

TEHNICI DE REMEDIERE

5.1. EVALUAREA ALTERNATIVELOR

Metodele de remediere a acviferelor contaminate sunt încă într-o fază de dezvoltare, determinată de numărul mare de parametri care influențează procesele implicate în comportarea poluanților în mediul subteran.

Din punct de vedere managerial, măsurile care pot fi aplicate pentru decontaminarea acviferelor sunt limitate (figura 5.1):

- măsuri de limitare a creșterii ariei poluate;
- măsuri de refacere a zonei subterane poluate;
- autoremedierea, neluarea de măsuri, mizându-se pe autoepurarea mediului subteran.

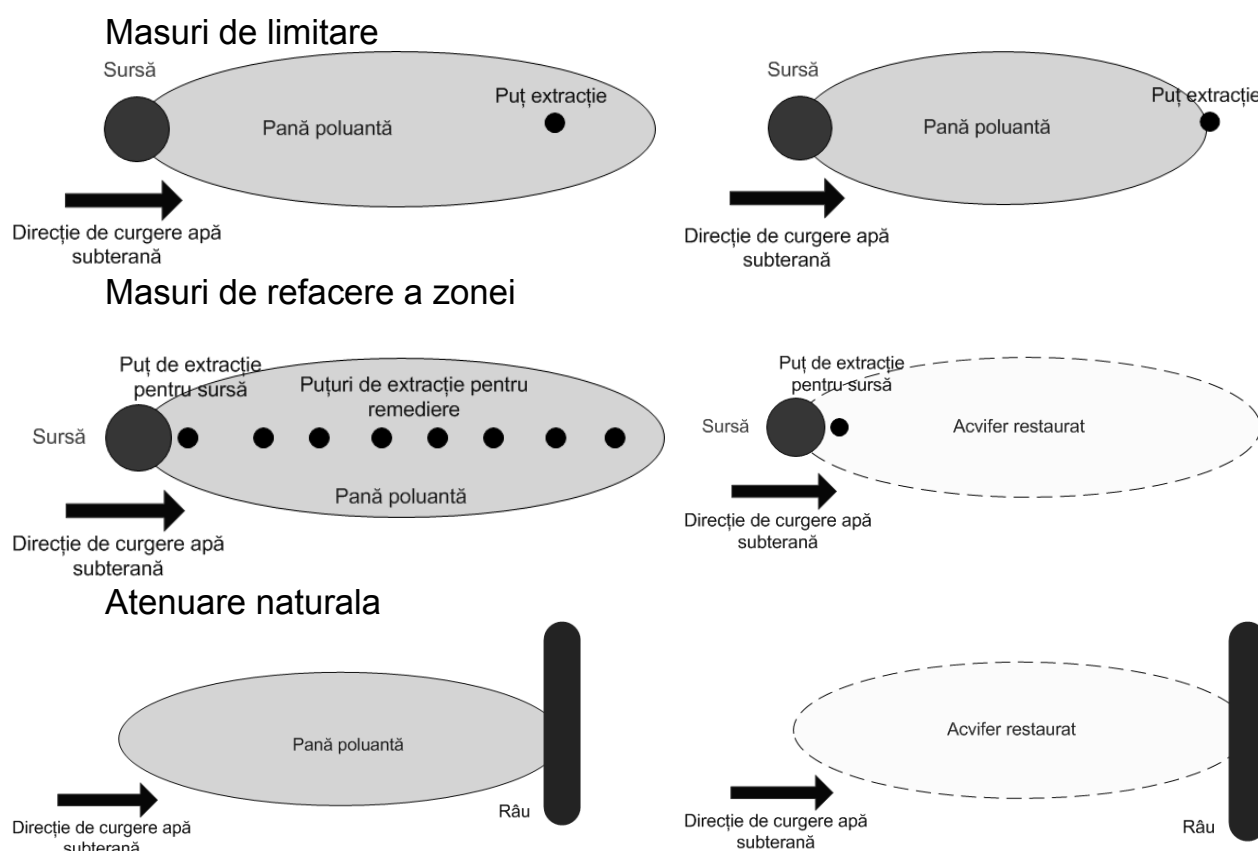


Figura 5.1. Măsuri aplicate pentru decontaminarea acviferelor

Tehnici de remediere a acviferelor poluate, cuprind (figura 5.2):

Metode de remediere *in-situ*:

- izolarea zonei poluate prin ecrane impermeabile cu pereți încastrați în stratul de rocă impermeabilă; izolare hidraulică (puțuri de extracție și, eventual, injecție);
- bariere reactive sub forma de ecrane impermeabile cu porți de epurare; ecrane permeabile reactive;
- pomparea și epurarea la suprafață a apei poluate;
- metode termice de epurare prin injectarea aburului; injectare aer cald; încălzire electrică; încălzire prin unde radio etc.;
- sisteme de aspirație a vaporilor din subteran pentru recuperarea compușilor organici volatili și semi-volatili;
- barbotarea cu aer, injectarea aerului în scopul de a determina antrenarea compușilor chimici poluanți și transportul lor la suprafață;
- metode chimice de epurare *in-situ* sunt bazate în special pe oxidarea/reducerea produșilor petrolieri reziduali din subteran prin injectarea unor agenți chimici potriviți naturii poluantului și transformarea poluantului în forme netoxice; o a doua metodă chimică determină spălarea mediului subteran, inducându-se reducerea tensiunilor interfaciale apă-poluant, mărirea solubilității poluanților și reducerea vâscozității acestora, astfel fiind favorizată recuperarea poluanților prin puțuri sau drenuri de captare;
- metode de accelerare/stimulare a proceselor de bioremediere *in-situ* folosec aplicarea unui sistem de pompare a apei subterane, pentru reciclarea acesteia și introducerea în zona poluată împreună cu apa a oxigenului și nutrienților, bioventilarea.
- pomparea apei contaminate la suprafață și apoi tratarea ei prin metode chimice, fizice sau biologice;
- tratarea *in situ* a zonei poluate;
- limitarea fizică a extinderii zonei poluate.

Metode de remediere *ex-situ*

Aceste metode se bazează pe excavarea pământului poluat, pomparea apei ce conține contaminantul și transportul acestora (pământ și apă contaminate) într-o locație unde se vor aplica metodele de tratare/epurare cunoscute, sau vor fi depozitate final. Aceste metode prezintă siguranța unei decontaminări în proporție de 100%, însă incumbă costuri mari și dificultăți speciale; de regula se iau în considerare numai în cazul unei poluări severe, în care costul este nesemnificativ în comparație cu importanța resurselor care trebuie protejate.

Alegerea soluției de remediere nu este o operație simplă, ea cuprinzând mai multe etape care se la realizarea obiectivelor remedierii. În figura 5.3 sunt prezentate, conform US-EPA 1988, etapele principale care trebuiesc parcurse în procesul de stabilire a unei soluții de remediere a mediului permeabil subteran poluat.

Se observă că după stabilirea unei soluții de remediere și aplicarea ei, monitorizarea continuă a eficienței decontaminării va determina confirmarea justetei soluției alese sau din contră necesitatea realizării unor modificări pentru asigurarea atingerii țintelor propuse prin programul de decontaminare.

