

Wspomaganie procesów samooczyszczania w ochronie środowiska gruntowo-wodnego metodą PBR

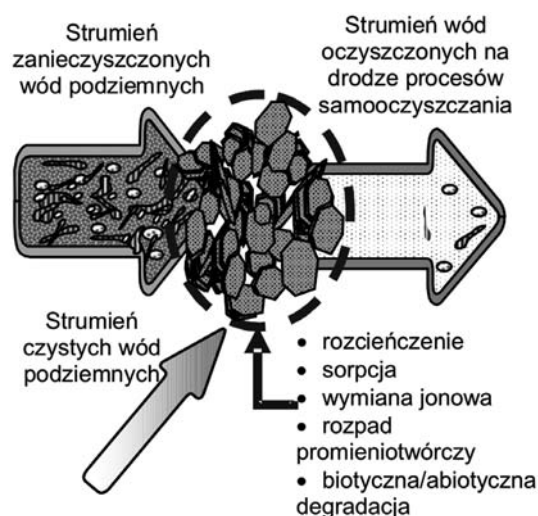
Dr inż. Joanna Fronczyk, mgr inż. Katarzyna Pawluk, dr hab. inż. Kazimierz Garbulewski, prof. SGGW
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Wydział Budownictwa i Kształtowania Środowiska

Jednym z priorytetów przyjętych przez Parlament Unii Europejskiej jest poprawa jakości wód podziemnych i powierzchniowych jako głównych źródeł wody pitnej dla ludności. Priorytet ten został uwzględniony w przyjętych programach operacyjnych, np. w programie „Infrastruktura i Środowisko”. Zapewnienie odpowiedniej jakości wód zgodnie z wymaganiami UE jest możliwe pod warunkiem przeprowadzenia inwentaryzacji terenów zanieczyszczonych i wykonania odpowiednich zabezpieczeń. Do innowacyjnych zabezpieczeń, które skutecznie zastosowano w wielu państwach Unii Europejskiej, głównie w Niemczech [26, 28], zalicza się powszechnie przepuszczalne bariery reaktywne (PBR), których wykonanie polega na wypełnieniu wąskoprzestrzennego wykopu materiałem aktywnym chemicznie, np. zoolitem, żelazem elementarnym, węglem aktywnym. W 2010 r. przeprowadzono w Katedrze Geoinżynierii SGGW obszerne badania w celu sprawdzenia możliwości wykorzystania barier reaktywnych do zabezpieczania środowiska gruntowo-wodnego w rejonie składowisk odpadów [7]. Poza tym, prowadzone są badania w celu sprawdzenia możliwości wykorzystania wielowarstwowych barier reaktywnych do zabezpieczenia środowiska wzdłuż tras komunikacyjnych przebiegających przez tereny cenne ekologicznie [21]. W artykule przedstawiono charakterystykę naturalnych procesów samooczyszczania środowiska gruntowo-wodnego, techniczne metody ich wspomaganie, szczególnie za pomocą PBR i wyniki badań dokumentujące możliwość zastosowania zeolitu i mieszanek zeolitowo-piaskowych w zabezpieczaniu środowiska gruntowo-wodnego w podłożu składowisk odpadów.

NATURALNE PROCESY SAMOOCZYSZCZANIA ŚRODOWISKA GRUNTOWO-WODNEGO

Jedną z pierwszych definicji naturalnego samooczyszczania (NA) była definicja podana przez Amerykańską Agencję Ochro-

ny Środowiska w następującej formie [5]: „... biodegradacja, dyspersja, rozcieńczanie, sorpcja, utlenianie, i/lub chemiczna lub biochemiczna stabilizacja substancji zanieczyszczających w celu efektywnego zredukowania toksyczności, mobilności lub masy substancji zanieczyszczających do poziomów, które są nieszkodliwe dla zdrowia człowieka i ekosystemu ...” (rys. 1). Można więc ogólnie stwierdzić, że samooczyszczanie wód podziemnych jest grupą naturalnych i współdziałających ze sobą procesów fizycznych, chemicznych, biologicznych i mikrobiologicznych, które zachodzą podczas przepływu zanieczyszczonych wód podziemnych. Najważniejsze procesy zachodzące podczas przemieszczania się masy zanieczyszczeń w strumieniu wód podziemnych powodujące zmiany ich jakości opisano w tabl. 1 i 2. Szczegółową charakterystykę tych procesów przedstawiono w literaturze, między innymi w następujących publikacjach: [6, 30, 31].



