

UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN PLOIEȘTI
FACULTATEA INGINERIA PETROLULUI ȘI GAZELOR
DOMENIUL DE DOCTORAT MINE, PETROL ȘI GAZE

TEZĂ DE DOCTORAT

**Contribuții privind optimizarea decontaminării solurilor și
subsolurilor poluate cu hidrocarburi**

*Contributions regarding the optimization of the decontamination of soils and
subsoils polluted by hydrocarbon*



Conducător științific,
Prof. dr. ing. Lazăr AVRAM

Doctorand,
ing. Andronela Bărbulescu (Ghinea)

CUPRINS

INTRODUCERE		6
1.	CARACTERISTICI GENERALE ȘI POLUAREA MEDIULUI GEOLOGIC	11
	1.1 Solul ca factor de mediu	11
	1.1.1. Proprietăți de bază ale solului	12
	1.1.1.1. Proprietăți fizice	14
	1.1.1.2. Proprietăți chimice	23
	1.1.1.3. Proprietăți biologice	24
	1.2. Apele subterane	26
	1.3. Formațiuni geologice	28
	1.3.1. Caracteristicile mediului geologic	29
	1.3.2. Aspecte ale transportului poluanților în mediul geologic	30
	1.3.2.1. Transferul și evoluția poluanților	30
	1.3.2.2. Poluanți miscibili și nemiscibili	31
	1.3.2.3. Mecanisme de transport	32
	1.4. Stadiul actual al suprafețelor poluate în România	38
	1.4.1. Clasificarea siturilor	38
	1.4.2. Stadiul actual al siturilor contaminate și potențial contaminate în România	40
	1.4.2.1. Situri potențial contaminate	40
	1.4.2.2. Situri contaminate	41
2.	METODE ȘI TEHNICI DE DEPOLUARE. METODE BIOLOGICE. STUDIU DE CAZ: BIOREMEDIEREA MEDIULUI GEOLOGIC POLUAT ISTORIC	44
	2.1. Tehnologii bazate pe metode fizice	44
	2.2. Tehnologie bazată pe metode chimice	44
	2.2.1. Extracția chimică	45
	2.2.2. Oxidarea	45
	2.2.3. Reducerea	46
	2.3. Tehnologii bazate pe metode termice	46
	2.3.1. Incinerarea	47
	2.3.2. Desorbția termică	48
	2.4. Tehnologii bazate pe metode biologice	48
	2.5. Studiu de caz: Bioremedierea mediului geologic poluat istoric cu hidrocarburi și apă sărată	49
3.	STUDIUL EXPERIMENTAL DE INVESTIGARE ȘI EVALUARE A POLUĂRII MEDIULUI GEOLOGIC	98
	3.1. Studiu de caz 1. Descrierea lucrărilor de investigare/măsurare a suprafeței poluate	98
	3.1.1. Rezultatul măsurătorilor	98
	3.1.1.1. Tipuri de poluare înregistrată	105
	3.1.1.2. Concluzii rezultate în urma măsurătorilor	106
	3.2. Determinarea calitativă a poluării solului	106
	3.3. Proprietățile solului din zona poluată	109
	3.3.1. Concluzii parțiale	110
	3.3.2. Recomandări lucrări de depoluare sol	111
	3.4. Studiu de caz 2. Investigații privind poluarea apei freatice – identificarea sursei și agentului poluant prezent în apa freatică	114
	3.4.1. Evoluția fenomenului de poluare	115

Contributions regarding the optimization of the decontamination of soils and subsoils polluted by hydrocarbon