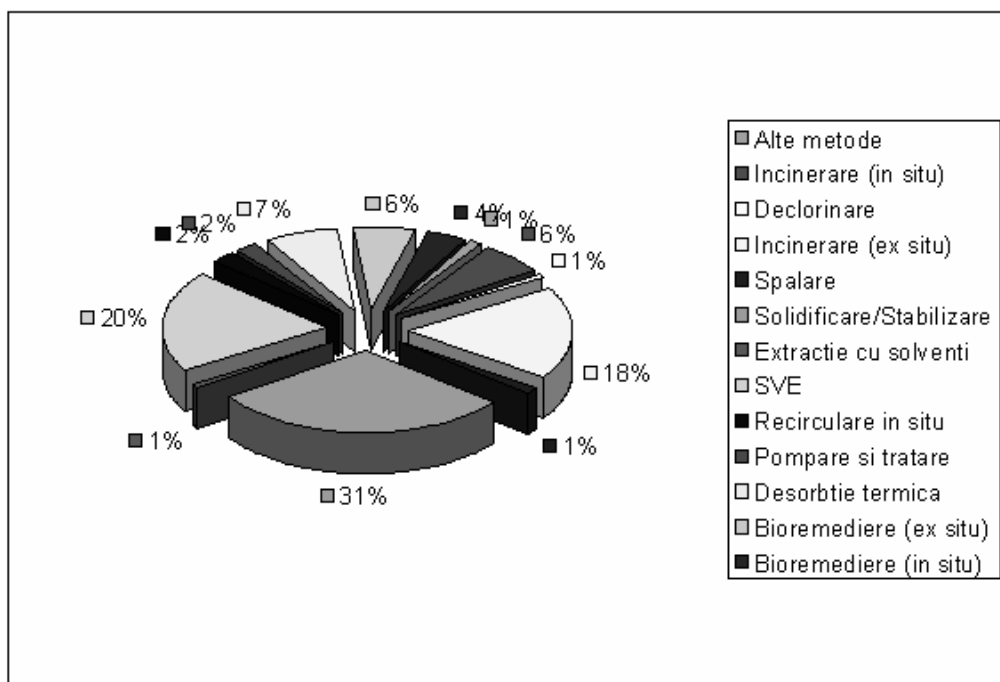


Figura 5.2. Ponderea relativă a tehnicilor de remediere aplicate.

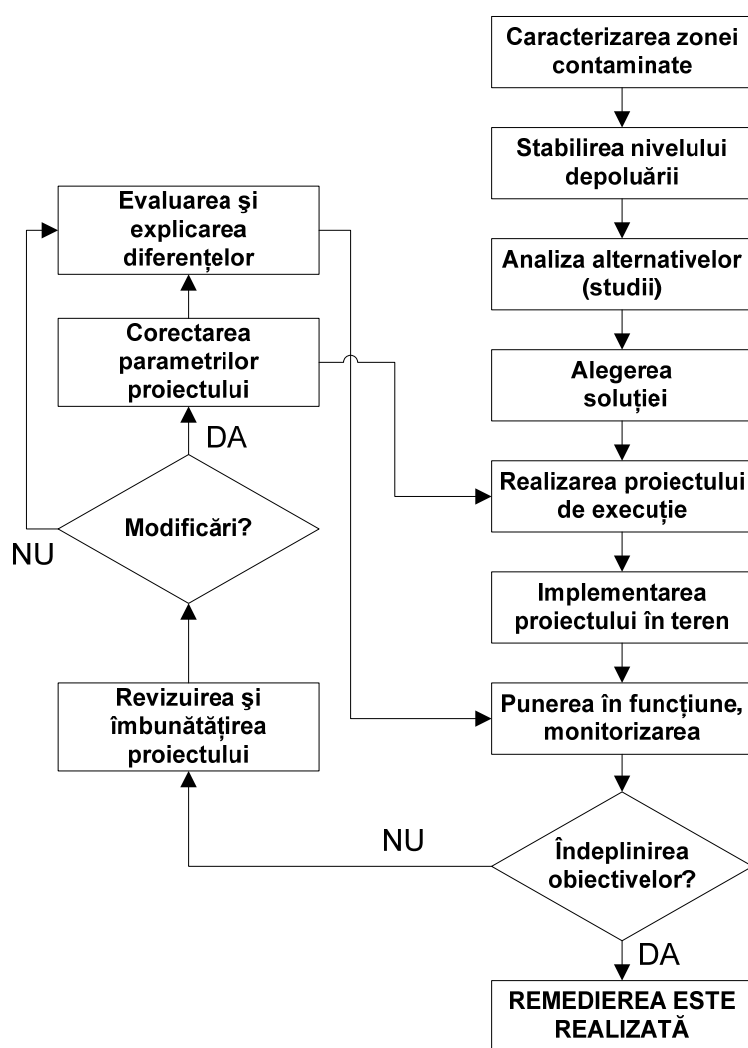


Figura 5.3. Implementarea soluțiilor de remediere

5.2. LIMITAREA EXTINDERII POLUĂRII

Poluarea mediului poate fi accidentală, ca urmare a unor deversări aleatorii de contaminanți în timpul transportului sau manipulării acestora. Totodată volumul materialelor contaminante deversate și durata în timp a accidentului reprezintă factori ce contribuie la sporirea gradului de contaminare. Natura poluantului și a substratului poluat, cât și condițiile de dispersie în mediu a contaminantului, conduc la necesitatea limitării zonei contaminate.

Poluările cronice sau istorice constituie nivele de contaminare ridicată, ca urmare a acumulării în timp a unor materii contaminante care au afectat straturi profunde de sol, uneori atingând freaticul. În acest caz, limitarea extinderii poluării acționează atât la suprafața solului, în zona de contaminare, cât și la nivelul pânzei freactice, limitând transportul contaminantului la distanță.

În vederea obținerii unor rezultate mulțumitoare în ceea ce privește decontaminarea unor zone poluate, indiferent de tipul tehnologiei de remediere ales, se impune luarea unor măsuri de stopare a poluării și de limitare a extinderii poluării.

În măsura în care poluarea nu poate fi în totalitate stopată (ne referim la activități cu flux continuu de transport, manipulare, activități cu risc permanent de poluări accidentale) se impune aplicarea unor măsuri de limitare a extinderii poluării, de tipul unor ecrane permeabile sau impermeabile cu porți de tratare, prin care se realizează o limitare fizică sau aplicarea unor tehnologii de izolare hidraulică.

5.2.1. Ecrane impermeabile

Ecranele impermeabile au rolul de a controla curentul de apă subterană într-o anumită zonă, reducând sau anulând debitul de apă în zona afectată de poluare. Soluția este aplicabilă atunci când nu se urmărește depoluarea zonei, ci doar izolarea acesteia (figura 5.4).

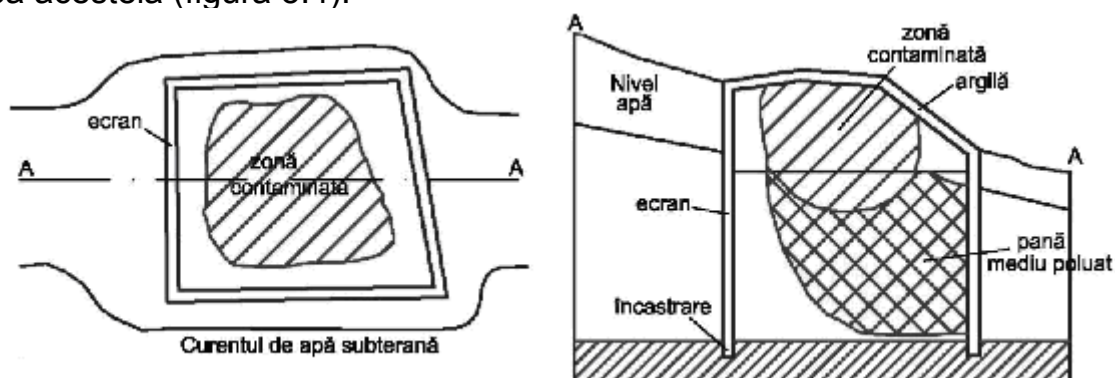


Figura 5.4. Sistem de ecranare.

