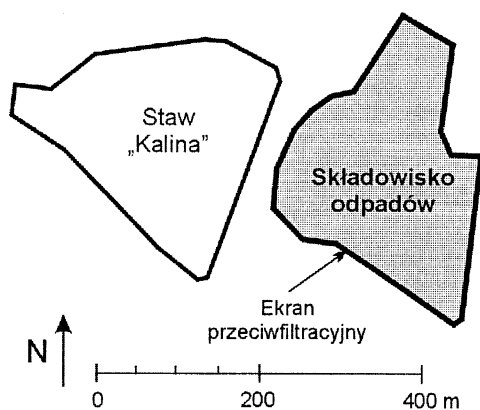


Aleksander Lutyński, Tomasz Suponik

Zastosowanie barier z węgla aktywnego do ochrony wód podziemnych przed odciekami ze składowisk odpadów przemysłowych

Wody podziemne mogą ulegać zanieczyszczeniu odciekami z nieuporządkowanych składowisk odpadów, które w szczególnym stopniu oddziałują na wody o swobodnym zwierciadle (wody gruntowe). Przy braku izolacji, zanieczyszczenia przemieszczają się w nich prawie bez żadnych przeszkód i na znaczne odległości, na skutek czego wody te mogą stać się z kolei źródłem zanieczyszczenia wód powierzchniowych, powodując straty zarówno w sferze gospodarczej, jak również rekreacyjnej. Takim przykładem jest zaprezentowany w niniejszym artykule staw „Kalina”, którego źródłem zanieczyszczenia są odcieki ze składowiska odpadów przemysłowych (rys. 1).



Rys. 1. Położenie składowiska odpadów przemysłowych i stawu „Kalina”

W latach 1993–1994, w celu ograniczenia migracji zanieczyszczeń poza teren składowiska, jego podłoże gruntowe zostało opasane ekranem przeciwiwfiltracyjnym w postaci ściany cementowo-bentonitowej [1]. Ekran przeciwiwfiltracyjny wbudowany został w słabo przepuszczalną warstwę, występującą poniżej warstwy wodonośnej, na głębokość około 1,5 m. Ekran ten ma kształt nieregularnego wieloboku o długości 1079 m. Głębokość jego posadowienia waha się od 6 m do 11 m, a grubość wynosi około 0,5 m. Główny parametr hydrogeologiczny, tj. współczynnik filtracji, badany po trzech miesiącach od wykonania ekranu, był niższy od $1 \cdot 10^{-8}$ m/s i tym samym jego założenia projektowe zostały spełnione [1].

W większości obiektów opasanych ekranem przeciwiwfiltracyjnym, w celu poprawy skuteczności ochrony środowiska gruntowo-wodnego oraz ograniczenia uszkodzeń ekranu,

stosowano metodę oczyszczania polegającą na pompowaniu zanieczyszczonych wód z ograniczonego obszaru warstwy wodonośnej i ich oczyszczaniu na powierzchni. Ten sposób oczyszczania (tzw. metoda Pump-and-Treat) został również zastosowany w obszarze analizowanego składowiska odpadów. Konieczność utrzymania przez wiele lat takiego sposobu oczyszczania wód wiąże się jednak z dużym zużyciem energii oraz wysokimi nakładami pracy, co zdecydowanie podnosi koszty inwestycji i eksploatacji oraz tym samym zmniejsza atrakcyjność tej metody.

Interesującym sposobem likwidacji zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym jest technologia tzw. bariery remediacyjnej, określana skrótem PRB (Permeable Reactive Barrier), w której zanieczyszczenia usuwane są bezpośrednio w warstwie wodonośnej [2]. Integralną częścią tej technologii jest przepuszczalna bariera aktywna, która stanowi strefę czynną wypełnioną materiałem aktywnym. Dzięki procesom fizycznym, chemicznym i/lub biologicznym w barierze tej następuje oczyszczanie wód podziemnych, bez konieczności ich pompowania na powierzchnię. Materiał aktywny jest umieszczany w wąskim rowie lub też instalowany wewnątrz wprowadzonych do gruntu prefabrykatów lub kolumn filtracyjnych [3]. Ze względu na naturalny przepływ wód podziemnych przez strefę oczyszczania, technologia ta nie wymaga dostarczania energii i tym samym nie jest kosztowna w eksploatacji. Obecnie stosowane są dwa typy technologii bariery remediacyjnej, tj. ciągła bariera aktywna (Continuous Reactive Barrier) oraz bariera kombinowana (Funnel-and-Gate System), do której zalicza się barierę kombinowaną otwartą (Funnel-and-Gate Open System) i barierę kombinowaną zamkniętą (Funnel-and-Gate Lock System) [2].