	3.4.2. Poluarea mediului subteran cu produse petroliere	116
	3.2.3. Evaluarea poluării apei freatică în zona studiată	117
	3.4.4. Evaluarea parțială a rezultatelor	120
	3.4.5. Caracterizarea și identificarea agenților poluanți	120
	3.4.5.1. Caracterizarea de detaliu a țiteiului, poluantului petrolier din apa freatică și a motorinei	122
	3.4.6. Identificarea sursei de poluare a apei freatică	122
	3.4.7. Măsurile de reabilitare a mediului subteran poluat	123
	3.4.7.1. Tehnici pentru depoluarea apei freatică	123
4.	BIOREMEDIEREA SOLURILOR ȘI SUBSOLURILOR POLUATE CU ȚITEI/PRODUSE PETROLIERE. STUDIU DE CAZ.	129
	4.1. Aspecte generale	128
	4.2. Factorii care afectează succesul biodegradării și bioremedierii	131
	4.2.1. Tipul țiteiului	132
	4.2.2. Concentrația țiteiului în solul contaminat	132
	4.2.3. Salinitatea solului	133
	4.2.4. Populația microbiană pentru procesul de bioremediere	134
	4.2.5. Tipul solului	135
	4.2.6. Vechimea poluării	135
	4.2.7. pH -ul	136
	4.2.8. Temperatura	136
	4.2.9. Umiditatea	137
	4.2.10. Nutrienții	137
	4.2.11. Oxigenul	138
	4.2.12. Microelemente	139
	4.3. Studiu de caz: Teste de bioremediere efectuate în laborator. Analiza poluanților	139
	4.3.1. Bioremedierea solurilor contaminate din zona I	142
	4.3.2. Bioremedierea solurilor contaminate din zona II	160
5.	STUDIUL EXPERIMENTAL AL INCINERĂRII SOLURILOR CONTAMINATE CU PRODUSE PETROLIERE.	177
	5.1. Analiza probelor, prelucrarea datelor și interpretarea rezultatelor	179
	5.1.1. Caracterizarea fracției petroliere utilizată pentru poluarea cotrolată a solului	180
	5.1.1.1. Curba de distilare	180
	5.1.1.2. Determinarea densității	181
	5.1.1.3. Calculul indicelui de refracție	181
	5.1.1.4. Calculul masei moleculare	181
	5.1.1.5. Analiza chimică pe grupe structurale	182
	5.1.1.6. Temperatura de inflamabilitate	182
	5.1.2. Codificarea și caracterizarea probelor analizate	183
	5.1.3. Prelucrarea gravimetrică a probelor de sol supuse calcinării	184
	5.1.4. Analiza probelor prin extracție cu solvent	186
	5.1.5. Testarea potențialului germinativ al probelor calcinate	189
	5.2. Considerații tehnologice asupra posibilităților de realizare a unui sistem mobil de calcinare a solurilor contaminate cu produse petroliere	191
	5.2.1. Stabilirea capacității de calcinare	195
6.	CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE	197
	BIBLIOGRAFIE	212

CONTRIBUȚII PRIVIND OPTIMIZAREA DECONTAMINĂRII SOLURILOR ȘI SUBSOLURILOR POLUATE CU HIDROCARBURI

Candidat:
Ing.. Andronela Ghinea (Bărbulescu)

Coordinator
Prof. dr ing. Lazăr Avram

Poluarea solului este una dintre cele mai grave forme de poluare ale mediului înconjurător prin efectele negative multiple pe care le generează și prin persistența în timp foarte îndelungat. Astăzi, solurile sunt din ce în ce mai amenințate de activitățile umane. Pentru prevenirea poluării și conservarea calității solului au fost întreprinse și adoptate, de-a lungul timpului, o serie de măsuri politico-strategice, reglementări juridice în plan național, internațional și comunitar, au fost dezvoltate și aplicate „*cele mai bune tehnici disponibile*” pe domeniul protecției solului și apelor subterane.

Teza de doctorat „*Contribuții privind optimizarea decontaminării solurilor și subsolurilor poluate cu hidrocarburi*” tratează particularitățile poluării solurilor și subsolurilor cu țiței, apă sărată și produse petroliere (motorină, combustibil lichid, etc.), modalități de cuantificare a suprafețelor poluate precum și identificarea tipului de poluant evidențiat în apa subterană, aspecte legate de biodegradabilitatea țițeiului, comportarea poluanților în condiții anaerobe, în cazul siturilor abandonate, poluate istoric, posibilități practice de depoluare a mediului geologic - prin metode termice și biologice, cu prezentarea avantajelor și dezavantajelor fiecărei metode realizată experimental.

Teza de doctorat este structurată în 5 capitole precedate de introducere, la care se adaugă concluziile, propunerile și contribuțiile personale, bibliografia și anexele.

În capitolul 1 „*Caracteristici generale și poluarea mediului geologic*” a fost prezentat mediul geologic în integralitatea sa - solul, ape subterane și formațiuni geologice. Au fost detaliate proprietățile fizice, chimice și biologice ale mediului geologic, proprietăți care influențează reținerea și migrarea poluanților în mediul subteran, sugerând în același timp și posibilitățile de depoluare.

Capitolul al doilea „*Metode și tehnici de depoluare. Metode biologice – Studiu de caz bioremedierea mediului geologic poluat istoric*” descrie analiza detaliată efectuată în zona pârâului Neagra, Moreni, județul Dâmbovița, zonă puternic poluată cu țiței și apă sărată, poluare istorică, care a permis prelevarea de probe de sol astfel încât să fie posibilă: studierea comportării în timp a poluării istorice cu țiței și apă sărată, fiind pusă în evidență (bio)degradarea avansată a țițeiului și în condiții anaerobe, studierea proceselor de „*imbătrânire*” a sistemului sol-poluant, termen care se referă la schimbarea compoziției țițeiului cu timpul, prin volatilizare, levigare, reacții chimice și biotransformare, evidențierea modificărilor în distribuția hidrocarburilor prezente în probele de sol, în timp, față de țițeiul care a fost agentul poluant inițial.