Cel mai adesea se folosesc ecranele care realizează o incintă complet închisă în jurul zonei poluate. O astfel de soluție necesită un control al nivelului apei subterane din interiorul incintei realizate cu ajutorul ecranelor impermeabile, deoarece zona va continua să fie alimentată cu ape din precipitații sau alte surse, determinând o creștere a nivelului apei subterane. Măsurile pentru controlul nivelului apei subterane care se pot lua constau în realizarea unor puțuri de extracție în incintă, fie în acoperirea suprafeței incintei cu un strat impermeabil care

să oprească infiltrarea apelor de suprafață. Stratul acoperitor poate fi realizat din argilă, membrane sintetice sau o combinație a acestora. Este necesar ca la partea superioară a stratului impermeabil să se asigure o pantă de scurgere a apelor de precipitații.

Pentru realizarea ecranelor impermeabile sunt folosite diverse scheme constructive, alegerea lor făcându-se funcție de caracteristicile zonei contaminate și funcție de locația zonei poluate. Materialele utilizate la realizarea ecranelor sunt diverse, cel mai adesea fiind utilizată bentonita, dar și betonul sau betonul în amestec cu polimeri. Săparea tranșeei pentru realizarea ecranului se face cu excavatorul, pereții fiind susținuți cu noroi pentru realizarea ecranelor impermeabile.

Pe lângă o serie de aspecte pozitive, aplicarea acestei soluții are totuși și unele limitări:

- dificultăți în găsirea materialelor de construcție ieftine și compatibile cu natura chimică a poluantului;
- dificultăți în controlul execuției ecranelor;
- costul ridicat al unor produși chimici ce ar putea fi utilizați în impermeabilizare;
- dificultăți de execuție, în special în cazul unor acvifere cu permeabilitate mai mare de 10-15 cm/s.

Aplicarea acestor soluții va putea fi făcută numai după evaluarea atentă a tuturor caracteristicilor zonei poluate.

5.2.2. Izolarea hidraulică

Izolarea hidraulică poate fi folosită cu succes atunci când se urmărește prevenirea creșterii ariei poluate sau pentru evitarea poluării altor acvifere, respectiv a apelor de suprafață. Amplasarea unui puț de extracție în fața frontului poluant, din care se va pompa apă poluată care necesită, desigur, tratare înainte de evacuare, va stabiliza avansarea acesteia.

Soluția astfel aplicată trebuie să fie însoțită de măsuri de control și remediere a zonei sursei de poluare.

De cele mai multe ori această soluție se aplică atașând puțului de extracție și un puț de injecție, amplasat în amonte de zona poluată, cu scopul creșterii gradientului hidraulic, pentru a avea astfel un control mai bun al curentului subteran.

De asemenea, puțul de injecție rezolvă problema debușării apelor extrase din subteran, în cazul în care nu poate fi găsit un emisar la o distanță acceptabilă.

În figura 5.5 este prezentată o astfel de soluție, în care pentru controlul zonei poluate se folosesc două puțuri pentru extracție, respectiv pentru injecție.

În cazul în care se folosesc puțuri duble pentru extracție, respectiv injecție, izolarea zonei este mai sigură, iar cantitatea de apă vehiculată poate fi redusă, acest lucru conducând la o reducere a costurilor de exploatare.

Folosirea sistemelor de puțuri duble oferă totodată o mai bună siguranță în exploatare, permițând oprirea funcționării, pe rând, a câte unui puț pentru întreținere sau alte intervenții, sistemul rămânând tot timpul operațional.

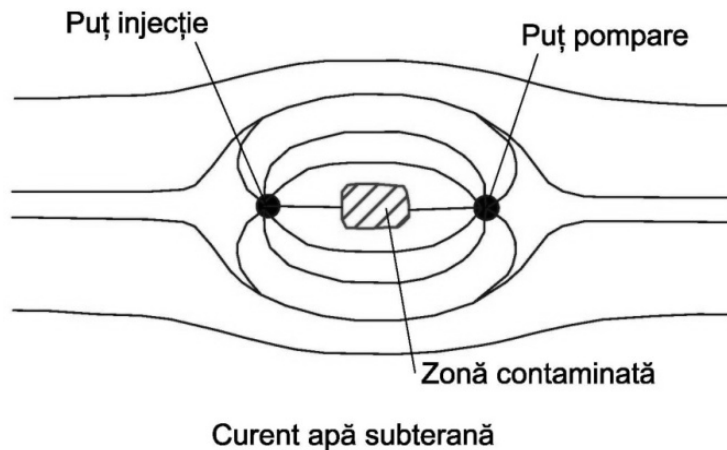


Figura 5.5. Izolarea hidraulică a zonei contaminate.

Succesul acestei metode este dat de răspunsul corect la următoarele probleme:

- alegerea numărului de puțuri;
- amplasarea puțurilor;
- determinarea debitelor de pompare și injecție.

Modelarea matematică a soluției propuse, dar și măsurătorile pe instalațiile pilot, sunt adesea utilizate pentru a fundamenta parametrii de funcționare ai instalațiilor de pompare. Monitorizarea corectă a exploatării unor astfel de sisteme este un element important în ajustarea parametrilor săi de funcționare. Din acest punct de vedere, o atenție specială trebuie acordată funcționării puțurilor de injecție, care în timp, pot realiza modificări importante ale parametrilor de funcționare.

5.3. REMEDIEREA ZONELOR CONTAMINATE

Metodele de remediere a zonelor contaminate se pot împarti în funcție de locul de aplicare în raport cu amplasamentul contaminat în două categorii: metode de remediere *in-situ* și metode de remediere *ex-situ*.

5.3.1. Metode de remediere *in-situ*

5.3.1.1. Pomparea și tratarea apei la suprafață

Principiul metodei constă în pomparea apei subterane poluate din subteran și tratarea ei la suprafață utilizând procedeele utilizate în epurarea apelor de suprafață. Apa depoluată poate fi apoi reinjectată în acvifer sau descărcată într-un emisar de suprafață.

Reinjectarea este o parte importantă a acestei metode deoarece ea contribuie la creșterea eficienței sistemului și reduce timpul necesar decontaminării prin mărirea debitului curentului subteran spre puțurile de extracție.

Eficiența folosirii sistemelor de remediere, bazate pe pompare și tratare, depinde de o serie de factori specifici zonei supuse decontaminării. Dificultatea decontaminării apei subterane prin utilizarea acestei metode este dependentă de:

- proprietățile chimice ale compușilor contaminării;
- complexitatea structurii hidrogeologice a mediului subteran;

- volumul poluantului;
- timpul scurs de la declanșarea poluării până la realizarea măsurilor de remediere.

Tehnologia de tratare a apei poluate pompată la suprafața se alege funcție de tipul compușilor poluanți. O bună parte din tehnicile de tratare, utilizate pentru apele uzate industriale sau menajere, au fost adoptate și pentru tratarea apelor subterane contaminate. La proiectarea sistemului de pompare se urmărește asigurarea unor debite de pompare cât mai mari, pentru ca remedierea să se realizeze cât mai rapid.

