultaty użytkowania modelu mogą być nieodpowiednie.

Wykonanie pilotażowej próby polowej, lub odpowiednich do niej doświadczeń laboratoryjnych, daje okazję do wykalibrowania modelu. Kalibracja obejmuje, po uzgodnieniu parametrów wejściowych, porównanie wyników modelu z rezultatami obserwacji. Kiedy już uzyskamy najlepszą zgodność parametrów wejściowych, będą one uznane za właściwe do wyprowadzenia symulacji prognostycznych. Najlepiej będzie, jeśli będziemy mogli uzmiennić kilka parametrów dla potrzeb kalibracji. Dla każdego uzgodnienia parametrów trzeba rozważyć możliwość niejednoznaczności rozwiązania. Jeśli okaże się to istotnym problemem, trzeba wykonać kolejne testy polowe lub laboratoryjne, dla doprecyzowania uzgodnienia parametrów. Po wykalibrowaniu wybranego modelu numerycznego, możemy już podjąć symulacje zmierzające do wypełnienia zadań stawianych przed modelowaniem.

## 5.4.2 Przegląd Publikowanych Modeli

Każdy model numeryczny, zdolny do symulacji przemieszczania się faz, poddanych wymianie masy międzyfazowej, może zostać zastosowany do symulacji wymywania metodą surfaktant-kosolwent gruntu i wód gruntowych, o ile uwzględni odpowiednie zależności. Wprawdzie w literaturze publikuje się wiele modeli wielofazowych i wieloskładnikowych, jednak tylko niektóre z nich są obecnie używane do symulacji układów surfaktant-kosolwent. Tylko do tych modeli ograniczymy ten krótki przegląd.

Naszym zdaniem, najbardziej wszechstronnym obecnie modelem dla układów surfaktant-kosolwent wydaje się być UTCHEM, opracowany przez Brown, i wsp. (1994). Autorzy przedstawiają model trójwymiarowy, z użyciem metody różnic skończonych, zdolny do symulacji transportu w układzie czterofazowym zawierającym do 19 składników. Model ten uwzględnia szereg zależności równowag międzyfazowych, co pozwala symulować wymywanie alkoholem, wymywanie surfaktantem i wymywanie układem surfaktant-kosolwent. Obliczane są tu lepkości faz, gęstości i napięcia międzyfazowe, w funkcji składu faz. Ciśnienia kapilarne i krzywe przepuszczalności są aproksymowane do uzgodnienia napięcia międzyfazowego poprzez liczbę kapilarną. Model również uwzględnia sorpcję surfaktanta.

Brown, i wsp. (1994) zastosowali swój model do wyznaczenia czasu potrzebnego do wydobywania oraz udziału wydobywania w ilości początkowej dla przypadku dość dużej objętości czterochloroetyleny (PCE) w heterogenicznej piaskowej warstwie wodonośnej. Analizowali mechanizm wydobywania polegający na wzmocnieniu rozpuszczalności przez zastosowanie mieszaniny surfaktantów anionowych. Pomimo, że autorzy deklarują zdolność modelu do

opisu nierównowagowego transferu masy, wszystkie symulacje prezentowane w studium zakładają równowagę międzyfazową między DNAPL i roztworem wodnym surfaktanta.

Abriola, i wsp. (1993) przedstawiają jednowymiarowy model numeryczny dla symulacji wzmocnionego surfaktantem rozpuszczania NAPL w środowisku porowatym dla nierównowagowej wymiany masy między NAPL i wodnym roztworem surfaktanta. Zakładają nieruchomość resztkowej fazy NAPL. Model został wykalibrowany na podstawie laboratoryjnych doświadczeń rozpuszczania dodekanu, co jednoznacznie wykazało potrzebę uwzględnienia nierównowagowego charakteru wymiany masy. Mason i Kueper (1996) przedstawiają podobny model jednowymiarowy do symulacji nierównowagowej wymiany masy dla dużych nasycen niezwilżających faz spotykanych w kałużach NAPL. Opracowany model został porównany z wynikami testów kolumnowych wymywania wolnej fazy PCE. Reitsma i Kueper (1996) przedstawili jednowymiarowy model symulacji zastosowania wymywania alkoholem do wydobywania DNAPL spod lustra wody. Wynik tego studium wskazuje na radykalny wpływ zjawiska dyspersji hydrodynamicznej na obniżenie stopnia odzysku masy w wymywaniu alkoholem.

Obok modeli numerycznych, opracowanych w społeczności hydrogeologów zanieczyszczeń, opracowano wiele modeli dla wymywania surfaktant-kosolwent w przemyśle petrochemicznym. W czasie ostatnich 30 lat w przemyśle petrochemicznym rutynowo wykorzystuje się symulację numeryczną wielofazowego i wieloskładnikowego transportu i przepływu. Omawiany powyżej UTCHEM pochodzi z pakietu oprogramowania analiz zastosowania wlewu micelarno-polimerowego do pola naftowego (Brown, i wsp., 1994). Inny model, GCOMP (Gao, i wsp., 1996), został zastosowany do symulacji wymywania w układzie alkalia-surfaktant-polimer w pilotażowym projekcie, zrealizowanym na polu naftowym Daqing. GCOMP jest modelem trójwymiarowym z opcją chemiczną do wyliczania zmian gęstości i lepkości, wpływu napięcia międzyfazowego na liczbę kapilarną i przepuszczalność względną, oraz chemisorpcji w strukturze gruntu.

## **5.5 Próby Polowe**

### ***Treść***

Kiedy już układ wymywania surfaktant-kosolwent został zaprojektowany na podstawie badań laboratoryjnych i symulacji numerycznych, należy wykonać pilotażową próbę polową. Próba pilotażowa stanowi w małej skali pokaz polowy działań odkażających. Próba pilotażowa jest ważnym etapem dochodzenia do wdrożenia pełnowymiarowego i nie należy jej pomijać. Sekcja poniższa zawiera informacje niezbędne dla wdrożenia prób polowych. Większość z nich jest również istotna dla wdrożenia na pełną skalę. Czytelnicy zainteresowani wdrożeniem projektu wymywania surfaktant-kosolwent powinni tą część przeczytać.

### ***Konspekt***

- Próby polowe są zwykle niezbędne, ponieważ technologia wymywania surfaktant-kosolwent jest relatywnie nowa, oraz ponieważ ryzyko związane z kosztami i zanieczyszczeniem środowiska jest relatywnie wysokie. Ponadto trudno jest dokonać powiększenia skali od laboratoryjnej do polowej. Sposób pracy układów chemicznych i związane z tym problemy powodują, że próby polowe są niezbędne przed inwestycją w

aplikację pełnowymiarową. Wykonalność wymywania surfaktant-kosolwent należy zweryfikować po zakończeniu próby polowej.

- Zadania próby polowej zwykle obejmują zbadanie lub wykazanie zdolności do usunięcia zanieczyszczeń, dopracowanie sekwencji wprowadzania chemikaliów, udoskonalenie parametrów projektu, testowanie wyposażenia, testowanie metod obróbki pozyskiwanych płynów i weryfikacja kosztów.
- Zwykle niezbędne jest sporządzenie planu pracy przed przystąpieniem do próby polowej.
- Zazwyczaj przed wdrożeniem próby polowej należy uzyskać różne zalecenia i zezwolenia administracji.
- Kluczowymi zadaniami projektowania próby polowej są dobór skali, zastosowanie barier, użycie układów iniekcyjnego i wydobywczego, wybór lokalizacji, dobór sekwencji wprowadzania chemikaliów i wyposażenia potrzebnego do zasilania chemikaliami. Prezentujemy w tej części zalecenia i przykłady z już zrealizowanych prób polowych.
- Trzeba ustalić dla próby polowej podstawową metodę pracy z pozyskiwanymi płynami.
- Podczas próby polowej można wykonać kolejne doświadczenia dla poprawienia metody obróbki pozyskiwanych płynów.
- W tej sekcji przedstawiamy zagadnienia związane z budową, ruchem, monitorowaniem i sprawozdawczością prób polowych.
- Próby polowe pozwalają lepiej prognozować działanie układu pełnowymiarowego, chociaż też nie gwarantują dokładnego odwzorowania pracy układu pełnowymiarowego.

### **5.5.1 Potrzeba Prób Polowych**

Przenoszenie ze skali laboratoryjnej do wdrożenia pełnowymiarowego jakiejkolwiek nowej technologii, bez przeprowadzenia próby polowej lub pilotażowej, może okazać się nieostrożnością. Z powodu skali ryzyka, finansowego i ekologicznego, jakie niesie wdrożenie układów wymywania surfaktant-kosolwent, próba polowa ma znaczenie trudne do przecenienia. Rozważne postępowanie wymaga, przed wprowadzeniem do gruntu wielkich ilości roztworów surfaktanta i kosolwentu, dokonania iniekcji ograniczonej ilości chemikaliów w celu zweryfikowania możliwości wystąpienia niekorzystnej migracji zanieczyszczeń lub chemikaliów. Również lepiej sprawdzić utylizację i obróbkę pozyskiwanych płynów na mniejszej ilości, zanim wyprodukujemy je w ogromnych ilościach.

Dodatkowym uzasadnieniem wykonania próby polowej są trudności przeskalowania wyników badań laboratoryjnych. Bardzo trudne, a czasem niemożliwe, jest odtworzenie w laboratorium heterogenicznej natury gruntu. Ponadto najlepsze nawet opracowanie laboratoryjne nie jest w stanie przewidzieć wszystkich niedogodności mogących wystąpić w terenie. Symulacja numeryczna pozwala lepiej oszacować zachowanie rzeczywistego układu, lecz nie istnieje dotychczas taki model numeryczny, który byłby uwzględniał wszystkie niejednorodności chemiczne i fizyczne występujące w naturalnych strukturach gruntu. Podsumowując, jest niemożliwym wystarczająco dokładnie przewidywanie zachowania się układu wymywania surfaktant-kosolwent bez przeprowadzenia testu polowego.

### 5.5.2 Przedmiot Prób Polowych

Do zadań stawianych przed próbą polową zaliczamy:

- Ulepszenie oceny zdolności wydobywania zanieczyszczeń, wykonane w relacji do ogólnych zadań odkażania, jak omówiono w sekcji 5.1.
- Doskonalenie układu surfaktant-kosolwent i kolejności iniekcji. Zestaw specyficznych chemikaliów do wmywania powinien zostać dobrany w laboratorium, natomiast w terenie można opracować ulepszenia wynikające z obserwacji działania układu.
- Opracowanie parametrów, jak szybkość iniekcji, dla projektowania prac w skali pełnowymiarowej.
- Testowanie wyposażenia i metod sporządzania roztworów chemikaliów, ich iniekcji i wydobywania.
- Poprawienie oszacowania kosztów. Na podstawie dodatkowych informacji uzyskanych w czasie próby polowej można znacznie lepiej oszacować koszty działania układu pełnowymiarowego.

### 5.5.3 Plany Pracy

Jednym z pierwszych zadań próby polowej jest przygotowanie planu pracy i innych niezbędnych dokumentów, w tym Plan Pobierania i Analizy Próbek, Plan Zapewnienia Jakości, Plan Bezpieczeństwa i Higieny Pracy. Formaty tych dokumentów opracowane zostały przez EPA (USEPA, 1989). Wymagania specjalne dla tych formularzy są negocjowane z klientem i urzędnikami administracji.

### 5.5.4 Zezwolenia i Aprobata Administracji

Kluczowym momentem realizacji próby polowej jest uzyskanie niezbędnych uzgodnień z administracją. Uzgodnienia mogą obejmować specjalne zezwolenia, w zależności od relacji miejsca pracy z uprawnieniami administracji.

#### Aprobata Administracji

Nawet w wypadku braku zarządzeń o konieczności uzyskania szczególnych zezwoleń, administracja danego terenu (federalna, stanowa, a czasem lokalna i regionalna) zwykle wymaga uzgodnień założeń i zadań prób polowych. Rozsądnie jest, dla dojścia do tych uzgodnień, włączyć przedstawicieli administracji do ekipy dokonującej doboru sposobu odkażania przy pomocy wmywania surfaktant-kosolwent oraz zajmującej się opracowaniem układów chemicznych. Kiedy nie są konieczne specjalne zezwolenia, przegląd i aprobata planu pracy jest zwykle mechaniczna i formalna, po czym uzyskujemy aprobatę administracji. W przypadku negocjacji z Department of Defense, Department of Energy i innymi agencjami federalnymi, należy przestudiować Interagency Agreement, który specyfikuje proces uzyskiwania uzgodnień z administracją.

Dwie publikacje EPA, "Surfactant Injection for Ground-Water Remediation: State Regulators' Perspectives and Experiences" (USEPA, 1995a) oraz "State Policies Concerning the Use of

Injectants for In-Situ Ground-Water Remediation" (USEPA, 1996), zawierają wyczerpujący przegląd wymagań administracji, których spełnienie pozwala oczekiwać jej aprobaty. Należy przestudiować te dokumenty zanim podejmiemy decyzję o wykonaniu próby polowej. USEPA (1995a) zawiera przegląd zagadnień interesujących administrację, w tym toksyczność surfaktanta, wpływ maskujący na próby analityczne, transfer zanieczyszczeń z gruntu do wód gruntowych, stopień nadzoru hydrologicznego, i zakres monitoringu zapewniającego zrozumienie procesów zachodzących pod powierzchnią ziemi. W szczególności administracja wymaga zapewnienia, że surfaktant nie spowoduje pogorszenia sytuacji, że NAPL nie zostanie uruchomiona bez możliwości wydobycia, oraz że surfaktant również może być wydobyty lub zneutralizowany.

Zarządzenia Underground Injection Control (UIC) mogą wymagać zezwolenia na iniekcję roztworów surfaktant-kosolwent w pewnych lokalizacjach. Przegląd EPA (USEPA, 1995) stwierdza, że dla prób pilotażowych zezwolenia UIC zwykle nie są wymagane, lecz dla uruchomienia pełnowymiarowego odkażania może być inaczej. Ponadto niektóre stany, na podstawie standardów jakości wody, zabraniają użycia surfaktantów zawierających składniki wymienione w Safe Drinking Water Act (SDWA), o ile planowane stężenia przewyższają maksymalne poziomy dopuszczalne (MCL).

### **Akceptacja Właściciela Nieruchomości**

Czasem naukowcy prowadzą próbę polową z małym lub żadnym wsparciem finansowym ze strony właściciela terenu. Jest on natomiast bardzo zainteresowany uniknięciem możliwości pogorszenia stanu jego nieruchomości (np. powiększenie problemów po uruchomieniu zanieczyszczeń) i z tego powodu stara się jak najdokładniej weryfikować wyniki próby polowej. Właściciel nieruchomości może przywołać konsultanta zewnętrznego do współpracy przy weryfikacji planu pracy próby polowej. Podobnie jak administracja, właściciel nieruchomości powinien być włączony do procesu decyzyjnego, na tyle wcześniej, by mógł skorygować założenia projektu próby. Powinno to pomóc w uzyskaniu jego aprobaty dla projektu.

### **Utylizacja Wytwarzanych Płynów i Resztek**

Próba polowa nieuchronnie spowoduje wytworzenie masy płynów wymagających obróbki i utylizacji. W czasie planowania próby polowej należy przewidzieć sposób utylizacji tych płynów i niezbędne zezwolenia z tym związane.

Kiedy ilość płynów jest niewielka, może okazać się najkorzystniejszym wywiezienie ich i zlecenie utylizacji. Może to wymagać skierowania do spalarni. Jeśli jest możliwe odzyskanie "czystej" NAPL, można poddać ją recyklingowi w urzędzie do rafinacji paliw. Zwykle przewoźnik odpadów i zakład spalania są dobrze przygotowani do wykonania dokumentacji i uzyskania zezwoleń na transport i utylizację naszych płynów. Rolą wytwórcy płynów pozostanie sprawdzenie procedury wypełnienia wszystkich zarządzeń administracji w tej kwestii.

Interesującą alternatywą może być przekazanie płynów do WWTP, pomimo konieczności pewnej przeróbki wstępnej. Zezwolenia na przeróbkę wstępną otrzymujemy zwykle od instytucji zarządzającej WWTP. Wprowadzanie płynów do wód powierzchniowych jest kolejną alternatywą. Wymaga to zezwolenia NPDES wydawanego zwykle przez Stan, po wypełnieniu standardowej procedury, która zwykle trwa 6 miesięcy.

## **Zezwolenia na Emisje Gazowe**

W zależności od natury zanieczyszczeń i metody obróbki pozyskiwanych płynów, konieczne jest czasem uzyskanie zezwolenia na emisje gazowe. W przypadku odpadów rozpuszczalników chlorowanych do oddzielenia zanieczyszczeń od surfaktanta można zastosować przedmuch powietrza. Jeżeli w próbie polowej całkowita masa zanieczyszczeń jest mała, czas trwania próby jest krótki, a wielkość emisji jest niewielka, można próbować skierować gaz z przedmuchu do atmosfery. Zezwolenia na emisję gazową będzie niezbędne, jeśli masa emisji będzie przekraczała granicę określoną zwykle przez władze stanowe. Również można spodziewać się konieczności wykonania modelowania, dla wykazania czy zagrożenie emisją nie przekracza dopuszczalnych standardów.

Należy rozpatrywać emisje gazowe w przypadku zastosowania, do zanieczyszczeń paliwami węglowodorowymi obróbki, metodą biologiczną lub podobnymi, które wymagają napowietrzania płynów. Takie urządzenia można uruchomić po uzyskaniu zezwolenia i włączeniu kontroli gazów odlotowych.

### **5.5.5 Dobór Skali**

Wybór skali dla próby polowej zależy od charakterystyki terenu i zadań stawianych przed projektem odkażania. Przedstawiamy kluczowe zagadnienia dla doboru skali próby polowej.

#### **Reprezentatywność Warunków Podpowierzchniowych**

Odkazana strefa podziemia powinna w swej objętości odwzorowywać warunki całego zanieczyszczonego terenu, takie jak heterogeniczność i rozmieszczenie NAPL.

#### **Obszar Próbkowania Gruntu**

W celu oszacowania efektywności odkażania, dla kolekcjonowania reprezentatywnej ilości próbek gruntu, przed i po wymywaniu, powinna być udostępniona wystarczająca przestrzeń. Warunki przestrzenne określane są przez wyposażenie do próbkowania (np. urządzenie wiertnicze do pobierania rdzeni gruntowych) i warunki jego pracy.

#### **Realność Wykonania**

Dla zbudowania niezbędnych elementów układu potrzebna jest odpowiednia powierzchnia. Na przykład, kafar do wbijania ścianki palowej, koparka do rowów, zbiorniki do płynów, wszystkie wymagają dużej przestrzeni do działania.

#### **Reprezentatywność Mechaniczna do Skali Pełnowymiarowej**

Obok weryfikacji realnej efektywności próba polowa może pomóc rozwiązać i optymalizować problemy projektu mechanicznego, jak typ pomp, kompatybilność materiałową, instrumentację i sterowanie, układy zamknięcia fizycznego (np. ścianki palowe), układy dostarczania i wydobywania płynów, układy obróbki pozyskiwanych płynów. Korzystne będzie wykonanie próby polowej w skali tak dużej, że użyte w niej rozwiązania mechaniczne pozwolą lepiej oszacować koszt pracy systemu pełnowymiarowego.

## Realny Czas i Koszt

Odkazana objętość powinna być na tyle mała, aby zamknięcie próby polowej nie wymagało zbyt dużego czasu i kosztów. Koszty próby polowej zaliczamy do ceny, jaką musimy ponieść dla realizacji niezbędnego etapu projektowania każdej późniejszej aplikacji pełnowymiarowej.

W tablicy 5-21 znajdziemy zestawienie dotychczasowych wielkości prób polowych.

**Tablica 5-21**

Skala Prób Polowych

| Projekt                              | Rozmiar               | Głębokość Celu    |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Hill AFB, Utah - OU1 Cell #3         | 3 na 5 m              | 5 do 9 m bgs      |
| Laramie, Wyoming-Large               | 40 na 40 m            | 2 do 2.5 m bgs    |
| Canadian Forces Base Borden, Ontario | 3 na 3 m              | 1 do 3.4 m bgs    |
| Fredricksburg, Virginia              | Obecnie nie znana     | Obecnie nie znana |
| Hialeah County, Florida              | 3 na 3 m              | ok. 1.2 m bgs     |
| Corpus Christi, Texas                | 7.6 na 11.7 m         | 3.6 do 7.3 m bgs  |
| Warren, Michigan                     | średnica 3 m          | 0 do 1.5 m bgs    |
| Quebec City, Quebec                  | Obecnie nie znana     | 1.8 do 4.3 m bgs  |
| Hill AFB, Utah - Ethanol             | 3 na 5 m              | 4.6 do 6.1 bgs    |
| Hill AFB, Utah - Surfactant          | 3 na 5 m              | 5 m bgs           |
| Laramie, Wyoming - Small             | 5 na 5 m              | 2.6 do 3.2 m bgs  |
| Hill AFB, Utah - Complexing          | 3 na 5 m              | ?? do 3 bgs       |
| Fort Worth, Texas                    | Obecnie nie znana     | Obecnie nie znana |
| Hill AFB, Utah - Surfactant          | 3 na 5 m              | 4.9 do 7.9 m bgs  |
| Hill AFB, Utah - OU2                 | 6 by 9 m (1PV=15,000  | 8 do 15 m bgs     |
| Hill AFB, Utah - OU2 Foam            | Obecnie nie znana     | Obecnie nie znana |
| Traverse City, Michigan              | średnica 3            | 15 do ?? m bgs    |
| L'Assomption, Quebec                 | 4.3 by 4.3 m          | 1 do 2 m bgs      |
| Paducah, Kentucky                    | promień ok.2 m        | 20 do 30 m bgs    |
| Delmont Station, Pennsylvania        | pęknięcie ok. 150 m   | 3 do 9 m bgs      |
| Picatinny Arsenal, New Jersey        | 18 na 6 m             | 3 do 15 m bgs     |
| Piketon, Ohio                        | 5 na 2 m(1PV=3700gal) | 9,9-10.4 m bgs    |
| Commercial Site, New Jersey          | Obecnie nie znana     | Obecnie nie znana |
| Hill AFB, Utah - Surfactant          | 3 na 5 m              | ?? - 5 m bgs      |

### 5.5.6 Układy Zamykania, Pozyskiwania, Dostarczania i Przesyłu

Liczne z dotychczas zrealizowanych prób polowych( 9 z 26 wymienionych w Dodatku A) zamykane były wewnątrz bariery ze ścianek palowych. W pozostałych 17 dla ograniczenia rozprzestrzeniania się chemikaliów użyto układów hydraulicznych. Zwykle zamknięcie odkażanej strefy wykonuje się w celu ograniczenia ryzyka na krótkotrwałą ekspozycję pozostałej części terenu. Wymienić też można bardziej specjalne zadania zamknięcia strefy :

- Zapobieganie penetracji NAPL z zewnątrz strefy, co mogłoby zafałszować wyniki bilansu masy.
- Utrzymanie podwyższonego stężenia zanieczyszczeń, spowodowanego efektem rozpuszczania przez surfaktant-kosolwent
- Zamknięcie iniekcyjnych chemikaliów w określonej objętości dla ograniczenia potencjalnych zagrożeń.
- Stworzenie bariery fizycznej dla ograniczenia warunków przepływów podpowierzchniowych.
- Minimalizacja dopływu czystej wody spoza strefy odkażania, co zmniejsza komplikacje obróbki pozyskiwanych płynów i ewentualnego recyklingu chemikaliów iniekcyjnych.

Dla różnych układów dostarczania i odzyskiwania płynów pod powierzchnię stosuje się różne techniki realizacji. Przykłady zawiera tablica 5-22.

**Tablica 5-22**

Zastosowanie układów dostarczania i odzyskiwania

| Projekt                                                   | Układ Dostarczania i Odzyskiwania                               |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Hill AFB, Utah - OU1 Cell #3                              | Linia zasilania - 4 studnie dostarczające i 3 odzyskujące (PCV) |
| Laramie, Wyoming-Large Field Demonstration                | drenaż poziomy (rury polietylenowe)                             |
| Canadian Forces Base Borden, Ontario                      | Linia studni zasilania i odzyskiwania (5-cm PCV)                |
| Fredricksburg, Virginia                                   | studnie                                                         |
| Hialeah County Florida                                    | jeden drenaż poziomy dostarczający i 4 studnie odzyskujące      |
| Corpus Christi, Texas                                     | Linia studni zasilania i odzyskiwania                           |
| Warren, Michigan                                          | studnia infiltracyjna z centralną ekstrakcyjną (PCV)            |
| Quebec City, Quebec                                       | 400 punktów dostarczających i odzyskujących, w postaci 3 sieci  |
| Hill AFB, Utah - OU1 Ethanol                              | Linia zasilania - 4 studnie dostarczające i 3 odzyskujące (PCV) |
| Hill AFB, Utah - Surfactant Solubilization, OU1, Cell #5  | Linia zasilania - 4 studnie dostarczające i 3 odzyskujące (PCV) |
| Laramie, Wyoming - Small Field Demonstration              | drenaż poziomy (rury polietylenowe)                             |
| Hill AFB, Utah - Cyclodextrin Solubilization, OU1 Cell #4 | Linia zasilania - 4 studnie dostarczające i 3 odzyskujące (PCV) |

|                                                        |                                                                                    |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Fort Worth, Texas                                      | Próbną linię drenażu                                                               |
| Hill AFB, Utah - Surfactant with Cosolvent OU1 Cell #8 | Linia zasilania - 4 studnie dostarczające i 3 odzyskujące (PCV)                    |
| Hill AFB, Utah - OU2 Micellar Flood                    | Linia zasilania - 4 studnie dostarczające i 3 odzyskujące (PCV)                    |
| Hill AFB, Utah - OU2 Foam                              | Linia zasilania - 3 studnie dostarczające i 3 odzyskujące (PCV) odległe na 30 stóp |
| Traverse City, Michigan                                | Pionowa studnia cyrkulacyjna (Stainless Steel)                                     |
| L'Assomption, Quebec                                   | studnie(5 odwierty z centralnym iniekcyjnym)                                       |
| Paducah, Kentucky                                      | Jedna studnia dostarczająca i odzyskująca                                          |
| Delmont Station, Pennsylvania                          | jedna studnia dostarczająca, odzysk ze źródła                                      |
| Picatinny Arsenal, New Jersey                          | studnie                                                                            |
| Piketon, Ohio                                          | Jedna studnia dostarczająca i odzyskująca                                          |
| Commercial Site, New Jersey                            | studnie                                                                            |
| Hill AFB, Utah - Surfactant Mobilization, OU1 Cell #6  | Linia zasilania - 4 studnie dostarczające i 3 odzyskujące (PCV)                    |

---

Wybór sposobu iniekcji i odzysku wynika z optymalizacji sprawności wymywania, własności terenu (głównie głębokości celu), dostępności wyposażenia i analizy kosztów. Modelowanie numeryczne warunków przepływu płynów, wraz z analitycznym, dostarcza najlepszych przybliżeń projektu. Metody modelowania przedstawiono w Sekcji 5.4.