Rys. 1. Procesy samooczyszczania w środowisku gruntowo-wodnym [31]

Tabl. 1. Procesy naturalnego samooczyszczania środowiska gruntowo-wodnego

Proces naturalnego samooczyszczania	Opis
Rozcieńczanie	zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń bez jednoczesnych zmian składu i masy zanieczyszczeń w wodzie [34]
Utlenianie i redukcja	utrata elektronów przez utleniacz na rzecz substancji podlegających redukcji uwarunkowana wartością potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (redoks) danej reakcji (tempo przemian wzrasta wraz ze zmniejszeniem wartości potencjału); stężenie tlenu w wodach podziemnych reguluje kolejność reakcji utleniania i redukcji [34]
Wytrącanie	przejście substancji rozpuszczonych (zanieczyszczeń) w formę stałą (trudno rozpuszczalne osady) warunkowane przez czynniki fizyczne (np. zmiany temperatury, ciśnienia), chemiczne (np. pH, mineralizacja) oraz rozwój niektórych mikroorganizmów [10, 34].
Koagulacja	łączenie cząstek koloidalnych danego roztworu w większe zespoły (aglomeraty) prowadzące do wytrącania się osadu koloidalnego; powstałe cząstki obdarzone jednoimiennymi ładunkami elektrycznymi odpychając się wzajemnie tworzą zół (pseudoroztwór), następnie pod wpływem odpowiedniego elektrolitu ładunki tych cząstek zostają zubożone i zachodzi koagulacja zółu w żel, czyli strącanie się osadu koloidalnego [18]
Hydroliza	rozpad cząsteczek związku chemicznego na dwa lub więcej fragmentów pod wpływem kontaktu z wodą lub parą wodną [34]
Filtrowanie	proces zachodzący podczas przepływu wód gruntowych i zanieczyszczeń przez naturalną przegrodę filtracyjną (np. piaski); cząstki fazy stałej osiadają na przegrodzie filtracyjnej, następnie na osadzonej fazie stałej, tworząc porowatą strukturę osadu filtracyjnego [10]
Sorpcja	samorzutny i egzotermiczny proces gromadzenia się na powierzchni minerałów i cząstek koloidalnych (adsorbentów) substancji zanieczyszczającej rozpuszczonej w wodzie (adsorbantów) zależny m.in. od stężenia i energii cząstek adsorbentu, właściwości i rozdrobnienia adsorbenta oraz warunków środowiskowych (temperatura, pH, Eh, ciśnienie, stopień mineralizacji wody); w praktyce eksperymentalnej do opisu procesów sorpcji stosuje się izotermie adsorpcji: Langmuira, Freundlicha i BET (Braunera, Emmetta i Tellura) [10, 16]
Desorpcja	proces odwrotny do sorpcji polegający na odłączeniu od adsorbentów zaadsorbowanych cząstek oraz uwolnieniu ich do wód podziemnych [10, 16]
Procesy wymiany jonowej	związane z procesami sorpcji fizycznej odwracalne pochłonięcie przez szkielet gruntowy określonej ilości jonów z wody z jednoczesnym przejściem do roztworu równoważnej ilości innych jonów [10]
Biodegradacja	oparty na metabolizmie mikroorganizmów (katalizujących szereg procesów oksydo-redukcyjnych poprzez wytwarzanie enzymów obniżających energię aktywacji) biochemiczny rozkład związków organicznych na składniki prostsze; procesy biodegradacji przebiegają bardziej intensywnie i pełniej w warunkach tlenowych niż bez dostępu tlenu [16]

Tabl. 2. Procesy fizyczne wpływające na transport zanieczyszczeń w ośrodku gruntowo-wodnym

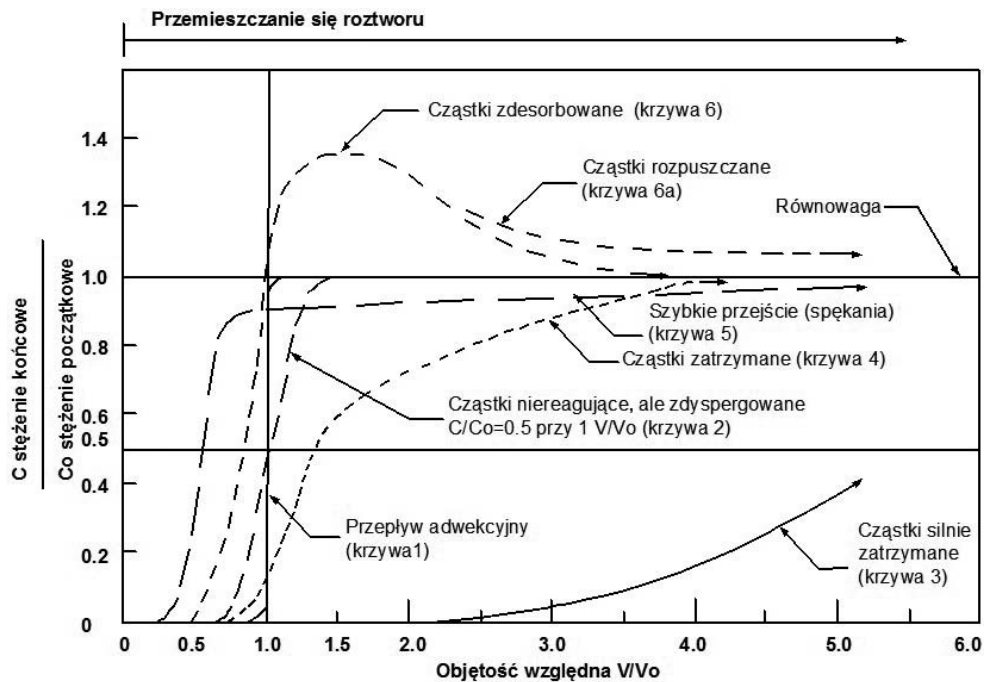
Proces fizyczny	Opis
Adwekcja (konwekcja)	przemieszczanie się zanieczyszczeń wraz z przepływającymi wodami gruntowymi z prędkością odpowiadającą średniej rzeczywistej prędkości przepływu wód gruntowych [13, 14]
Dyfuzja	samoczynne wyrównywanie składu zanieczyszczeń w wodzie podziemnej w wyniku bezwładnego ruchu cieplnego cząstek spowodowanego gradientem stężeń, temperatury lub ciśnienia [10, 12]
Dyspersja mechaniczna	zmiana w czasie i przestrzeni stężenia substancji w wodzie podziemnej wynikająca ze zjawisk fizycznych (lokalne zróżnicowanie prędkości w kanalikach porowych oraz w poszczególnych punktach przestrzeni porowej)
Dyspersja hydrodynamiczna	zmiana stężenia substancji w wodzie podziemnej w wyniku zachodzenia dyfuzji i dyspersji hydrodynamicznej [10, 12]