5.3.1.2. Metode termice de tratare

Principiul general, care stă la baza metodelor termice de remediere, constă în încălzirea mediului contaminat la diferite temperaturi, în vederea extracției, neutralizării, distrugerii sau imobilizării poluanților.

Prin utilizarea metodelor termice de tratare se urmărește remobilizarea unor poluanți și transformarea acestora într-o formă mai ușor de recuperat.

Această metodă a fost utilizată cu succes la recuperarea secundară și terțiară a petrolului din zăcământ. Biodegradarea se produce la temperaturi cuprinse între 12 °C și 100 °C. Microorganismele își dublează activitatea la fiecare creștere a temperaturii cu 10 °C, până la o temperatură la care această activitate este inhibată.

Prin încălzirea solului, compușii organici volatili vaporizează, accelerând astfel recuperarea lor, dar și a compușilor organici semivolatili. Solubilitatea în apă este influențată de temperatură, creșterea temperaturii determinând creșterea solubilității și deci creșterea concentrației poluantului în apă, astfel ca se mărește viteza de depoluare prin pompare. Adsorbția este o reacție exotermă și astfel, o creștere a temperaturii reduce, de regula, adsorbția.

Cele mai importante metode de decontaminare termică a solurilor sunt injectarea aburului și vitrificarea.

Injectarea aburului. Se urmărește remobilizarea unor poluanți și transformarea acestora într-o formă mai ușor de recuperat. Prin injectarea aburului compușii organici volatili vaporizează, accelerând astfel recuperarea lor. Această tehnologie cuprinde (figura 5.6):

- instalația de generare a aburului;
- puțurile de injecție a aburului;
- puțurile de colectare;
- instalația de tratare a condensului.

Depoluarea prin injectarea aburului presupune recuperarea aproape în întregime a poluantului, imediat după ce aburul a străbătut toată zona poluată.

Vitrificarea - constă în topirea solului la temperaturi înalte și transformarea acestuia, după răcire, într-un material vitros, inert și stabil din punct de vedere chimic.

Vitrificarea este un procedeu termic, dar poate fi încadrat și în rândul procedeelelor de stabilizare și inertare, dacă este privit prin prisma obiectivului urmărit.

Vitrificarea solului se obține prin introducerea în zona contaminată a patru electrozi dispuși în careu și alimentați la o sursă de curent electric. Deoarece solul în stare uscată nu este un conducător de electricitate, între electrozi se pune la

suprafață un strat de foițe de grafit și sticla friată. Acest strat are rolul de a demara și activa reacția termică din sol. Zona contaminată este supusă unor temperaturi de cca 2000°C, datorate efectului termic al curentului electric. La astfel de temperaturi, solul, format preponderent din aluminosilicați se transformă într-o sticlă în care toți compușii prezenți sunt topiți sau vaporizați. Pe măsură ce zona topită se extinde, încorporează elementele nevolatile, în timp ce produșii organici sunt distruși prin piroliză.

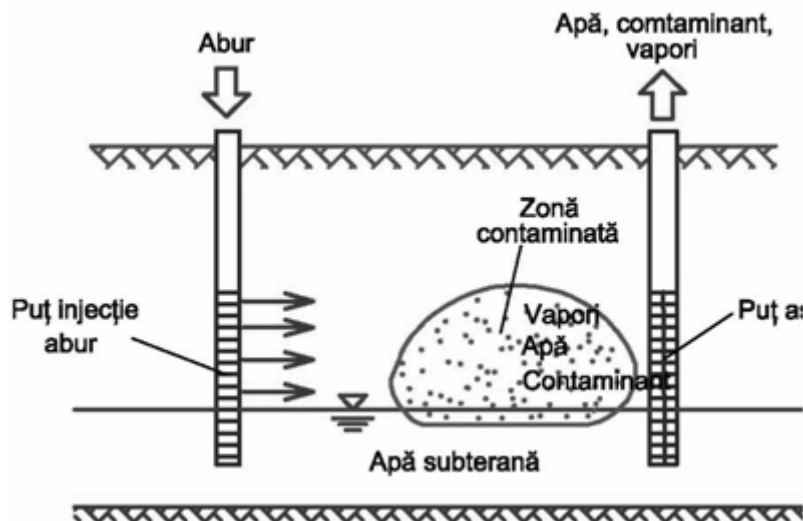


Figura 5.6. Injectarea aburului.

Deasupra zonei în curs de decontaminare se instalează un capac, prevăzut cu o gură de aspirație a gazelor rezultate în timpul reacției. Aceste gaze sunt tratate separat, funcție de specificul poluanților din componența lor.

După terminarea reacției chimice și după răcirea materialului topit, acesta se află într-o stare stabilă fiind inert din punct de vedere chimic și lipsit de elemente lixiviable. El este foarte asemănător, din punct de vedere al stabilității, cu un granit. Acest procedeu de decontaminare in situ a solurilor poluate este aplicat în faza de laborator și pilot.

Avantajele conferite de aplicarea in situ a procedurii de vitrificare sunt contrabalansate de câteva inconveniente marcante:

- transformarea solului într-o rocă sterilă, impermeabilă, fără valoare agricolă;
- riscul provocării unei migrări a poluanților în afara zonei contaminate, din cauza temperaturilor ridicate, utilizate în proces,
- costul ridicat al decontaminării, generat de necesitatea asigurării unui important potențial energetic.

5.3.1.3. Sisteme de aspirație a vaporilor

Metodele de extragere a vaporilor din subteran (SVE), cunoscute și sub numele de aspirație vacuumetrică, aerarea solului, volatilizarea in situ, ventilarea solului etc., se bazează pe tehnologii de remediere in situ care reduc concentrațiile de constituenți volatili în produse petroliere absorbite în mediul subteran din zona nesaturată (vadoasă). În aceste tehnologii, se aplică o presiune negativă ($p <$

$p_{\text{atmosferică}}$) pe matricea solidă subterană în scopul creării unui gradient de presiune negativ care să cauzeze deplasarea vaporilor către puțurile de extracție.

Această categorie de metode s-a dovedit eficientă în reducerea concentrațiilor compușilor organici volatili (COV) și ale unor compuși organici semivolatili (COsV) detectați în produsele petroliere care poluează mediul subteran. SVE este în general mai eficientă atunci când se aplică produselor petroliere mai ușoare (mai volatile), cum ar fi benzina.

Un sistem SVE tipic cuprinde:

- puțuri de extracție/aspirație
- conducte
- pre-tratare vapori/separator condens + filtru particule
- pompă de vacuum (pentru extragerea vaporilor)
- aparatură de măsură și control
- componente opționale:
 - puțuri de injecție
 - înveliș etanș la suprafață (membrană de impermeabilizare)
 - pompe în scopul coborârii nivelului apei subterane
 - sisteme de tratare a vaporilor.

Un sistem SVE poate utiliza fie puțuri de extracție verticale, fie drenuri (galerii orizontale), fie variante intermediare. Orientarea puțurilor trebuie să se bazeze pe necesitățile și condițiile specifice amplasamentului, dintre factorii mai importanți amintind: mărimea zonei poluate, proprietățile fizice și chimice ale poluantului, tipul și caracteristicile mediului subteran poluat (în speță, permeabilitatea la aer), adâncimea zonei poluate, discontinuitățile mediului subteran, raza de influență a puțurilor etc. Pentru determinarea acestor aspecte sunt efectuate atât calcule teoretice cât și măsurători in situ pe stații pilot.