### 5.5.7 Wybór Lokalizacji

Wybór lokalizacji jest ważnym momentem dla próby polowej. Minimalne wymagania wobec lokalizacji próby polowej obejmują następujące kwestie :

- Zawartość NAPL w miejscu próby musi być reprezentatywna dla większości obszaru występowania zanieczyszczeń. Zadanie znalezienia takiej lokalizacji może okazać się trudne.
- Grunt powinien być wystarczająco przepuszczalny dla wymiany płynów.
- Konsekwencje zaistnienia scenariusza najgorszego z możliwych (np. zatkania złoża) muszą być akceptowalne.
- Dostęp fizyczny nie wymagający znaczących nakładów
- Dostęp do czynników ( tj. wody, energii i telefonu) nie wymagający znaczących nakładów.
- Działania w terenie nie powinny zakłócać bieżącego użytkowania.

Stawiając powyższe warunki trzeba zbadać, czy próba powinna zostać zrealizowana w najdogodniejszym dla nas miejscu, czy w najbardziej reprezentatywnym lub niewrażliwym na najgorszy wynik. Poniżej przedstawiamy zalety i wady każdego z tych wyborów.

## **Najdogodniejsza Lokalizacja**

Uruchomienie próby polowej składa się z pokonywania szeregu technicznych i projektowych problemów. Praca na najdogodniejszym miejscu w terenie zwiększa sumaryczne prawdopodobieństwo osiągnięcia pozytywnego wyniku próby. Odwrotną stroną tego wyboru jest pominięcie trudniejszej lokalizacji, co ogranicza dokładność odwzorowania warunków całego terenu.

## **Lokalizacja Reprezentatywna**

Wracając z idealnej lokalizacji do jednej z typowych w danym terenie, uzyskujemy okazję do wykonania właściwszego oszacowania efektywności, kosztów i korzyści. Z drugiej strony, robiąc zbyt wielki krok poza laboratorium, możemy wiele stracić w wyniku niepowodzenia próby, z powodu nieprzewidzianych trudności ( np. zatkanie złoża).

## **Najgorsza Lokalizacja**

Co uzyskamy definiując teren w oparciu o najgorszą lokalizację? Na przykład, kiedy wymywanie surfaktant-kosolwent okaże się efektywne tylko na części terenu, będzie mało prawdopodobne, aby ogólne korzyści (redukcję zagrożenia lub wymogi ochrony terenu) mogły uzasadnić koszty. Takie rozumowanie prowadzi do sugestii, że trzeba rozważyć również najgorszą lokalizację.

## **5.5.8 Planowanie i Sekwencja Dostarczania Chemikaliów**

Ważnym elementem projektowania próby polowej jest plan dostarczania i sekwencja iniekcji chemikaliów. Na podstawie planu projektuje się wyposażenie zasilania w chemikalia, układy pompowe do wprowadzania i odzysku, oraz układy przeróbki pozyskiwanych płynów.

Pierwszym zadaniem planowania jest przybliżenie wymaganej liczby objętości porów roztworu chemikaliów oraz wielkości objętości porów dla określonej konfiguracji studni. Jak wspomnieliśmy wcześniej, można w tym celu zastosować symulację numeryczną. Można również oszacować objętość w prostszy sposób.

## **5.5.9 Urządzenia Zasilające w Chemikalia**

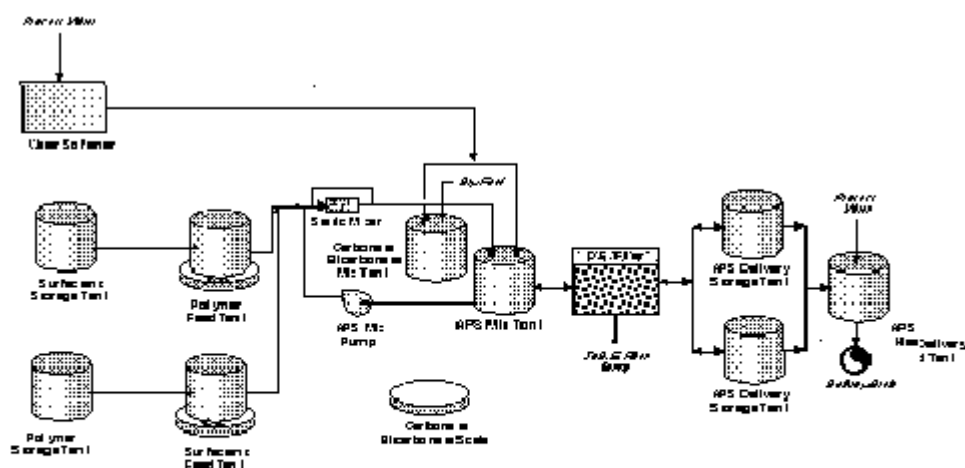
Złożoność systemu urządzeń potrzebnych do wytwarzania i dostarczania roztworów chemikaliów do odkażanej strefy zależeć będzie od własności układu surfaktant-kosolwent i od skali zadania. W przypadku małej ilości niezbędnego roztworu chemikaliów, rzędu 10 ton, może okazać się najtańszym rozwiązaniem zlecenie wykonania i dostarczenia roztworu jednemu z dostawców składników chemicznych. Trzeba jednak przed przystąpieniem do pracy zwrócić uwagę na jakość dostarczanego układu chemicznego, gdyż bywa on nietrwały w transporcie i magazynowaniu.

Większe układy, wymagające znacznych ilości chemikaliów dla uzyskania efektywności ekonomicznej, są formowane na miejscu pracy, gdyż posługiwanie się stężonymi chemikaliami obniża koszt transportu i magazynowania. Ze stężonych chemikaliów sporządza się układ wymywający na miejscu pracy. Pierwszym etapem przygotowania roztworu jest rozcieńczenie wodą. Zależnie od składu chemicznego lokalnej wody bieżącej lub gruntowej, można ją wykorzystać do rozcieńczania, o ile surfaktant jest niewrażliwy na wapń i inne

kationy w niej występujące. Stężone surfaktanty, kosolwenty i polimery najczęściej są dostarczane w postaci płynów. W wypadku łatwo biodegradowalnych roztworów, jak guma ksantanowa, należy zbiorniki i rury magazynowe utrzymywać w czystości, a czas magazynowania zminimalizować. Mieszanie tych roztworów można wykonać zarówno w zbiornikach jak w układach rurowych.

Końcowe roztwory mogą wymagać filtrowania przed wprowadzeniem do iniekcji, gdyż zawartość cząstek stałych w roztworze wprowadzanym do studni iniekcyjnej może spowodować jej zatkanie. Stosuje się w tym celu proste filtry workowe i bardziej złożone układy do filtracji na ziemi okrzemkowej. Często wynika konieczność użycia zbiornika głównego do magazynowania roztworu iniekcyjnego, w celu skompensowania zmian poboru do studni z układu przygotowania.

W Laramie, Wyoming dla próby polowej przygotowano dwa różne układy mieszania chemikaliów. W roku 1988 na miejsce dostarczano roztwór przygotowany wcześniej. Był on następnie filtrowany na miejscu w filtrze diatomitowym (DE), w celu usunięcia dyspersji cząstek stałych przed iniekcją. W czasie większej próby w 1989 roku chemikalia dostarczano na miejsce i roztwór przygotowywano z nich przed iniekcją. Układ urządzeń do przygotowania roztworu przedstawia schemat przepływów na rysunku 5-17 :



rys. 5-17

schemat przepływów dla przygotowania roztworów w Laramie, Wyoming  
(źródło: Pitts i wsp., 1995)

### 5.5.10 Obróbka i Neutralizacja Pozyskiwanych Płynów

Możliwości technologii obróbki i neutralizacji pozyskiwanych płynów omówiono w Sekcji 5.3.7. Próba polowa daje okazję do kolejnych badań i udoskonalenia metod neutralizacji przy użyciu większych ilości płynów i bardziej reprezentatywnych dla skali pełnowymiarowej. Ponadto układy do przeróbki i neutralizacji muszą być dostępne na miejscu prób polowych i gotowe do przyjęcia uzyskiwanych tam produktów wmywania. Więc metoda ich funkcjonowania musi być opracowana w oparciu o badania laboratoryjne jako "technologia

podstawowa". Zastosowanie tak opracowanej "technologii podstawowej" nie musi oznaczać jej preferencji późniejszego użycia w skali pełnowymiarowej, ale powinna cechować się możliwie największą efektywnością. Opracowana po próbie polowej "technologia preferowana" powinna być już wytestowana w czasie próby, w celu zmniejszenia ryzyka przeszacowania efektywności.

Wybór podstawowego systemu obróbki i neutralizacji musi uwzględniać następujące kwestie :

- Zadania próby (np. recykling surfaktanta)
- Punkt zrzutu lub utylizacji
- Zezwolenia i inne wymagania administracji wobec punktu zrzutu
- Zapewnienie efektywności układu
- Elastyczność układu wobec wahań ilościowych i jakościowych płynów do przeróbki
- Koszt układu

Podczas próby pilotażowej w Hill AFB OU2 pozyskiwane płyny obrabiano w istniejącym już urządzeniu do przedmuchu pary, które poprzednio używano do neutralizacji silnie zanieczyszczonej wody gruntowej. Po przedmuchu parą, woda była przekazywana do WWTP i warunkowo do POTW. Podstawową technologią tych urządzeń był system fizykochemiczny, zawierający przedmuch powietrza, chemiczne strącanie i filtrację na węglu aktywnym. Odzyskiwane NAPL z przedmuchu pary przekazywano na zewnątrz do spalania.

Podczas próby pilotażowej Hill AFB OU1 większość pozyskiwanych płynów magazynowano w zbiornikach o pojemności 20,000 gal i stopniowo pompowano do oczyszczalni (Dyamac, 1996). Warunkiem przyjęcia, stosowanym dla płynów dostarczanych z próby do WWTP, były ograniczona objętość i zawartość substancji organicznych . Wykonywano również testy neutralizacji pozyskiwanych płynów.

W czasie próby polowej w Laramie, Wyoming używano obróbki biologicznej jako technologii podstawowej. Również wykonano badania pilotażowe rozdziału na membranach (ultrafiltracji). Dostawca przekazał w tym celu membranę i sprzęt towarzyszący. Proces ten okazał się dość efektywny. Przesącz był zaakceptowany do powtórnego użytku ( po wzmocnieniu roztworem surfaktanta ). Niemniej nie doprowadzał fazy olejowej do pożądanej czystości. Ponadto zawierała ona dużą ilość soli. Wystąpiły też problemy z trwałością, gdyż korozyjne własności oleju kreozytowego powodowały przecieki na uszczelnieniach membrany. Nie wykonano badań pilotażowych obróbki i utylizacji koncentratu pochodzącego z ultrafiltracji.

W obu fazach prób polowych w Laramie, Wyoming, zastosowano zmodyfikowaną formę obróbki na osadach aktywnych. W pierwszej fazie obróbkę biologiczną przeprowadzono w dwu zbiornikach o pojemności 20,000 gal. W zbiornikach napowietrzających występowały problemy z pienieniem, więc stosowano środki odpieniające. W drugiej próbie zastosowano zbiornik napowietrzający stalowy o pojemności 500,000 gal, w celu utrzymania przepływu ścieków na poziomie 10gpm. Wymagany jest tu długi czas retencji, ponieważ płyn posiada

bardzo wysoki udział substancji organicznych ( COD około 10,000 mg/L). Składały się na to surfaktant, polimer i olej do konserwacji drewna. Pozyskiwane płyny zawierają również duże stężenie sodu pochodzące z alkaliów dodawanych do surfaktanta. Powoduje to skomplikowanie procesów biologicznych przez dyspergowanie biomasy, w stopniu utrudniającym strącanie jej w przetwarzanych roztworach. Dla przeciwdziałaniu dyspersji dodawano duże ilości chlorków glinu i żelaza. Spadek wartości rozpuszczalnego COD był dość wysoki, bo w wypływie stwierdzono COD mniejszy niż 2,000 mg/L ( obniżenie o 80 %).

### **5.5.11 Budowa i Ruch Próby Polowej**

Budowa systemu urządzeń dla próby polowej może być dość prosta, jeśli skala próby jest niewielka, chemikalia dostarczane są w formie gotowych roztworów, a pozyskiwane płyny można łatwo przetwarzać i neutralizować.

W Laramie, Wyoming, próba polowa z udziałem surfaktanta była jedną z równolegle prowadzonych prób (Sale i Piontek, 1992). Dlatego generalny wykonawca budowy zajął się realizacją całości. Budowa obejmowała ścianki palowe, zamontowanie linii drenażowych iniekcyjnej i odzyskującej, zestaw pomp, instalacje rurowe na 2-3 akrach terenu, ustawienie zbiorników i dodatkowego wyposażenia mechanicznego do wykonania roztworów i przeróbki pozyskiwanych płynów.

Niezależnie od skali próba polowa wymaga szczególnej uwagi. Niemniej, więcej pracowników będzie trzeba dla utrzymania spokojnej pracy układu próbnego o dużej skali. Zadania utrzymania ruchu obejmują :

- Wykonanie roztworów chemikaliów. Jest to prosta praca kiedy chemikalia są dostarczane jako roztwory, ale mieszanie chemikaliów od koncentratów i substancji stałych może okazać się pracochłonne.
- Kontrola jakości roztworów chemikaliów. Niezależnie od sposobu ich wykonania, należy roztwory chemikaliów analizować rutynowo dla sprawdzenia, czy spełniają wymagane specyfikacje.
- Regulacja przepływu płynów. Strumień iniekcji musi być utrzymywany na określonym poziomie w czasie trwania całej próby.
- Monitoring sposobu pracy i operacji. Opisujemy to w kolejnej sekcji.
- Neutralizacja i obróbka pozyskiwanych płynów. Zależnie od zastosowanego systemu, ruch i monitoring tych układów jest względnie prosty lub złożony.
- Stały Przegląd Procesu. Inżynierowie i hydrogeolodzy zatrudnieni przy projekcie powinni często nadzorować proces dla weryfikacji, czy próba przebiega zgodnie z planem i wszystkie zabezpieczenia funkcjonują prawidłowo.

### 5.5.12 Monitoring Sposobu Pracy i Wydajności

Wnioski i rezultaty osiągnięte w czasie próby polowej opierają się na monitoringu sposobu pracy. Podstawowe kategorie monitoringu sposobu pracy obejmują :

- Warunki początkowe
- Jakość dostarczanych płynów
- Hydraulikę podpowierzchniową
- Jakość pozyskiwanych płynów
- Sposób pracy układów mechanicznych
- Warunki końcowe

Przegląd każdego z tych punktów zamieszczamy poniżej.

#### Warunki Początkowe

W celu opracowania wyników próby polowej, warunki początkowe należy scharakteryzować z użyciem następujących parametrów jako punktu wyjściowego :

**Początkowa Masa Zanieczyszczeń w Strefie.** Zwykle dla oceny wyników próby, określa się wydobytą masę zanieczyszczeń i udział odzysku zanieczyszczeń w początkowej masie zanieczyszczeń. Dla określenia tych parametrów, niezbędne jest wyznaczenie początkowej masy zanieczyszczeń.. Jak opisano w Sekcji 5.2.1 można to wykonać na kilka sposobów.

**Stężenie Zanieczyszczeń w Wodzie.** Często głównym zadaniem odkażania danego miejsca jest poprawa jakości wody gruntowej przez obniżenie stężenia zanieczyszczeń w wodzie gruntowej. Tam gdzie postawiono takie zadanie, należy zmierzyć początkowe stężenie zanieczyszczeń w wodzie gruntowej. Ponieważ pompowanie może znacznie zafałszować wynik oznaczenia, stężenie początkowe i końcowe powinny być badane w warunkach swobodnego przepływu ( tj. w warunkach naturalnego przepływu).

**Nieorganiczna Jakość Wody.** Wiele z rozważanych obecnie układów chemicznych jest optymalizowanych przy użyciu zasolenia. Jeśli taki układ będzie zastosowany w danej próbie polowej, należy określić wyjściowe stężenia głównych kationów i anionów. Będzie to przydatne do określenia zakończenia odtworzenia początkowych warunków w warstwie wodonośnej, które może być niezbędnym etapem zakończenia odkażania przez wymywanie chemiczne.

#### Jakość Dostarczanych Płynów

Wielkotonażowe chemikalia, stosowane w próbie polowej, mogą znacznie się różnić od materiałów stosowanych w laboratorium. Aktywność biologiczna, reakcje z materiałami konstrukcyjnymi zbiorników i rur, oraz polowe warunki przygotowania roztworów, mogą prowadzić do poważnych różnic. W czasie całej próby polowej należy prowadzić monitoring składu płynów iniekcyjnych.

## Hydraulika Gruntu

Iniekcja i wymiana roztworów chemicznych niesie ryzyko niekorzystnej zmiany wydajności hydraulicznej układu zasilania oraz przepuszczalności strefy wymywanej. Poziom pływ i szybkość przepływu należy monitorować w czasie całej próby polowej przy pomocy odpowiednio ułożonych punktów pomiarowych. Dane takie służą do nadzoru zjawisk zatykania się układu zasilania ( tj. studni lub linii drenażu ) lub strefy odkażanej.

Straty ogólnej wydajności zasilania często odzwierciedlają zatykanie w najbliższej okolicy układu zasilania. Można rozróżnić między stratami ciśnienia w pobliżu zasilania i stratami przepuszczalności w strefie odkażanej przez zainstalowanie piezometru w bezpośredniej okolicy układu zasilania. Na przykład, podczas montażu instaluje się rurkę o małej średnicy w złożu żwirowym wokół studni lub linii drenażu. Dla określonego przepływu, wzrost spadku ciśnienia między układem zasilania i otaczającym go złożem filtracyjnym zwykle wskazuje na zatykanie się w pobliżu układu zasilania. Podobnie piezometry umieszczone w strefie odkażanej mogą być użyte do określenia gradientu, niezbędnego do utrzymania danego przepływu, w funkcji czasu, a stąd - do oszacowania efektu zatykania w strefie.

Zrozumienie gdzie i kiedy występują straty hydrauliczne jest ważnym krokiem do opracowania sposobów ograniczenia niekorzystnych strat. Czynniki mogące spowodować straty w wydajności hydraulicznej to :

- Duża ilość suspensji cząstek stałych w płynach iniekcyjnych
- Płyn iniekcyjny spada burzliwie do układu zasilania i wprowadza powietrze
- Tworzenie się nieorganicznych, nierozpuszczalnych osadów
- Tworzenie się stabilnych lepkich emulsji
- Dyspergowanie gliny przez wymianę jonową
- Uruchomienie glin i innych koloidów przez surfaktant
- Przyrost biomasy

## Jakość Pozyskiwanych Płynów

Monitoring pozyskiwanych płynów jest potrzebny do oszacowania następujących parametrów :

**Wydobycie Masy.** Masa odzyskana może być oszacowana przez pomiar szybkości pozyskiwania płynów i stężenia odzyskiwanego związku w tym płynie. Ta metoda często prowadzi do lepszego przybliżenia niż pobrane przed i po wymywaniu próbki rdzeni gruntowych lub testy wskaźnikowe. W najgorszym razie dane o pozyskiwanych płynach pozwolą sprawdzić przybliżenie redukcji masy uzyskane metodami pomiaru masy in-situ.

**Sposób Pracy Układu Chemicznego.** Monitorowanie szybkości i stężeń układu chemicznego w czasie daje możliwość wglądu w funkcjonowanie chemikaliów in-situ. Umożliwia to również oszacowanie udziału odzysku dostarczanych chemikaliów.

**Ładunek do Utylizacji.** Dane o pozyskiwanych płynach są ważnym źródłem oszacowania wydajności układów ich przeróbki. Oprócz zwykłych parametrów opisujących zanieczyszczenia, wymaga to monitorowania BOD, COD, zawartości węglowodorów i suspensji cząstek stałych.

**Układ do Przeróbki Pozyskiwanych Płynów.** Strumienie pochodzące z układu utylizacji (tj. powietrze, woda i NAPL) muszą być scharakteryzowane dla stwierdzenia spełniania kryteriów powtórnego użycia, zrzutu i utylizacji. Monitoring operacyjny układu przeróbki należy prowadzić nieustannie. Specyfika monitoringu będzie wynikać z użytej technologii i standardów zrzutu.

### **Sprawność Układów Mechanicznych**

Próba polowa daje ważną okazję do testowania systemów mechanicznych : pomp, rur, zaworów, mierników, zbiorników, mieszadeł, dmuchaw, mierników poziomu, przepływomierzy i filtrów. Przykładowe testy obejmują :

- Przegląd zgodności materiałów z płynami
- Obserwacja objawów tworzenia się emulsji mechanicznych
- Kalibracja przepływomierzy i mierników poziomu
- Inspekcja zużycia pomp, rur i zbiorników

### **Warunki Końcowe**

Na zakończenie próby polowej, należy scharakteryzować warunki końcowe przez powtórzenie, w sposób porównywalny, kroków podjętych dla scharakteryzowania warunków początkowych. W dodatku można zbadać próbki osadów na stężenie składników układu chemicznego, dla porównania przybliżenia zalegania chemikaliów, wykonanego w oparciu o dane o pozyskiwanych płynach.

#### **5.5.13 Sprawozdawczość**

Końcowe wyniki próby polowej powinny być skompilowane i udokumentowane w raporcie końcowym. Format raportu jest podyktowany wymaganiami sponsorów i administracji. EPA przedstawiła swoje wymagania wobec formatów raportu końcowego i planu pracy. Ostatnio opublikowała też poradnik prezentacji danych o technologiach odkażania (EPA, 1995). Wykonanie prezentacji danych z zachowaniem zaleceń tego poradnika ułatwi w przyszłości porównania między technologiami odkażania.

#### **5.5.14 Ograniczenia Próby Polowej**

Próby polowe dają znacznie lepszy obraz przyszłej pracy układu pełnowymiarowego niż badania laboratoryjne i symulacje numeryczne. Niemniej znane są ograniczenia danych uzyskanych z prób polowych. Na przykład, lokalizacja próby polowej może być różna fizycznie i chemicznie od innych miejsc na terenie zanieczyszczonym. Zbudowany na jej podstawie układ, obejmujący cały teren, będzie wykazywał w niektórych miejscach inną sprawność działania niż projektowana.

## 5.6 Uruchomienie w Skali Pełnowymiarowej

### *Treść*

Kiedy próba polowa zakończy się pozytywnym wynikiem, a porównanie z innymi technologiami wykaże przewagę zalet metody wymywania chemicznego (patrz rysunek 5-1), należy podjąć kolejne kroki dla uruchomienia wdrożenia na pełną skalę. Uruchomienie pełnowymiarowe będzie postępować podobnie jak omówione w Sekcji 5.5 uruchomienie próby polowej. W celu uniknięcia powtórzeń, w tej Sekcji przedstawimy te aspekty, które są różne od pracy nad próbą polową. Zauważyć warto, że wymywanie surfaktant-kosolwent nie zostało dotychczas wdrożone na pełną skalę. Dlatego nasze omówienie oparliśmy o doświadczenia prób polowych i na pełnowymiarowych wdrożeniach innych technologii odkazania. Czytelnicy zainteresowani wdrożeniem pełnowymiarowego wymywania surfaktant-kosolwent powinni przeczytać tę Sekcję.

### *Konspekt*

- Dla miejsc zanieczyszczonych, o względnie dużym obszarze, rozsądnie jest uruchomić wymywanie pełnowymiarowe w postaci modularnej
- Monitoring pracy układu pełnowymiarowego jest zwykle mniej rygorystyczny niż w próbie polowej.
- Projekt układu pełnowymiarowego będzie różny od projektu próby polowej, z powodu różnic w elastyczności systemu i czasochłonności operacji.
- Więcej zezwoleń trzeba osiągnąć dla pełnej skali pracy.
- Obsługa projektu (tj. kontraktacja) i zatrudnienie pracowników są odmienne dla uruchomienia pełnowymiarowego.

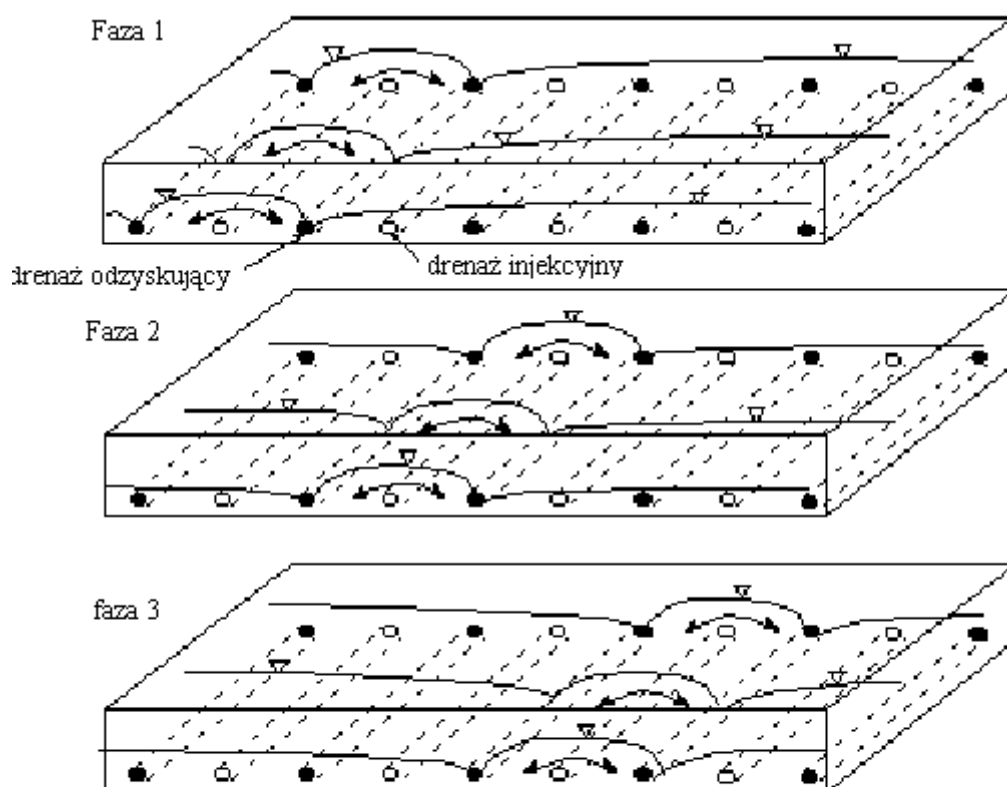
### 5.6.1 Wdrożenie w Skali Całego Terenu a System Modułów Częściowych

Wymywanie surfaktant-kosolwent może być wdrożone jako jeden układ obejmujący cały teren zanieczyszczony, lub w postaci systemu modularnego, etapowo obejmującego cały teren. Warunki największej efektywności wymienionych alternatyw przedstawiamy poniżej.