Adwekcja, dyfuzja i dyspersja mechaniczna mają decydujący wpływ na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym, pozostałe rzutują na zmniejszenie prędkości transportu zanieczyszczeń w stosunku do prędkości przepływu adwekcyjnego. Przedstawione na rys. 2 krzywe przejścia (zwane również izoplanami), czyli krzywe rozkładu stężenia zanieczyszczenia w wodach podziemnych w funkcji porowej objętości przepływu (*pore volume of flow*) określanej również jako objętość względna ($V/V_0 = v_d t/L$), ilustrują szeroki zakres interakcji pomiędzy gruntem a zanieczyszczeniem.

W przypadku, gdy współczynnik dyspersji hydrodynamicznej D_H równy jest zero, czyli gdy przeważa adwekcja, wszystkie

cząstki zanieczyszczenia przemieszczają się z taką samą prędkością (krzywa 1 na rys. 2). Współczynnik dyspersji hydrodynamicznej większy od zera (krzywa 2) powoduje rozciągnięcie „linii frontu”, czyli lokalne zróżnicowanie prędkości przepływu. Kolejne dwie krzywe (3 i 4) przedstawiają przejście zanieczyszczeń, które są zatrzymywane przez grunt z różną intensywnością. Przypadek zilustrowany krzywą 4 wskazuje na przepływ przez ośrodek spękany, zbudowany z materiału o dużej zdolności samooczyszczania, w którym do równowagi systemu dochodzi na skutek dyfuzji zanieczyszczeń do wnętrza cząstek gruntu. W celu porównania, krzywa 5 przedstawia przepływ wskaźnika niereagującego z gruntem, który szybko osiąga swoje maksymalne stężenie. Wytlumaczeniem kształtu krzywej może być szybki przepływ roztworu dużymi porami i następnie osiąganie równowagi systemu w wyniku dyfuzji zanieczyszczeń do mikroporów. Ostatnia krzywa (krzywa 6) jest typową krzywą desorpcji. W niektórych przypadkach podczas przebiegu tego rodzaju procesów stężenie względne zanieczyszczeń nie zmniejsza się do jedności ze względu na zachodzenie procesów rozpuszczania fazy stałej.

Wymienione różnorodne procesy zachodzące podczas transportu zanieczyszczeń w podłożu gruntowym można opisać za pomocą równań różniczkowych, możliwych do rozwiązania dla ściśle określonych warunków brzegowych. Jednowymiarowe równanie przepływu zanieczyszczeń w strefie nasyconej wynika z warunków ciągłości i prawa Darcy'ego, które powszechnie zakłada się w analizie przepływu wody w ośrodku porowatym z uwzględnieniem przepływu zanieczyszczeń. Jednym ze wzorów często stosowanych w analizach numerycznych jest jednowymiarowe równanie adwekcyjno-dyspersyjne [6, 31, 35]:



Rys. 2. Typowe krzywe rozkładu stężenia względnego zanieczyszczeń w czasie [24]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial x}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{rxn} \quad (1)$$

dyspersja adwekcja sorpcja reakcje

gdzie:

C – stężenie zanieczyszczeń w fazie ciekłej [mg/l],

t – czas [s],

D_H – współczynnik dyspersji hydrodynamicznej [m²/s],

v_a – średnia rzeczywista prędkość przepływu wód podziemnych [m/s],

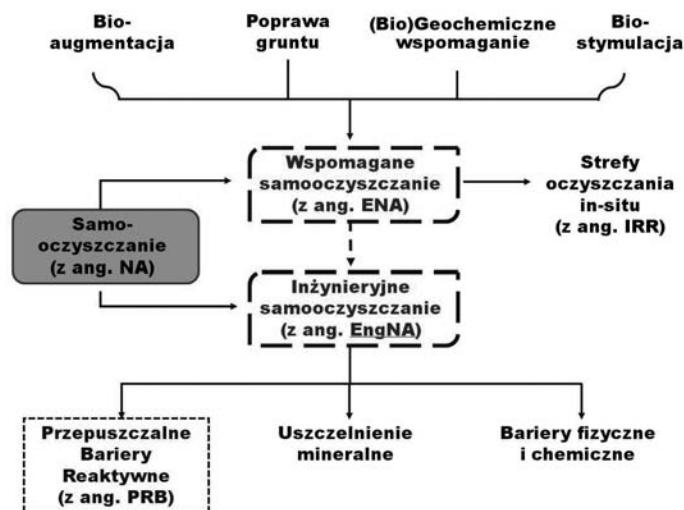
x/m – masa zanieczyszczenia zaadsorbowanego przez jednostkę masy ciała stałego [mg/g],

rxn – indeks wskazujący na reakcje chemiczne i/lub biologiczne (inne niż sorpcja).