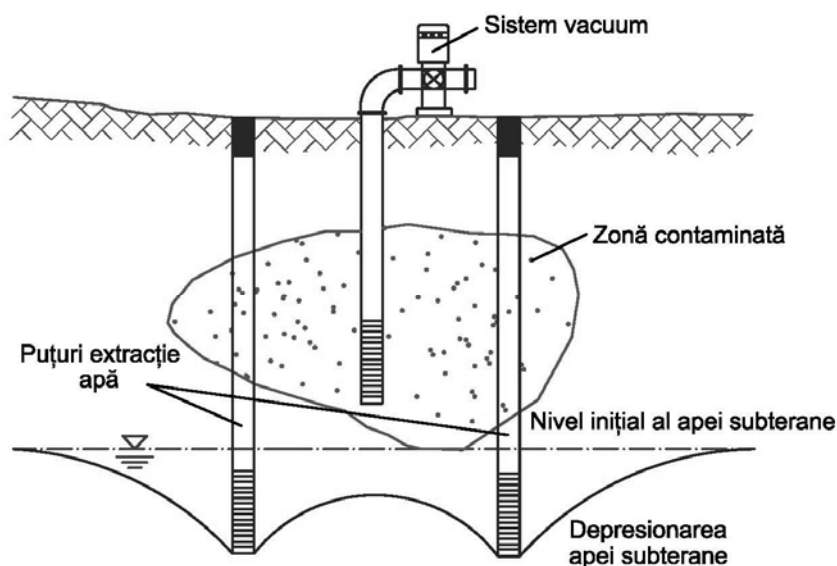


Figura 5.7. Folosirea combinată a sistemelor SVE cu puțuri de depresionare a pânzei freatice

Numărul și poziția puțurilor de aspirație depind de fiecare amplasament în parte, fiind exprimate printr-o multitudine de parametri/aspecte: topografia zonei poluate (important de menționat adâncimea zonei poluate, discontinuitățile mediului

subteran etc), tipul și caracteristicile mediului subteran contaminat (important de menționat aici permeabilitatea la aer), proprietățile fizico-chimice ale poluantului, raza de influență a puțurilor și în general, toate aspectele menționate mai sus de care trebuie să se țină cont la funcționarea unui sistem SVE.

Tehnologia bazată pe sisteme de aspirație a vaporilor din subteran permite tratarea unor volume mari de sol poluat, la costuri rezonabile comparativ cu alte tehnologii, astfel că metoda este foarte atractivă din punct de vedere al raportului cost-eficiență.

5.3.1.4. Barbotarea cu aer

Barbotarea presupune injectarea aerului în sol, în zona saturată, cu scopul de a determina antrenarea compușilor chimici poluanți și transportul acestora la suprafață.

În timpul procesului de barbotare, bulele de aer introduse în subteran, în zona saturată, determină transferarea poluanților din faza dizolvată sau adsorbită, în faza de vapori. Curentul de aer va trebui apoi captat printr-un sistem de aspirație a vaporilor și introdus într-o instalație de tratare. Aspirația este, de regulă, realizată prin sisteme SVE.

Avantajul esențial adus de sistemele SVE constă însă în faptul că permit controlul migrației în mediul subteran a penei de gaz poluat, limitând astfel împrăștierea sa în subteran.

Barbotarea este mai eficientă decât pomparea în recuperarea compușilor organici volatili de tip NAPLs, deoarece transferul acestora în aer este mai rapid decât în apă. Pomparea aerului este mai eficientă decât pomparea apei și, de asemenea, mai puțin costisitoare din cauza vâscozității mai mici a aerului față de cea a apei.

Metoda de depoluare prin barbotare nu conduce la rezultate satisfăcătoare, în unele situații, datorită difuziei lente a poluanților adsorbiți, compușilor reținuți în stratele mai puțin permeabile și în porii închiși, respectiv dificultății în recuperarea compușilor formați din amestecuri de substanțe. Eficiența recuperării scade după mobilizarea și recuperarea componentelor volatili, deoarece temperatura de fierbere a poluantului rămas crește prin pierderea fracțiunii mai volatile. Barbotarea poate determina precipitarea unor compuși, ce vor colmata coloana perforată a puțului și în felul acesta aspirația vaporilor este îngreunată.

5.3.1.5. Metode chimice

Metodele de tratare chimică in situ sunt bazate pe transformarea și imobilizarea poluanților la locul contaminării, cum ar fi oxidarea sau reducerea chimică a poluanților din mediul subteran în forme netoxice. Metodele chimice de tratare s-au dezvoltat în două direcții, care acționează prin procese aparent diferite, dar care din punct de vedere al instalațiilor și utilajelor folosite sunt asemănătoare:

- tehnici care asigură transformarea și imobilizarea poluanților;
- tehnici care urmăresc mobilizarea și extragerea (spălarea) poluanților din mediul subteran.

Metodele care urmăresc transformarea și imobilizarea poluanților constau în utilizarea unor agenți chimici care oxidează sau reduc poluanții la forme mai puțin toxice/netoxice și îi imobilizează în mediul subteran, în scopul diminuării migrației

acestora și implicit a ariei de extindere a poluării. Ca agenți de reducere sunt folosiți cel mai frecvent dioxidul de sulf, sulfitii, fierul metalic, zincul și sulfatul feros.

Metodele care se bazează pe oxidare chimică sunt concepute să distrugă contaminanții organici (cum ar fi anumite pesticide) dizolvați în apa subterană, ad/absorbiți pe matricea solidă a acviferului, sau prezenți în faza liberă (cum ar fi benzina). Agenții oxidanți cel mai frecvent utilizați în metodele bazate pe oxidare chimică includ peroxidul de hidrogen (H_2O_2), permanganatul de potasiu ($KMnO_4$), ozonul (O_3) și persulfatul ($Na_2O_8S_2$). De asemenea, mai este folosit și peroxonul, care este o combinație de ozon și peroxid de hidrogen.

Metodele de spălare a mediului subteran au în vedere alimentarea mediului subteran poluat cu agenți chimici în scopul mobilizării/dizlocării poluanților de către aceștia în curentul de apă natural sau având un gradient hidraulic amplificat artificial prin activități de sucțiune – injectare de apă din/în subteran. Apa subterană pompată la suprafață este deci tratată ex-situ, putând fi reintrodusă ulterior în circuit. Agenții chimici introduși în subteran prin puțuri de injecție, drenuri sau bazine de infiltrare reduc tensiunile interfaciale poluant - matrice solidă a mediului subteran, reduc tensiunile superficiale ale poluanților favorizând astfel diminuarea volumului particulelor lichide de poluant nemiscibile cu apa subterană, măresc solubilitatea poluanților și diminuează vâscozitatea acestora. Toate aceste aspecte favorizează transportul poluanților prin porii matricei solide până la sorbul pompelor de sucțiune/aspirație. Metoda este aplicată în principal în situațiile în care este vorba despre poluanți cu solubilitate redusă în apă: punji de NAPL (non aqueous phase liquids – lichide nemiscibile cu apa), poluanți adsorbiți etc.