#### **Wdrożenie w Skali Całego Terenu**

W ograniczonych miejscach zanieczyszczeń, gdzie rozmiar układu pełnowymiarowego iniekcji i odzysku jest porównywalny z obszarem występowania zanieczyszczeń, najpraktyczniej będzie zaprojektować układ wymywania dla całego terenu. Uruchomienie jednoetapowe dla całego terenu jest również preferowane, kiedy planujemy zakończenie wymywania w jak najkrótszym czasie. We wszystkich pozostałych przypadkach warto rozważyć wdrożenie w systemie modułów częściowych.

## Etapowe Wdrożenie Modularne



rys 5-18  
schemat poglądowy wdrożenia etapowego i modularnego

Na rysunku 5-18 przedstawiamy etapowe wdrożenie wymywania surfaktant-kosolwent, dla danej strefy zanieczyszczeń, przy użyciu równoległego zestawu drenaży iniekcyjnych i odzyskujących. Etapowe układy można również wykonać w oparciu o studnie. W danym terenie najlepsze rozwiązanie zależy od układu chemicznego, systemu obróbki pozyskiwanych płynów, oraz od charakterystyki miejsca zanieczyszczeń.

Modularne rozwiązanie etapowe dla dużych terenów posiada następujące zalety :

- Rozmiary projektowanych systemów zasilania : pomp, rur, urządzeń do utylizacji, można zminimalizować, przez ograniczenie do części zanieczyszczonego terenu w danym okresie czasu.
- Zapotrzebowanie na sprzęt można ograniczyć przez powtórne użycie w kolejnych modułach tego samego sprzętu.
- Koszt chemikaliów może zostać zmniejszony przez użycie powtórne (o ile będzie to możliwe) do pracy w kolejnych modułach
- Zatrudnienie pracowników operacyjnych do projektu długoterminowego może ułatwić obniżenie kosztów pracowniczych przez zmniejszenie kosztów zatrudnienia, obniżenie kosztów uruchomienia i ograniczenie pracochłonności.

- Doświadczenie, uzyskane w pracy nad pierwszym modulem, może być pomocne w kolejnych, prowadząc do optymalizacji systemów i ruchu.

- Całkowity koszt projektu może być rozłożony w czasie, co obniża wartość kosztów bieżących obsługi projektu.

### **5.6.2 Monitoring Sprawności**

Przejście od próby polowej do wdrożenia pełnowymiarowego zmienia cel monitoringu z rozwoju i sprawdzania technologii do dokumentowania sprawności działania systemów. Zwykle monitoring pełnowymiarowy jest mniej intensywny niż monitoring potrzebny w skali próby polowej.

Na przykład, posiadając dokumentację pracy układu w próbie polowej, oraz znając sposób działania zapisany w czasie pracy pierwszego modułu, możemy uprościć monitoring kolejnych modułów w następujący sposób:

- Ograniczyć analizę roztworów iniekcyjnych do elementarnych parametrów jak lepkość, gęstość i przezroczystość.
- Dokumentację odzysku masy oprzeć wyłącznie na stężeniach pozyskiwanych płynów.
- Określić koniec odzysku masy i ewentualnego odtworzenia stanu warstwy wodonośnej na podstawie wydobywania określonej liczby objętości porów lub na wartości asymptoty skumulowanego odzysku masy.
- Ograniczyć monitoring poziomu płynów do częstości pomiarów, niezbędnej dla zdefiniowania optymalnego stosunku napływu i wydobywania roztworów.
- Analizy pozyskiwanych płynów i strumieni przetworzonych ścieków do parametrów, niezbędnych dla podejmowania decyzji operacyjnych i kontroli zgodności z kryteriami powtórnego użycia, zrzutu i utylizacji.

### **5.6.3 Przedmiot Projektu w Skali Pełnowymiarowej**

Podobnie jak monitoring sprawności układu, zmianie ulegną zadania projektu podczas przejścia od próby technicznej do wdrożenia pełnowymiarowego. Próba polowa jest często projektowana z nadwyżką elastyczności operacyjnej i ogólnej wydolności. Takie postawienie zadań próby zwiększa szansę na pozytywne jej ukończenie wobec wielu potencjalnych przeszkód. Jeśli natomiast próba polowa zakończy się sukcesem, nadokreślenie wymagań będzie zredukowane. Koszty kapitałowe można wówczas zmniejszyć używając tańszych materiałów, ograniczając liczbę opcji procesu, i eliminując nieużywane składniki systemu.

Projekt w skali pełnowymiarowej musi przewidywać minimalizację kosztów obróbki pozyskiwanych płynów. Płyny te w czasie próby polowej mogą być zbierane dla badań i wydawane na zewnątrz do utylizacji. O ile koszty neutralizacji strumienia pozyskiwanych płynów zwykle są niewielkie na etapie prób, to ich wielkość ma krytyczny wpływ na koszt eksploatacji układu pełnowymiarowego.

#### **5.6.4 Pozwolenia**

Uzyskiwanie pozwoleń na uruchomienie pełnowymiarowe wmywania surfaktant-kosolwent również będzie inaczej wyglądać niż na próbę polową. Agencje administrujące mogą zwolnić próby polowe z konieczności uzyskania zezwoleń, ale na wdrożenie pełnowymiarowe zażądają wypełnienia warunków uzyskania zezwoleń. Może to obejmować dopuszczenia do emisji atmosferycznych i dopuszczenia UIC.

#### **5.6.5 Prowadzenie Projektu**

Próba polowa zwykle wymaga niewielkiego nakładu pracy i uniwersalnie wykwalifikowanych wykonawców. Dlatego kontrakty na budowę urządzeń dla próby polowej mniej opierają się na czasochłonności i materiałach. Natomiast wdrożenie pełnowymiarowe wymaga znacznej ilości czasu i materiałów oraz minimalnej ilości zmian w zamówieniach. Są to często kontrakty generalnego wykonawstwa, skierowane do najtańszego oferenta (patrz Część 6 o kontraktowaniu i projektowaniu).

Ponieważ próby polowe są często ograniczone w czasie, sprzęt jest wynajmowany a układy projektowane na krótki czas użytkowania. Zamówienia na sprzęt niezbędny do wdrożenia pełnowymiarowego mogą pozwolić na znaczne oszczędności liczone w długim okresie użytkowania. Równocześnie dla operacji trwającej przez szereg lat, projektowanie systemów powinno uwzględniać trwałość urządzeń w relacji z wymaganym czasem ich pracy.

#### **5.6.6 Pracownicy Ruchu**

Próby polowe są realizowane w zespołach inżynierów projektanta i naukowców (zwykle konsultantów) oraz czasowo zatrudnionych pracowników. Projektanci i naukowcy są w składzie zespołu, gdyż znają założenia projektu, mogą neutralizować problemy, i chcą zapoznać się z przebiegiem pracy układów, aby optymalizować kolejne projekty. Pracownicy w skali pełnowymiarowej zatrudniani są jako pełnoetatowi zawodowi operatorzy, pod nadzorem kierownika obiektu. Ograniczenie udziału inżynierów i naukowców po uruchomieniu projektu wynika z mniejszego zapotrzebowania na ekspertyzy techniczne i z konieczności ograniczenia kosztów pracy.

---

## CZĘŚĆ 6

### Problematyka Kosztów

#### Wprowadzenie

Koszty technologii odkażania są kluczowym elementem, określającym możliwość jej uruchomienia. Dokładniej, porównanie kosztów technologii, w stosunku do osiąganych korzyści, z innymi alternatywami będzie często decydowało o jej wdrożeniu. Koszty i korzyści konkretnej technologii trzeba oszacować dla określonego zanieczyszczonego terenu.

Przedmiotem rozważań w tej części jest przedstawienie informacji o czynnikach ekonomiki układów surfaktant-kosolwent, o danych stosowanych do opracowania przybliżeń kosztów dla danego terenu i oszacowania zakresu kosztów spodziewanych dla tych technologii. Poniżej prezentowane jest ogólne omówienie składników kosztów związanych z układami odkażania, następnie dwa hipotetyczne przykłady, i w końcu podsumowanie analizy kosztów. Przykłady hipotetyczne opracowano w celu zilustrowania wpływu kosztów najważniejszych składników systemu i przedstawienia zakresu możliwych kosztów. Ponieważ niewiele wiadomo o pełnowymiarowych układach wymywania surfaktant-kosolwent, nie są znane aktualne dane o kosztach rzeczywistych. Wynika stąd konieczność stosowania dla naszych przykładów przybliżeń w celu oszacowania skali kosztów.

#### 6.1 Składniki Kosztów

##### *Treść*

Sekcja przedstawia informacje o składnikach doskonalenia projektu surfaktant-kosolwent, które należy wymieniać w oszacowaniu kosztów. Czytelnicy zainteresowani tylko analizą stosowalności wymywania surfaktant-kosolwent mogą pominąć tę sekcję. Czytelnicy decydujący się na wdrożenie projektu wymywania surfaktant-kosolwent powinni tę sekcję przeczytać..

##### *Konspekt*

- Do oszacowania kosztów należy włączyć charakteryzację terenu, testy laboratoryjne, symulacje numeryczne, próby polowe, projektowanie pełnowymiarowe, budowę, ruch i konserwację, monitoring.
- Od skali zadań projektu zależą jego koszty
- Koszt budowy zwykle składa się z kosztu zasadniczych urządzeń (kapitałowe koszty bezpośrednie) oraz z licznych kosztów kapitałowych pośrednich, w tym instalacji mechanicznych i elektrycznych, kosztów ogólnych, zezwoleń i opłat prawnych, usług podczas budowy, ruchu i konserwacji (O&M), przygotowania instrukcji, rozruchu, rozbiórki i odtworzenie stanu terenu, wycofanie sprzętu i nieprzewidziane wydatki.

- Koszty O&M i monitoringu obejmują koszt pracy, materiałów, chemikaliów, czynników, analiz laboratoryjnych, utylizację odpadów.

### **6.1.1 Charakteryzacja Terenu**

Jak omówiono w Części 5, często niezbędna jest dodatkowa charakteryzacja terenu przed uruchomieniem pełnowymiarowym układu wymywania surfaktant-kosolwent. Koszt tej charakteryzacji terenu będzie zależał od ilości posiadanych na wstępie informacji i od wymagań projektu. Na przykład test wskaźników podziałowych na objętość i rozmieszczenie NAPL może być wykonany dopiero po podjęciu decyzji o wdrożeniu wymywania surfaktant-kosolwent na danym terenie.

### **6.1.2 Testy Laboratoryjne**

W Części 5 opisano testy laboratoryjne jakie powinny być wykonane w celu wyboru, projektowania i dopracowania układu surfaktant-kosolwent. Ogólny koszt projektu musi uwzględniać specyficzne dla terenu testy laboratoryjne. Wykonanie tych badań najczęściej zleca się wyspecjalizowanym laboratoriom na uniwersytetach lub w firmach konsultingowych.

### **6.1.3 Symulacje Numeryczne**

Symulacje numeryczne mogą być użyteczne w analizie możliwości wydobycia zanieczyszczeń w układzie pełnowymiarowym, przy projektowaniu próby polowej i układu pełnowymiarowego. W Sekcji 5.4 omówiliśmy typy i złożoność symulacji numerycznych. Wielkość udziału symulacji numerycznych, jako wymaganej części fazy projektowania, będzie zależała od złożoności geologicznej i chemicznej terenu.

### **6.1.4 Próby Polowe**

Jak wspomniano w sekcji 5.5, niezbędnym składnikiem projektu surfaktant-kosolwent jest próba polowa. Koszty próby polowej mogą być znaczne, głównie z powodu potrzeby skolekcjonowania wystarczającej ilości danych do weryfikacji efektywności układu. Jej wpływ na całkowity koszt projektu będzie zmniejszony, jeśli użyjemy w układzie pełnowymiarowym składniki systemu próbnego. Na przykład, studnie mogą być powtórnie użyte, a nawet część terenu może zostać odkażona w czasie próby polowej.

### **6.1.5 Projektowanie Urządzeń**

Po zakończeniu próby polowej, kiedy dane zostaną opracowane, można projektować układ pełnowymiarowy. Rodzaj projektu zależy od złożoności systemu, wymagań właściciela terenu, oraz kontraktowych zależności między właścicielem, projektantem, konstruktorem i operatorem. Na przykład, kiedy projektant, konstruktor i operator występują w ramach jednej firmy, a praca jest wykonywana w ramach kontraktu na generalne wykonawstwo, poziom uszczegółowienia projektu może być znacznie niższy. Kiedy zespół wykonawców utworzony zostanie w trybie przetargowym (co często jest wymagane przez instytucje federalne), osoby zajmujące się projektem, budową i ruchem systemu mogą reprezentować osobne firmy. W tym wypadku wymagane są projekty dość szczegółowe, na tyle, że budowniczy i operator mogą przygotować dokładne oferty, a liczba zmian w zamówieniach będzie minimalna.

W tradycyjnym trybie projekt będzie opracowany etapowo, a na każdym etapie wzbogacany będzie w kolejne detale. Sekwencja i liczba faz projektu może się zmieniać i czasem jest dyktowana przez klienta. Zwykle projektowanie obejmuje następujące trzy fazy :

- **Projekt Koncepcyjny lub Wstępny.** Ta faza stanowi do 15 procent projektu, zwana jest projektem schematycznym. Projekt na tym etapie zawiera obliczenia lub modelowanie głównych składników procesu, w tym układy iniekcji i wydobywania wody gruntowej. Określone są wielkości zbiorników i mieszalników oraz rozmieszczenie systemu na planach terenu. Notatki do projektu są zwykle sporządzane dla opisu założeń planowanych rozwiązań. Jest to najlepszy etap projektowania dla weryfikacji i uzgodnienia koncepcji projektu. Na tym etapie podstawowe koncepcje powinny zostać ustalone, w celu zminimalizowania kosztów projektu. Niemniej jest to czasem niemożliwe w przypadku wdrażania rozwijającej się technologii, jaką jest wymywanie in-situ metodą surfaktant-kosolwent.

- **Opracowanie Projektu.** Ta faza stanowi od 30 do 60 procent projektu. W tym etapie przygotowuje się rysunki do projektu i szkice wszystkich specyfikacji. Projekty są znów przeglądane i wszystkie założenia urządzeń ustala się w celu minimalizacji kosztów. I znów czasem jest to czasem niemożliwe w przypadku wdrażania rozwijającej się technologii jaką jest wymywanie in-situ metodą surfaktant-kosolwent.

- **Przygotowanie Dokumentacji Wykonawczej.** Ta faza stanowi już 100 procentowy projekt. Obejmuje ostateczne rysunki projektu, przygotowanie końcowe specyfikacji i wszystkich dokumentów kontraktowych do przetargów.

Koszt projektu będzie zależał od złożoności i rodzaju wymaganego projektu. W przypadku typowych projektów inżynierskich (np. budowy dróg) projektowanie może stanowić 3 do 10 procent kosztów całkowitych budowy. Projektowanie odkażania mieści się w górnych granicach udziału w kosztach, gdyż projekt jest niestandardowy, a proces weryfikacji przez właściciela i administrację może być bardziej rygorystyczny i kosztowny. Wartość pracy rutynowej (np. mile drogi o zasadniczo takim samym projekcie) jest również mniejsza. Projekty odkażania mogą kosztować w granicach od 6 do 20 procent całkowitego kosztu budowy.

### 6.1.6 Budowa

Jest szereg składników składających się na koszty kapitałowe lub budowlane. Składniki te są specyficzne dla danego terenu. Projekty wymywania surfaktant- kosolwent z reguły wymagają budowy układów iniekcji i odzysku, urządzenia do mieszania chemikaliów, do obróbki i neutralizacji pozyskiwanych płynów, system zamykania terenu, i ogólnego przygotowania terenu.

Oprócz tych głównych składników można wymienić inne pośrednie koszty kapitałowe, zwykle szacowane jako procentowy udział w całkowitym koszcie bezpośrednim :

- **Instalacje Mechaniczne i Elektryczne.** Jeśli przewidziano użycie niezainstalowanego w terenie sprzętu, należy zaplanować dodatkowe nakłady na instalację sprzętu przez mechanika i doprowadzenie przez elektryka zasilania elektrycznego oraz sterowania. Wskaźnik udziału kosztów dla tych instalacji zawiera się w ramach od 20 do 50 procent, zależnie od zakresu pracy mechanika i elektryka. Jeśli oszacowanie kosztów oparto o szczegółowy projekt, można sporządzić kosztorys w oparciu o roboczogodziny i stawki.

• **Koszty Ogólne** Zawierają koszty ponoszone w czasie uruchomienia i zamykania budowy, gwarancje i ubezpieczenia. Projekty inżynierskie stosują wskaźnik 5 procent dla pokrycia tych kosztów. Na terenie zanieczyszczonym niebezpiecznymi odpadami trzeba stosować wskaźnik 5 do 10 procent, z powodu dodatkowych wymagań, jak szkolenie obchodzenia się z niebezpiecznymi odpadami, przygotowanie planów bezpieczeństwa i higieny pracy, oraz dekontaminację.

• **Pozwolenia i Opłaty Prawne** Koszty te obejmują uzyskanie zezwoleń i dokonywanie opłat prawnych, związanych z realizacją projektu. Określa je wskaźnik udziału w koszcie budowy od 3 do 5 procent. W przypadku projektów odkażania mogą być niezbędne większe nakłady kosztów dla uzyskania zezwoleń administracji na użycie surfaktantów i kosolwentów. Wyższy udział tych kosztów spowoduje zastosowanie urządzeń poza miejscem odkażania, oraz jeśli zachodzi potrzeba zewnętrznej neutralizacji i zrzutu ścieków.

• **Usługi podczas Budowy.** Usługi te biorą udział w kosztach na poziomie od 5 do 10 procent i obejmują:

- Przetargi i zawieranie kontraktów
- Nadzór nad budową i obserwację w terenie
- Negocjacje zmian zamówień
- Zamawianie wyposażenia i ekspedycja zaopatrzenia
- Przegląd zamówień i usługi biurowe
- Kopiowanie rysunków
- Mniejsze korekty projektów w czasie budowy
- Przegląd instrukcji ruchowych i konserwacyjnych, dostarczanych przez producentów

• **Przygotowanie Instrukcji Ruchowych i Konserwacyjnych.** Instrukcje O&M, specyficznie dostosowane do danego terenu i rodzaju prowadzonych prac, powinny stanowić udział w kosztach od 1 do 4 procent kosztów budowy.

• **Uruchomienie.** Koszty uruchomienia obejmują testowanie i usuwanie usterek wyposażenia oraz szkolenie operatorów. Często stanowią od 2 do 5 procent kosztów budowy.

• **Rozbiórka, Odtworzenie Stanu Terenu i Wycofanie Sprzętu.** Po zakończeniu odkażania sprzęt i orurowanie należy rozmontować, odkazić i przekazać do utylizacji. Studnie trzeba będzie porzucić. Wskaźnik kosztów dla demontażu i rozbiórki stanowić będzie od 1 do 4 procent udziału w całkowitym koszcie kapitałowym. Jeśli okres pracy był krótki (mniej niż 3 lata), można spodziewać pewnego zwrotu kosztów, po sprzedaży części wyposażenia. Wartość zwrotu może stanowić od 5 do 30 procent kosztów kapitałowych wyposażenia, zależnie od wartości rynkowej wyposażenia i czasu trwania projektu. Koszty te ponieść trzeba po zakończeniu projektu.

• **Nieprzewidziane Wydatki.** Ogólny wskaźnik udziału nieprzewidzianych wydatków zwykle jest włączany do oszacowania kosztów. Nieprzewidziane wydatki składają się z dwu składników : niedoszacowanie kontraktu i niedoszacowanie celu. Niedoszacowanie kontraktu zawiera nieznane koszty związane z realizacją danego projektu, takie jak niekorzystne warunki pogodowe, strajki u dostawców sprzętu, niespodzianki geotechniczne, niespodziewane braki czynników, niekorzystne warunki na rynku budowlanym. Niedoszacowanie celu zawiera ograniczone zmiany zadań do wykonania, zachodzące nieuchronnie w czasie wdrożenia procedur odkażania. Wskaźnik nieprzewidzianych

wydatków zawiera się w granicach od 10 do 30 procent, w zależności od zakresu znajomości szczegółów projektu, w czasie kiedy go próbujemy oszacować.

### 6.1.7 Ruch, Konserwacja i Monitoring

Roczne koszty O&M i monitoringu są kosztami ponoszonymi po ukończeniu budowy, niezbędnymi dla zapewnienia utrzymania efektywności projektu. Typowe ich składniki obejmują :

- **Praca.** Dla działania systemu niezbędne jest zatrudnienie pracowników O&M, monitoringu i inżynierskich. Ilość operatorów zależy od rozmiaru i złożoności układu. W przypadku względnie nowych technologii, jaką jest wymywanie surfaktant-kosolwent, trzeba przewidzieć znaczne nakłady czasu pracy na monitorowanie i obsługę, dla utrzymania ruchu systemu, i wykonywanie raportów operacyjnych.

- **Materiały.** Obejmuje koszty olejów smarowych, części zamiennych, i innych materiałów do rutynowych konserwacji urządzeń i wyposażenia. Koszty te zwykle zawierają się w przedziale od 3 do 5 procent kapitałowych kosztów wyposażenia rocznie.

- **Chemikalia.** Koszty te obejmują zakup i dostawę niezbędnych chemikaliów, włącznie z surfaktantami i kosolwentami.

- **Czynniki.** Są to koszty dostaw energii elektrycznej, gazu, telefonu, wody, zrzutu ścieków, i innych usług ogólnych.

- **Analizy Laboratoryjne.** Obejmują koszty analizy próbek zbieranych w celu monitorowania układu.

- **Utylizacja Odpadów.** Odpady, takie jak odzyskane NAPL i surfaktanty, muszą być przerabiane i utylizowane poza terenem pracy. Odzież robocza i środki ochrony osobistej również należy zutylizować.

Zwykle w tej pozycji przewiduje się również pewien udział nieprzewidzianych kosztów.

## 6.2 Opracowanie Hipotetycznych Przykładów

---

### *Treść*

W tej części przedstawiamy projekty koncepcyjne dla trzech przykładów hipotetycznych projektów wymywania surfaktant-kosolwent. Te projekty koncepcyjne są podstawą do oszacowania kosztów, omówionego w sekcji 6.3. Czytelnicy zainteresowani wyłącznie weryfikacją stosowalności wymywania surfaktant- kosolwent mogą pominąć tę sekcję. Czytelnicy zdecydowani na uruchomienie wymywania surfaktant- kosolwent powinni tę sekcję przeczytać. Projekty koncepcyjne tu omówione są dobrą ilustracją przypuszczalnych kosztów wdrożenia projektów wymywania surfaktant-kosolwent.

## Konspekt

• W tej sekcji nie prezentujemy nowych pojęć. Zawiera ona ilustrację koncepcji omówionych w poprzednich sekcjach instrukcji.

Tablice 6-1, 6-2, i 6-3 przedstawiają trzy hipotetyczne lokalizacje i projekty układów surfaktant-kosolwent. Szczegółowe arkusze kosztów i szkice projektów zawiera Dodatek C. Szkice takie mogą być w pewnym zakresie zastosowane w innych terenach, po zmianie rozmiarów, konfiguracji i typów surfaktanta. Niemniej zalecamy ostrożność, ponieważ nie były one przewidziane do uniwersalnego zastosowania. Niezbędne więc będą zmiany projektu i oszacowania kosztów. Tekst zamieszczony w dodatku C zawiera dodatkowe szczegóły.