Capitolul trei „*Studiu experimental de investigare și evaluare a poluării mediului geologic*” prezintă exemple de diagnosticare pentru cazuri reprezentative de poluare a solului și/sau straturilor acvifere: poluare sol (zona nesaturată) și curs de apă de suprafață, pusă în evidență imediat după deversare - originea și poluantul fiind cunoscute și poluare pânza freatică, pusă în evidență mult după deversare, originea și poluantul fiind necunoscute.

În capitolul patru „*Bioremedierea solurilor și subsolurilor poluate cu țiței*” sunt prezentate tehnologiile de bioremediere a solurilor și subsolurilor poluate cu hidrocarburi, precum și rezultatele experimentale ale unor teste de bioremediere în laborator.

Contributions regarding the optimization of the decontamination of soils and subsoils polluted by hydrocarbon

De asemenea în cadrul acestui capitol s-a propus o matrice pentru evaluarea bioremedierii solului în funcție de conținutul total de hidrocarburi petroliere, conductivitatea electrică, prezența microorganismelor, conținutul de argilă, densitatea țigului, vechimea poluării, pH, astfel încât pe baza analizelor solului și țigului să se poată determina dacă bioremedierea este o opțiune pentru zona poluată analizată.

Capitolul cinci, „**Studiul experimental al incinerării solurilor contaminate cu produse petroliere**”, abordează unele aspecte legate de realizarea incinerării solurilor contaminate cu produse petroliere.

Scopul determinărilor experimentale a fost acela de a stabili fezabilitatea tehnică a depoluării solurilor contaminate cu produse petroliere.

S-a propus și realizat un model de calcinator în care procesul decontaminării se desfășoară în două etape distincte, diferite din punct de vedere cantitativ și calitativ: în prima etapă, care are loc până la aprinderea vaporilor de produse petroliere din structura probei de sol poluate se realizează o depoluare prin desorbția termică a produselor petroliere, iar în etapa următoare, al cărei început este marcat de aprinderea vaporilor degajați se realizează combustia aproape totală a hidrocarburilor poluante și a materialului organic din sol.

Metodele termice experimentate în laborator au demonstrat viabilitatea procesului, în sensul că solul depoluat prin combustie poate să intre imediat și fără probleme deosebite în circuitele naturale doar după o amestecare cu sol nepoluat.

Fezabilitatea depoluării solurilor prin metode termice permite ca aplicarea acestor tehnologii să fie competitive în comparație cu metodele de bioremediere, metode mult mai pretențioase și care durează o perioadă mare de timp pentru aplicare și obținerea unor rezultate.

În ultimul capitol, 6, „**Concluzii și contribuții personale**” sunt expuse cele mai importante rezultate ce subliniază punctele forte și diferitele probleme ale tehnologiilor de depoluare prezentate, precum și rezultatele studiilor efectuate.

Cuvinte cheie: *cele mai bune tehnici disponibile, biodegradabilitatea țigului, condiții anaerobe, poluare istorică, mediu geologic, pânză freatică, bioremedierea solului, matrice pentru evaluarea biodegradabilității țigului*