Conform US – EPA, agenții chimici utilizați pentru spălarea matricii solide a mediului subteran se împart în două categorii: detergenți – substanțe chimice ale caror molecule facilitează creșterea solubilității în apă a poluanților, dizolvându-i în curentul subteran, și cosolvenți – substanțe chimice care în contact cu apa măresc solubilitatea unor compuși organici, reduc factorul de întârziere al NAPL (factorul de întârziere caracterizează deplasarea mai lentă a unui poluant în zona saturată decât mediul sau de transport – apa, datorită unei varietăți de factori cum ar fi: tensiuni interfaciale, forțe electrostatice de atracție-respingere, adsorbție/absorbție, reacții chimice etc.) și favorizează degradarea acestora.

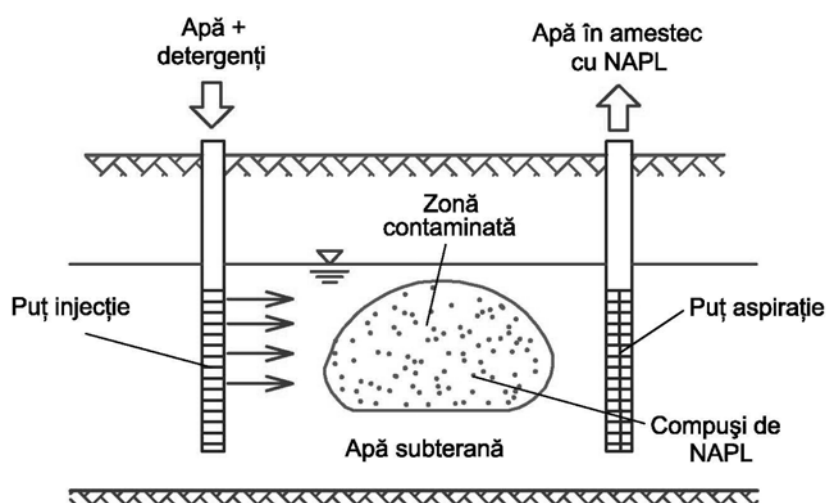


Figura 5.8. Schema tehnologiei de spălare a mediului subteran

Cantitatea de poluanți extrasă/recuperată și eficiența spălării mediului subteran depind în principal de structura chimică a detergenților și cosolvenților folosiți, concentrația de injecție a acestora în subteran, condițiile hidrogeochimice locale, proprietățile fizico-chimice ale poluantului, temperatură etc.

5.3.1.5. Bioremedierea

Bioremedierea este o tehnologie modernă de tratare a poluanților care utilizează factori biologici (microorganisme) pentru transformarea anumitor substanțe chimice în forme finale mai puțin nocive/periculoase, la modul ideal, CO_2 și H_2O , sunt netoxice și sunt eliberate în mediu fără a modifica substanțial echilibrul ecosistemelor. Bioremedierea se bazează pe capacitatea unor compuși chimici de a fi biodegradați; conceptul de biodegradare este unanim acceptat ca o însumare a proceselor de descompunere a unor constituenți naturali sau sintetici, prin activarea unor tulpini de microorganisme specializate având drept rezultat produși finali utili sau acceptabili din punct de vedere al impactului asupra mediului.

În general biodegradarea se referă la:

- monitorizarea procesului natural de biodegradare;
- accelerarea proceselor de degradare naturală prin alimentarea zonelor poluate cu oxigen – prin aerare sau oxigenare cu O_2 , O_3 , H_2O_2 , sau alți acceptori de electroni, și cu nutrienți necesari factorilor biologici în procesele de biodegradare;
- adăugarea în zonele poluate de microorganisme testate ca având eficacitatea în transformarea poluanților chimici.

Spre deosebire de alte tehnici, prin bioremediere, poluantul este distrus parțial sau total, nemaifiind necesară recuperarea și depozitarea sa.

Metoda biodegradării in situ conduce la rezultate bune când sunt îndeplinite următoarele condiții în sol:

- umiditatea cuprinsă între 25 % și 85 %;
- pH are valori între 6,5 și 8,5;
- temperatura este de 15 - 45 °C.

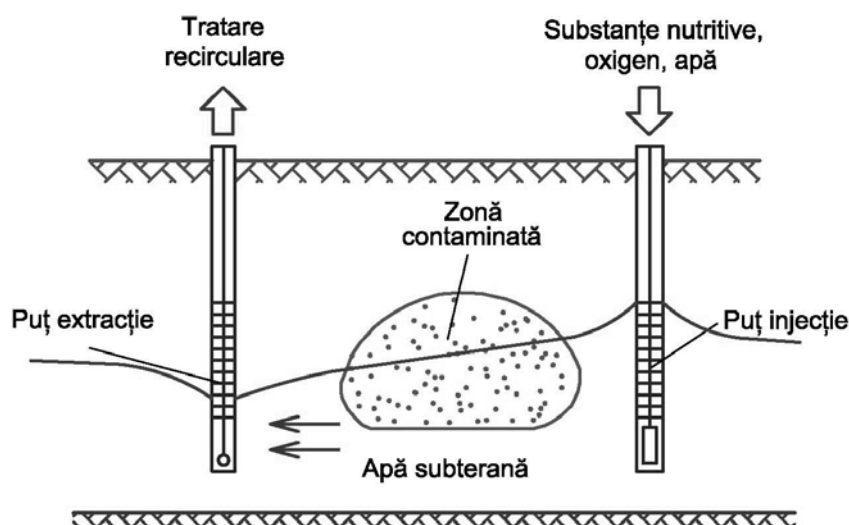


Figura 5.9. Schema tehnologiei de tratare prin bioremediere

Pentru aplicarea bioremedierii este necesară executarea unor galerii dacă zona poluantă se găsește aproape de suprafața terenului, sau a unor puțuri de injecție și de extracție când aceasta se află la adâncime mai mare. În amonte de zona poluată se introduce apa, nutrienții și oxigenul, iar în aval este extrasă și recirculată prin puțurile de injecție (figura 5.9).

Curentul de apă realizat prin recircularea apei antrenază componentii solubili ai poluanților, iar cei mai puțin solubili rămân în subteran și vor fi biodegradați. Apa extrasă din subteran, în funcție de concentrația compușilor solubili poate fi tratată, sau nu, înainte de a fi evacuată într-un emisar de suprafață sau recirculată în subteran.

Bioremedierea este o metodă rapidă de depoluare datorită ritmului ridicat al transformărilor realizate de microorganismele din sol. Costul aplicării acestei metode este puternic influențat de cantitatea de substanțe nutritive necesare și de debitul la care acestea pot fi injectate în subteran. Aplicarea acestei metode împreună cu alte tehnici (recuperarea poluanților în fază pură înainte de începerea bioremedierii, pomparea și tratarea apei poluate la suprafața terenului, barbotarea cu aer, ventilarea mediului subteran) conduce la creșterea eficienței soluției de remediere.

Biodegradabilitatea compușilor chimici poluanți este foarte importantă în aplicarea cu succes a bioremedierii in situ. Acest parametru se stabilește prin raportul între oxigenul biologic și oxigenul chimic necesar degradării poluanților din subteran și trebuie să aibă o valoare mai mare de 0,1. Prin bioremedierea in situ se pretează a fi depoluate zonele afectate de hidrocarburi petroliere (motorină, pentaclorfenolul), solvenți (acetone, cetone, alcooli), compuși aromatici (benzina, toluenul, fenolul). De asemenea, compușii cu solubilitate mai mare de 1000 mg/l sunt ușor biodegradabili.