**Tablica 6-1** Charakterystyka Terenu i Projekt Układu dla Terenu A

### Charakterystyka Terenu

|                                  |                                                                                                                                                               |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Typ Terenu                       | Wylewisko odpadowych rozpuszczalników. Wylano około 1000 beczek 200l w latach 1960-tych. Teren jest obecnie zapleczem działającego warsztatu konserwacyjnego. |
| Zanieczyszczenia                 | Rozpuszczalniki chlorowane (80% w TCE, 5% w PCE, 15% w odpadowych olejów i smarów), DNAPL                                                                     |
| Rozmiar Zanieczyszczonego Terenu | 0.40-ha (1-akr), kształt "L", około 60 m na 90 m                                                                                                              |
| Układ Hydrogeologiczny           | piasek eolityczny, 10 m głęboki, przykrywający średnio zbity łupek ilasty, głębokość do wody gruntowej 6 m, porowatość warstwy wodonośnej 0.30                |
| Głębokość Zanieczyszczeń         | DNAPL 1 m powyżej osadu łupków                                                                                                                                |

### Projekt Układu

|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zadanie                           | Redukcja masy poprzedzająca kolejne odkażanie lub neutralizację naturalną                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Zastosowany Mechanizm Wydobywania | Rozpuszczanie bez ograniczania mobilności                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Układ Chemiczny                   | 4% w izopropylowy alkohol, 4% w dwuheksylo-sulfobursztynian sodu, 1% w NaCl. Surfaktant jakości spożywczej.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Układ Iniekcji i Wydobywania      | Patrz rys.6-1. 25 studni do iniekcji chemikaliów, 4 studnie do kontroli gradientu, 40 studni odzyskujących. Wszystkie studnie o głębokości 11m.                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Sekwencja Iniekcji Chemikaliów    | (1) 20 PV wymywanie wodą, odzysk DNAPL przy 173 m <sup>3</sup> /d (31.7 gpm) przez 156 dni<br><br>2) 8 PV roztworu chemicznego przy 173 m <sup>3</sup> /d (31.7 gpm) przez 63 dni<br><br>3) 10 PV odmywania wodą przy 173 m <sup>3</sup> /d (31.7 gpm) przez 78 dni                                                                                                                                                                     |
| Układ Mieszania Chemikaliów       | Chemikalia dostarczane w postaci stężonej, rozcieńczane na miejscu, mieszane w dwu mieszalnikach i zbiornikach magazynowych o poj. 265 m <sup>3</sup> (70,000 gal) każdy<br><br>540 m <sup>3</sup> (143,000 gal) 80% w Izopropylowy Alkohol zmagazynowany w dwu zbiornikach 19 m <sup>3</sup> (5,000 gal) , co stanowi pojemność buforową na 4.4 dni pracy<br><br>147 m <sup>3</sup> (38,900 gal) 80% w dwuheksylosulfobursztynian sodu |

|                                    |                                                                                                                                                                                             |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                    | zmagazynowany w dwu zbiornikach 19 m <sup>3</sup> (5,000 gal), co stanowi pojemność buforową na 16.1 dni pracy                                                                              |
|                                    | 32,400 kg (71,300 lb) NaCl jako 20% w roztwór podstawowy, zmagazynowany w zbiorniku 19 m <sup>3</sup> (5,000 gal), co stanowi pojemność buforową na 16.1 dni pracy                          |
| Przetwarzanie Pozyskiwanych Płynów | Legalizacja, przepuszczanie pary ze skraplaniem, kondensat przekazywany na zewnątrz do spalarni, recykling części przetworzonych płynów, neutralizacja biologiczna nadwyżki, zrzut do POTW. |

**Tablica 6-2 Charakterystyka Terenu i Projekt Układu dla Terenu B**

|                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Charakterystyka Terenu</b>                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Typ Terenu                                                         | Zakład utylizacji odpadowego oleju, paliw, rozpuszczalników. Działalność wykonywano w latach 1955 do 1975 na 10.8-ha (27-akrów) terenu przemysłowego. teren obecnie zajęty pod zamknięte składowisko odpadów przemysłowych                                                                                                                                                                                      |
| Zanieczyszczenia                                                   | Węglowodory naftowe z odpadowych olejów i paliw, z małym udziałem rozpuszczalników chlorowanych (1% w TCE, 1% w PCE, 98% w odpadowego oleju i smaru), LNAPL                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Rozmiar Zanieczyszczonego Terenu                                   | 10.8 ha (27 akrów)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Układ Hydrogeologiczny                                             | gruby piasek (przenikalność hydrauliczna 0.1 cm/s), z wtrąceniami gliny, głębokość 3 m. Lustro wody na 1.5 m. Podłoże skał ilastych.                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Głębokość Zanieczyszczeń                                           | LNAPL o grubości 1 m w górnej części pod lustrem wody                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Projekt Układu</b>                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Zadanie                                                            | Redukcja masy przed neutralizacją naturalną.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Zastosowany Mechanizm Wydobywania                                  | Uruchomienie z ograniczeniem mobilności.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Układ Chemiczny                                                    | 2 % w Aerosol OT, 2 % w Tween-80, 0.1 % w gumy ksantanowej                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Układ Iniekcji i Wydobywania                                       | Poziome linie drenażowe do iniekcji i odzysku w odległości osi 30 m. Długość linii 60 m. Budowa i działanie po 5 linii równocześnie. Każdy moduł budowany i pracujący przez 1 rok. Odkazanie etapowe w czasie 6 lat.                                                                                                                                                                                            |
| Sekwencja Iniekcji Chemikaliów (strumień dla każdej linii drenażu) | (1) 20 PV wymywanie wodą i odzysk LNAPL , przy 1,700 m <sup>3</sup> /d (320 gpm) dla 5 drenów przez 63 dni<br><br>(2) 4 PV iniekcja surfaktanta przy 170 m <sup>3</sup> /d (32 gpm) dla 5 drenów przez 125 dni<br><br>(3) 4 PV roztworu polimeru przy 350 m <sup>3</sup> /d (63 gpm) dla 5 drenów przez 63 dni<br><br>(4) 10 PV odmywania wodą przy 1,700 m <sup>3</sup> /d (320 gpm) dla 5 drenów przez 31 dni |
| Układ mieszania chemikaliów                                        | Chemikalia dostarczane w postaci stężonej, rozcieńczane na miejscu, mieszane w dwu mieszalnikach i zbiornikach magazynowych o poj. 95 m <sup>3</sup> (25,000 gal) każdy<br><br>2,600 ton metrycznych (2,900 ton) całej masy dla projektu 2% w AOT magazynowane w zbiorniku 38 m <sup>3</sup> (10,000 gal) co stanowi bufor na 10 dni                                                                            |

|                                    |                                                                                                                                                                      |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                    | pracy                                                                                                                                                                |
|                                    | 3,500 ton metrycznych (3,800 ton) całej masy dla projektu 2% w Tween-80 magazynowanych w zbiorniku 38 m <sup>3</sup> (10,000 gal), co stanowi bufor na 7.5 dni pracy |
|                                    | 360 ton metrycznych (400 ton) całej masy dla projektu 0.1 % w gumy ksantanowej zmagazynowanej w 200l beczkach                                                        |
| Przetwarzanie Pozyskiwanych Płynów | rozdziel oleju od wody, zateżnianie membranowe surfaktanta i NAPL, spalanych poza terenem, zrzut ścieków do POTW.                                                    |

**Tablica 6-3** Charakterystyka Terenu i Projekt Układu dla Terenu C

#### Charakterystyka Terenu

|                                  |                                                                                                                                                               |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Typ Terenu                       | Wylewisko odpadowych rozpuszczalników. Wylano około 1000 beczek 200l w latach 1960-tych. Teren jest obecnie zapleczem działającego warsztatu konserwacyjnego. |
| Zanieczyszczenia                 | Rozpuszczalniki chlorowane (80% w TCE, 5% w PCE, 15% w odpadowych olejów i smarów), DNAPL                                                                     |
| Rozmiar Zanieczyszczonego Terenu | 0.40-ha (1-akr), kształt "L", około 60 m na 90 m                                                                                                              |
| Układ Hydrogeologiczny           | piasek eolityczny, 10 m głęboki, przykrywający średnio zbity łupek ilasty, głębokość do wody gruntowej 6 m, porowatość warstwy wodonośnej 0.30                |
| Głębokość Zanieczyszczeń         | DNAPL 1 m powyżej osadu łupków                                                                                                                                |

#### Projekt Układu

|                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zadanie                            | Redukcja masy poprzedzająca kolejne odkażanie lub neutralizację naturalną                                                                                                                                                                                                                              |
| Zastosowany Mechanizm Wydobywania  | Rozpuszczanie                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Układ Chemiczny                    | 90% w etanol                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Układ Iniekcji i Wydobywania       | 25 studni do iniekcji chemikaliów, 4 studnie do kontroli gradientu, 40 studni odzyskujących. Wszystkie studnie o głębokości 11m.                                                                                                                                                                       |
| Sekwencja Iniekcji Chemikaliów     | (1) 20 PV wymywanie wodą, odzysk DNAPL przy 173 m <sup>3</sup> /d (31.7 gpm) przez 156 dni<br><br>2) 1 PV roztworu chemicznego przy 34.6 m <sup>3</sup> /d (6.34 gpm) przez 39 dni (wlew alkoholu w jednym zestawie)<br><br>3) 10 PV odmywania wodą przy 173 m <sup>3</sup> /d (31.7 gpm) przez 78 dni |
| Układ mieszania chemikaliów        | Iniekcja etanolu bez rozcieńczania. Magazynowany i dostarczany z dwu zbiorników magazynowych 19 m <sup>3</sup> (5,000 gal), co daje pojemność buforową na 1.1 dni                                                                                                                                      |
| Przetwarzanie Pozyskiwanych Płynów | 1,080,000 kg (2,376,000 lb) całkowitego zapotrzebowania na etanol<br>Destylacja do zateżniania etanolu ze zanieczyszczeniami, wywóz do spalarni, zrzut ścieków do POTW.                                                                                                                                |

Oszacowanie kosztów przeprowadzono w oparciu o informacje z wielu źródeł. Ceny za poszczególne części wyposażenia i pracę otrzymano od dostawców, z raportów o poprzednich projektach, i z systemu Remedial Action Cost Engineering and Requirements (RACER).

RACER jest systemem oszacowania kosztów odkażania opracowanym przez U.S. Air Force. Źródła informacji wymieniono w szczegółowych arkuszach kosztów w Dodatku C.

Odnotować należy, że przybliżenie kosztów tutaj przedstawione trzeba rozpatrywać z dokładnością do rzędu wielkości. Przybliżenia tego rodzaju są zwykle oceniane jako "plus 50 lub minus 30 procent". Dokładność przybliżeń podlega znacznym wahaniom z powodu nieznajomości szczegółów poszczególnych projektów zanim nie zostaną one uruchomione. Czynniki mogące wpływać na koszty obejmują warunki terenowe, zadania i plan projektu, szczegóły projektowania, klimat procedury przetargowej i inne warunki konkurencji na rynku, zmiany w czasie budowy i ruchu, wydajność, stopy oprocentowania, stawki robocizny i za wyposażenie, wpływ podatków, i inne zmienne. W rezultacie rzeczywiste koszty będą prawdopodobnie różnić się od oszacowania.

Całkowity koszt projektu w tych przykładach wyrażamy w cenach bieżących. Przyjęliśmy w celu wyliczenia cen bieżących realne oprocentowanie 5 procent (liczone jako nadwyżka nad nominalne oprocentowanie wskutek 5 procentowej inflacji) i stałe wartości, z roku 1996, dla stawek za materiały, obciążenia finansowe i usługi.

### **6.2.1 Teren A - Mały Teren Zanieczyszczony Rozpuszczalnikami Chlorowanymi**

#### **Charakterystyka Terenu**

Teren ten został względnie dobrze scharakteryzowany w fazach Remedial Investigation (RI) i Feasibility Study (FS). W celu dokładniejszego zbadania własności granicy piasku i podłoża skalnego trzeba wykonać cztery dodatkowe odwierty próbne i studnie monitorujące. Zostaną pobrane próbki gruntu i DNAPL do badań laboratoryjnych

#### **Badania Laboratoryjne**

Głównym mechanizmem odzysku przewidzianym dla tego terenu było rozpuszczanie. Wynikało to częściowo z obawy obniżenia napięcia międzyfazowego do bardzo niskich wartości, co jest niezbędne w mechanizmie uruchomienia, a mogłoby spowodować utonięcie DNAPL. Nawet jeśli badania laboratoryjne wskazują na użycie rozpuszczania, należy zgromadzić kolejne dane o możliwościach obniżenia napięcia międzyfazowego przez działanie surfaktantów. Wiadomo bowiem o możliwości uruchomienia kałuż DNAPL wskutek najmniejszego nawet obniżenia napięcia międzyfazowego.

Wynika stąd konieczność wykonania następujących testów analitycznych :

- Analizy początkowego stanu wody gruntowej, NAPL i gruntu (gęstość, lepkość, napięcie międzyfazowe, stężenie zanieczyszczeń)
- Zestaw badań równowag międzyfazowych z udziałem surfaktanta
- Własności fazowe surfaktanta i jego zdolności do rozpuszczania
- Testy na kolumnach jednowymiarowych

- Testy na dwuwymiarowych złożach piasku pobranego z badanego terenu (badanie sorpcji, mobilności i kinetyki wymiany masy)
- Laboratoryjne badania obróbki pozyskiwanych płynów metodą przedmuchiwania pary
- Laboratoryjne badania pracy bioreaktora z aktywnym złożem

## **Symulacje Numeryczne**

W celu wykonania symulacji działania układu pełnowymiarowego, będzie zastosowany model numeryczny. Będzie on również zastosowany do projektowania systemu (np. wyliczenia szybkości przepływu, czasów operacji i rozmieszczenia studni). Koszty wykonania symulacji na modelu obejmują oprogramowanie, czas operatora i komputera.

## **Próba Polowa**

W przypadku terenu A próba polowa przewiduje wykonanie jednej studni iniekcyjnej i jednej studni odzyskującej, otoczonych przez dodatkowe trzy studnie iniekcyjne, odległe o 5 metrów od studni odzyskującej. Dla zamknięcia hydraulicznego płynów iniekcyjnych, do tych trzech dodatkowych studni będzie wprowadzana z małą szybkością woda. Pakiet trzech piezometrów monitorujących zostanie zainstalowany między studnią iniekcyjną i odzyskującą. W układzie pełnowymiarowym planujemy użyć studnię odzyskującą jako element sieci tych studni, a pozostałe trzy studnie będą użyte do monitoringu pracy układu.

Próbki pozyskiwanych płynów będą często pobierane w celu obserwacji pracy układu. Analizowane będą na składniki DNAPL, chemikalia w wodzie, własności surfaktanta.

Próbki gruntu będą pobierane ze wszystkich studni dla oznaczenia wyjściowego stężenia zanieczyszczeń. Po zakończeniu próby polowej będzie wykonane osiem odwiertów dla zbadania stopnia wydobywania. Testy podwójnych wskaźników będą wykonane przed i po próbie polowej dla oszacowania masy DNAPL.

Płyny pozyskiwane w czasie próby polowej będą zmagazynowane w zbiornikach tymczasowych, a na jednej czwartej płynów zostaną wykonane testy pilotażowe przepuszczania pary i obróbki biologicznej. Pozostałe płyny będą przekazane do spalarni jako odpad niebezpieczny.

## **Projekt Urządzeń**

Dla tego przykładu przyjęto założenie, że przedmiotem wymywania surfaktantem jest redukcja masy zanieczyszczeń. Całkowite usunięcie masy jest mało prawdopodobne na badanym terenie, więc spodziewamy się uzyskania pełnej neutralizacji pozostałej masy zanieczyszczeń w neutralizacji naturalnej lub wspomaganej przez biodegradację.

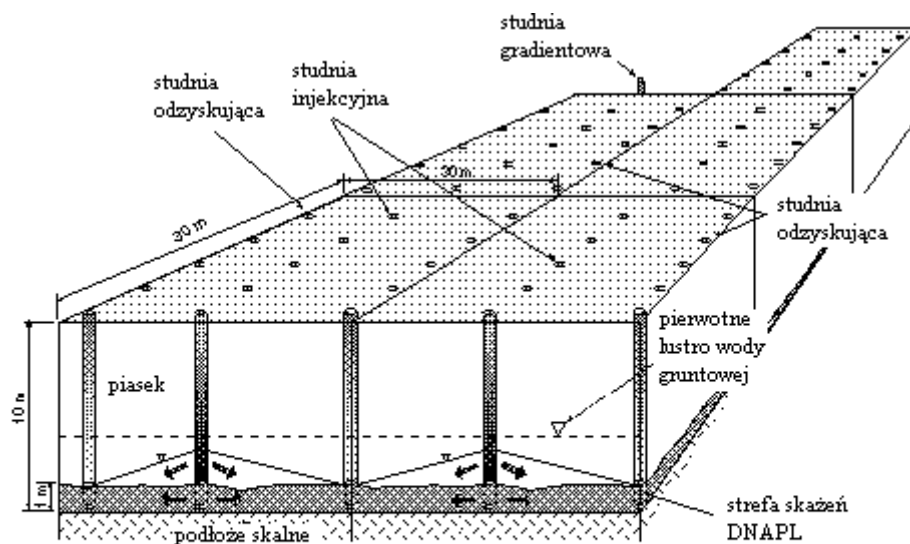
Układ surfaktanta opracowany w laboratorium dla tego terenu zawiera 4 procent wagowych (% w) alkoholu izopropylowego (jako kosolwenta), 4% w dwuheksylosulfobursztynianu sodu, i 1% w chlorku sodu. Ten surfaktant ma status bezpośredniego dodatku do żywności, zgodnie z definicją U.S. Food and Drug Administration (FDA). Ograniczenie mobilności nie będzie konieczne w tym przypadku, ponieważ inne chemikalia o dużych stężeniach utrzymują relatywnie wysoką lepkość nawet bez polimeru.

Projektowanie, budowa i obsługa dla tego terenu będzie realizowane "pod klucz" przez jedną firmę. Utworzona zostanie jako zespół, przez przedsiębiorstwo inżynieryjne konsultingowe specjalizujące się w pełnozakresowym odkażaniu terenu i przedsiębiorstwo specjalizujące się w opracowywaniu technologii surfaktant- kosolwent. Kontrakt będzie zawarty na zasadzie przetargu ofert, w którym koszt będzie tylko jednym z kryteriów wyboru.

Ponieważ projekt będzie realizowany na zasadzie "pod klucz", poszczególne projekty nie muszą być szczegółowe. Projektowanie będzie częściowo wykonywane na podstawie postępu prac polowych, co pozwoli obniżyć koszty projektowania. Z drugiej strony, ponieważ układy surfaktant-kosolwent nie są często projektowane, koszty będą wyższe niż w zwykłych projektach inżynieryjnych. W tym przykładzie koszty projektowania przybliżyliśmy udziałem 10 procent w całkowitym koszcie budowy.

## Budowa

**Układ Iniekcji i Odzysku.** Ponieważ Teren A jest dość niewielki, do iniekcji i odzysku użyjemy studni. Rysunek 6-1 przedstawia rozmieszczenie systemu, który składa się z 25 studni iniekcyjnych, 4 studni do tworzenia gradientu i 40 studni odzyskujących. Studnie iniekcyjne będą rozmieszczone w szeregu ze studniami odzyskującymi w szeregach po obu jego stronach. Studnie gradientowe będą zasilane wodą powierzchniową dla utrzymania spiętrzenia wody gruntowej na końcach szeregu studni iniekcyjnych, w celu skierowania wprowadzanych chemikaliów do studni odzyskujących. Nie przewidujemy użycia zamknięcia ścianką palową. Studnie będą miały głębokość około 11 m (33 ft) w celu przechwycenia strefy DNAPL ulokowanej na głębokości 10 m (30 ft). W terenie będą zbudowane również serie studni monitorujących, zlokalizowanych głównie w odkażanej strefie. Wszystkie studnie zbudowane będą ze stali nierdzewnej dla uzyskania odporności na korozję w środowisku chemikaliów iniekcyjnych i DNAPL.



rys. 6-1  
Teren A - układ na małym terenie

**Układ Mieszania Chemikaliów.** Surfaktant i alkohol będą kupowane i dostarczane w formie koncentratów. Do magazynowania koncentratów będą używane zbiorniki z laminatu szklanego o pojemności 19 m<sup>3</sup> (5,000 gal). Chlorek sodu będzie przygotowywany jako

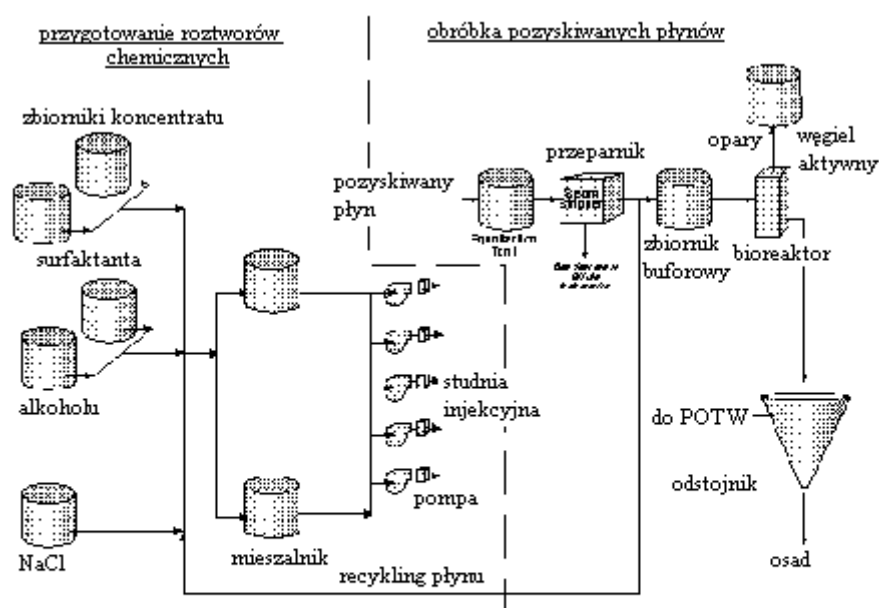
koncentrat w zbiorniku o pojemności 19 m<sup>3</sup> (5,000-gal). Stężone roztwory będą mieszane w dwu zbiornikach, wyposażonych w mieszadła, o objętości wystarczającej dla zbuforowania ilości wymieszanych roztworów na 3 dni. Przewidziano dwa zbiorniki, dla równoczesnego mieszania w jednym, gdy drugi zasila studnie iniekcyjne.

Przyjęliśmy, że roztwór surfaktanta nie jest wrażliwy na obecność wapnia, oraz, że woda powierzchniowa ma wystarczająco niską twardość żeby mogła być użyta bez zmiękczenia. Zakładamy również, że część odzyskiwanych płynów może być zawrócona do zbiorników mieszających roztwór iniekcyjny. Wymaga to od operacji przepuszczania pary, która jest pierwszym etapem obróbki pozyskiwanych płynów, wystarczającej sprawności odpędzenia lotnych zanieczyszczeń, aby nie powodowała znacznej zmiany stężeń surfaktanta i chlorku sodu. Alkohol będzie prawdopodobnie odpędzany razem z lotnymi zanieczyszczeniami, więc nie może być użyty повторно. W celu oszacowania kosztów zakładamy, że niezbędna ilość surfaktanta i chlorku sodu będzie równa objętości porów pierwszej iniekcji, powiększona o 20 procent strat dla każdej objętości porów kolejnych iniekcji.

Roztwór surfaktanta będzie pompowany ze zbiorników do każdej studni iniekcyjnej przez pompy o zmiennej wydajności. Przed wprowadzeniem do studni płyn będzie filtrowany na filtrze workowym, w celu usunięcia wszystkich cząstek stałych w nim zawartych. Układ regulacji poziomu w każdej studni będzie utrzymywał stały poziom w studniach, albo przy stałej prędkości napływu, będzie odcinał dopływ roztworu po przekroczeniu nastawy poziomu w studni. System mieszania chemikaliów w całości będzie zainstalowany wewnątrz tymczasowego budynku (typu namiot), który znajdować się będzie wewnątrz układu zamknięcia wtórnego, składającego się z wykładziny i obwałowań ziemnych. Rury prowadzące surfaktant poza zamknięcie wtórne będą wykonane z podwójnymi ściankami dla wychwytywania wszystkich wycieków. Rysunek 6-2 przedstawia schemat przepływów systemu przygotowania chemikaliów i przeróbki pozyskiwanych płynów na Terenie A.

**Przeróbka Pozyskiwanych Płynów.** Pozyskiwane płyny będą przetwarzane wstępnie, jak opisano poniżej, zanim zostaną przekazane do lokalnej oczyszczalni ścieków (POTW).

Płyny będą wypompowywane z każdej studni z osobna przy pomocy pomp membranowych. Szybkość wypompowywania przewyższa tempo iniekcji w stosunku 1,3, w celu zapewnienia całkowitego odzyskania roztworu iniekcyjnego. Tempo odzysku obliczone zostało przy pomocy symulacji numerycznej. Ze studni odzyskujących płyn będzie przesyłany do rejonu przeróbki w układzie rur o podwójnych ściankach. System przeróbki pozyskiwanych płynów również będzie ulokowany wewnątrz budynku tymczasowego na powierzchni zamknięcia wtórnego. Pozyskiwane płyny będą zmagazynowane w buforowym zbiorniku o pojemności wystarczającej na 1.7 doby. Płyny będą przepuszczane przez wypełnioną kolumnę przeparnika, zaopatrzonego w skraplacz, wychytujący lotne składniki, w celu przekazania ich do spalarni. Zbiornik skroplin będzie miał pojemność wystarczającą na 3 dni. Płyn pozostały po odpędzeniu lotnych składników w przeparniku jest zawracany do zbiorników z mieszadłami w celu powtórnego użycia w składzie roztworu iniekcyjnego. Nadmiarowa część płynu jest przekazywana do bioreaktora ze złożem stacjonarnym w celu biodegradacji pozostałej ilości alkoholu i całej ilości surfaktanta. Bioreaktor będzie miał stosunkowo duże prześwity w wypełnieniu i wydajny system napowietrzania, żeby nie dopuścić do zatykania przez nadmierny wzrost biofilmu. Gazy odlotowe z bioreaktora będą przepuszczane przez węgiel aktywny, dla uniemożliwienia wydostawania się lotnych związków z układu. W końcu cząstki stałe z płynu są wyłapywane w odstojniku.



rys 6-2

**Teren A : przygotowanie roztworów chemicznych i przeróbka pozyskiwanych płynów w małej instalacji**

**Przygotowanie Terenu.** Przygotowanie Terenu A obejmuje budowę zwirowych dróg dojazdowych, budowę układu wtórnego zamknięcia, budowę budynków tymczasowych , instalację czynników (tj. wody, energii elektrycznej, ścieków), i ustawienie obiektów tymczasowych, w tym barakowozów biurowych i systemów dekontaminacji.

## Ruch, Konserwacja i Monitoring

Jak przedstawiono w Tablicy 6-1, prace w terenie rozpoczyna wymywanie wodą w ilości 20 objętości porów. Wymywanie wodą znacznie zmniejszy ilość mobilnej DNAPL. Wykonane będą również testy wskaźników podziałowych. Następnie uruchomione będzie wymywanie surfaktantem w ilości 8 objętości porów. Przyjęto, że ilość ta jest wystarczająca do wydobycia znacznego udziału masy DNAPL (między 50 a 85 procent). Do uzyskania większego stopnia odzysku trzeba zastosować znacznie większą objętość roztworu iniekcyjnego. Ocenia się, że o ile do wydobycia 50 procent DNAPL potrzeba 4 objętości porów roztworu iniekcyjnego (4PV), to następne 25 procent odzysku wymaga kolejnych 20 PV, a usunięcie ostatnich 25 procent DNAPL odpowiednio 50 PV. Następną operacją będzie wymywanie struktury przy pomocy 10 PV wody. Przyjmujemy stały strumień iniekcji  $173 \text{ m}^3/\text{dzień}$  (31.7 gpm) na moduł, dla wszystkich operacji. Szybkość przepływu jest relatywnie niska z powodu założonego małego gradientu (1 m na odległości 15 m) i względnie szerokiemu rozstawieniu studni. Wyższy spad może być potrzebny do zwiększenia strumienia przepływu albo w wypadku zatykania się struktury.

Prace terenowe powinny zakończyć się w czasie mniejszym niż 1 rok. W tym okresie prace będą dość intensywne, więc wymagać będą dwu operatorów na pełnych etatach (48 godzin tygodniowo każdy). Operatorzy będą również prowadzić monitoring pracy systemu. Z powodu niewielkiego okresu pracy, nie przewidujemy znacznych nakładów pracy na konserwację urządzeń. Przyjęto udział pracy konserwatora przez 8 godzin tygodniowo. Ponieważ technologia wymywania surfaktant-kosolwent jest względnie nowa, zakładamy dość duży udział pracy inżynierskiej, obejmującej monitorowanie układu, opracowanie

danych operacyjnych, propozycje zmian w systemie pracy. Norma pracy inżyniera w terenie ustalona jest na 20 godzin tygodniowo.

Koszt chemikaliów będzie miał znaczny udział w całkowitych kosztach układu wymywania surfaktant-kosolwent. Zastosowano ceny chemikaliów z roku 1997, przyjmując poprzednio omówiony recykling części składników.

Koszty czynników w tej operacji obejmują pracę pomp, mieszalników, i przeparki. Przeparka zużywa najwięcej energii. Eluent z bioreaktora będzie zdawany do POTW. Przyjmujemy koszt POTW wynosi \$0.291 na metr sześcienny (\$1.10 na 1,000 gal) z nadpłatą \$0.064 na kilogram (\$0.14 na funt) za przekroczenie poziomu BOD ponad 300 mg/L. Przyjmujemy, że bioreaktor może zmniejszyć BOD w płynie od 10,000 mg/L do 1,000 mg/L. Nadpłata wówczas może wynosić \$0.306 za metr sześcienny (\$1.16 za 1,000 gal) płynu.

Skropliny zanieczyszczeń z przeparki przekazane zostaną do spalarni. Osad biologiczny powstający w czasie przeróbki pozyskiwanych płynów również będzie przekazywany do spalarni, po odwodnieniu przez dostawcę usług odwadniania.