Opóźnienie transportu zanieczyszczeń w stosunku do średniej prędkości przepływu wód w ośrodku nasyconym w wyniku procesów sorpcyjnych jest wyrażone liczbowo za pomocą współczynnika zatrzymania R (*retardation factor*) przyjmującego go wartości od 1 do ponad 1000.

METODY WSPOMAGANIA PROCESÓW SAMOOCZYSZCZANIA

Realizacja naturalnego samooczyszczania (NA) odbywa się najczęściej z uwzględnieniem kontroli przebiegu procesów jako monitorowane samooczyszczanie (*Monitored Natural Attenuation* MNA). Istotą MNA jest wykazanie spadku stężeń na danym terenie, ze wskazaniem kinetyki kluczowych procesów oraz mikroorganizmów odpowiedzialnych za redukcję stężeń i biodegradację zanieczyszczeń. W przypadku monitorowania bądź wspomaganie procesów samooczyszczania konieczne jest dokładne rozpoznanie źródła zanieczyszczenia i smugi zanieczyszczeń wraz z prognozą jej rozwoju, zidentyfikowanie istotnych procesów samooczyszczania odpowiednich dla danego terenu oraz uwzględnienie niezanieczyszczonego środowiska gruntowo-wodnego w celu jego ochrony. W przypadku konieczności przyspieszenia uzyskania efektów oczyszczania koniecz-



Rys. 3. Metody wspomaganie procesów samooczyszczania [31]

na jest biochemiczna lub inżynieryjna stymulacja zachodzących w gruncie procesów samooczyszczania określana odpowiednio jako wspomaganie (*Enhanced Natural Attenuation*, ENA) lub inżynieryjne samooczyszczanie (*Engineered Natural Attenuation*, EngNA) (rys. 3).

Do grupy metod inżynieryjnego samooczyszczania, wchodzącej w zakres intensywnie rozwijanej w krajach Unii Europejskiej strategii oczyszczania środowiska, zalicza się metodę przepuszczalnych barier reaktywnych (PBR).

PRZEPUSZCZALNE BARIERY REAKTYWNE

Na początku lat dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku wprowadzono do praktyki nową metodę oczyszczania środowiska gruntowo-wodnego, nazwaną: Przepuszczalne Bariery Reaktywne (PBR) [27]. Jest ona zaliczana do grupy metod pa-

sywnych. Biorąc pod uwagę jej efektywność i niskie koszty oraz inne zalety, dotyczące głównie niewielkiej ingerencji w środowisko naturalne, może z dobrym skutkiem stanowić alternatywne rozwiązanie dla dotychczas najpowszechniej stosowanej, ale jednocześnie bardzo drogiej i mało efektywnej metody wypompowywania i oczyszczania wód gruntowych na powierzchni. Technologia przepuszczalnych barier reaktywnych jest w ostatnich latach jedną z najbardziej rozwijanych metod zabezpieczania środowiska gruntowo-wodnego przed zanieczyszczeniami. Według Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska [4] PBR są strefami podłoża wypełnionymi materiałem reaktywnym, w których podczas przepływu zanieczyszczonych wód podziemnych w wyniku naturalnie zachodzących procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych następuje unieruchomienie zanieczyszczeń lub zmniejszenie ich stężenia do wartości dopuszczalnych. Podstawy teoretyczne metody i zastosowania do oczyszczania gruntów i wód podziemnych przedstawiono między innymi w następujących publikacjach: [4, 8, 27].

PBR są instalowane w gruncie prostopadle do kierunku przepływu wód gruntowych, przy czym nie powinny być przeszkodą dla naturalnego ich przepływu (rys. 4). Podczas przepływu zanieczyszczonych wód podziemnych przez strefę oczyszczania, czyli przez strefę wypełnioną materiałem reaktywnym, zachodzą procesy samooczyszczania. Charakter zachodzących procesów i skuteczność oczyszczania wód gruntowych za pomocą PBR zależą od wielu czynników, przy czym do najważniejszych należy zaliczyć następujące:

- typ i ilość substancji zanieczyszczających obecnych w gruncie,
- zastosowany materiał reaktywny,
- prędkość przepływu wód gruntowych.