5.3.1.6. Biocreșterea

Biocreșterea constă în stimularea capacității biodegradative a microbiotei indigene prin suplimentare cu inocul microbial îmbogățit, constituit din culturi bacteriene mixte provenite din zona contaminată, și nutrienți. Tehnologia este aplicabilă atât în cazul solurilor cât și a apelor contaminate. Metoda este relativ ieftină, necesită o perioadă mai scurtă de timp, comparativ cu atenuarea naturală, este monitorizabilă și constituie o alternativă de decontaminare *in situ*, chiar și pentru locații mai greu accesibile sau care nu prezintă suficient spațiu pentru asigurarea condițiilor de aplicare a altor tehnologii de remediere.

5.3.1.7. Biofiltrarea

Biofiltrarea reprezintă o tehnologie de remediere aplicabilă cu precădere pentru tratarea apelor industriale contaminate sau efluenților rezultați ca urmare a acțiunii pluviale asupra haldelor de steril minier. Metoda se bazează pe interpunerea unor filtre biologice, fixate pe un suport (biofilme), cu capacități de reținere și/sau metabolizare a poluantului. Utilizarea unor biofiltre în cascadă sporește eficiența decontaminării.

5.3.1.8. Stimularea cu agenți tensioactivi

Stimularea cu agenți tensioactivi reprezintă o biotehnologie bazată pe capacitatea unor tulpini bacteriene de a genera bioproduși (produși de metabolism)

de tipul biosurfactanților (substanțe tensioactive) cu rol de emulsionanți. Biotehnologia este aplicabilă pentru decontaminarea solurilor și apelor poluate cu hidrocarburi petroliere. Procesul de emulsionare a poluantului contribuie la o mai bună aderență microbiană la interfața celor două faze (apă/țiței), favorizând astfel metabolizarea contaminantului.

5.3.2. Metode *ex-situ* de remediere

Tehnicile de remediere *ex-situ* au toate un element comun și anume excavarea pământului poluat, pomparea apei din zona penei poluate, transportul acestora într-un alt loc, unde urmează să fie depozitate sau tratate pentru îndepărtarea poluanților. Ceea ce poate diferenția aceste tehnici sunt metodele de depozitare și tratare a pământului și apei, odată aduse la suprafață. Din punct de vedere al parametrilor de calitate obținuți, aceste metode par să convină cel mai mult, întrucât oferă cel mai bun control al eficienței depoluării.

Excavarea și depozitarea pământului poluat într-un alt loc este folosită pentru volume relativ mici ale poluării (mai mici de 100 m³) și pentru care concentrația poluantului este mare. Pământul depozitat nu este tratat, ceea ce impune o serie de restricții în alegerea locului și soluției de depozitare. Metoda poate fi aplicată, în principiu, pentru toate tipurile de produse petroliere.

Excavarea și tratarea pământului este, de asemenea, folosită pentru volume mici de pământ poluat (mai mici de 1 000 m³) și aplicată în cazul în care poluarea este severă sau în cazul în care tehnologiile aplicate in situ nu realizează nivelurile de remediere impuse. Tratamentele tipice care se aplică în astfel de cazuri sunt: tratarea termică, incinerarea, tratarea biologică.

Tratare termică poate fi folosită pentru diferite tipuri de pământuri și poluanți, în special produse petroliere și poluanți organici având o serie de avantaje: implementare ușoară și rapidă; distruge compușii poluanți; permite re folosirea pământului depoluat.

Tratare biologică a pământului poluat excavat se realizează prin construirea unor ramblee cu înălțimea de până la 1,5 m, care sunt aerate și alimentate cu substanțe nutritive, pentru accelerarea activității microorganismelor.

Avantaje:

- Îndepărtarea rapidă și relativ completă a componentelor poluate;
- Posibilitatea continuării activității pe amplasament și eficiența ridicată de depoluare, conferită prin tratare în centrele specializate.

Dezavantaje:

- Costul ridicat al transportului;
- Riscul dispersării parțiale a poluanților în timpul lucrărilor de evacuare, încărcare, transport și descărcare;
- Impunerea unor limite de concentrații în poluanți, înainte de tratare.

Incinerarea - presupune utilizarea temperaturilor înalte pentru distrugerea poluanților de tip hidrocarburi care sunt transformați în dioxid de carbon și apă.

Din punct de vedere tehnic, există mai multe sisteme de incinerare a solurilor, diferențiate în special după tipul utilajului de incinerare (cuptoare cu strat fluidizat, cuptoare cu încălzire indirectă, cuptoare cu tambur rotativ ș.a.). Dintre aceste procedee cele care folosesc cuptoare cu tambur rotativ au aplicabilitatea cea mai mare.

Procedura de lucru presupune inițial excavarea zonei afectate de poluare și transportul solului contaminat la o bază de lucru unde este supus unor operații de pregătire, impuse de incinerare: uscare, mărunțire și clasare volumetrică. În general, granulele grosiere, afectate în mică măsură de poluare, sunt separate din sol în amonte de incinerare, fiind depozitate în mod controlat.

Incinerarea efectivă a solului contaminat se realizează de obicei în două etape:

Prima etapă constă în volatilizarea poluanților la temperaturi mai mici de 400°C;

A doua etapă constă în distrugerea poluanților, prin combustie, la temperaturi mai mari de 1000°C.

Materialul rezultat din unitatea de preparare este introdus în cuptorul rotativ, unde este încălzit și amestecat, în scopul degajării poluanților mai volatili. Procesul termic este reglat și condus astfel încât, la evacuarea din cuptor, materialul solid să fie eliberat de poluanți. După răcire, acest material poate fi redepus în zona excavată.

Gazele cu poluanți din evacuarea cuptorului rotativ sunt vehiculate pneumatic la o serie de cicloane și filtre pentru reținerea granulelor solide de dimensiuni reduse, antrenate cu fluxul de gaze și vapori. Funcție de caracteristicile sale, praful colectat poate fi depozitat împreună cu solul decontaminat sau poate fi reintrodus în alimentarea cuptorului rotativ.

Odată eliberate de praf, gazele încărcate cu poluanți în stare volatilă sunt aspirate într-o cameră de ardere la temperaturi ridicate (1000-1500°C), unde toți poluanții organici sunt distruși prin transformarea moleculelor organice în dioxid de carbon și apă. Clorul și sulful, care se degajă din unii compuși organici (molecule cu atomi de sulf și sau clor alături de carbon și hidrogen, solvenți clorurați), sunt extrași din fluxul gazos prin barbotare într-o soluție alcalină.

Precauții suplimentare trebuie luate în cazul decontaminării termice a solurilor contaminate cu policlorbifenili (PCB), deoarece există riscul formării furanilor și dioxinelor, cu caracter deosebit de toxic.

Metalele grele se volatilizează sau rămân în matricea solului sub formă legată în compuși minerali.

De asemenea, pentru solurile contaminate cu compuși cu azot se vor adopta măsuri speciale pentru a diminua formarea oxizilor de azot prin tratare termică. Dacă solul supus procesului de incinerare conține metale grele volatilizabile (Zn, Cd, sau Pb), gazele de ardere trebuie să urmeze un tratament special destinat separării, recuperării și eventual revalorificării acestor metale.

Un control riguros al poluanților se impune atât pentru fluxul de gaze evacuate în atmosferă, cât și pentru materialul tratat, la evacuarea din cuptorul rotativ.