Przewidujemy szeroki zakres analiz laboratoryjnych dla potrzeb monitoringu ruchu i sprawności. Niektóre pomiary mogą wykonać operatorzy na miejscu, ale większość trzeba zlecić na zewnątrz. Obejmują następujące kwestie :

- **Analiza jakości roztworu do iniekcji.** Lepkość, gęstość, pH, przewodnictwo, stężenie surfaktanta i alkoholu.

- **Analizy pozyskiwanych płynów.** Lepkość, gęstość, pH, przewodnictwo, stężenie surfaktanta i alkoholu, suma węglowodorów i lotnych związków organicznych.

- **Analizy pozyskiwanych płynów po przeróbce.** COD, całkowita suspensja cząstek stałych, gęstość, przewodnictwo, stężenie surfaktanta, alkoholu i lotnych związków organicznych.

- **Analiza próbek ze studni monitoringowych.** Lepkość, gęstość, pH, przewodnictwo, stężenie surfaktanta, alkoholu, i sumę węglowodorów.

## **6.2.2 Teren B - Duży Teren Zanieczyszczony LNAPL**

### **Charakteryzacja Terenu**

W terenie B względnie dobrze została scharakteryzowana strefa LNAPL. Wykonano osiem dodatkowych odwiertów i studni monitoringowych w celu pobrania próbek LNAPL do badań laboratoryjnych.

### **Badania Laboratoryjne**

Zakres badań laboratoryjnych będzie funkcją zastosowanego rodzaju układu surfaktantów i prawie nie zależy od wielkości terenu. W tym terenie głównym mechanizmem jest wymywanie przez uruchomienie, który wymaga więcej testów na równowagach fazowych a

mniej testów na rozpuszczalność. Wybraną techniką przeróbki pozyskiwanych płynów jest ultrafiltracja, będzie więc szerzej badana niż przepuszczanie pary i obróbka biologiczna.

### **Symulacje Numeryczne**

Do modelowania pracy układu surfaktanta na tym terenie zastosujemy model jednowymiarowy. W celu usprawnienia projektowania układu pełnowymiarowego użyjemy standardowy model przepływu wody gruntowej.

### **Próby Polowe**

W terenie B prowadzone będą próby polowe w dwu fazach. W pierwszej fazie zastosujemy układ studni bardzo podobny do opisanego powyżej dla terenu A. Druga faza polega na zainstalowaniu jednego zespołu przewidzianego do wdrożenia pełnowymiarowego. Możemy wówczas obserwować zachowanie systemu zanim wydatkujemy znaczne kwoty na wdrożenie pełnowymiarowe. Próba polowa przyniesie kolejne informacje potrzebne do projektowania pozostałych zespołów, a dodatkowo zrealizuje odkażenie jednego fragmentu terenu.

W celu zebrania wyjściowych danych o stężeniu zanieczyszczeń, zainstalujemy szereg odwiertów i studni monitorujących, zanim rozpoczniemy drugą fazę próby polowej. Po zakończeniu próby polowej również pobierane będą liczne rdzenie gruntowe. Druga faza próby jest zbyt wielka, aby przeprowadzić testy podwójnych wskaźników.

Pozyskiwane płyny z pierwszej fazy próby polowej będą zatrzymane, w celu wykonania testów pilotażowych ultrafiltracji. Większość tych płynów zostanie przekazana do spalarni. W drugiej fazie próby, pozyskiwane płyny będą poddane ultrafiltracji; ich część zatrzymywana na membranie zostanie skierowana do spalarni, a przesącz będzie zawracany do użytku w miarę możliwości. Woda nadmiarowa i otrzymana po zatrzymaniu próby, zostaną skierowane do POTW.

### **Projekt Urządzeń**

Zakładamy w tym przykładzie, zadanie wymywania w postaci znaczącego wydobycia masy zanieczyszczeń. Agencje rządowe wymagają niemal całkowitego usunięcia zanieczyszczeń.

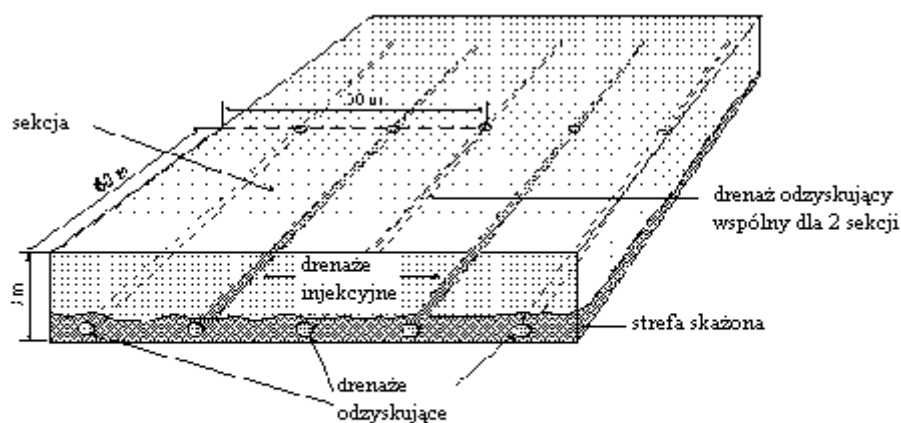
Z powodu dużych rozmiarów terenu i odpowiednio dużych kosztów odkażania, Teren B będzie wymagał prowadzenia projektu i budowy w trybie tradycyjnych przetargów, w oparciu o szczegółowe projektowanie. Większość właścicieli nieruchomości jest przekonana, że taki tryb daje największe oszczędności z powodu konkurencyjnego charakteru przetargów na budowę. Ponadto, po zakończeniu próby polowej uzyskujemy wystarczającą ilość informacji o terenie i o procesach, aby można było sporządzić szczegółowy projekt na pierwszy rok działania. W każdym kolejnym roku projekty można lekko modyfikować o wnioski z poprzedniego okresu.

Koszt projektu na pierwszy rok pracy będzie wnosił względnie wysoki udział do kosztu budowy. Równocześnie koszt projektów będzie w kolejnych latach znacznie mniejszy. Więc ogólny koszt projektowania w czasie trwania projektu powinien zmieścić się w granicach średnich kosztów projektowania procedur odkażania terenu. W tym przykładzie udział kosztów projektu w całkowitym koszcie budowy oszacowaliśmy na 10 procent.

## Budowa

**Układ Iniekcji i Odzysku** Ponieważ zanieczyszczenia znajdują się dość płytko pod powierzchnią terenu, a jest on duży, najtańszym sposobem wprowadzenia i odzysku płynów będzie poziomy drenaż. Linie drenażowe wykonane będą z rur falistych z HDPE, zainstalowanych przy pomocy koparki do rowów. Wykonane będą próby wytrzymałości HDPE w środowisku wszystkich płynów iniekcyjnych i pozyskiwanych.

W tym przykładzie, długość linii drenażu wynosi 60 m (197 ft). W przypadku tego typu struktury gruntu można ułożyć drenaż w odległości 30 m (90ft) jednej linii od drugiej. Mniej przepuszczalne struktury będą wymagały bliższego rozmieszczenia. Sekcja do wymywania będzie składała się z drenażu iniekcyjnego i dwu drenaży odzyskujących po jej obu stronach, co przedstawia rysunek 6-3. Drenaże odzyskujące będą wspólnie obsługiwały sąsiadujące sekcje. Przy takim rozplanowaniu niezbędne będzie 30 sekcji dla objęcia całego terenu o powierzchni 10.8-ha (27-akrów).



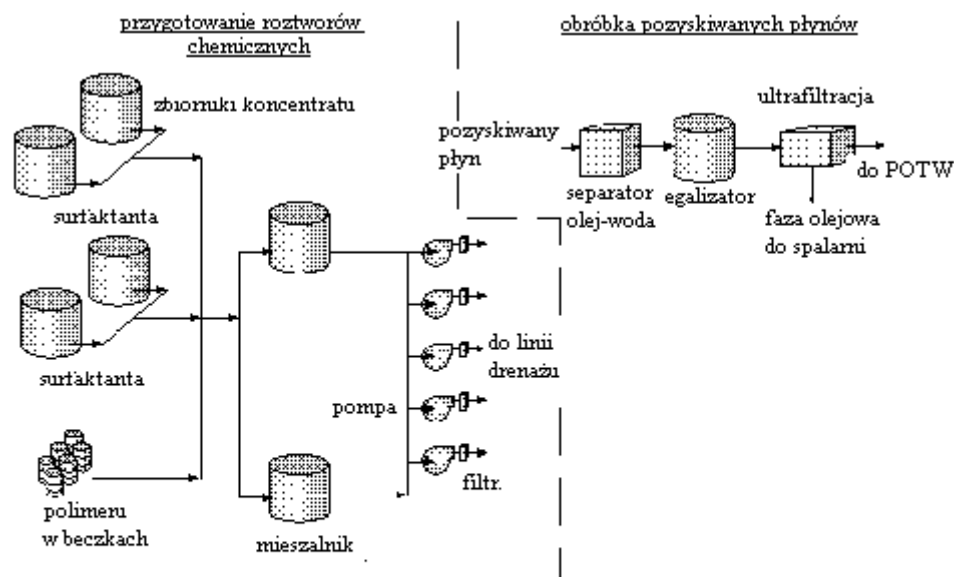
rys. 6-3  
Teren B - układ na dużym terenie

W przypadku dużego terenu nie jest praktyczne prowadzenie prac równocześnie dla całego obszaru. Zamiast tego teren będzie odkazany modułowo, gdzie jeden moduł będzie budowany, a drugi będzie eksploatowany w danym roku. Moduł będzie składał się z pięciu sekcji. W tym tempie do zakończenia odkazania upłynie 6 lat.

**Układ Mieszania Chemikaliów.** Surfaktant będzie zamawiany i dostarczany w formie skoncentrowanej. Składowany będzie w zbiornikach magazynowych 38 m<sup>3</sup> (10,000 gal). Ponieważ planujemy zużycie dość małej ilości polimeru, dostarczany on będzie w beczkach. Wszystkie zbiorniki stężonych chemikaliów będą zaopatrzone w mieszadła. Rozcieńczanie koncentratów, mieszanie i magazynowanie będzie odbywać się w dwu zbiornikach o pojemności 95 m<sup>3</sup> (25,000 gal) z mieszadłami. Przyjęliśmy, że roztwór surfaktanta nie jest wrażliwy na obecność wapnia, oraz, że woda powierzchniowa ma wystarczająco niską twardość, żeby mogła być użyta bez zmiękczenia.

Roztwór surfaktanta będzie pompowany ze zbiorników magazynowych przez filtr workowy do każdej linii drenażu przez pięć pomp o zmiennej wydajności. Filtr workowy będzie usuwał wszystkie cząstki stałe obecne w płynach. Układ regulacji poziomu w każdej studni będzie utrzymywał stały poziom w studniach, albo przy stałej prędkości napływu, będzie odcinał dopływ roztworu, po przekroczeniu nastawy poziomu w studni. System mieszania

chemikaliów w całości będzie zainstalowany wewnątrz budynku. Zbiorniki magazynowe będą ustawione na zewnątrz. Układ przygotowania roztworów znajdować się będzie wewnątrz układu zamknięcia wtórnego, składającego się z wykładziny i obwałowań ziemnych. Rury prowadzące surfaktant poza zamknięcie wtórne będą wykonane z podwójnymi ściankami, dla wychwytywania wszystkich wycieków. Rysunek 6-3 przedstawia schemat przepływów systemu przygotowania chemikaliów i przeróbki pozyskiwanych płynów na Terenie B.



rys 6-4

**Teren B: przygotowanie roztworów chemicznych i przeróbka pozyskiwanych płynów w dużej instalacji**

**Przeróbka Pozyskiwanych Płynów.** Pozyskiwane płyny będą przetwarzane wstępnie, jak opisano poniżej, zanim zostaną przekazane do lokalnej oczyszczalni ścieków (POTW).

Płyny będą wypompowywane z układu przy pomocy indywidualnych pomp podciśnieniowych dla każdej linii drenażu. Szybkość wypompowywania przewyższa tempo iniekcji w stosunku 1,3, w celu zapewnienia całkowitego odzyskania roztworu iniekcyjnego. Tempo odzysku obliczone zostało przy pomocy symulacji numerycznej. Z drenaży odzyskujących płyn będzie przesyłany do rejonu przeróbki w układzie rur o podwójnych ściankach. System przeróbki pozyskiwanych płynów również będzie ulokowany wewnątrz budynku tymczasowego na powierzchni zamknięcia wtórnego. Płyny będą przepuszczane przez rozdzielacz oleju od wody i magazynowane w zbiorniku o pojemności 770-m<sup>3</sup> (200,000-gal), wystarczającej na 3 dni pracy. Następnie płyny będą rozdzielane na urządzeniu do ultrafiltracji. Siedemdziesiąt pięć procent wody będzie zawracane, a pozostałe 25 procent przekazywane do POTW.

Przyjęliśmy w tym przykładzie, że z pozyskiwanych nie można wyodrębnić odzyskanego NAPL od surfaktanta, oraz że część surfaktanta będzie zawracana. W wypadku półlotnych w większości NAPL, nie można użyć względnie prostych technologii, jak przedmuch powietrza

i pary. Bardziej złożone technologie, jak ekstrakcja ciecz-ciecz mogą być efektywne, lecz obecnie nie są sprawdzone, a dostawcy nie oferują odpowiednich urządzeń.

**Przygotowanie Terenu.** Przygotowanie Terenu B obejmuje budowę zwirowych dróg dojazdowych, budowę dróg do modułów na terenie, budowa układu wtórnego zamknięcia, budowa tymczasowych budynków, instalacja czynników (tj. wody, energii elektrycznej, ścieków), i ustawienie obiektów tymczasowych, w tym barakowozów biurowych i systemów dekontaminacji.

## **Ruch, Konserwacja i Monitoring**

Jak przedstawiono w Tablicy 6-1, prace w terenie rozpoczyna wymywanie wodą w ilości 20 objętości porów. Wymywanie wodą znacznie zmniejszy ilość mobilnej NAPL. Następnie uruchomione będzie wymywanie surfaktantem w ilości 4 objętości porów. Przyjęto, że ilość ta jest wystarczająca do wydobycia znacznego udziału masy NAPL (między 60 a 90 procent). Do uzyskania mniejszego odzysku trzeba zastosować mniejszą objętość roztworu iniekcyjnego. Następną operacją będzie wymywanie struktury przy pomocy 4 PV roztworu polimeru, prowadzące do usunięcia resztek surfaktanta, przy zmniejszonym o jedną czwartą stężeniu polimeru w każdej kolejnej fazie operacji. Kolejną fazą wymywania będzie iniekcja 10 PV wody. Szybkość iniekcji będzie zmieniać się w zależności od składu płynu. W czasie wymywania wodą przyjęliśmy użycie strumienia  $1,700 \text{ m}^3/\text{d}$  (320 gpm) przez pięć sekcji. Podczas iniekcji roztworu surfaktanta strumień będzie dziesięciokrotnie mniejszy, tj.  $170 \text{ m}^3/\text{d}$  (30 gpm) dla pięciu sekcji, z powodu większej lepkości roztworu (w części w wyniku zawartości polimeru). Płuczka z polimerem będzie wprowadzana z szybkością  $340 \text{ m}^3/\text{d}$  (60 gpm).

Z takimi szybkościami przepływu, zakończenie operacji dla jednego modułu składającego z pięciu sekcji, przewidujemy na 1 rok. Podczas finalizacji pierwszego etapu, drugi moduł będzie przygotowywany do uruchomienia. Daje to okazję do zazębiania się niektórych operacji. Jeden nowy moduł będzie budowany przez rok do zakończenia prac w czasie 6 lat. Również pozwala to na poprawki projektu w kolejnym roku i powtórne użycie sprzętu. Wszystkie linie drenażowe będą budowane w ciągu roku dla wykorzystania zgodności skali.

Przez 6 lat odkażania prace będą dość intensywne, przy pięciu sekcjach działających równocześnie. Przyjmuje się, że trzeba zatrudnić sześciu pełnoetatowych pracowników (40 godzin tygodniowo każdy), którzy również będą prowadzić monitoring. Jeden pełnoetatowy konserwator będzie utrzymywał sprawność urządzeń. Ponieważ technologia wymywania surfaktant-kosolwent jest względnie nowa, a Teren B jest duży, zakładamy dość duży udział pracy inżynierskiej, tj. 60 godzin tygodniowo, obejmującej monitorowanie układu, opracowanie danych operacyjnych, propozycje zmian w systemie pracy i pisanie raportów. Będzie również zatrudniony jeden pełnoetatowy laborant do wykonania większości operacyjnych analiz laboratoryjnych.

Koszt chemikaliów będzie miał znaczny udział w całkowitych kosztach układu wymywania surfaktant-kosolwent. Zastosowano ceny chemikaliów z roku 1996.

Koszty czynników w tej operacji obejmują pracę pomp i mieszalników. Zateżony płyn z ultrafiltracji zostanie przekazany do spalarni. Przesącz z ultrafiltracji będzie zwracany do

procesu, a nadwyżka będzie zdawana do POTW. Przyjmuje się, że koszt przyjęcia do POTW wyniesie \$0.291 za metr sześcienny (\$1.10 za 1,000 gal) z nadpłatą \$0.064 za kilogram (\$0.14 za funt) dla poziomu BOD powyżej 300 mg/L. Przyjmujemy poziom BOD eluatu z ultrafiltracji około 1,000 mg/L. Nadpłata więc wynosić będzie \$0.306 za metr sześcienny (\$1.16 za 1,000 gal).

Przewidujemy szeroki zakres analiz laboratoryjnych dla potrzeb monitoringu ruchu i sprawności. Większość pomiarów może wykonać laborant na miejscu, ale analizy wymagające instrumentacji GC lub GC/MS trzeba zlecić na zewnątrz. Obejmują następujące kwestie :

- **Analiza jakości roztworu do iniekcji.** Lepkość, gęstość, pH, przewodnictwo, stężenie surfaktanta.

- **Analizy pozyskiwanych płynów.** Lepkość, gęstość, pH, przewodnictwo, stężenie surfaktanta, napięcie międzyfazowe NAPL-woda, suma węglowodorów i lotnych związków organicznych.

- **Analizy pozyskiwanych płynów po przeróbce (koncentrat i faza wodna).** COD, całkowita suspensja cząstek stałych, gęstość, przewodnictwo, stężenie surfaktanta i lotnych związków organicznych.

- **Analiza próbek ze studni monitoringowych.** Lepkość, gęstość, pH, przewodnictwo, stężenie surfaktanta, alkoholu, napięcie międzyfazowe NAPL-woda i sumę węglowodorów.

### **6.2.3 Teren C - Mały Teren Zanieczyszczony Rozpuszczalnikiem Chlorowanym - Wymywanie Alkoholem**

#### **Charakterystyka Terenu, Badania Laboratoryjne, Symulacje Numeryczne, Próby Polowe**

Charakterystyka terenu, badania laboratoryjne, symulacje numeryczne i próby polowe będą takie same jak omówione w sekcji 6.2.1 dla Terenu A, dla wymywania surfaktantem na małym terenie zanieczyszczonym rozpuszczalnikiem chlorowanym.

#### **Projekt Urządzeń**

Przyjmujemy dla tego przykładu, że zadaniem dla wymywania kosolwentem jest redukcja masy, jak w przypadku terenu A.

W czasie badań laboratoryjnych, jako zestaw chemiczny opracowano dla tego miejsca bezpośredni wlew alkoholu, tj. 90 procentowy etanol w ilości jednej objętości porów.

Projektowanie i kontraktowanie w tym przypadku będą takie same jak dla Terenu A -- jeden kontrahent na zasadzie "pod klucz".

## **Budowa**

**Układ Iniekcji i Odzysku.** Układ iniekcji i odzysku dla Terenu C będzie identyczny jak dla Terenu A.

**Układ Mieszania Chemikaliów.** Alkohol będzie zamawiany i dostarczany jako 90-cio procentowy. Magazynowany będzie w dwu zbiornikach z laminatu szklanego, każdy o pojemności 19 m<sup>3</sup> (5,000 gal). Alkohol będzie pompowany z nich bezpośrednio do układu. Przed wprowadzeniem do studni, płyny będą filtrowane na filtrze workowym, w celu usunięcia wszystkich cząstek stałych. Układ regulacji poziomu w każdej studni będzie utrzymywał stały poziom w studniach, albo przy stałej prędkości napływu będzie odcinał dopływ roztworu po przekroczeniu nastawy poziomu w studni.

Zbiorniki alkoholu będą umieszczone wewnątrz zamknięcia wtórnego, składającego się wykładziny i obwałowań ziemnych. Rury doprowadzające surfaktant na zewnątrz zamknięcia wtórnego będą w wersji z podwójnymi ściankami, w celu wychwycenia wszystkich przecieków.

Podczas wymywania alkohol będzie doprowadzany osobno do każdej studni. Pozwoli to zredukować objętość magazynu i wielkość urządzeń do przeróbki płynów. Ponieważ operacja będzie wymagała tylko około 8 dni, dla wprowadzenia wymaganej jednej objętości porów, stopniowanie iniekcji nie spowoduje większej czasochłonności projektu.

**Przeróbka Pozyskiwanych Płynów.** Płyny będą wypompowywane z każdej studni z osobna przy pomocy pomp membranowych. W czasie wymywania wodą i później, szybkość wypompowywania przewyższa tempo iniekcji w stosunku 1,3, w celu zapewnienia całkowitego odzyskania roztworu iniekcyjnego. Tempo odzysku w czasie wymywania alkoholem, kiedy alkohol jest podawany do pojedynczej sekcji, będzie 1,6 razy większe od tempa iniekcji. Ze studni odzyskujących płyn będzie przesyłany do rejonu przeróbki w układzie rur o podwójnych ściankach. System przeróbki pozyskiwanych płynów również będzie ulokowany wewnątrz budynku tymczasowego na powierzchni zamknięcia wtórnego. Pozyskiwane płyny będą zmagazynowane w buforowym zbiorniku o pojemności wystarczającej na 1.5 doby. Płyny będą destylowane na wypełnionej kolumnie destylarki. Kondensat będzie przekazywany do spalarni. Zawiera on lotne składniki odzyskiwanych zanieczyszczeń i alkohol. Spalanie kondensatu przewidziano z powodu niewielkiej szansy rozdzielenia alkoholu od lotnych zanieczyszczeń, gdyż nie jest to praktykowane technicznie. Woda z destylacji będzie przekazywana do POTW.

**Przygotowanie Terenu.** Dla Terenu C przygotowanie terenu będzie identycznie takie same jak przedstawione dla Terenu A.

## **Ruch, Konserwacja i Monitoring**

Jak przedstawiono w tablicy 6-3, sekwencja operacji w Terenie C będzie identyczna jak w Terenie A, z wyjątkiem ilości chemikaliów do iniekcji (jedna objętość porów alkoholu w Terenie C). Ilość alkoholu ustalona została w próbach laboratoryjnych jako wystarczająca.

W zasadzie koszty będą podobne jak przedstawione poprzednio dla Terenu A. Największe różnice występują w sposobie obróbki pozyskiwanych płynów.

## 6.3 Wyniki Analizy Kosztów

---

### *Treść*

W tej sekcji prezentujemy wyniki analizy kosztów. Czytelnicy zainteresowani w ocenie stosowalności wymywania surfaktant-kosolwent powinni przeczytać tę sekcję. Czytelnicy zdecydowani już na wdrożenie projektu surfaktant-kosolwent również powinni przeczytać tę sekcję, w celu zaznajomienia się z kosztami związanymi z technologią i składnikami mogącymi wpłynąć na ich wielkość.

### *Konspekt*

- Ekonomia skali, związana z użyciem technologii, wynika z niezależności pewnych składników kosztów kapitałowych od wielkości układu.
- Dla dużych terenów koszt chemikaliów i utylizacji odpadów jest znaczny, osiąga wartość większą niż 60 procent kosztu całkowitego.
- Dla małych terenów, układ przeróbki pozyskiwanych płynów może mieć również duży udział w kosztach.
- Działania wstępne, jak badania laboratoryjne i próby polowe, mają duży udział w koszcie całkowitym dla małych terenów.
- Redukcja kosztów systemów wymywania jest osiągalna przez opracowanie i dobór nowych układów surfaktant-kosolwent skutecznych już od małych stężeń, obniżenie niezbędnej liczby porów roztworów do iniekcji, recykling chemikaliów, uruchomienie efektywniejszych systemów przetwarzania pozyskiwanych płynów, poszukiwania tańszych sposobów utylizacji odpadów, użycie istniejących oczyszczalni ścieków.
- Opracowane tu oszacowania kosztów, oraz inne dane, wskazują, że koszt wymywania surfaktant-kosolwent może wynosić \$1.4 milion na hektar dla bardzo dużych terenów zanieczyszczonych, lub \$2.9 do \$18 milion za hektar dla powierzchni od 1 do 2 akrów. Licząc na jednostkę objętości zanieczyszczonego gruntu, koszt odkażania mieści się w zakresie od \$86 do \$987 za metr sześcienny.
- Koszt wymywania surfaktant-kosolwent może obniżyć się po ustabilizowaniu się technologii i opracowaniu bardziej efektywnych jej składników.

---

Koszty przedstawione tu obejmują najważniejsze składniki kosztów, możliwości obniżenia kosztów i porównanie z innymi kosztami

### 6.3.1 Najważniejsze Składniki Kosztów

Określenie najważniejszych składników kosztów układu wymywania surfaktant-kosolwent pozwoli na ukierunkowanie pracy badawczo-rozwojowej na te operacje, których udział w kosztach jest największy. Dla wyodrębnienia najważniejszych składowych technologii surfaktant-kosolwent, mających wpływ na koszty jej uruchomienia, przedstawiamy podsumowanie naszych oszacowań kosztów w tabelach 6-4, 6-5, i 6-6. Znajduje się w nich kolumna udziałów procentowych każdej składowej wdrożenia w całkowitym koszcie projektu.

Składniki, stanowiące największy udział procentowy w koszcie całkowitym, dla każdego z badanych przypadków są inne. Wynika to głównie z ekonomiki skali elementów kapitałowych, jak przeróbka pozyskiwanych płynów. Dla Terenu A koszt kapitałowy układu przeróbki pozyskiwanych płynów ma znacznie większy udział w całkowitych kosztach niż to jest dla Terenu B. Spowodowane jest to w części możliwością sekwencyjnego działania dla większego terenu i z możliwości wielokrotnego użycia tego samego sprzętu. Ponadto w małym Terenie A nie można użyć niektórych rodzajów urządzeń. W realizacji mniejszych zadań prace wstępne (badania laboratoryjne, próby polowe i projektowanie) będą brały większy udział w całkowitym koszcie projektu. Koszty badań laboratoryjnych niewiele są różne dla różnych rozmiarów terenu.