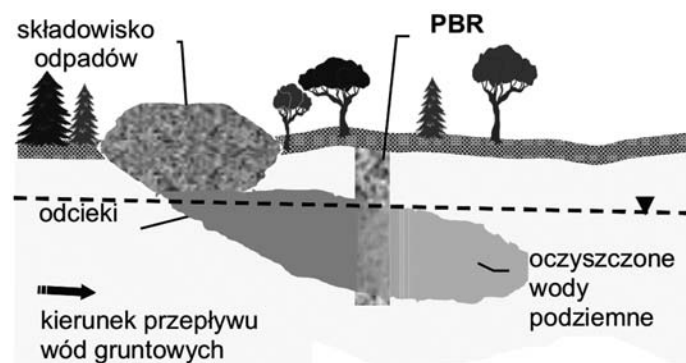
Dotychczasowe doświadczenia pozwalają stwierdzić, że metoda PBR najlepsze efekty przynosi na terenach o podłożu piaszczystym w stanie luźnym oraz przy mało zmiennym w czasie przepływie wód gruntowych [4, 8]. Dodatkowo, do czynników wpływających na prawidłowe funkcjonowanie PBR należy zachowanie się materiałów reaktywnych w długim okresie oczyszczania środowiska oraz wpływ wód gruntowych na właściwości materiałów reaktywnych.

Podczas długotrwałego przepływu zanieczyszczonych wód podziemnych przez PBR i ich kontaktu z materiałem reaktywnym może dojść do zmiany warunków panujących początkowo w strefie oczyszczania, czyli do zmiany właściwości materiału reaktywnego. Według Odensaßa i Schroersa [20] zmiany te

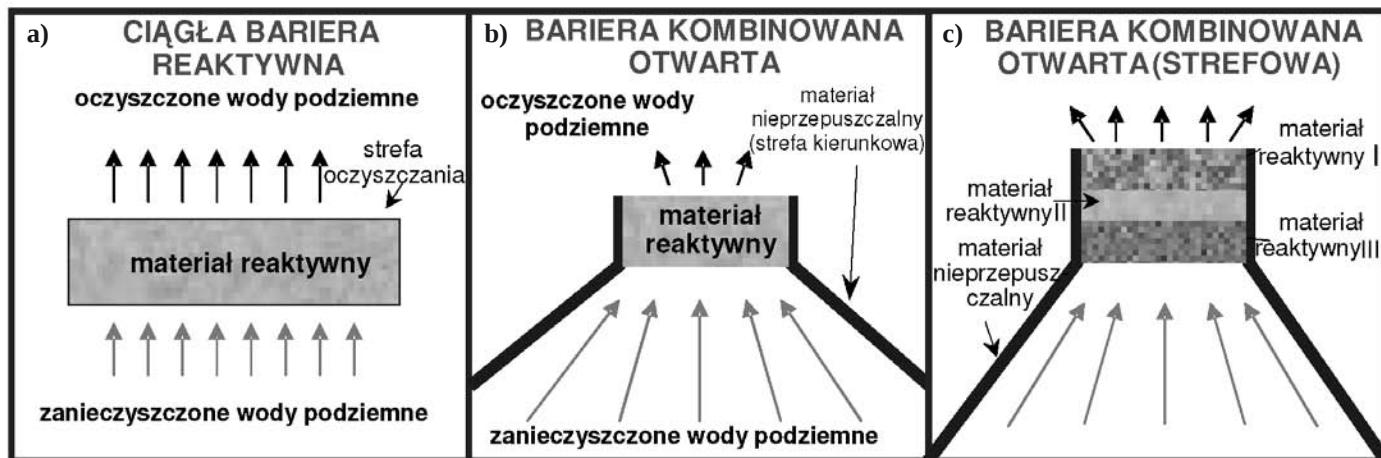
mogą dotyczyć zdolności wymiennej/reaktywności materiału wypełniającego oraz jego właściwości filtracyjnych. Wpływ na wystąpienie tych zmian mają przede wszystkim rodzaj i stężenie zanieczyszczeń, rodzaj i kinetyka procesów degradacji/sorpcji, prędkość przepływu wód gruntowych oraz właściwości wód gruntowych (Eh, pH, skład chemiczny). Obecnie brak jest szczegółowych informacji dotyczących długookresowego działania PBR. Nieliczne doświadczenia terenowe zdobyte podczas badań monitoringowych istniejących PBR są często trudne do wykorzystania w prognozowaniu funkcjonowania innych instalacji PBR, ponieważ ściśle zależą od panujących na danym terenie warunków hydrogeochemicznych. Dlatego o zmianach właściwości materiałów reaktywnych trzeba wnioskować na podstawie dotychczasowych badań laboratoryjnych i terenowych, które mogą posłużyć do wstępnego oszacowania czasu, po którym niezbędna jest regeneracja materiału.