Principalele părți componente ale unei instalații de incinerare sunt:

- unitate de preparare granulometrică (mărunțire și clasare volumetrică) care permite reducerea granulometriei solului sub 30-40 mm;
- un cuptor de uscare și desorbție a compușilor volatili, prevăzut cu tambur rotativ, destinat eliminării apei interstițiale din solul contaminat, prin utilizarea unor temperaturi de ordinul a 200-600°C;
- un cuptor de incinerare, în care solul contaminat este supus unei temperaturi de aproximativ 1500°C;

- unitate de epurare a gazelor de ardere, formată din patru etaje: desprăfuire cu cicloane, filtre, postcombustie, adsorbție uscată în filtre cu saci și microfiltre.

Microfiltrele care reprezintă ultimul etaj de epurare a gazelor de ardere, rețin atât praful foarte fin cât și metalele grele volatilizate. Concentrația maximă de praf, admisibilă la evacuarea din microfiltre este de $0,01 \text{ kg/m}^3$ de gaze.

Avantajele unei astfel de instalații sunt randamentele ridicate de depoluare, iar ca dezavantaje se menționează:

- prin incinerare, există posibilitatea transformării unui sol poluat cu produse organice, într-un sol poluat cu metale. De exemplu, dacă solul conține în mod natural sulfat de plumb, care este un produs inofensiv, prin incinerare sulfatul de plumb se poate transforma în oxid de plumb, care este un produs nociv;
- solurile incinerate devin sterile din punct de vedere al fertilității, din cauza pierderii totale a materiei organice;
- costurile decontaminării prin incinerare sunt relativ ridicate.

Desorbția termică - se recomandă ca metodă de depoluare în cazul solurilor contaminate cu compuși volatili sau semivolatili.

În principiu, procesul de decontaminare prin desorbție termică are două etape distincte. Prima etapă constă în volatilizarea poluanților prin încălzirea solului contaminat, iar cea de-a doua etapă presupune tratarea gazelor rezultate, în scopul separării și concentrării poluanților.

Volatilizarea poluanților din sol se realizează la temperaturi cuprinse între $200 - 450^\circ\text{C}$, în uscătoare ce cuprind o gamă constructivă variată. Cele mai uzuale sunt uscătoarele cu tambur rotativ.

Durata necesară staționării materialului contaminat în uscător depinde în principal de caracteristicile poluantului și solului, precum și de cantitatea de poluant din sol. Timpul de staționare în uscător variază între câteva zeci de minute și mai multe ore.

Gazele încărcate cu poluanți volatilizați în faza de uscare, sunt vehiculate la unitatea de epurare a gazelor, compusă din separatoare umede și din condensatoare. Rolul acestor utilaje în tehnologie este dublu: captarea umedă a prafului și răcirea primară a gazelor.

În continuare, gazele sunt vehiculate la condensatoare, în care compușii organici sunt concentrați în faza lichidă, prin condensare și răcire. Astfel, aproximativ 90% din poluanți sunt separați din faza vaporilor. Restul poluanților necondensați (rămași în fluxul de gaze) sunt adsorbiți pe cărbune activ, iar gazele purtătoare sunt recirculate la uscător.

Particulele solide reținute de separatoarele umede, sunt de asemenea dirijate în alimentarea uscătorului.

Desorbția termică și-a demonstrat eficiența în cazul decontaminării solurilor poluate cu solvenți clorurați, compuși aromatici ușori și policlorbifenili (PCB). Randamentul de extracție a poluanților din sol se situează în jurul valorii de 95 %, valori mai mici obținându-se numai în cazul unui conținut masic inițial de poluanți în sol mai mare de 10%.

Față de incinerare, desorbția termică prezintă costuri mai mici de investiție și de operare, iar materiile humice din sol nu sunt distruse prin ardere.

Cea mai modernă variantă a desorbției termice este desorbția cu microunde. Ea a fost experimentată în ultimii ani în SUA, dovedindu-și superioritatea față de celelalte metode termice.

Avantajele desorbției cu microunde în comparație cu incinerarea sunt:

- costuri de investiție de 11 ori mai mici, iar costurile de exploatare de 4 ori mai mari;
- valoarea humică a solurilor rămâne intactă în urma decontaminării;
- poluanții din sol nu sunt distruși, ci recuperați sub o formă care permite revalorificarea lor.

5.4. ATENUAREA NATURALA

Atenuarea naturală se bazează pe capacitatea microorganismelor indigene, prezente în zonele contaminate, de a reface arealul contaminat, în timp, prin metabolizarea contaminanților și transformarea acestora în compuși netoxici. Reprezintă un proces lent, necesitând însă stoparea sursei de poluare sau limitarea acesteia.

În mediul subteran se produc, în mod natural, o serie de procese fizice, chimice și biologice, cum ar fi diluția, volatilizarea, biodegradarea, adsorbția, reacții chimice între componentele acviferului, care, în timp, duc la scăderea concentrației poluantului la valori acceptabile. Atenuarea naturală nu înseamnă a nu face nimic, deși adesea este astfel privită, cele mai importante activități fiind monitorizarea și instituirea unor măsuri instituționale de reglementare și restricționare a dezvoltărilor în zona contaminată.

Folosirea atenuării naturale în remedierea acviferelor poluate este limitată de o serie de factori:

- necesitatea colectării datelor pentru a determina parametrii de intrare;
- produsele intermediare ale degradării pot fi mult mai mobile și mai toxice decât poluantul inițial;
- poate fi folosită numai în zonele care nu prezintă riscuri;
- poluanții pot migra înainte de a fi degradați;
- compușii aflați în fază liberă trebuie recuperați;
- serie de compuși anorganici pot fi imobilizați, dar nu pot fi degradați.

Caracterizarea amplasamentului pentru aplicarea atenuării naturale este, în unele cazuri, mult mai complexă și mai costisitoare decât în cazul tehnicilor active de remediere.

Pentru asigurarea succesului aplicării atenuării naturale, cea mai importantă componentă este un sistem de monitorizare care va include cel puțin un rând de puțuri de monitorizare pe axa longitudinală a penei de poluant, precum și cel puțin un rând de puțuri perpendicular pe această axă. De asemenea, se vor prevedea și puțuri „santinela”, pentru urmărirea extinderii penei de poluare.

Principalele obiective ale programului de monitorizare, în perioada de aplicare a atenuării naturale, vor include:

- asigurarea că atenuarea naturală continuă să atingă nivelurile de depoluare stabilite a priori, în perioada de timp estimată, și se poate demonstra că există o reducere a concentrației și masei de poluant.

- sănătatea umană și mediul continuă să fie protejate pe tot timpul perioadei de remediere.

Programul de monitorizare pentru un anumit amplasament trebuie să specifice locația, frecvența și timpul de analize necesare atingerii obiectivelor anterior precizate.

În faza de evaluare a potențialului de atenuare naturală a unui amplasament contaminat cu produse petroliere, planul de monitorizare, va trebui:

- să verifice extinderea și direcția de migrare a unei zone de poluant, precum și, să stabilească concentrațiile principalelor contaminanți;
- să verifice existența biodegradării naturale și să identifice compușii rezultați din biodegradare;
- identificarea principalelor forme de impact asupra posibilelor receptori;
- să monitorizeze interacțiunea dintre apa de suprafață și cea subterană, acolo unde frontul de apă subterană poluat se descarcă într-un corp de apă de suprafață.

Demonstrarea eficacității atenuării naturale este de obicei un proces iterativ care include pe lângă caracterizarea amplasamentului și crearea unui model conceptual al acviferului, precum și analize pentru a determina dacă atenuarea naturală poate asigura singură atingerea obiectivelor remedierii.