Content

INTRODUCTION		6
1.	GENERAL CHARACTERISTICS AND POLLUTION OF GEOLOGICAL ENVIRONMENT	11
	1.2 The soil as an environmental factor	11
	1.1.1. Basic soil properties	12
	1.1.1.1. Physical properties	14
	1.1.1.2. Chemical properties	23
	1.1.1.3. Biological properties	24
	1.2. Groundwater	26
	1.3. Geological formations	28
	1.3.1. Characteristics of geological environment	29
	1.3.2. Aspects of pollutants transportation in the geological environment	30
	1.3.2.1. Transfer and the evolution of pollutants	30
	1.3.2.2. Miscible and immiscible pollutants	31
	1.3.2.3. Mechanisms of transport	32
	1.4. The current state of polluted areas in Romania	38
	1.4.1. The classification of sites	38
	1.4.2. Current status of contaminated and potentially contaminated sites in Romania	40
	1.4.2.1. Potentially contaminated sites	40
	1.4.2.2. Contaminated sites	41
2.	METHODS AND TECHNIQUES OF POLLUTION. BIOLOGICAL METHODS. CASE STUDY: ENVIRONMENTAL BIOREMEDIATION OF HISTORICAL POLLUTED GEOLOGIC SITE	44
	2.1. Technologies based on natural methods	44
	2.2. Technologies based on chemical methods	44
	2.2.1. Chemical extraction	45
	2.2.2. Oxidation	45
	2.2.3. Reduction	46
	2.3. Technologies based on thermal methods	46
	2.3.1. Incineration	47
	2.3.2. Thermal desorption	48
	2.4. Technologies based on biological methods	48
	2.5. Case study: environmental bioremediation of historical geologic site polluted with hydrocarbons and brine	49
3.	EXPERIMENTAL STUDY OF INVESTIGATIONS AND GEOLOGIC ASSESSMENT OF ENVIRONMENTAL POLLUTION	98
	3.1. Case study 1. Description of the inquiry / measurement of surface soil contaminated	98
	3.1.1. Outcome measurements	98
	3.1.1.1. Types of pollution recorded	105
	3.1.1.2. Conclusions derived from measurements	106
	3.2. Qualitative determination of soil pollution	106
	3.3. Soil properties of the polluted area	109
	3.3.1. Partial conclusions	110
	3.3.2. Recommendations for choosing the method of remediation	111
	3.4. Case study 2. Investigation on pollution of groundwater - Identification of the source and pollutants in groundwater	114
	3.4.1. Evolution of the pollution	115
	3.4.2. Environmental pollution with underground oil	116

*Contributions regarding the optimization of the decontamination of soils and subsoils
polluted by hydrocarbon*

	3.2.3. Assessment of groundwater pollution in the studied area	117
	3.4.4. Partial evaluation of the results	120
	3.4.5. Characterization and identification of pollutant agent	120
	3.4.5.1. Detailed characterization of crude oil pollutants in groundwater	122
	3.4.6. Identification of source of groundwater pollution	122
	3.4.7. Rehabilitation of polluted underground environment	123
	3.4.7.1. . Groundwater remediation techniques	123
4.	BIOREMEDIATION OF SOILS AND SUBSOIL POLLUTED WITH OIL / OIL. CASE STUDY.	129
	4.1. General aspects	128
	4.2. Factors influencing the efficiency of biodegradation and bioremediation	131
	4.2.1. Type of crude oil	132
	4.2.2. Crude oil concentration	132
	4.2.3. . Soil salinity	133
	4.2.4. Microbial population for bioremediation process	134
	4.2.5. Type of soil	135
	4.2.6. History of pollution	135
	4.2.7. pH	136
	4.2.8. Temperature	136
	4.2.9. Humidity	137
	4.2.10. Nutrients	137
	4.2.11. Oxygen	138
	4.2.12. Microelements	139
	4.3. Case study: Bioremediation tests performed in the laboratory. Analysis of pollutants	139
	4.3.1. Bioremediation of contaminated soils from zone I	142
	4.3.2. Bioremediation of contaminated soils from zone II	160
5.	EXPERIMENTAL STUDY OF INCINERATION OF SOILS CONTAMINATED WITH PETROLEUM PRODUCTS	177
	5.1. Sample analysis, data processing and interpretation of results	179
	5.1.1. Characterization of petroleum fractions used for controlled soil pollution	180
	5.1.1.1. The distillation curve	180
	5.1.1.2. Determination of density	181
	5.1.1.3. Calculation of the refractive index	181
	5.1.1.4. Calculation of molecular weight	181
	5.1.1.5. Chemical analysis of structural groups	182
	5.1.1.6 Temperature of inflammability	182
	5.1.2. Coding and characterization of analyzed samples	183
	5.1.3. Gravimetric processing of soil samples submitted calcination	184
	5.1.4. Analysis of samples by solvent extraction	186
	5.1.5. Testing the germination potential of the calcinated samples5	189
	5.2 Technological considerations on the feasibility of a mobile system of calcination of soils contaminated with petroleum products	191
	5.2.1. Establishing the capacity of calcination	195
6.	CONCLUSIONS AND ORIGINAL CONTRIBUTIONS	197
	BIBLIOGRAPHY	212

Contributions regarding the optimization of the decontamination of soils and subsoils polluted by hydrocarbon

Contributions concerning optimize the decontamination of soils and footers polluted with hydrocarbons

PhD. Candidate
Eng. Andronela Ghinea (Bărbulescu)

PhD. Coordinator
Prof. dr. ing. Lazăr Avram

„Life that our ancestors were living here many millions of years ago should be an example for us: during the years, their influence on the nature was small, ours has become dangerously significant. The world summit on the durable development must guide humanity to a new way which can guarantee the security and the survival of the planet for the next generations“ expresses the quandary in which the general action of environmental protection is.