Z dotychczasowych doświadczeń wynika, że technologia PRB może być stosowana jako:

- środek zapobiegający degradacji środowiska gruntowo-wodnego dla źle usytuowanych i niewłaściwie zabezpieczonych składowisk odpadów,
- środek zapobiegający degradacji środowiska gruntowo-wodnego dla składowisk odpadów, których zabezpieczenie uległo uszkodzeniu,
- środek służący do likwidacji zanieczyszczeń z wód podziemnych, które znalazły się w nich w skutek nieszczelności zbiorników i rurociągów oraz awarii maszyn i urządzeń.

Wody podziemne w rejonie omawianego składowiska odpadów przemysłowych zanieczyszczone są głównie związkami organicznymi, wśród których dominują fenole oraz bardzo niebezpieczny dla człowieka i środowiska naturalnego benzen [4]. Z tego względu substancje te stanowiły podstawę

oceny skuteczności zabiegów remediacji analizowanych wód podziemnych. Ponieważ substancje organiczne podlegają procesom adsorpcji, stąd też przyjęto hipotezę, że możliwe jest wykorzystanie w technologii PRB materiału aktywnego w postaci granulowanego węgla aktywnego do adsorpcji fenoli i benzenu z zanieczyszczonych wód podziemnych.

Skuteczność adsorpcji benzenu i fenoli na granulowanym węglu aktywnym

Ilościowy opis procesu adsorpcji stanowi podstawę modelowania likwidacji zanieczyszczeń w barierze aktywnej. Rozkład fazowy benzenu i fenoli między węglem aktywnym a wodami podziemnymi pobranymi z obszaru składowiska odpadów, w warunkach równowagi dla badanej próbki węgla aktywnego oraz w rozważanym zakresie stężeń i temperatur, przedstawiono za pomocą nieliniowych izoterm Freundlicha i opisano parametrami procesu adsorpcji. Nieliniowa izoterma Freundlicha ma postać [5]:

$$C_a = KC_k^a \quad (1)$$

w której:

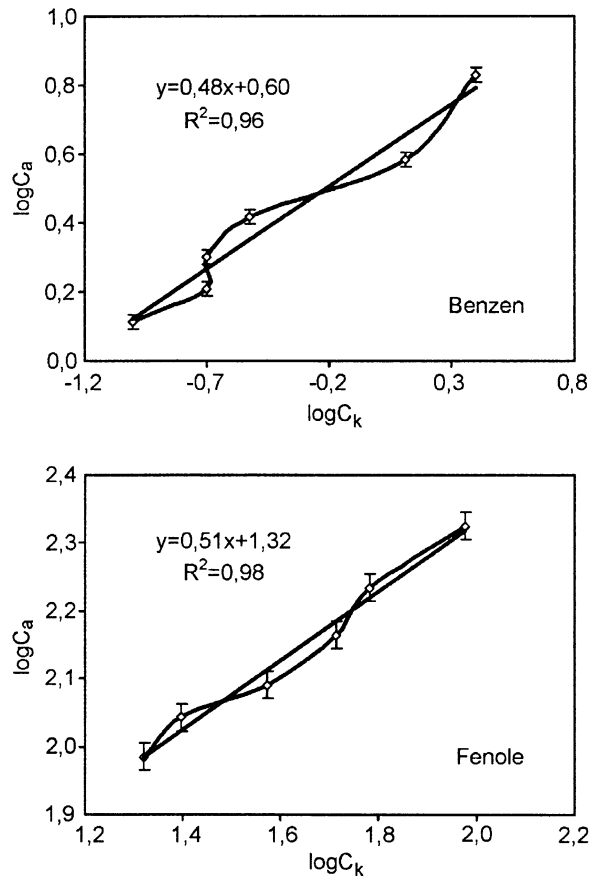
C_a – masa adsorbentu odniesiona do masy adsorbentu, mg/g
 C_k – końcowa (równowagowa) zawartość adsorbentu, g/m³
 K – współczynnik rozkładu fazowego adsorbentu, m³/g
 a – współczynnik rozkładu energii adsorpcji (wykładnik Freundlicha), –