Dla Terenu B największy koszt stanowi utylizacja odpadów i chemikalia. Są to koszty proporcjonalne do skali zadania, gdy równocześnie koszty kapitałowe sprzętu nie wykazują takiej zależności. W koszcie utylizacji odpadów mieści się tu likwidacja odzyskanych NAPL w spalarni .

Dla Terenu C, przykładzie wymywania alkoholem, koszt utylizacji odpadów jest największą pozycją. Wynika to z założonego sposobu przeróbki pozyskiwanych płynów. Polega to na braku możliwości rozdzielenia alkoholu od zanieczyszczeń, co wymaga przekazania całości do spalarni. Jeśli znajdziemy sposób rozdzielenia alkoholu od zanieczyszczeń, koszt utylizacji odpadów zmniejszy się tu znacznie. Z powodu wysokich kosztów przeróbki pozyskiwanych płynów, wartość całkowitego kosztu wymywania alkoholem w przykładzie Terenu C jest porównywalny z kosztem wymywania surfaktant-kosolwent w przykładzie Terenu A.

**Tablica 6-4**

Teren A- Podsumowanie dla Małego Terenu

*Przykład 1-Wyjściowy*

|                                                          | Koszt       | Udział Procentowy |
|----------------------------------------------------------|-------------|-------------------|
| Dodatkowa Charakteryzacja Terenu i Badania Laboratoryjne | \$223,200   | 3.2%              |
| Symulacje Numeryczne                                     | \$32,000    | 0.5%              |
| Próba Polowa                                             | \$505,100   | 7.3%              |
| Projekt                                                  | \$273,910   | 3.9%              |
| Podsumowanie                                             | \$1,034,210 |                   |

|                                                    |             |                   |
|----------------------------------------------------|-------------|-------------------|
| Budowa                                             |             |                   |
| Przygotowanie Terenu                               | \$91,125    | 1.3%              |
| Układ Iniekcji i Odzysku                           | \$363,400   | 5.2%              |
| Układ Mieszania Chemikaliów                        | \$458,400   | 6.6%              |
| Układ Utylizacji                                   | \$1,038,000 | 15.0%             |
| Wypożyczenie Ogólne                                | \$156,074   | 2.2%              |
| Pozwolenia i Uprawnienia                           | \$97,546    | 1.4%              |
| Usługi Budowlane                                   | \$97,546    | 1.4%              |
| Przygotowanie Instrukcji O&M                       | \$58,528    | 0.8%              |
| Rozruch                                            | \$58,528    | 0.8%              |
| Zabezpieczenia                                     | \$725,744   | 10.5%             |
| Podsumowanie                                       |             | \$3,144,891       |
| Rozbiórka i Odbudowa po Odkazaniu (wartość obecna) | (\$184,645) | (\$184,645) -2.7% |
| Operacje (wartość obecna kosztów rocznych)         |             |                   |
| Robocizna                                          | \$286,185   | 4.1%              |
| Urządzenia w Terenie                               | \$45,941    | 0.7%              |
| Chemikalia                                         | \$801,051   | 11.5%             |
| Test Wskaźnikowy                                   | \$38,095    | 0.5%              |
| Czynniki                                           | \$50,554    | 0.7%              |
| Analityka                                          | \$123,618   | 1.8%              |
| Likwidacja Odpadów                                 | \$906,215   | 13.1%             |
| Zabezpieczenia                                     | \$696,926   | 10.0%             |
| Podsumowanie                                       |             | \$2,948,586       |
| Całkowity Koszt Projektu                           |             | \$6,943,041 100%  |

**Tablica 6-5**

Teren B- Podsumowanie dla Dużego Terenu

*Przykład 1-Wyjściowy*

|                                                          | <b>Koszt</b> | <b>Udział<br/>Procentowy</b> |
|----------------------------------------------------------|--------------|------------------------------|
| Dodatkowa Charakteryzacja Terenu i Badania Laboratoryjne | \$293,400    | 0.4%                         |
| Próba Polowa                                             | \$16,000     | 0.0%                         |
| Próba Polowa, Faza 1-Oparta o Studnie                    | \$416,100    | 0.5%                         |
| Próba Polowa, Faza 2-Sekcja Pełnowymiarowa               | \$1,224,294  | 1.5%                         |
| Projekt                                                  | \$469,505    | 0.6%                         |
| Podsumowanie                                             |              | \$2,419,299                  |
| Budowa                                                   |              |                              |
| Przygotowanie Terenu                                     | \$469,000    | 0.6%                         |
| Układ Iniekcji i Odzysku                                 | \$978,635    | 1.2%                         |
| Układ Mieszania Chemikaliów                              | \$391,000    | 0.5%                         |
| Układ Utylizacji                                         | \$1,505,419  | 1.8%                         |
| Wyposażenie Ogólne                                       | \$267,524    | 0.3%                         |
| Pozwolenia i Uprawnienia                                 | \$167,203    | 0.2%                         |
| Usługi Budowlane                                         | \$167,203    | 0.2%                         |
| Przygotowanie Instrukcji O&M                             | \$100,322    | 0.1%                         |
| Rozruch                                                  | \$100,322    | 0.1%                         |
| Zabezpieczenia                                           | \$1,243,988  | 1.5%                         |
| Podsumowanie                                             |              | \$5,390,614                  |
| Rozbiórka i Odbudowa po Odkażaniu (wartość obecna)       | \$100,564    | \$100,564 0.1%               |
| Operacje (wartość obecna kosztów rocznych)               |              |                              |
| Robocizna                                                | \$4,909,209  | 6.0%                         |
| Urządzenia w Terenie                                     | \$46,696     | 0.1%                         |
| Przeniesienie Układu Iniekcji i Odzysku                  | \$253,785    | 0.3%                         |
| Chemikalia                                               | \$24,444,501 | 30.0%                        |
| Materiały Konserwacyjne                                  | \$406,398    | 0.5%                         |
| Czynniki                                                 | \$204,195    | 0.3%                         |
| Analityka                                                | \$769,285    | 0.9%                         |
| Likwidacja Odpadów                                       | \$25,589,263 | 31.4%                        |
| Zabezpieczenia                                           | \$16,986,999 | 20.8%                        |
| Podsumowanie                                             |              | \$73,610,331                 |
| Całkowity Koszt Projektu                                 |              | \$81,520,808 100.0%          |

**Tablica 6-6**

Teren C- Podsumowanie dla Małego Terenu z Zasilaniem z Beczek

*Przykład 1-Wyjściowy*

|                                                          | <b>Koszt</b> | <b>Udział Procentowy</b> |
|----------------------------------------------------------|--------------|--------------------------|
| Dodatkowa Charakteryzacja Terenu i Badania Laboratoryjne | \$253,200    | 3.4%                     |
| Symulacje Numeryczne                                     | \$32,000     | 0.4%                     |
| Próba Polowa                                             | \$505,100    | 6.8%                     |
| Projekt                                                  | \$189,221    | 2.6%                     |
| Podsumowanie                                             |              | \$979,521                |
| Budowa                                                   |              |                          |
| Przygotowanie Terenu                                     | \$91,125     | 1.2%                     |
| Układ Iniekcji i Odzysku                                 | \$363,400    | 4.9%                     |
| Układ Mieszania Chemikaliów                              | \$224,400    | 3.0%                     |
| Układ Utylizacji                                         | \$668,800    | 9.0%                     |
| Wypożyczenie Ogólne                                      | \$107,818    | 1.5%                     |
| Pozwolenia i Uprawnienia                                 | \$67,386     | 0.9%                     |
| Usługi Budowlane                                         | \$67,386     | 0.9%                     |
| Przygotowanie Instrukcji O&M                             | \$40,432     | 0.5%                     |
| Rozruch                                                  | \$40,432     | 0.5%                     |
| Zabezpieczenia                                           | \$501,354    | 6.8%                     |
| Podsumowanie                                             |              | \$2,172,533              |
| Rozbiórka i Odbudowa po Odkazaniu (wartość obecna)       | (\$54,035)   | (\$54,035) -0.7%         |
| Operacje (wartość obecna kosztów rocznych)               |              |                          |
| Robocizna                                                | \$266,065    | 3.6%                     |
| Urządzenia w Terenie                                     | \$29,256     | 0.4%                     |
| Chemikalia                                               | \$701,486    | 9.5%                     |
| Test Wskaźnikowy                                         | \$38,095     | 0.5%                     |
| Czynniki                                                 | \$135,848    | 1.8%                     |
| Analityka                                                | \$116,125    | 1.6%                     |
| Likwidacja Odpadów                                       | \$2,031,968  | 27.4%                    |
| Zabezpieczenia                                           | \$995,653    | 13.4%                    |
| Podsumowanie                                             |              | \$4,314,496              |
| Całkowity Koszt Projektu                                 |              | \$7,412,514 100.0%       |

### 6.3.2 Możliwości Redukcji Kosztów

Z powyższych tabel wynika, że redukcja całkowitego kosztu wmywania surfaktant-kosolwent może zostać osiągnięta po opracowaniu bardziej efektywnych układów dla zmniejszenia zużycia chemikaliów, ilości odpadów wymagających utylizacji i objętości pozyskiwanych płynów wymagających obróbki.

Można porównać opcje redukcji kosztów dla zbadanych trzech przykładów odkażania przy pomocy arkuszy kosztów. Wyniki przedstawiają tablice 6-7, 6-8, 6-9 dla Terenów A, B i C, odpowiednio. W tablicy 6-10 przedstawiamy porównanie kosztów dla tych trzech Terenów. Szczegóły opcji redukcji kosztów można znaleźć w arkuszach zawartych w Dodatku C.

#### **Tablica 6-7**

Hipotetyczny przykład wymywania surfaktant-kosolwent  
Teren A - Mały Teren Zanieczyszczony Rozpuszczalnikami  
Chlorowanymi  
Podsumowanie Analizy Podatności na Zmiany

| <b>Przykład Opis</b> |                                                       | <b>Koszt<br/>Kapitałowy<br/>i Wstępny</b> | <b>O&amp;M<br/>Koszt Roczny</b> | <b>Całkowity<br/>Koszt<br/>Projektu<br/>(Wartość<br/>Obecna)</b> |
|----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 1                    | Teren 1<br>akr,<br>przykład<br>wyjściowy <sup>1</sup> | \$3,990,000                               | \$3,170,000<br>&NBSP            | \$6,940,000                                                      |
| 2                    | Teren 1<br>akr, bez<br>alkoholu                       | \$3,970,000                               | \$1,890,000<br>&NBSP            | \$5,690,000                                                      |
| 3                    | Teren 1<br>akr, koszt<br>minimalny <sup>2</sup>       | \$1,330,000                               | \$770,000<br>&NBSP              | \$2,030,000                                                      |

Uwagi:

<sup>1</sup>przykład wyjściowy: jak przedstawiony w tekście (4 PV 4% surfaktanta plus 4% alkoholu izopropylowego plus chlorek sodu, z zawracaniem surfaktanta, ale nie alkoholu).

<sup>2</sup>Jak (2), ale bardziej wydajny układ obejmujący stężenie surfaktanta 2% bez alkoholu, z tańszym systemem utylizacji, i mniejszym nakładem na płace, czynniki, i analizy. Obejmuje mniejszy koszt spalarni i mniejszą objętość odzyskiwanego NAPL.

**Tablica 6-8**

Hipotetyczny przykład wymywania surfaktant-kosolwent  
Teren B - Duży Teren Zanieczyszczony Węglowodorami  
naftowymi i Rozpuszczalnikami Chlorowanymi  
Podsumowanie Analizy Podatności na Zmiany

| Przykład Opis |                                                           | Koszt<br>Kapitałowy<br>i Wstępny | O&M<br>Koszt<br>Roczny | Całkowity<br>Koszt<br>Projektu<br>(Wartość<br>Obecna) |
|---------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1             | Teren 25<br>akrów,<br>przykład<br>wyjściowy <sup>1</sup>  | \$7,910,000                      | \$14,500,000           | \$81,500,000                                          |
| 2             | Teren 25<br>akrów z<br>zawracaniem<br>surfaktanta         | \$9,510,000                      | \$6,160,000            | \$40,800,000                                          |
| 3             | Teren 25<br>akrów z<br>minimalnym<br>kosztem <sup>2</sup> | \$7,650,000                      | \$2,200,000            | \$18,800,000                                          |

Uwagi:

<sup>1</sup>Przykład wyjściowy: jak opisano w tekście (4 PV 2% Aerosolu plus 2% Tween-80 plus polimer, bez zawracania)

<sup>2</sup>Jak w (1), ale bardziej efektywny, ze stężeniem surfaktanta 1% i 2 PV, z tańszym układem utylizacji, i mniejszymi nakładami na płace, czynniki, i analizy. Obejmuje mniejszy koszt spalarni i mniejszą objętość odzyskiwanego NAPL.

**Tablica 6-9**

Hipotetyczny przykład wymywania surfaktant-kosolwent  
Teren C - Mały Teren Zanieczyszczony Rozpuszczalnikami  
Chlorowanymi - Wymywanie Alkoholem  
Podsumowanie Analizy Podatności na Zmiany

| Przykład Opis |                                                       | Koszt<br>Kapitałowy<br>i Wstępny | O&M<br>Koszt<br>Roczny | Całkowity<br>Koszt Projektu<br>(Wartość<br>Obecna) |
|---------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------|
| 1             | Teren 1<br>akr,<br>przykład<br>wyjściowy <sup>1</sup> | \$3,100,000                      | \$4,530,000            | \$7,410,000                                        |
| 2             | Teren 1<br>akr, koszt<br>minimalny <sup>2</sup>       | \$1,100,000                      | \$1,710,000            | \$2,730,000                                        |

Uwagi:

<sup>1</sup>przykład wyjściowy: jak przedstawiony w tekście (1 PV 90% etanolu)

<sup>2</sup>Jak (1), ale bardziej wydajny układ obejmujący tańszy system utylizacji, i mniejszy nakład na płace, czynniki, i analizy. Obejmuje mniejszy koszt spalarni i mniejszą objętość odzyskiwanego NAPL

**Tablica 6-10**

Hipotetyczne przykłady wymywania surfaktant-kosolwent  
 Koszty Jednostkowe  
 Podsumowanie Analizy Podatności na Zmiany

| Teren Przykład Opis |   |                                         | Koszt na powierzchnię |          | na Objętość Odkazaną Soil |                   | na Objętość Odzysku NAPL |        |
|---------------------|---|-----------------------------------------|-----------------------|----------|---------------------------|-------------------|--------------------------|--------|
|                     |   |                                         | \$MM/ha               | \$MM/akr | \$/m <sup>3</sup>         | \$/y <sup>3</sup> | \$/L                     | \$/gal |
| A                   | 1 | Teren 1 akr, przykład wyjściowy         | \$17.3                | \$7.0    | \$920                     | \$700             | \$36                     | \$137  |
|                     | 2 | Teren 1 akr, bez alkoholu               | \$14.2                | \$5.8    | \$750                     | \$570             | \$30                     | \$110  |
|                     | 3 | Teren 1 akr, koszt minimalny            | \$5.1                 | \$2.0    | \$270                     | \$200             | \$18                     | \$68   |
| B                   | 1 | Teren 25 akr, przykład wyjściowy        | \$7.6                 | \$3.1    | \$380                     | \$290             | \$17                     | \$64   |
|                     | 2 | Teren 25 akr, z zawracaniem surfaktanta | \$3.8                 | \$1.5    | \$190                     | \$145             | \$8                      | \$32   |
|                     | 3 | Teren 25 akr, koszt minimalny           | \$1.7                 | \$0.7    | \$87                      | \$67              | \$6                      | \$22   |
| C                   | 1 | Teren 1 akr, przykład wyjściowy         | \$18.5                | \$7.5    | \$980                     | \$750             | \$39                     | \$147  |
|                     | 2 | Teren 1 akr, koszt minimalny            | \$6.8                 | \$2.7    | \$360                     | \$280             | \$24                     | \$91   |

Przykład wyjściowy zastosowany w Terenie A obejmuje 4% surfaktanta i 4% alkoholu izopropylowego. Koszt układu może być zmniejszony po opracowaniu układu surfaktanta nie

wymagającego alkoholu. Zmniejszy to koszty nie tylko o wartość nie dodanego alkoholu, ale również o koszt spalarni, która nie będzie obciążona koniecznością spalania alkoholu wraz z odzyskanymi NAPL. Przykład 2 w tablicach 6-7 i 6-10 przedstawia koszty odkażania w Terenie A bez alkoholu. Wyeliminowanie alkoholu daje obniżenie kosztów o \$3.1 milionów na hektar (z \$17.3 do \$14.2 milionów na hektar).

W celu maksymalnego obniżenia kosztów dla Terenu A, optymalizujemy szereg składników kosztów. Oszacowanie kosztów dla tej optymalizacji układu obejmuje następujące założenia:

- Można użyć nowy rodzaj surfaktanta, przy stężeniu 2 procent, zamiast 4 procent, bez dodatku alkoholu.
- Sprawność usunięcia NAPL ustalamy na 50 procent, zamiast 85 procent, co zmniejsza ilość płynów jakie trzeba skierować do spalarni.
- Koszt analiz próbek można obniżyć
- Badania laboratoryjne i próby polowe wykonano uprzednio.
- Oczyszczalnia ścieków już istnieje na Terenie, co eliminuje nakłady kapitałowe na układ utylizacji
- System można uczynić efektywniejszym, obniżając koszty ruchowe (płace i czynniki)

Zmiany te przedstawiamy jako przykład 3 w tablicy 6-7 i 6-10. Takie zmiany systemowe obniżają koszt do \$5.1 milionów na hektar (\$2 milion na akr). Trudno będzie spowodować takie zmiany procesów lub optymalizację układu, aby uzyskać większe zmniejszenie kosztów, tak więc powyższe mogą przedstawiać najmniejszy koszt odkażania małego terenu zanieczyszczonego rozpuszczalnikiem chlorowanym.

Z tej analizy wynika jednoznacznie, że obniżenie kosztów użycia surfaktanta ma najważniejsze znaczenie dla obniżenia całkowitego kosztu projektu surfaktant- kosolwent. Jedną z dróg do tego jest zwracanie surfaktanta do powtórnego użycia. Recykling surfaktanta jest podstawą przykładu wyjściowego dla Terenu A, chociaż nie przewidziano tu recyklingu alkoholu. W przykładzie wyjściowym dla Terenu B nie przewidziano recyklingu, ponieważ nie jest znana technologia pozwalająca na komercyjne rozdzielanie surfaktanta od węglowodorów naftowych. Jeśli taka technologia zostanie opracowana i surfaktant będzie mógł zostać odzyskany, koszty będą w dużym terenie takie jak przedstawione w przykładzie 2 w tablicy 6-8 i 6-10. W tym przykładzie przyjęliśmy wzrost kosztów kapitałowych o \$900,000, co ma pokryć użycie nieznanego systemu utylizacji. Zakładamy, że całkowita ilość roztworu surfaktanta w układzie z recyklingiem będzie równa pierwszej objętości porów plus pokrycie strat, z powodu sorpcji i biodegradacji w ilości 20 procent każdej kolejnej objętości porów. Koszt jednostkowy na jeden hektar w wersji z recyklingiem obniży się od \$7.6 milion na hektar (\$3.1 milion na akr) do \$3.8 na hektar (\$1.5 na akr). Recykling surfaktanta obniży całkowity koszt dla Terenu B o około 50 procent.

Podobnie jak dla małego terenu, hipotetyczne optimum dla dużego terenu zostało opracowane w oparciu o następujące założenia :

- Jednostkowy koszt jednego z surfaktantów, AOT, obniży się z obecnej ceny rynkowej \$2.88 za funt do \$1 za funt.

- System zadziała odpowiednio przy 2 PV, zamiast przy 4 PV jak w przykładzie wyjściowym.

- Układ działa efektywnie przy stężeniu surfaktanta 1 procent.

- Można opracować układ utylizacji przewidujący recykling o koszcie kapitałowym o połowę niższym niż zastosowany w przykładzie wyjściowym.

- Można zredukować koszt analizy próbek.

- Badania laboratoryjne i próby polowe wykonano poprzednio.

- Oczyszczalnia ścieków jest już zbudowana na terenie, co eliminuje koszt kapitałowy układu utylizacji ścieków.

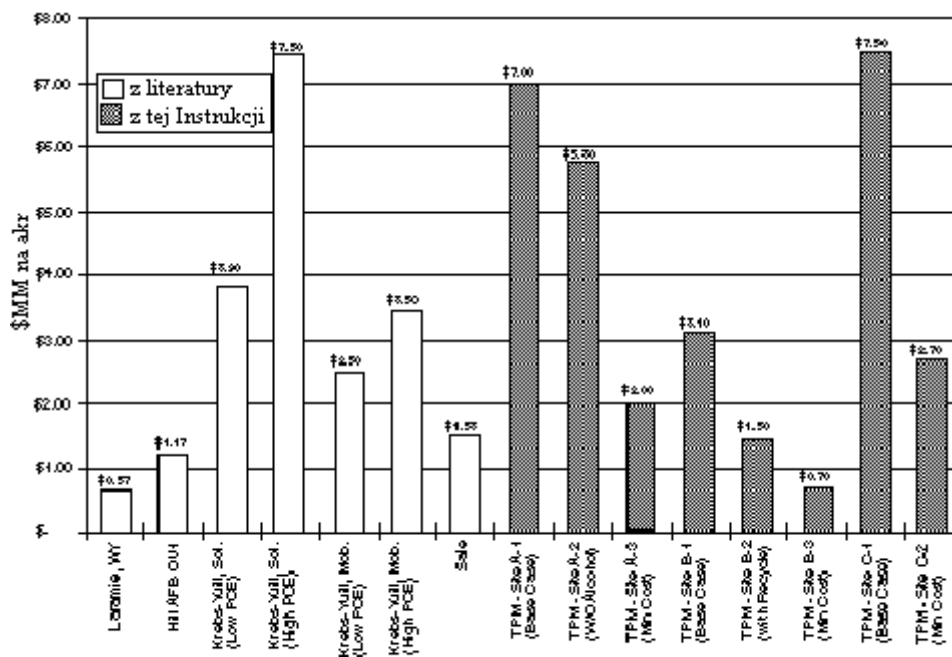
- Układ może być efektywniej użytkowany, przy mniejszych kosztach ruchowych (robocizny i czynników)

Przykład 3 w tablicach 6-8 i 6-10 przedstawia koszty układu, wyliczone przy powyższych założeniach. Koszt jednostkowy obniża się do \$1.7 milion za hektar (\$0.7 milion za akr). Choć jest możliwe obniżyć koszty bardziej, jest mało prawdopodobne aby obniżka ta była duża. Nie można ocenić efektywności takiego układu o zminimalizowanych kosztach ani go zweryfikować.

Podobne ćwiczenia dla Terenu C przyniosły rezultaty optymalizacji. przedstawiane jako przykład 2 w tablicy 6-9 i 6-10.

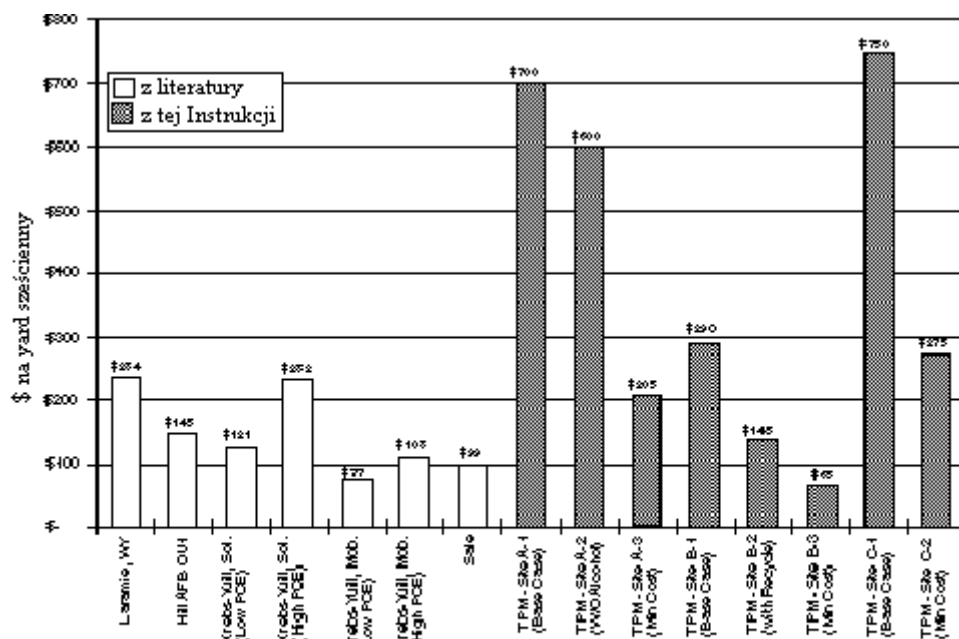
### 6.3.3 Podsumowanie Oszacowań Kosztów i Porównanie do Innych Kosztów

Oszacowania kosztów, wykonane tutaj, porównaliśmy z innymi oszacowaniami kosztów projektów surfaktant-kosolwent, spotykanymi w literaturze. Trzeba odnotować, że szacunki kosztów sporządzono w oparciu o projekty koncepcyjnych, a nie na podstawie kosztów projektów wdrożonych w pełnej skali. Również warto zauważyć, że nie wiadomo czy spotykane w literaturze szacunki kosztów zawierają wszystkie ich składniki. W związku z tym oszacowania kosztów nie są w pełni porównywalne.