Najprostszym rozwiązaniem konstrukcyjnym PBR jest wypełnienie bariery w całości przepuszczalnym materiałem reaktywnym. Konstrukcja ta, nazywana ciągłą barierą reaktywną (rys. 5a), jest efektywna na terenach, gdzie w podłożu występują homogeniczne, dobrze przepuszczalne ośrodki porowate, a zanieczyszczenia sięgają do dużych głębokości. Równie szeroko stosowany jest w praktyce system kombinowany („lejkowy”) – bariera kombinowana otwarta (rys. 5b) – który składa się z nieprzepuszczalnych ścianek szczelnych – stalowych lub prefabrykowanych – lub ścian szczelinowych (strefa kierunkowa), z zawieszoną samotwardniejącą [27] mających za zadanie skierowanie strumienia zanieczyszczonej wody gruntowej do jednej lub kilku stref oczyszczania wypełnionych materiałem reaktywnym. Ponadto, bariery kombinowane mogą być otwarte [8, 27], zamknięte w formie nieprzepuszczalnych barier otaczających źródło zanieczyszczenia [29] lub w formie rowów czy drenaży [2] doprowadzających zanieczyszczone wody do stref oczyszczania. Systemy rowów i drenaży stosowane są dla warstw wodonośnych o mniejszych współczynnikach filtracji niż wartości charakterystyczne dla utworów piaszczystych. Gdy w wodach gruntowych stwierdzono występowanie różnego rodzaju zanieczyszczenia, których nie można usunąć przy użyciu jednego rodzaju materiału reaktywnego, strefa reaktywna może być podzielona na kilka podstref wypełnionych różnymi materiałami, w których oddzielnie usuwane są poszczególne zanieczyszczenia, np. metale ciężkie i lotne związki organiczne (VOC) [8, 27]. Innym rozwiązaniem wykorzystującym zasady PBR jest tzw. Geosyphon, w którym przepływ zanieczyszczonej wody gruntowej przez reaktory wypełnione odpowiednimi, dobranymi zależnie od rodzaju i stężenia zanieczyszczeń materiałami wymuszony jest grawitacyjnie przez gradient hydrauliczny [11]. Przy zanieczyszczeniach występujących na większych głębokościach, gdy standardowe, przedstawione powyżej konstrukcje PBR nie mogą być zastosowane, Naftz i in. [19] zaproponowali system głębokiego oczyszczania warstwy wodonośnej składający się ze studni wypełnionych materiałem reaktywnym. Dotychczasowe zastosowania praktyczne pokazują, że konstrukcje PBR są zależne od warunków geologicznych i hydrogeologicznych oraz geochemicznych panujących na rozpatrywanym terenie.

Od właściwości i lokalizacji zanieczyszczeń występujących w podłożu gruntowo-wodnym zależy również głębokość wykonywania bariery. W przypadku zanieczyszczeń cięższych od wody lub rozpuszczonych w wodzie (np. DNAPL) konstrukcja powinna obejmować całą miąższość warstwy (bariery pełne),



Rys. 4. Schemat oczyszczania wód gruntowych z wykorzystaniem PBR [4, 8]



Rys. 5. Konstrukcje przepuszczalnych barier reaktywnych [8, 27]

natomiast przy zagrożeniu zanieczyszczeniami lżejszymi od wody, unoszącymi się na powierzchni zwierciadła wód gruntowych (np. LNAPL), wykonuje się bariery zawieszono - o głębokości mniejszej niż miąższość warstwy przepuszczalnej [27]. Drugi wariant może być stosowany w przypadku dokładnego rozpoznania warunków hydrogeologicznych i zachowania się zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym.

Oba stosowane w praktyce systemy - ciągły i kombinowany - mają ograniczenia wynikające z możliwości technicznych wykonania. Większość PBR była dotychczas instalowana do głębokości około 10 m. Najnowsze technologie umieszczania materiału reaktywnego na dużych głębokościach, takie jak iniekcja zawiesiny z materiału reaktywnego (np. Fe^0) do warstwy wodonośnej [14] czy hydrauliczne techniki ciśnieniowe, pozwalają zmniejszyć te ograniczenia. W projektowaniu i budowie nieprzepuszczalnych ścianek w systemie kombinowanym wykorzystuje się powszechnie technologie ścianek szczelnych i przesłon uszczelniających [23, 27]. Natomiast do wykonania PBR wykorzystywane są również takie technologie jak mieszanie wgłębne, systemy iniekcyjne, w tym iniekcję strumieniową (wysokociśnieniową), czy metodę tzw. „pęknięcia hydraulicznego”. Obszerną charakterystykę technologii PBR zamieszczono w publikacjach [8, 25].