W badaniach laboratoryjnych, mających na celu wyznaczenie wartości parametrów procesu adsorpcji fenoli i benzenu, próbki wód gruntowych pobranych z obszaru składowiska odpadów poddano wytrząsaniu z węglem aktywnym. Wytrząsanie próbek przeprowadzono w temperaturze około 10 °C, tj. temperaturze wody podziemnej na głębokości od 5+15 m w środkowoeuropejskiej szerokości geograficznej. Badania wykonano w dwóch seriach, tj. fenolowej i benzenowej. Zawartość fenoli i benzenu w analizowanych próbkach wynosiła odpowiednio 2208,4 g/m³ i 20,0 g/m³. Probki o objętości 40 cm³ wprowadzono w każdej serii do sześciu pojemników szklanych i następnie dodano od 100 mg do 600 mg (co 100 mg) granulowanego węgla aktywnego w serii benzenowej oraz od 400 mg do 900 mg (co 100 mg) w serii fenolowej. Zamknięte szczelnie próbki poddano wytrząsaniu przez 4 godz., a następnie przesączono przez gęsty sączek i w zależności od analizowanej serii oznaczono zawartość fenoli lub benzenu.

Wartości parametrów izoterm adsorpcji (K i a) otrzymano poprzez zlogarytmowanie równania (1) i graficzne (rys. 2) przedstawienie zależności $\log C_a = f(\log C_k)$. Wyznaczone wartości obu parametrów dla adsorpcji benzenu wynosiły $K=3,98 \cdot 10^{-3}$ m³/g i $a=0,48$, natomiast dla adsorpcji fenoli $K=20,71 \cdot 10^{-3}$ m³/g i $a=0,51$. Wartości współczynników determinacji uzyskane dla izoterm adsorpcji benzenu i fenoli (rys. 2) wskazują na dobrą zgodność danych doświadczalnych z liniowym równaniem Freundlicha.

Model oczyszczania wód podziemnych w technologii PRB

Proces migracji zanieczyszczeń w strefie saturacji obszaru składowiska odpadów przebiega zgodnie z kierunkiem przepływu wód podziemnych i może być opisany równaniami adwekcyjno-dyfuzyjnymi. Do rozwiązania zagadnień



Rys. 2. Izoterm adsorpcji benzenu i fenoli na węglu aktywnym w temperaturze 10 °C

migracji zanieczyszczeń na obszarze analizowanego składowiska odpadów wykorzystano program Visual Modflow 2.8. Program ten do opisu filtracji wód podziemnych i migracji zanieczyszczeń, z uwzględnieniem adsorpcji na węglu aktywnym, wykorzystuje równania różniczkowe. Podstawą opisu ruchu wód podziemnych w modelu jest równanie różniczkowe, wynikające z zasady zachowania energii, w postaci [6]:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(k_{ij} \frac{\partial H}{\partial x_j} \right) = S_1 \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2)$$

w którym:

x_i – współrzędna przestrzenna, m

k_{ij} – współczynnik filtracji, m/s

i, j – główne współrzędne kierunku (1, 2, 3), –

S_1 – jednostkowy współczynnik pojemności wodnej, 1/m

t – czas, s

H – wysokość hydrauliczna, m

Równanie migracji benzenu i fenoli w strumieniu wód podziemnych, z uwzględnieniem procesów adsorpcji zachodzących w barierze aktywnej, przyjmuje postać [7]:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} (u_i C) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \quad (3)$$

w której:

C – zawartość substancji rozpuszczonych w wodach podziemnych, g/m³

u_i – adwekcyjna rzeczywista prędkość migracji zanieczyszczeń, m/s

D_{ij} – współczynnik dyfuzji, m²/s

W równaniu (3) procesy adsorpcji opisane są w postaci współczynnika opóźnienia (R), który dla izotermi Freundlicha przyjmuje postać [7]:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial C_a}{\partial C} = 1 + \frac{\rho_b}{n} aKC^{a-1} \quad (4)$$

w której:

ρ_b – gęstość objętościowa, g/dm^3

n – porowatość efektywna, –

Migrację zanieczyszczeń, z przyjętą średnią gęstością objętościową odpadów zdeponowanych na składowisku równą 1740 kg/m^3 oraz gęstością objętościową gruntów w podłożu składowiska równą 1700 kg/m^3 , określono wykorzystując moduł MT3DMS programu Visual Modflow 2.8. Wymagane w modelu migracji parametry dyspersji przyjęto na podstawie danych literaturowych (stała dyspersji podłużnej $0,76 \text{ m}$, stała dyspersji poprzecznej $0,076 \text{ m}$). Zastosowaną w modelu wartość stałej dyspersji podłużnej uzyskano w wyniku analizy danych przedstawionych w pracy [8], poprzez ich porównanie i dostosowanie do warunków analizowanego obszaru wód podziemnych. Stała dyspersji poprzecznej została przyjęta jako $0,1$ wartości stałej dyspersji podłużnej. Zjawisko dyfuzji molekularnej zostało pominięte, jako małe wobec adwekcji i dyspersji, co wykazano w licznych badaniach laboratoryjnych i terenowych [8].

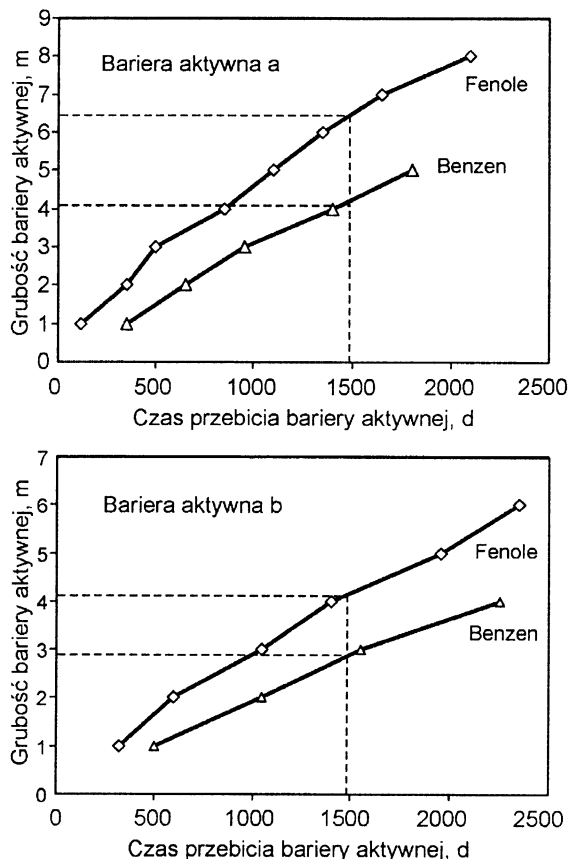
W wypadku obecności ekranu przeciwfiltracyjnego wokół zanieczyszczonego obszaru, strefę oczyszczania wód podziemnych (barierę aktywną) tworzy się przez otwarcie tego ekranu w takim miejscu i stosując taką orientację oraz szerokość i grubość bariery aktywnej, aby zapewnić skuteczną likwidację zanieczyszczeń. Na rysunku 3 przedstawiono lokalizację i orientację barier aktywnych a (wymiary $6,2 \text{ m} \times 20,8 \text{ m}$) i b (wymiary $4,1 \text{ m} \times 14,0 \text{ m}$), które otrzymano w wyniku ich optymalizacji. Uzyskane wartości parametrów adsorpcji benzenu i fenoli posłużyły w przedstawionym modelu jako dane wejściowe, charakteryzujące procesy oczyszczania wód podziemnych w obu barierach aktywnych.