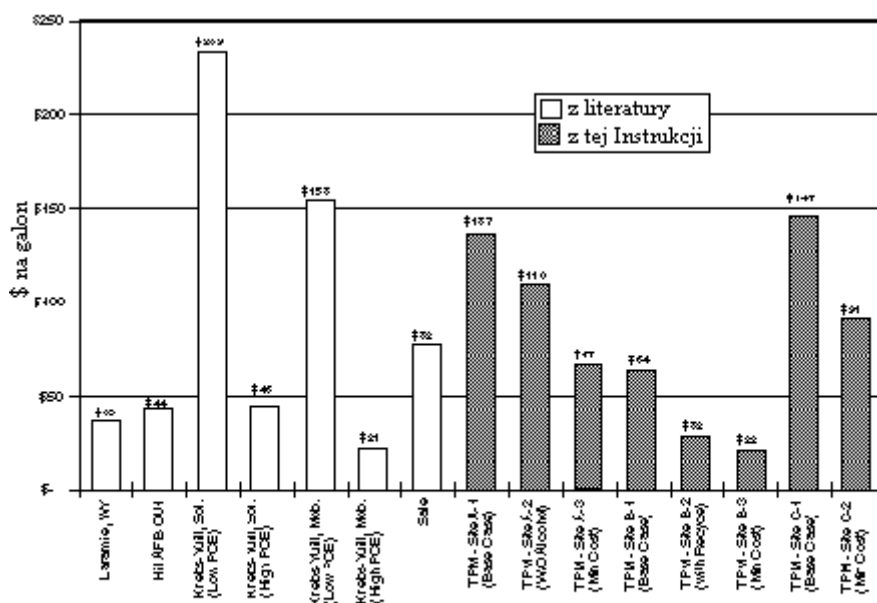


rys. 6-5  
podsumowanie oszacowań kosztów (\$ na akr)

Rysunki 6-5, 6-6, i 6-7 są podsumowaniem porównania przybliżeń kosztów, które zostały przypisane do określonych lokalizacji i znormalizowane do wspólnych jednostek. Informacje o założeniach normalizacji danych przedstawiamy w Dodatku D. Podkreślić trzeba, że założenia przyjmowane podczas normalizacji danych mogą w pewnych okolicznościach znacznie wpływać na ich wyniki. Jednym z najważniejszych założeń jest głębokość zanieczyszczeń. Yuill, i wsp. (1995) przyjmują głębokość zanieczyszczonego gruntu 6.2 m (20 ft), podczas gdy przy opracowaniu tej instrukcji przyjęliśmy głębokość 2 m (6.4 ft). Głębokość ma duży wpływ na projekt układu wymywania i koszt liczony na objętość zanieczyszczonego gruntu. Objętość odzyskanego NAPL również jest trudno oszacować. Wynikają stąd kolejne trudności w porównaniu kosztów.



rys. 6-6  
podsumowanie oszacowań kosztów (\$ na objętość skażonego gruntu)

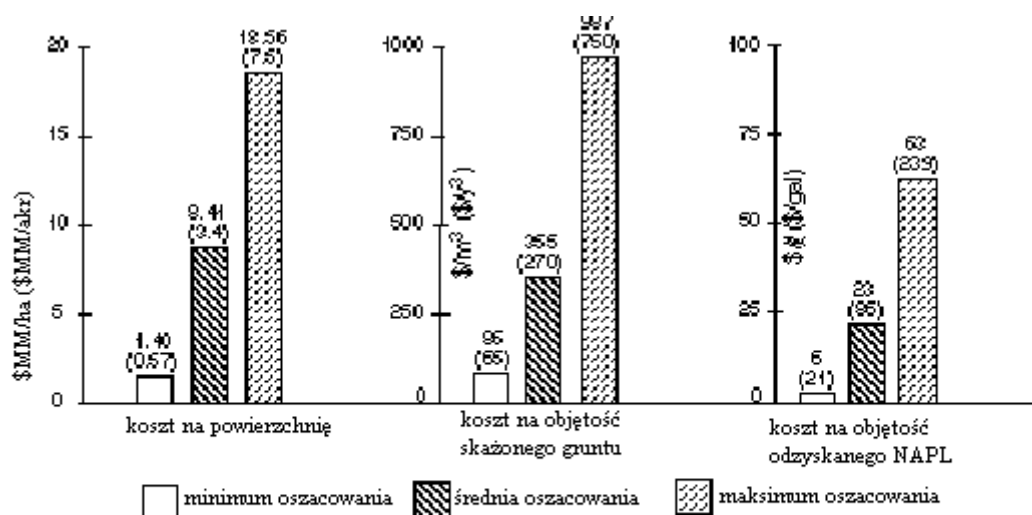


rys. 6-7  
podsumowanie oszacowań kosztów (\$ na objętość odzyskanych NAPL )

Opracowane tu oszacowania kosztów dla trzech hipotetycznych przykładów mieszczą się w zakresie wyższych kosztów, w porównaniu do cytowanych w literaturze, w zależności od zastosowanego parametru normalizacyjnego. Krebs-Yuill, i wsp. (1996) opracowali koszty dla licznych hipotetycznych terenów, aż do 2 akrów, i dla wielu scenariuszy usuwania PCE (rozpuszczanie i uruchomienie, dla wysokich i niskich poziomów zanieczyszczeń). Całkowity koszt dla terenu o powierzchni 2 akrów wynosi od \$6.2 do \$18.6 milion na hektar (\$2.5 do \$7.5 milion na akr). Kwoty te nie obejmują działań przygotowawczych, omówionych uprzednio. CH2M HILL (1993) przygotowała oszacowanie kosztów dla przypuszczalnego uruchomienia wmywania surfaktantem w Laramie, Wyoming. Koszt wmywania

surfaktantem tego ogromnego terenu (100 akrów) wyniósł \$1.4 milion na hektar (\$0.56 milion na akr). Wstępne oszacowanie kosztów dla 8-akrowego terenu zanieczyszczeń w Hill AFB OU1 (Montgomery Watson, 1995), które nie obejmowało przygotowań wstępnych oraz innych kosztów, opiewa na \$2.9 milion na hektar (\$1.2 milion na akr). Sale (1996) opracował koszt odkażania dla hipotetycznego małego terenu o zwartych glebach. Koszt z tego oszacowania, przypuszczalnie nie obejmującego wszystkich nakładów, wyniósł \$3.8 milionów na hektar (\$1.5 milion na akr). Zauważyć warto, że wszystkie te oszacowania dotyczyły głębokości zanieczyszczeń terenu nie większych niż 15 m (49 ft) poniżej powierzchni gruntu.

Rysunki 6-5, 6-6, i 6-7 ilustrują wielką zmienność wartości oszacowań kosztów. Podsumowanie danych o minimum, maksimum i wartości średniej oszacowań kosztów, prezentujemy na rysunku 6-8. Szeroki zakres oszacowań dowodzi potrzeby prowadzenia oszacowań specyficznych dla danego terenu. Wartości prezentowane na rysunku 6-8 nie wynikają z naukowego lub systematycznego opracowania możliwych kosztów i powinny być ostrożnie analizowane.



rys 6-8  
średnia i zakres oszacowań kosztów

Podsumowując powyższe, należy spodziewać się, że koszt zastosowania wymywania surfaktant-kosolwent może zawierać się od \$1.4 milion na hektar (\$0.57 milion na akr) dla bardzo dużych terenów do pomiędzy \$2.9 a \$18 milion na hektar (\$1.2 do \$7.5 milion na akr) dla częściej spotykanych terenów o powierzchni 1 do 2 akrów. Wyrażone w jednostkach objętości zanieczyszczonego gruntu, koszty zawierać będą się w zakresie od \$86 do 987 za metr sześcienny (\$65 do \$750 za jard sześcienny); a wyrażone w jednostkach objętości usuniętego NAPL, zawierać się będą między \$6 do \$63 za litr (\$21 do \$239 za galon).

Koszty te lokują się na górnych poziomach kosztów zwykle stosowanych technologii ex situ. Na przykład Department of Defense, Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide (DOD, 1996) stwierdza, że koszt użycia niskotemperaturowej desorpcji termicznej (LTTD) mieści się w zakresie od \$40 do \$100 za tonę (\$60 do \$148 za jard sześcienny typowego gruntu). Dla głęboko ulokowanych zanieczyszczeń, dodatkowo nalicza się \$5 do \$20 za jard z tytułu wydobywania gruntu (włącznie z usunięciem czystego nadkładu).

Dodatkowe \$10 należy zarezerwować na ewentualną wymianę zanieczyszczonego gruntu. Razem składa się to na koszt w zakresie od \$75 do \$178 za yard sześcienny. Oszacowania te są dość stare, a warunki rynkowe zdają się obniżyć nieco te szacunki. Wydobycie gruntu i LTTD, są jedną z możliwych alternatyw dla odkażania miejsc omawianych w tej Instrukcji. Inną prawdopodobnie tańszą technologią ex situ jest ekstrakcja próżniowa z hałdy wydobytego gruntu.

Opracowano oszacowania kosztów dla ekstrakcji wody gruntowej, połączonej z ekstrakcją próżniową gruntu, które mogą być konkurencyjnymi technologiami in situ dla niektórych terenów. Koszty tych przykładów przedstawiono w Dodatku C. Mieszczą się one w zakresie od \$2 do \$5.2 milionów za hektar (\$0.8 do \$2.1 milion za akr). Wyrażone w jednostkach objętości zanieczyszczonego gruntu mieszczą się w zakresie od \$102 do \$260 za metr sześcienny (\$78 do \$200 za yard sześcienny). Są to koszty niewiele mniejsze niż przedstawione wcześniej oszacowania dla wymywania surfaktant-kosolwent.

Koszty więc technologii wymywania surfaktant-kosolwent mogą zmieścić się w zakresie porównywalnych do innych konkurencyjnych technologii, o ile koszt użycia niektórych składników zostanie utrzymany na niskim poziomie. Obniżenie kosztów chemikaliów, utylizacji odpadów, i utylizacji pozyskiwanych płynów, ma kluczowe znaczenie dla obniżenia całkowitego kosztu wdrożenia tego systemu. Wraz z dalszym rozwojem technologii spodziewamy się szybkiego obniżania kosztów.

## Część 7

### Przyszłe Badania Naukowe

---

Wymywanie z udziałem surfaktanta i kosolwenta jest nową i rozwijającą się technologią, która wymaga dalszego opracowania dla uznania jej za rutynową dla zastosowań w miejscach zanieczyszczonych niebezpiecznymi odpadami. Prace naukowe, skierowane na opracowanie i rozwój wymywania surfaktant-kosolwent dla celów odkażania pod powierzchnią gruntu, są obecnie prowadzone w szeregu instytucjach naukowych na świecie. W czasie następnych pięciu lat można spodziewać się dużego postępu i szeregu innowacji. Poniżej wymieniamy dziedziny badań wymagające szczególnej uwagi :

- Usprawnienie metod obróbki pozyskiwanych płynów.
- Kinetyka wymiany masy między NAPL i chemikaliami z iniekcji
- Dyfuzja ze struktur o niskiej przenikalności
- Poprawa transportu w strukturach porowatych heterogenicznych i w spękanej skale.
- Charakteryzacja terenu dla mapowania stref zanieczyszczonych NAPL
- Ograniczenie pionowego uruchomienia DNAPL
- Degradacja surfaktantów i kosolwentów, wraz z zagrożeniem od resztek chemikaliów
- Odtworzenie warstwy wodonośnej
- Poprawienie korzyści w aspektach ograniczenia zagrożenia i innych wymagań ochrony terenu przez wymywanie surfaktant-kosolwent.

## Bibliografia

- Abdul, A.S., and Ang, C.C. 1994. "In-Situ Surfactant Washing of Polychlorinated Biphenyls and Oils from a Contaminated Field Site: Phase II Pilot Study," *Ground Water*, Vol. 32, No. 5, pp. 727-734.
- Abdul, A.S., Gibson, T.L., Ang, C.C., Smith, J.C., and Sobczynski, R.E. 1992. "In-Situ Surfactant Washing of Polychlorinated Biphenyls and Oils from a Contaminated Aquifer," *Ground Water*, Vol. 30, No. 2, pp. 219-231.
- Abdul, S.A., and Gibson, T.L. 1991. "Laboratory Studies of Surfactant-Enhanced Washing of Polychlorinated Biphenyl from Sandy Materials," *Environmental Science & Technology*, Vol. 25, No. 4, pp. 665-671.
- Abdul, A.S., Gibson, T.L., and Rai, D.N. 1990. "Selection of Surfactants for Removal of Petroleum Products from Shallow Sandy Aquifers," *Ground Water*, Vol. 28, No. 6, pp. 920-926.
- Abrams, A. 1975. "The Influence of Fluid Viscosity, Interfacial Tension, and Flow Velocity on Residual Oil Saturation," *Society of Petroleum Engineers Journal*, pp. 437-447.
- Abriola, L.M., Pennell, K.D., Pope, G.A., Dekker, T.J., and Luning-Prak, D.J. 1995. "Impact of Surfactant Flushing on the Solubilization and Mobilization of Dense Nonaqueous-Phase Liquids." Chapter 2 in *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, D.A. Sabatini, R.C. Knox, and J.H. Harwell, Eds., ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington.
- Abriola, L.M., Dekker, T.J., and Pennell, K.D. 1993. "Surfactant Enhanced Solubilization of Residual Dodecane in Soil Columns 2: Mathematical Modeling," *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 12, pp. 2341-2351.
- Adeel, Z., and Luthy, R.G. 1995. "Concentration-Dependent Regimes in Sorption and Transport of a Nonionic Surfactant in Sand-Aqueous Systems." Chapter 4 in *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, D.A. Sabatini, R.C. Knox, and J.H. Harwell, Eds., ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington.
- American Petroleum Institute (API). 1979. "Underground Movement of Gasoline on Ground Water and Enhanced Recovery by Surfactants." API Publication No. 4317, Submitted by Texas Research Institute.
- American Standards Testing Methods. 1995. *Standard Guide for Developing Conceptual Site Models for Contaminated Sites*. Designation: E 1689-95, Philadelphia, Pennsylvania.
- American Standards Testing Methods. 1985. "Petroleum Products and Lubricants," *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 05.01, Philadelphia, Pennsylvania.
- Ang, C.C., and Abdul, A.S. 1991a. "Aqueous Surfactant Washing of Residual Oil Contamination from Sandy Soil," *Ground Water Monitoring Review*, Vol. 11, No. 2, pp. 121-127.
- Ang, C.C., and Abdul, A.S. 1991b. "A Laboratory Study of the Biodegradation of an Alcohol Ethoxylate Surfactant by Native Soil Microbes," *Journal of Hydrology*, Vol. 138, pp. 191-209.
- Ang, C.C., and Abdul, A.S. 1994. "Evaluation of an Ultrafiltration Method for Surfactant Recovery and Reuse During In Situ Washing of Contaminated Sites: Laboratory and Field Studies," *Ground Water Monitoring and Remediation*.
- Ankley, G.T., and Burkhard, L.P. 1992. "Identification of Surfactants as Toxicants in a Primary Effluent," *Environmental Toxicology*, Vol. 11, pp. 1235-1248.

- Annable, M.D., Rao, P.S.C., Graham, W.D., Hatfield, K., and Wood, A.L. 1996a. "Use of Partitioning Tracers for Measuring Residual NAPL: Results From a Field-Scale Test." Accepted for publication in the *Journal of Environmental Engineering*.
- Annable, M.D., Rao, P.S.C., Sillan, R.K., Hatfield, K., Graham, W.D., Wood, A.L., and Enfield, C.G.. 1996b. "Field-Scale Application of In-Situ Cosolvent Flushing: Evaluation Approach." Proceedings of the Non-Aqueous Phase Liquid Conference, ASCE, Washington D.C., pp. 212-220.
- Annable, M.D., Jawitz, J.W., Rao, P.S.C., and Rhue, R.D. 1996c. "Field Testing of a Surfactant-Alcohol Mixture for In-Situ NAPL Solubilization as a Microemulsion." Presented at the 2nd Annual Conference on Remediation, Houston, Texas, pp. 75-77.
- Annable, M.D., Rao, P.S.C., Hatfield, K., Graham, W.D., and Wood, A.L. 1994. "Use of Partitioning Tracers for Measuring Residual NAPL distribution in a Contaminated Aquifer: Preliminary Results from a Field Scale Test." Proceedings of the 2nd Tracer Workshop, University of Texas, Austin, November 14 & 15.
- Appelo, C.A.J. 1994. "Some Calculations on Multicomponent Transport with Cation Exchange in Aquifers," *Ground Water*, Vol. 32, No. 6, pp. 968-975.
- Bae, J.H. 1995. "Glenn Pool Surfactant-Flood Expansion Project-A Technical Summary," *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 10, No. 2, pp. 123-128.
- Bae, J.H., and Petrick, C.B. 1977. "Adsorption/Retention of Petroleum Sulfonates in Berea Cores," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 17, pp. 353-357.
- Banerjee, 1984. "Solubility of Organic Mixtures in Water," *Environmental Science & Technology*, Vol. 18, pp. 587-591.
- Baran, J.R., Pope, G.A., Wade, W.H., and Weerasooriya, V. 1994a. "Phase Behavior of Water/Perchloroethylene/Anionic Surfactant Systems," *Langmuir*, Vol. 10, pp. 1146-1150.
- Baran, J.R., Pope, G.A., Wade, W.H., Weerasooriya, V., and Yapa, A. 1994b. "Microemulsion Formation with Chlorinated Hydrocarbons of Differing Polarity," *Environmental Science & Technology*, Vol. 28 pp. 1361-1366.
- Baviere, M., Ruaux, E., and Defives, D. 1993. "Sulfonate Retention by Kaolinite at High pH-Effect of Inorganic Anions," *SPE Reservoir Engineering*, pp. 123-127.
- Bear, J. 1972. *Flow Through Porous Media*, Elsevier.
- Beckstrom, R.C., and Van Tuyl, F.M. 1927. "The Effect of Flooding Oil Sands with Alkaline Solutions," *Bulletin*, American Association of Petroleum Geologists, pp. 223-235.
- Boethling, R.S. 1984. "Environmental Fate and Toxicity in Wastewater Treatment of Quaternary Ammonium Surfactants," *Water Resources Research*, Vol. 18, No. 9, pp. 1061-1076.
- Bor-Jier Shiau, Sabatini, D.A., and Harwell, J.H. 1994. "Solubilization and Microemulsification of Chlorinated Solvents Using Direct Food Additive (Edible) Surfactants," *Ground Water*, Vol. 32, No. 4, pp. 561-569.
- Bourrell, M., and Chambu, C. 1983. "The Rules for Achieving High Solubilization of Brine and Oil by Amphiphilic Molecules," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 23, pp. 3273-38.
- Brandes, D. 1992. "The Effect of Phase Behavior on Residual Dense Nonaqueous Phase Liquid Displacement from Porous Media by Alcohol Flooding." Masters Thesis, Clemson University, South Carolina.
- Brewster, M.L., Annan, A.P., Greenhouse, J.P., Kueper, B.H., Olhoeft, G.R., Redman, J.D., and Sander, K.A. 1995. "Observed Migration of a Controlled DNAPL Release by Geophysical Methods," *Journal of Ground Water*, Vol. 33, No. 6, pp. 977-987.

Brown, C.L., Delshad, M., Dwarakanath, V., Jackson, R.E., Londergan, J.T., Meinardus, H.W., McKinney, D.C., Oolman, T., Pope, G.A., and Wade, W.H. 1996. "A Successful Demonstration of Surfactant Flooding of an Alluvial Aquifer Contaminated with DNAPL." Submitted to *Environmental Science & Technology*.

Brown, C.L., Pope, G.A., Abriola, L.M., and Sepehrnoori, K. 1994. "Simulation of Surfactant Enhanced Aquifer Remediation," *Water Resources Research*, Vol. 30, No. 11, pp. 2959-2977.

Brusseau, M.L., Miller, R.M., Zhang, Y., Wang, X., and Bai, G-Y. 1995. "Biosurfactant- and Cosolvent-Enhanced Remediation of Contaminated Media." Chapter 7 in *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, D.A. Sabatini, R.C. Knox, and J.H. Harwell, Eds., ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington.

Cayias, J.L., Schechter, R.S., and Wade, W.H. 1976. "Modeling Crude Oils for Low Interfacial Tension," *Society of Petroleum Engineers Journal*. pp. 351-357.

Cayias, J.L., Schechter, R.S., and Wade, W.H. 1975. "The Measurement of Interfacial Tension via the Spinning Drop Technique," *Adsorption at Interfaces*, American Chemical Society Symposium Series, Vol. 8, Washington D.C., pp. 234248.

CH2M HILL and Surtek. 1995. "March Air Force Base OU3: Bench-Scale Testing for Surfactant Removal of JP-4 from Soil." Draft Report.

CH2M HILL. 1993. "UPRR Laramie Tie Plant Site Draft Corrective Measures Study Report." Submitted to U.S. Environmental Protection Agency, Region VIII, Denver, Colorado.

CH2M HILL. 1990. "Union Pacific Railroad Laramie Tie Plant In Situ Treatment Process Development Program: Milestone IV Report."

Chan, K.S., and Shah, D.O. 1981. "The Physico-Chemical Conditions Necessary to Produce Ultralow Interfacial Tension at the Oil/Brine Interface," In *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, Plenum Press, New York, pp. 5372.

Chang, H.L. 1978. "Polymer Flooding Technology - Yesterday, Today, and Tomorrow," *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 30, pp. 1113-1128.

Chown, J.C., Kueper, B.H., and McWhorter, D.B. 1997. "The Use of Upward Hydraulic Gradients to Arrest Downward DNAPL Migration in Rock Fractures," *Journal of Ground Water*, In Press.

Claridge, E.L., Chairman Editorial Committee. 1988. *Surfactant/Polymer Chemical Flooding*, SPE Reprint Series No. 24., Vol. I and II, Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas.

Clarke, A.N., Mutch, R.D. Jr., Wilson, J.D., and Oma, K.H. 1992. "Design and Implementation of Pilot Scale Surfactant Washing/Flushing Technologies Including Surfactant Reuse," *Water Science Technology*, Vol. 26, No. 1-2, pp. 127-135.

Cohen, R.M., and Mercer, J.W. 1993. *DNAPL Site Evaluation*, C.K. Smokley, CRC Press, Boca Raton, Florida.

Corey, A.T. 1986. *Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media*, Water Resources Publications.

Deistic, J.J., and Smith, J.A. 1995. "Effect of Triton X-100 on the Rate of Trichloroethene Desorption from Soil to Water," *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 4.

Deutsch, J.J., and Smith, J.A. 1994. "Surfactant Enhanced Remediation of Ground Water at Picatinny Arsenal, New Jersey." In *U.S. Geological Survey Toxins Substances Hydrology Program-Proceedings of the Technical Meeting, Colorado Springs, Colorado, September 20-24, 1993*, D.W. Morganwalp, and D.A. Aronson, Eds., U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 94-4015.

Delshad, M., Pope, G.A., and Sepehrnoori, K. 1996. "A Compositional Simulator for Modeling Surfactant Enhanced Aquifer Remediation, 1: Formulation," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 23, pp. 303-327.

Department of Defense. 1996. "Remedial Technologies Screening Matrix and Reference Guide." In <http://clu-in.com>, NTIS PB95-104782, February 13.

Di Cesare, D., and Smith, J.A. 1994. "Effects of Surfactants on the Desorption Rate of Nonionic Organic Compounds from Soil to Water," *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 134, pp. 1129.

Di Toro, D.M, Dodge, L.J., and Hand, V.C. 1990. "A Model for Anionic Surfactant Sorption," *Environmental Science & Technology*, Vol. 24, No. 7, pp. 1013-1020.

Diallo, M.S., Abriola, L.M., and Weber, W.J. 1994. "Solubilization of Nonaqueous Phase Liquid Hydrocarbons in Micellar Solutions of Dodecyl Alcohol Ethoxylates," *Environmental Science & Technology*, Vol. 28, No. 11, pp. 1829-1837.

Dubois, M.K., Gilles, J.K., Hamilton, J.K. Rebers, P.A., and Smith, F. 1956. "Pfizer Flocon 4800 Procedure-Phenol/Sulfuric Acid Method," *Analytical Chemistry*, Vol. 28, pp. 3503-352.

Dynamac Corporation. 1996. "Hill Air Force Base, Utah: Draft Phase II Work Plan for Eight Treatability Studies at Operable Unit 1." USAF Contract No. 2208.1211.

Eckenfelder, W.W., and Musterman, J.L. 1995. *Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania.

Edwards, D.A., Luthy, R.G., and Liu, Z. 1991. "Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions," *Environmental Science & Technology*, Vol. 25, No. 1, pp. 127-133.

Enhanced Energy Recovery News. 1995. "Esters Key to Low Interfacial Tension," Vol. 19, No. 1.

Epton, S.R. 1948. *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 44, pp. 226-230.

Falta, R.W., Brame, S.E., Lee, C.M., Coates, J.T., Wright C., Price, S., Haskell, P., and Roeder, E. 1996. "A Field Test of NAPL Removal by High Molecular Weight Alcohol Injection." Proceedings, NAPLs in the Subsurface Environment: Assessment and Remediation, American Society of Civil Engineers, Washington, D.C., pp. 257-268.

Farr, A.M., Houghtilan, R.J., and McWhorter, D.B. 1990. "Volumen Estimationi of Light Non-Aqueous Phase Liquids In Porous Media." *Ground Water*, Vol. 28, No. 1.

Federal Remediation Technologies Roundtable. 1995. *Guide to Documenting Cost and Performance for Remediation Projects*. EPA-542-B-95-002.

Feenstra, S., Mackay, D.M., and Cherry, J.A. 1991. "Presence of Residual NAPL Based on Organic Chemical Concentrations in Soil Samples," *Ground Water Monitoring Review*, Vol. II, No. 2, pp. 128-136.

Feenstra, S. 1990. "Evaluation of Multi-Component DNAPL Source By Monitoring of Dissolved Phase Concentrations." Proceeding of the International Conference on Subsurface Contamination By Immiscible Fluids, K.U. Weyer, Ed., International Association of Hydrologists, Calgary, Alberta, April 18-20, pp. 62-72.

Fetter, C.W. 1993. *Contaminant Hydrogeology*, MacMillan.

Fountain, J.C. 1993. "Extraction of Organic Pollutants Using Enhanced Surfactant Flushing-Part II, Pilot Scale Field Trial at Corpus Christi, Texas." Submitted to the New York State Center for Hazardous Waste Management, State University of New York at Buffalo, 207 Jarvis Hall.

Fountain, J.C. 1992. "Surfactant-Enhanced Recovery of DNAPLs." Pre-Conference Seminar Proceedings: Detection and Restoration of DNAPLs in Ground Water at Hazardous Waste Sites, Water Environment Federation 65th Annual Conference and Exposition, September 2024.

Fountain, J.C., and Hodge, D.S. 1992. "Project Summary: Extraction of Organic Pollutants Using Enhanced Surfactant Flushing, Initial Field Test (Part I)." New York State Center for Hazardous Waste Management, State University of New York at Buffalo, 207 Jarvis Hall, Buffalo, New York.

Fountain, J.C., Klimek, A., Beikirch, M.G., and Middleton, T.M. 1991. "The Use of Surfactants for In-Situ Extraction of Organic Pollutants from a Contaminated Aquifer," *Journal of Hazardous Materials*, Special Issue on In-Situ Remediation, Vol. 28, pp. 295-311.

Fountain, J.C., Starr, R.C., Middleton, T., Beikirch, M., Taylor, C., and Hodge, D. 1996. "A Controlled Field Test of Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation," *Journal of Ground Water*, Vol. 34, No. 5, pp. 910-916.

Frick, F.F., and Taylor, W.R. 1962. *Petroleum Production Handbook*. Second Printing, Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, Texas.

Gannon, K.O., Bibring, P., Raney, K., Ward, J.A., and Wilson, D.J. 1989. "Soil Clean Up by In-Situ Surfactant Flushing III - Laboratory Results," *Separation Science and Technology*, Vol. 24, No. 14, pp. 1073-1094.

Gao, S., Li, H., Yang, Z., Pitts, M.J., Surkalo, H., and Wyatt, K. 1996. "Alkaline-Surfactant-Polymer Pilot Performance of the West Central Saertu, Daqing Oil Field," *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 11, No. 3, pp. 181-188.

Gogarty, W.B., and Tosch, W.C. 1968. "Miscible-Type Waterflooding: Oil Recovery with Micellar Solutions," *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 20, pp. 1407-1414.