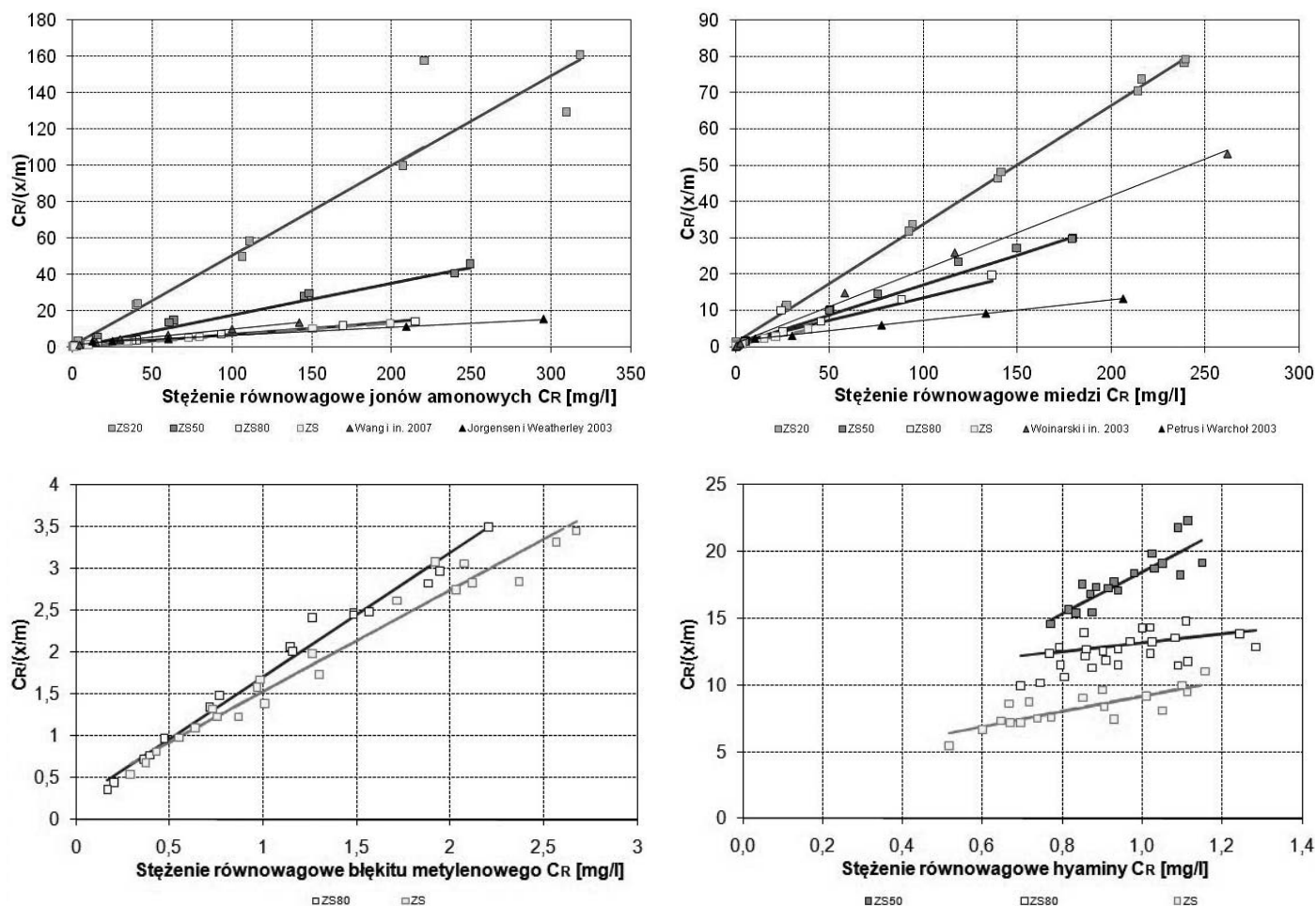
MATERIAŁY REAKTYWNE

W pierwszym komercyjnym zastosowaniu PBR w 1992 r. do usunięcia chlorowanych węglowodorów wykorzystano żelazo elementarne $\text{Fe}(0)$ w systemie „lejkowym” [8, 27]. Od tego czasu ten materiał reaktywny wykorzystywano najczęściej, bo w około 50% przypadków zastosowania praktycznego technologii PBR, do oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych zarówno związkami organicznymi, jak i nieorganicznymi podatnymi na abiotyczną degradację [1]. Tak obszernie zastosowanie żelaza elementarnego uzasadniono faktem, że jest on silnym reduktorem w wodach podziemnych powodującym abiotyczną degradację zanieczyszczeń [25]. Dotychczasowe wyniki badań laboratoryjnych i terenowych wykazały przydatność również innych materiałów, w kontakcie z którymi dochodzi do poprawy jakości wód podziemnych. Należą do nich węgiel aktywny, zeolity, tlenki żelaza, fosforyty, minerały ilaste, diatomity i inne [np. 23]. Zeolity w celu poprawy ich zdolności sorpcyjnych pod-

dawane są często modyfikacji z wykorzystaniem kationowych substancji powierzchniowo czynnych. Burt, Li i Bowman [3] zaproponowali wykorzystanie mieszanek żelaza elementarnego i powierzchniowo zmodyfikowanego zeolitu 5% HDTMA-Cl (chlorkiem heksadecylotrimetyloamoniowym) do jednoczesnej degradacji i sorpcji tetrachloroetyleny. Huang, Yun i Park [9] użyli mieszanek żelaza elementarnego i niemodyfikowanego zeolitu (klinoptylolitu) do usuwania azotanów, natomiast Li [15] zeolit modyfikowany HDTMA-Br (bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym) do usuwania Cr(VI) ze środowiska gruntowo-wodnego. Czyste zeolity stosowane są również do usuwania radioaktywnego strontu-90 czy uranu, czego przykładem mogą być aplikacje w Ontario i West Halley [23, 25].

W badaniach własnych poddano analizie możliwość zastosowania zeolitu i mieszanek zeolitowo-piaskowych do zabezpieczania środowiska gruntowo-wodnego w pobliżu składowisk odpadów. We wstępnym etapie prac przeprowadzono badania „batch”, które w przypadku wykorzystania wskaźników zanieczyszczeń nieorganicznych (Cu^{2+} i NH_4^+) polegały na wytrząsaniu przez 24 godziny badanego materiału reaktywnego (2g) z roztworem wybranych zanieczyszczeń (100 ml) o znanych parametrach wyjściowych. W przypadku wskaźników zanieczyszczeń organicznych (błękitu metylenowego i hyaminy) masa materiału reaktywnego była zmienna i mieściła się w zakresie od 0,1 do 0,8 g, natomiast objętość roztworu i stężenie wskaźnika były stałe. Roztwory jonów miedzi i jonów amonowych wykonano z ich czystych soli CuCl_2 , NH_4Cl , natomiast błękitu metylenowego i hyaminy z ich roztworów analitycznych $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{ClNO}_2$. Stężenie jonów miedzi w roztworach wyjściowych mieściło się w zakresie od 5 do 300 mg/l, jonów amonowych od 5 do 360 mg/l, błękitu metylenowego 20g/l, natomiast hyaminy 0,2g/l. Po 24-godzinym wytrząsaniu próbki poddano analizie składu chemicznego w celu określenia stężenia równowagowego badanych wskaźników w roztworze.