Rys. 3. Lokalizacja barier aktywnych oraz piezometrów w modelu

Grubość barier aktywnych została przyjęta na podstawie czasu ich przebiecia, który wskazuje na wyczerpanie pojemności adsorpcyjnej i konieczność wymiany (regeneracji) adsorbentu. Węgiel aktywny, przed powtórny jego wykorzystaniem, może być poddany regeneracji termicznej, chemicznej

lub poprzez biochemiczny rozkład zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Czas przebiecia obu stref oczyszczania w niniejszym modelu został określony na podstawie dopuszczalnych zawartości benzenu i fenoli na odpływach z barier aktywnych. Czas przebiecia barier aktywnych obliczono dla różnych grubości stref oczyszczania za pomocą modułu MT3DMS programu Visual Modflow 2.8. Wyniki symulacji przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Grubość barier aktywnych dla założonego czasu przebiecia strefy oczyszczania dla benzenu i fenoli

W celu określenia grubości barier aktywnych należy przyjąć oczekiwany czas ich pracy, po którym nastąpi wymiana (regeneracja) adsorbentu. Czas pracy barier aktywnych ustalono na 4 lata (1460 d), głównie ze względu na możliwość zmiany współczynnika filtracji dla węgla aktywnego oraz chęć ograniczenia grubości barier aktywnych. Dla tak założonego czasu pracy, wyznaczona grubość bariery aktywnej a dla fenoli i benzenu wynosi odpowiednio $6,2 \text{ m}$ oraz $4,2 \text{ m}$, zaś grubość bariery aktywnej b dla obu substancji wynosi odpowiednio $4,1 \text{ m}$ oraz $2,8 \text{ m}$. Ponieważ fenole wymagają większej strefy oczyszczania, dlatego w dalszej części rozważań w obu modelach zastosowano grubości barier aktywnych odpowiadające tym związkom.

W celu określenia skuteczności oczyszczania wód podziemnych w rejonie składowiska odpadów, z wykorzystaniem procesu adsorpcji w technologii PRB, wykonano analizę porównawczą modelu bez oraz z zastosowaniem barier aktywnych. Analizę porównawczą obu modeli wykonano dla tych samych warunków czasowo-przestrzennych. Wyniki symulacji zawartości benzenu i fenoli w piezometrach zlokalizowanych (w modelu) wzdłuż wschodniej linii brzegu stawu, przed i po zastosowaniu barier aktywnych, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyznaczona z modelu skuteczność usuwania benzenu i fenoli dla piezometrów usytuowanych (w modelu) wzdłuż stawu (rys. 3), przed i po zastosowaniu barier aktywnych

Wskaźnik, jednostka	Piezometr									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Benzen przed, g/m ³	0,000	0,000	0,007	0,835	2,044	0,708	0,552	0,413	0,660	0,093
Benzen po, g/m ³	0,000	0,000	0,003	0,008	0,012	0,059	0,072	0,068	0,011	0,008
Sprawność procesu, %	–	–	57,1	99,0	99,4	91,7	87,0	83,5	98,3	91,4
Fenole przed, g/m ³	0,000	0,000	1,335	206,714	507,274	350,146	254,971	239,597	125,647	16,894
Fenole po, g/m ³	0,000	0,000	0,038	0,084	0,316	4,425	8,639	7,013	0,024	0,24
Sprawność procesu, %	–	–	97,2	99,9	99,9	98,7	96,6	97,0	99,9	98,6

Przeprowadzona symulacja wykazała, że w dalszym ciągu następuje niewielki przepływ obu analizowanych substancji chemicznych poza ekran przeciwfiltracyjny. Przepływ ten stwierdzono głównie pomiędzy barierami aktywnymi i wynika on z przenikania zanieczyszczeń pod i/lub przez ekran przeciwfiltracyjny.

Wnioski

◆ Wyniki badań laboratoryjnych wykazały, iż granulowany węgiel aktywny może być stosowany jako materiał aktywny w oczyszczaniu wód podziemnych za pomocą technologii PRB w rejonie rozpatrywanego składowiska odpadów przemysłowych.