Soil pollution is one of the most severe forms of environmental pollution due to multiple negative effects that it generates and its long persistence in time. Nowadays, soil is more and more threatened by human activities. To prevent pollution and to preserve the soil quality many political strategic measures, juridical regulations nation, international and community wide were undertaken and adopted and *„the best available techniques“* in the field of soil protection and underground waters were developed and applied.

The doctoral thesis *„Contributions regarding the optimization of the decontamination of soils and subsoils polluted by hydrocarbons“* handles the characteristics of the soil and subsoil pollution with oils, brine and oil products (diesel oil, wet fuel, etc), quantification procedures of polluted areas but also the identification of the type of pollution found in the underground water, aspects of the biodegradability of the oil, the conduct of the pollutants in organics conditions, in the case of abandoned sites, historically polluted, practical possibilities of geological environment remediation-by thermal and biological methods, with presentation of advantages and disadvantages of each method experimentally achieved.

The doctoral thesis is structured in 6 chapters prefaced by the introduction, to which the conclusions, suggestions and personal contributions, the bibliography and annexes are added.

In chapter 1 *„General characteristics and pollution of the geological environment“* was presented the geological environment in its integrity-soil, underground waters and geological formation. Physical, chemical and biologic properties of the geological environment have been detailed, properties which influence the retention and the migration of the pollutants in the underground environment, suggesting in the same time the possibilities of remediation, too.

Chapter 2 *„Methods and techniques of remediation. Biological methods –case study bioremediation of the geological environment historically polluted“* describes the detailed analysis effectuated in the area of Neagra stream, Moreni, Dambovita department, an area highly polluted with oil and brine, historical pollution, which allowed the sampling of soil so that the following become possible: the study of the behaviour of historic pollution with oil and brine, highlighting the advanced (bio) degradation of oil in organics conditions, too, the study of *„aging“* process of the soil – pollutant system, term which refers to the changing in time of the oil composition, by volatilization, leaching, chemical reactions and biotransformation, highlighting the modifications in the distribution of the present hydrocarbons in the soil samples towards the oil which was the initial pollutant agent.

Contributions regarding the optimization of the decontamination of soils and subsoils polluted by hydrocarbon

Chapter 3 „*Experimental study of investigation and evaluation of the geological environment pollution*” presents examples of diagnostic for representative cases of soil pollution and/or aquifer layer: soil pollution (unsaturated area) and surface stream, pointed immediately after discharging –known origin and pollutant and water table pollution, pointed long after discharging unknown origin and pollutant.

In chapter 4 „*Bioremediation of the soil and subsoil polluted with oil*”, technologies of bioremediation of soil and subsoil polluted with hydrocarbons, but also the experimental results of some tests of bioremediation in laboratory are presented.

A matrix for evaluation of soil bioremediation has also been proposed in this chapter, taking into account the total content of oil hydrocarbons, electrical conductivity, the presence of microorganism, the clay content, the oil density, the age of pollution, the pH, so that in view of the soil and oil analysis can be determined if bioremediation is an option for the analysed polluted area.

Chapter 5 „*The experimental study of the cremation of contaminated soil with oil products*” approaches some aspects concerning the accomplishment of the cremation of soil contaminated with oil products.

The aim of the experimental determinations has been to establish the technical feasibility of the remediation of contaminated soil with oil products.

A model of calcination has been proposed and made in which the process of decontamination is carried on in two distinctive stages, different from the quantitative and qualitative point of view: in the first stage, which subsists till the inflammation of the steam of oil products in the structure of the polluted soil sample, a remediation is accomplished by the thermal desorption of the oil products, and in the next stage, whose beginning is marked by the inflammation of the disengaged steam, the almost complete combustion of pollutant hydrocarbons and the organic material in soil is accomplished.

The experienced thermal methods in laboratory have proved the viability of the process, which means that the cleaned up soil by combustion can enter immediately and without any specific problems in the natural circuits only after a mixing with not polluted soil.

The feasibility of soil decontamination by thermal methods allows the application of these technologies being competitive to the bioremediation methods which are much more finical and which takes a longer time for applying and obtaining some results.

In chapter 6 „*Conclusions and personal contributions*” are presented the most important results which highlight the strong points and different problems of the technologies of decontaminating, but also the results of the achieved studies.

Keywords: the best available techniques, oil biodegradability, organics conditions, historical pollution, geological environment, water table, soil bioremediation, matrix for evaluation of oil biodegradability.