Graciaa, A., Fortney, L.N., Schechter, R.S., Wade, W.H., and Yiv, S. 1982. "Criteria for Structuring Surfactants to Maximize Solubilization of Oil and Water: Part 1 - Commercial Nonionics," *Society of Petroleum Engineers Journal*, pp. 743-749.

Gupta, S.P. 1980. "Compositional Effects on Displacement Mechanisms of the Micellar Fluid Injected in the Sloss Field Test," SPE paper no. 8827. Proceedings of SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, pp. 175-188.

Hayden, N.J. and Van der Hoven, E.J. 1996. "Alcohol Flushing for Enhanced Removal of Coal Tar from Contaminated Sites," *Water Environment Research*, Vol. 68, No. 7, pp. 1165-1171.

Hayworth, J.S., and Burris, D.R. 1996. "Modeling Cationic Surfactant Transport in Porous Media," *Journal of Ground Water*, Vol. 34, No. 2, pp. 274-282.

Healy, R.N., and Reed, R.L. 1975. "Physicochemical Aspects of Microemulsion Flooding," *Society of Petroleum Engineers Journal*, pp. 87-103.

Hill, H.J., and Lake, L.W. 1978. "Cation Exchange in Chemical Flooding: Part 3 - Experimental," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 18, pp. 445-456.

Hirasaki, G.J., Miller, C.A., Szafranski, R., Lawson, J.B., and Akiya, N. 1996. "Surfactant/Foam Process for Aquifer Remediation," SPE paper no. 37257. To be presented at the SPE International Symposium on Oil Field Chemistry, Houston, Texas, February 18-21, 1997.

Hirasaki, G.J. 1982. "Ion Exchange with Clays in the Presence of Surfactant," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 22, pp. 181-192.

Holm, L.W. 1971. "Use of Soluble Oils for Oil Recovery," *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 23, pp. 1475-1483.

Holsen, T.M., Taylor, E.R., Seo, Y-C., and Anderson, P.R. 1991. "Removal of Sparingly Soluble Organic Chemicals from Aqueous Solutions with Surfactant-Coated Ferrihydrite," *Environmental Science & Technology*, Vol. 25, No. 9, pp. 1585-1589.

Honarpour, M., Koederitz, L., and Harvey, A.H. 1986. *Relative Permeability of Petroleum Reservoirs*, CRC Press, Boca Raton, Florida.

Imhoff, P.T., Gleyzer, S.N., McBride, J.F., Vancho, L.A., Okuda, I., and Miller, C.T. 1995. "Cosolvent-Enhanced Remediation of Residual Dense Nonaqueous Phase Liquids: Experimental Investigation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 8, pp. 1966-1976.

Intera, Inc. 1997. Update on U.S. Department of Energy PORTS project.

Intera, Inc. 1996. "Phase I Work Plan: Demonstration of Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation of DNAPLs at Hill Air Force Base." Prepared for the Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas.

Intera, Inc. and State University of New York (SUNY) at Buffalo. 1995. "The In-Situ Decontamination of Sand and Gravel Aquifers by Chemically Enhanced Solubilization of Multiple-Component DNAPLs with Surfactant Solutions. Phase I Final Topical Report: Laboratory and Pilot Field-Scale Testing." Submitted to Morgantown Energy Technology Center, U.S. Department of Energy.

Jackson, R.E., and Pickens, J.F. "Determining Location and Composition of Liquid Contaminants in Geologic Formations," U.S. Patent No. 5,319,966.

Jackson, R.E. 1993. "Surfactant-Enhanced Remediation of DNAPL Zones in Granular Aquifer Systems," *Remediation*, pp. 77-91.

Jafvert, C.T., Chu, W., and Van Hoof, P.L. 1995. "A Quantitative Structure-Activity Relationship for Solubilization of Nonpolar Compounds by Nonionic Surfactant Micelles." Chapter 3 in *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, D.A. Sabatini, R.C. Knox, and J.H. Harwell, Eds., ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington.

Jafvert, C.T., and Heath, J.K. 1991. "Sediment- and Saturated-Soil-Associated Reactions Involving an Anionic Surfactant (Dodecylsulfate). 1. Precipitation and Micelle Formation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 25, No. 6, pp. 1031-1038.

Jawitz, J.W., M.D. Annable, P.S.C. Rao, and D. Rhue. 1997. "Field Testing of a Surfactant-Alcohol Mixture For In-Situ NAPL Solubilization As A Single-Phase Microemulsion," Extended Abstract. To be presented at the ACS annual meeting in San Francisco, April 1997.

Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D.C., Pope, G.A., Sepehmouri, K., Tilburg, C.E., and Jackson, R.E. 1995. "Partitioning Tracer Test for Detection, Estimation, and Remediation Performance Assessment of Subsurface Nonaqueous Phase Liquids," *Water Resources Research*, Vol. 31, No. 5, pp. 1201-1211.

Jones, S.C., and Roszelle, W.O. 1978. "Graphical Techniques for Determining Relative Permeability from Displacement Experiments," *Journal of Petroleum Engineering*, Vol. 30, pp. 807-817.

Kile, D.E., and Chiou, C.T. 1989. "Water Solubility Enhancements of DDT and Trichlorobenzene by Some Surfactants Below and Above the Critical Micelle Concentration," *Environmental Science & Technology*, Vol. 23, No. 7, pp. 832-838.

Knox, R.C., Sabatini, D.A., Harwell, J.H., Brown, R.E., West, C.C., Blaha, F., and Griffin, C. 1996. "Surfactant Remediation Field Demonstration Using a Vertical Circulation Well." Submitted to *Ground Water*.

Krebs-Yuill, B., Harwell, J.H., Sabatini, D.A., Quinton, G.E., and Shoemaker, S.H. 1996. "Economic Study of Surfactant-Enhanced Pump-and-Treat Remediation." Presented at the 69th Annual Conference and Exposition of the Water Environment Federation, October 59, Dallas, Texas.

Krebs-Yuill, B., Harwell, J.H., Sabatini, D.A., and Knox, R.C. 1995. "Economic Considerations in Surfactant-Enhanced Pump-and-Treat Remediation." Chapter 19 in *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*; ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington.

Kueper, B.H. 1989. "The Behavior of Dense, Non-Aqueous Phase Liquids in Heterogeneous Porous Media." Ph.D. Dissertation, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

Kueper, B.H., Abbot, W., and Farquhar, G. 1989. "Experimental Observations of Multiphase Flow in Heterogeneous Porous Media," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 5, pp. 83-95.

Kueper, B.H., and Frind, E.O. 1996. "Numerical Simulation of the Migration of Dense, Nonaqueous Phase Liquids (DNAPLs) in Porous Media." Chapter 4 in *Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Ground Water*, J.F. Pankow and J.A. Cherry, Eds., Waterloo Press, Portland, Oregon.

Kueper, B.H., and Frind, E.O. 1991. "Two-Phase Flow in Heterogeneous Porous Media. 2. Model Application," *Water Resources Research*, Vol. 27, No. 6, pp. 1058-1070.

Kueper, B.H., and Frind, E.O. 1988. "An Overview of Immiscible Fingering in Porous Media," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 2, No. 2, pp. 95-110.

Kueper, B.H., Haase, C.S., and King, H. 1992. "Leakage of DNAPL from Waste Impoundments Constructed In Fractured Rock and Clay: Theory and Case History," *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 29, pp. 234-244.

Kueper, B.H., Redman, J.D., Starr, R.C., Reitsma, S., and Mah, M. 1993. "A Field Experiment to Study the Behavior of Tetrachloroethylene Below the Watertable: Spatial Distribution of Residual and Pooled DNAPL," *Journal of Ground Water*, Vol. 31, No. 5, pp. 756-766.

Kueper, B.H., and McWhorter, D.B. 1991. "The Behavior of Dense, Nonaqueous Phase Liquids in Fractured Clay and Rock," *Journal of Ground Water*, Vol. 29, No. 5, pp. 716-728.

Lake, L.W. 1989. *Enhanced Oil Recovery*, Prentice Hall.

Lake, L.W., and Helfferich, F.G. 1978. "Cation Exchange in Chemical Flooding: Part 2 - The Effect of Dispersion, Cation Exchange and Polymer/Surfactant Adsorption on Chemical Flood Environment," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 18, pp. 435-444.

Larson, R.G., Davis, H.T., and Scriven, L.E. 1982. "Elementary Mechanisms of Oil Recovery by Chemical Methods," *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 34, pp. 243-258.

Leverett, M.C. 1941. "Capillary Behavior in Porous Solids," *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Ret. Eng.*, Vol. 142, pp. 152-169.

Lipe, K.M., Sabatini, D.A., Hasegawa, M.A., and Harwell, J.H. 1996. "Micellar-Enhanced Ultrafiltration and Air Stripping for Surfactant-Contaminant Separation and Surfactant Reuse," *Groundwater Monitoring Review*, Winter 1996, pp. 85-92.

Longino, B.L., and Kueper, B.H. 1995. "The Use of Upward Gradients to Arrest Downward DNAPL Migration in the Presence of Solubilizing Surfactants," *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 32, No. 2, pp. 296-308.

Lunn, S.D. and Kueper, B.H. 1997. "Removal of Pooled DNAPL from Saturated Porous Media Using Upward Gradient Alcohol Floods." Submitted for publication.

- Lunn, S.D., and Kueper, B.H. 1996. "Removal of DNAPL Pools Using Upward Gradient Ethanol Floods." *Proceedings of NAPLs in The Subsurface Environment: Assessment and Remediation*, American Society of Civil Engineers, Washington, D.C., pp. 345-356.
- Luthy, R.G., Dzombak, D.A., Peters, C., Ali, M.A., and Roy, S.B. 1992. "Solvent Extraction for Coal Tar." Technical Report No. TR-101845, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- Mackay, D., Shiuk, W.Y., and Ma, K.C. 1993. *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, Volume III, Lewis Publishers.
- Manji, K.H., and Stasiuk, B.W. 1988. "Design Considerations for Dome's David Alkali/Polymer Flood," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, Vol. 27, No. 3, pp. 49-54.
- Manlowe, D.J., and Radke, C.J. 1988. "A Pore-Level Investigation of Foam/Oil Interactions in Porous Media," SPE paper no. 18069.
- Marinelli, F., and Durnford, D.S., 1996. "LNAPL Thickness in Monitoring Wells Considering Hysteresis and Entrapment," *Ground Water*, Vol. 34, No. 3, p. 405.
- Martel, R., Gelinas, P.J., and Saumure, L. 1996. "Aquifer Washing by Micellar Solutions: 3-Field Test at the Thouin Sand Pit." Submitted to the *Journal of Contaminant Hydrology*.
- Mason, A.R., and Kueper, B.H. 1996. "Numerical Simulation of Surfactant Flooding to Remove Pooled DNAPL from Porous Media," *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, No. 11, pp. 3205-3215.
- Mendoza, C.A., Johnson, R.L., and Gillham, R.W. 1996. "Vapor Migration in the Vadose Zone." Chapter 6 in *Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Ground Water*. J.F. Pankow and J.A. Cherry, Eds., Waterloo Press, Portland, Oregon.
- Metcalf & Eddy, Inc. 1991. *Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse*. Third Edition, McGraw-Hill, Inc.
- Montgomery Watson. 1995. "Final Interim Report: Evaluation of Bench Test Results for the Surfactant Flushing Treatability Study at Operable Unit 1, Hill Air Force Base, Utah." USAF Contract No. 2208.0804.
- MSE Technology Applications. 1996. "Analysis of Technologies for the Separation, Recovery, and Recycling of Surfactants from DNAPL Remedial Actions." Prepared for U.S. Department of Energy, Pittsburgh Energy Technology Center, Contract No. DEAC2288ID12735.
- Narkis, N., and Ben-David, B. 1985. "Adsorption of Nonionic Surfactants on Activated Carbon and Mineral Clay," *Water Resources Research*, Vol. 19, No. 7, pp. 815-824.
- National Research Council (NRC). 1994. *Alternatives for Ground Water Cleanup*. Committee on Ground Water Cleanup Alternatives, Commission on Geosciences, Environment and Resources, National Academy Press, Washington D.C., 315 pp.
- Nelson, R.C. 1982. "The Salinity-Requirement Diagram - A Useful Tool in Chemical Flooding Research and Development," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 22, pp. 259-270.
- Nelson, R.C., and Pope, G.A. 1978. "Phase Relationships in Chemical Flooding," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 18, pp. 325-338.
- Oolman, T., Godard, S.T., Pope, G.A., Jin, M., and Kirchner, K. 1995. "DNAPL Flow Behavior in a Contaminated Aquifer: Evaluation of Field Data," *Journal of Ground Water Monitoring & Remediation*, Vol. 15, No. 4.

- Pankow, J.F., and Cherry, J.A., Eds. 1996. *Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Ground Water*, Waterloo Press, Portland, Oregon.
- Parker, B.L., Gillham, R.W., and Cherry, J.A. 1994. "Diffusive Disappearance of Dense, Immiscible Phase Organic Liquids in Fractured Geologic Media," *Journal of Ground Water*, Vol. 32, pp. 805-820.
- Pennell, K.D., Abriola, L.M., and Weber, W.J., Jr. 1993. "Surfactant-Enhanced Solubilization of Residual Dodecane in Soil Columns. 1: Experimental Investigation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 12, pp. 2332-2340.
- Pennell, K.D., Jin, M., Abriola, L.M., and Pope, G. 1994. "Surfactant Enhanced Remediation of Soil Columns Contaminated by Residual Tetrachloroethylene," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 16, pp. 35-53.
- Peters, C.A., and Luthy, R.G. 1993. "Coal Tar Dissolution in Water Miscible Solvents: Experimental Evaluation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, p. 2831.
- Piontek, K.R., and Simpkin, T.J. 1994. "Practicability of In Situ Bioremediation at a Wood-Preserving Site." In *Bioremediation of Chlorinated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*, R.E. Hinchee, A. Leeson, L. Semprini, and S.K. Ong, Eds., Lewis Publishers, pp. 117-128.
- Pitts, M.J., Surkalo, H., and Wyatt, K. 1995. "Design and Field Implementation of Alkaline-Surfactant-Polymer Chemical Enhanced Oil Recovery Systems." Proceedings of the UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, February 12-17, Vol. 1, pp. 795-803.
- Pitts, M.J., Wyatt, K., Sale, T.C., and Piontek, K.R. 1993. "Utilization of Chemical-Enhanced Oil Recovery Technology to Remove Hazardous Oily Waste from Alluvium," SPE/DOE paper no. 25153. presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, Louisiana, March 2-5, pp. 33-44.
- Pope, G.A., and Wade, W.H. 1995. "Lessons from Enhanced Oil Recovery Research for Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation." Chapter 11 in *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, D.A. Sabatini, R.C. Knox, and J.H. Harwell, Eds., ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington.
- Pope, G.A., Lake, L.W., and Helfferich, F.G. 1978. "Cation Exchange in Chemical Flooding: Part 1 - Basic Theory without Dispersion," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 18, pp. 418-434.
- Pope, G.A., Minquan, J., Dwarakanath, V., Rouse, B., and Sepehrnoori, K. 1994. "Partitioning Tracer Tests to Characterize Organic Contaminants." Proceedings of the 2nd Tracer Workshop, University of Texas, Austin, November 14 & 15.
- Potts, D.E., and Kuehne, D.L. 1988. "Strategy for Alkaline/Polymer Flood Design with Berea and Reservoir-Rock Corefloods," *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 3, pp. 1154-1152.
- Poulsen, M., and Kueper, B.H. 1992. "A Field Experiment to Study the Behavior of Tetrachloroethylene in Unsaturated Porous Media," *Environmental Science & Technology*, Vol. 26, No. 5, pp. 889-895.
- Pouska, G.A., Trost, P.B., and Day, M. 1989. "APS Remediation of a Shallow Aquifer Containing Viscous Oil." In Proceedings of the 6th National Conference on Hazardous Wastes and Hazardous Materials, New Orleans, Louisiana, pp. 423-430.
- Powers, S.E., Abriola, L.M., Dunkin, J.S., and Weber, W.J. 1994. "Phenomenological Models for Transient NAPL-Water Mass-Transfer Processes," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 16, pp. 1-33.
- Radian. 1994. "Aquifer Data Evaluation Report, Operable Unit 2. Hill Air Force Base, Utah," RCN 279-100-26-41.

Rand, M.C., Chairman Editorial Board. 1975. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 14th Edition, American Public Health Association, (APHA), American Water Works Association, (AWWA), and Water Pollution Control Federation (WPCF).

Rao, P.S.C., Hornsby, A.G., Kilcrease, D.P., and Nkedi-Kizza, P. 1985. "Sorption and Transport of Hydrophobic Organic Chemicals in Aqueous and Mixed Solvent Systems: Model Development and Preliminary Evaluation," *Journal of Environmental Quality*, Vol. 14, No. 3, pp. 376-383.

Rao, P.S.C., M.D. Annable, R.K. Sillan, D.P. Dai, K. Hatfield, W.D. Graham, A.L. Wood, and C.G. Enfield, "Field-Scale Evaluation of In-Situ Cosolvent Flushing for Remediation of a Shallow, Unconfined Aquifer Contaminated with Residual LNAPL." Submitted to *Water Resources Research*.

Reitsma, S., and Kueper, B.H. 1996. "Compositional Modelling Study of Alcohol Flooding for Recovery of DNAPL with Varied Injection Concentration and Slug Size." Proceedings of NAPLs in the Subsurface Environment: Assessment and Remediation, American Society of Civil Engineers, Washington, D.C., pp. 526-537.

Reitsma, S., and Kueper, B.H. 1994. "Laboratory Measurement of Capillary Pressure Saturation Curves in a Natural Rock Fracture," *Water Resources Research*, Vol. 30, No. 4, pp. 865-878.

Reppert, T.R., Bragg, J.R., Wilkinson, J.R., Snow, T.M., Maer N.K., Jr., and Gale, W.W. 1990. "Second Ripley Surfactant Flood Pilot Test," SPE/DOE paper no. 20219. Presented at the SPE/DOE 7th symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, April 22-25.

Rodolfo, P., Rao, S., Lee, L., and Cline, P. 1990. "Cosolvency of Partially Miscible Organic Solvents on the Solubility of Hydrophobic Organic Chemicals," *Environmental Science & Technology*, Vol. 24, No. 5, pp. 639-661.

Rosen, M.J. 1989. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York.

Ross, A., Boulanger, C., and Tremblay, C. 1996. "In Situ Remediation of Hydrocarbon Contamination Using an Injection-Extraction Process," *Remediation Management*, March/April.

Rouse, J.D., Sabatini, D.A., and Harwell, J.H. 1993. "Minimizing Surfactant Losses Using Twin-Head Anionic Surfactants in Subsurface Remediation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 10, pp. 2072-2078.

Routledge, E.J., and Sumpter, J.P. 1996. "Estrogenic Activity of Surfactants and Some of their Degradation Products Assessed Using a Recombinant Yeast Screen," *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 15, No. 3, pp. 241-248.

Rudin, J., and Wasan, D.T. 1993. "Surfactant-Enhanced Alkaline Flooding - Buffering at Intermediate Alkaline pH," *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 18, pp. 275-280.

Sabatini, D.A., Knox, R.C., Harwell, J.H. 1996. "Surfactant-Enhanced DNAPL Remediation: Surfactant Selection, Hydraulic Efficiency, and Economic Factors." Environmental Research Brief prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, Ada, Oklahoma. EPA/600/S-96/002.

Sabatini, D.A., Knox, R.C., Harwell, J.H., Soerens, T., Chen, L., Brown, R.E., and West, C.C. 1996. "Design of a Surfactant Remediation Field Demonstration Based on Laboratory and Modeling Studies." Submitted to *Ground Water*.

Sabatini, D.A., Knox, R.C., and Harwell, J.H., Eds. 1995. *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington.

Sale, T.C., and Applegate, D. 1996. "Mobile NAPL Recovery: Conceptual, Field and Mathematical Considerations." Revised manuscript submitted to *Ground Water*.

Sale, T.C., and Applegate, D. 1996. "Oil Recovery at a Former Wood-Treating Facility," *Water Environment Research*, Vol. 68, No. 7, pp. 1116-1122.

Sale, T.C., Pitts, M., Piontek, K., and Wyatt, K. 1996. "In Situ Remediation of DNAPL Compounds in Low Permeability Media Fate/Transport, In Situ Control Technologies, and Risk Reduction." In *Chemically Enhanced In Situ Recovery*. Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM13305.

Sale, T.C., and Piontek, K.R. 1992. "A Decade of Remedial Action at a Former Wood-Treating Facility." Proceedings of Water Environment Federation 65th Annual Conference and Expositions on Detection and Restoration of DNAPLs in Ground Water at Hazardous Waste Sites. New Orleans, Louisiana, September 20-24.

Sale, T.C., Piontek, K.R., and Pitts, M.J. 1989. "Chemically Enhanced In-Situ Soil Washing," Proceedings of NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration, November 15-17.

Salter, S.J. 1977. "The Influence of Type and Amount of Alcohol on Surfactant-Oil-Brine Phase Behavior and Properties," SPE paper No. 6843. Presented at the 52nd Annual Fall SPE Conference and Exhibition, Denver, Colorado, October 9-12.

Schwille, F. 1988. "Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media: Model Experiments." Translated from the German by J.F. Pankow, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.

Scoggins, M.W., and Miller, J.W. 1979. "Determination of Water-Soluble Polymer Containing Primary Amide Groups Using Starch-Triiodide Method," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 20, pp. 151-154.

Selig, W., and Fresenius, Z. 1980. *Analytical Chemistry*, Vol. 300, pp. 183-188 (and application notes from Orion, Metrohm, and Radiometer).

Shah, D.O., Ed. 1981. *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, Plenum Press, New York and London.

Shiau, B-J, Rouse, J.D., Sabatini, D.A., and Harwell, J.H. 1995. "Surfactant Selection for Optimizing Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation." Chapter 6 in *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, D.A. Sabatini, R.C. Knox, and J.H. Harwell, Eds., ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington.

Skillman, H.L., McDonald, J.P., and Stiff, H.A. 1969. "A Simple, Accurate, Fast Method for Calculating Calcium Sulfate Solubility in Oil Field Brine." Presented at the Spring Meeting of the Southwestern District, API, Lubbock, Texas.

Smith, F.W. 1978. "Ion-Exchange Conditioning of Sandstones for Chemical Flooding," *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 30, pp. 959-968.

Sorbie, K.S. 1990. *Polymer-Improved Oil Recovery*, Blackie, London.

Stiff, H.A., and Davis, L.E. 1952. "A Method for Predicting the Tendency of Oil Field Waters to Deposit Calcium Carbonate," *Transactions AIME*, Vol. 195, p. 213.

Streeter, V.L., and Wylie, E.B. 1981. *Fluid Mechanics*, First SI Metric Edition, McGraw Hill Ryerson.

Taber, J.J. 1981. "Research on Enhanced Oil Recovery: Past, Present, and Future," *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, D.O. Shah, Ed., Plenum Press, New York and London, pp. 13-52.

Taber, J.J. 1958. "The Injection of Detergent Slugs in Waterfloods," *Petroleum Transactions*, SPE/AIME, Vol. 213, p. 186.

Toel, K., Motomizu, S., and Umamo, T. 1982. "Extractive Spectrophotometric Determination of Nonionic Surfactants in Water," *Talanta*, Vol. 29, pp. 103-106.

Trehy, M.L., Gledhill, W.E., Mieure, J.P., Adamove, J.E., Nielsen, A.M., Perkins, H.O., and Eckhoff, W.S. 1996. "Environmental Monitoring for Linear Alkylbenzene Sulfonates, Dialkyltetralin Sulfonates, and their Biodegradation Intermediates," *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 15, No. 3, pp. 233-240.

Urano, K., Saito, M., and Murata, C. 1984. "Adsorption of Surfactants on Sediments," *Chemosphere*, Vol. 13, No. 2, pp. 293-300.

USEPA. 1996. "State Policies Concerning the Use of Injectants for In-Situ Ground-Water Remediation."

USEPA. 1995a. "Surfactant Injection for Ground-Water Remediation: State Regulators' Perspectives and Experiences."

USEPA. 1995b. "In Situ Remediation Technology Status Report: Surfactant-Enhancements," Office of Solid Waste and Emergency Response (5102W), EPA 542-K-94-003.

USEPA. 1993. *Guidance for Evaluating the Technical Impracticability of Ground-Water Restoration*. Interim Final Report. Office of Solid Waste and Emergency Response. Publication 9234.225. EPA/540/R/93/080.

USEPA. 1992. "Dense Nonaqueous Phase Liquids: A Workshop Summary." April 17-18, 1991, Dallas, Texas. EPA/600/R-29/030, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma.

USEPA. 1991. "Site Characterization for Subsurface Remediation," EPA/625/4-91/026.

USEPA. 1989. "Guide for Conducting Treatability Studies Under CERCLA."

Valsaraj, K.T., and Thibodeaux, L.J. 1989. "Relationships Between Micelle-Water and Octanol-Water Partition Constants for Hydrophobic Organics of Environmental Interest," *Water Resources*, Vol. 23, No. 2, pp. 183-189.

Verschueren, K. 1983. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, Second Edition, Van Nostrand Reinhold.

Vigon, B.W., and Rubin, A.J. 1989. "Practical Considerations in the Surfactant-Aided Mobilization of Contaminants in Aquifers," *Journal of the Water Pollution Control Federation*, Vol. 61, No. 7, pp. 1233-1240.

Wellington, S.L., and Richardson, E.A. 1995. "Low Surfactant Concentration Enhanced Waterflooding," SPE paper no. 30748. Presented at the SPE Annual Technical Conference in Dallas, Texas, October 22-25.

West, C.C., and Harwell, J.H. 1992. "Surfactants and Subsurface Remediation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 26, No. 12, pp. 2324-2330.

Westall, J.C., Brownawell, B.J., Wagner, J., and Chen, H. 1994. "The Use of Cationic Surfactants to Modify Aquifer Materials to Reduce the Mobility of Hydrophobic Organic Compounds." U.S. Environmental Protection Agency Environmental Research Brief, EPA/600/S-94/002.

Wilson, D.J. 1989. "Soil Cleanup by In-Situ Surfactant Flushing. I. Mathematical Modeling," *Separation Science and Technology*, Vol. 24, No. 11, pp. 863-892.

Wilson, J.L., and Conrad, S.H. 1984. Proceedings, Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater, National Water Well Association, Houston, Texas, pp. 274-298.

Wunderlich, R.W., Fountain, J.C., and Jackson, R.E. 1992. "In Situ Remediation of Aquifers Contaminated with Dense Nonaqueous Phase Liquids by Chemically Enhanced Solubilization," *Journal of Soil Contamination*, Vol. 1, No. 4, pp. 361-378.

Wyatt, K. 1992. "Hydrocarbon Removal from Soils Using Surfactant plus Polymer Foams," M.Sc. Thesis #T-4127, Colorado School of Mines.