◆ Wyniki modelowania numerycznego wskazują na możliwość skutecznego oczyszczania wód podziemnych narażonych na oddziaływanie analizowanego składowiska odpadów przemysłowych. Najwyższa skuteczność oczyszczania (98,3+99,9%) może wystąpić w obszarach oddziaływania obu barier aktywnych (piezometry 4, 5 i 9). W obszarze przenikania zanieczyszczeń pomiędzy barierami aktywnymi (piezometry 6, 7 i 8) skuteczność usuwania benzenu i fenoli spada odpowiednio do 83,5% i 96,6%. Niższa skuteczność oczyszczania występuje również w wyniku przenikania zanieczyszczeń przez ekran przeciwfiltracyjny w południowej oraz północno-zachodniej części składowiska (piezometry 3 i 10). Symulowane zawartości zanieczyszczeń w tych piezometrach są jednak bardzo niskie i nie stanowią istotnego problemu dla środowiska naturalnego.

◆ Ograniczona pojemność sorpcyjna węgla aktywnego i wiążąca się z tym konieczność wymiany (regeneracji) sorbentu jest głównym problemem jego zastosowania w pełnej skali. W celu ułatwienia okresowej wymiany sorbentu barierę

aktywną można wykonać z gotowych prefabrykatów lub kolumn filtracyjnych [3]. Ten sposób wymiany materiału aktywnego umożliwi skuteczne i jednocześnie niedrogie oczyszczanie wód podziemnych zanieczyszczonych na skutek oddziaływania składowiska odpadów.

LITERATURA

1. B. KŁOSIŃSKI, L. RAFALSKI: Bentonite-cement cut-off diaphragms as barriers against migration of polluting agents. Contaminated and derelict land. Green 2. Thomas Felford Publishing, Kraków 1997.
2. T. SUPONIK: Model oczyszczania węglowodorów aromatycznych z wód gruntowych wybranego składowiska odpadów przy zastosowaniu technologii PRB. Mat. konf. „Zagadnienia interdyscyplinarne w górnictwie i geologii”, Wyd. Politechniki Wrocławskiej nr 36, Wrocław 2003.
3. T. SUPONIK: Remediacja in situ starych składowisk odpadów za pomocą systemu szczelnej izolacji oraz bariery aktywnej. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Górnictwo nr 246, Gliwice 2000.
4. Sprawozdanie z przeprowadzonych pomiarów i badań wody z piezometrów zlokalizowanych wokół składowiska należącego do Zakładów Chemicznych Hajduki SA w Chorzowie. POL-OTTO Zakład Ochrony Środowiska, Pruszków 2001 (praca nie publikowana).
5. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1996.
6. G. M. MCDONALD, W. A. HARDAUGH: A Modular Three-Dimensional Finite-Difference Groundwater Flow Model. United States Government Printing Office, Washington D.C. 1988.
7. C. ZHENG, P. P. WANG: A Modular Three-Dimensional Transport Model. US Army Corps of Engineers, Vicksburg (Mississippi) 1998.
8. K. SPITZ, J. MORENO: A Practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modeling. John Wiley & Sons, Inc., New York 1996.

Lutyński, A., Suponik, T. Benzene and Phenols Removal from Groundwater by PRB Technology. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 4, pp. 37–40.

Abstract: The permeable reactive barrier (PRB) technology was used to remove benzene and phenols from groundwater contaminated with leachates from a municipal landfill. This novel technology of groundwater remediation provides direct removal of the contaminants in the aquifer by passing them through a barrier filled with appropriate active material. In the numerical model used in this study the treatment process was represented by GAC adsorption, after laboratory tests had substantiated the potential of the GAC bed for the efficient removal

of benzene and phenols from groundwater. The removal efficiency obtained with the PRB technology for the groundwater in the proximity of a landfill of choice was found to be high. Determined in piezometers as a result of simulation, the extent of removal varied from 84.5% to 99.9%, depending on the distance of the piezometers from the active barriers. Because of the limited adsorbing capacity of the GAC bed, the active carbon must be regenerated or replaced. In order to facilitate the temporary replacement of the GAC, it was suggested that the reactive barrier should be made of prefabricated units or filter columns.

Keywords: PRB technology, groundwater, benzene, phenols, granular active carbon, adsorption, modeling.