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w formie izoterm adsorpcji Langmuira (rys. 6), na podstawie których można określić maksymalną pojemność sorpcyjną badanych materiałów reaktywnych $C_{a,\text{max}}$ (tabl. 3). Na rys. 6 porównano wyniki badań własnych z wynikami uzyskanymi przez innych badaczy [12, 22, 32, 33]. We wszystkich przypadkach badania (własne i literaturowe) przeprowadzono na sodowej formie zeolitu. Na tej podstawie można wnioskować, że zeolit słowacki nie róż-



Rys. 6. Izoterm adsorpcji Langmuira dla jonów amonowych i miedzi

Tabl. 3. Stałe izoterm Langmuira

Miedź				
Parametr	ZS	ZS80	ZS50	ZS20
$C_{a \max}$ [mg/g]	8,394	7,920	6,059	3,064
K_L [l/mg]	0,622	0,140	0,323	0,268
R^2	0,99	0,94	0,99	0,99
Joany amonowe				
$C_{a \max}$ [mg/g]	15,061	14,406	5,699	2,020
K_L [l/mg]	29,450	21,514	3,30	0,630
R^2	0,99	0,98	0,99	0,93
Błękit metylenowy				
Parametr	ZS	ZS80	ZS50	ZS20
$C_{a \max}$ [mg/g]	0,639	0,568	–	–
K_L [l/mg]	0,176	0,129	–	–
R^2	0,71	0,85	–	–
Hyamina				
$C_{a \max}$ [mg/g]	0,177	0,301	0,064	–
K_L [l/mg]	1,606	0,337	5,464	–
R^2	0,66	0,73	0,74	–

ni się zdolnościami sorpcyjnymi od zastosowanych zeolitów innego pochodzenia. Zeolity charakteryzują się dużą zdolnością sorpcyjną jonów amonowych i miedzi, jednak zdolność ta zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości piasku kwarcowego w mieszance, co spowodowane jest małą powierzchnią właściwą piasku. Stwierdzono, że 20-procentowy dodatek piasku nie powoduje jednak znacznego pogorszenia zdolności sorpcyjnych materiału, a może poprawić jego właściwości mechaniczne. Zeolity słowackie z małą intensywnością zatrzymują na swojej powierzchni zanieczyszczenia organiczne, o czym świadczą wyniki uzyskane dla błękitu metylenowego i hyaminy.

PODSUMOWANIE

Wprowadzona w ostatniej dekadzie metoda PBR jest powszechnie uznawana za jedną z najtańszych, niemniej skutecznie oczyszczających środowisko gruntowo-wodne zarówno z nieorganicznych, jak i organicznych zanieczyszczeń płynnych. Metoda wymaga dobrania materiału reaktywnego odpowiedniego do rodzaju zanieczyszczeń. W początkowym okresie prac stosowano żelazo elementarne, później takie materiały jak: węgiel aktywny, zeolity, tlenki żelaza, fosfority, minerały ilaste, diatomity, a ostatnio również biosorbenty. W celu sprawdzenia możliwości wykorzystania mieszanek zeolitowo-piaskowych do zabezpieczania środowiska w rejonie składowisk odpadów przeprowadzono obszerne badania, które wykazały, że mate-

riały te (zeolity, mieszanki zeolitowo-piaskowe) są skuteczne w usuwaniu jonów amonowych i miedzi z odcieków składowiskowych. Badane materiały zatrzymują zanieczyszczenia organiczne z małą intensywnością, istnieje zatem konieczność dodatkowego zastosowania innego materiału reaktywnego (np. węgla aktywnego) charakteryzującego się zdolnościami do zatrzymania tej grupy zanieczyszczeń.

LITERATURA

1. Birke V.: Schadstoffe und reaktive Materialien. ITVA – Fachtagung „Reinigungswände auf dem Vormarsch“, Magdeburg 2001.
2. Blowes D. W., Ptacek C. J., Benner S. G., McRae C. W. T., Bennett T.A., Puls R.W.: Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 45, No. 1-2 (2000): 123-137.
3. Burt T. A., Li Z., Bowman R. S.: Evaluation of granular surfactant-modified/zeolite zero valent iron pellets as a reactive material for perchloroethylene reduction. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 131, No. 6 (2005): 934-942.
4. EPA/600/R-98/125 (Powell R. M., Blowes D. W., Gillham R. W., Schultz D., Sivavec T., Puls R. W., Vogan J. L., Powell P. D., Landis R.): Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. US EPA Remedial Technology Fact Sheet, Washington DC 1998.
5. EPA/600/R-98/128 (U.S. Environmental Protection Agency): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation in Ground Water. Washington DC 1998.
6. Fetter C.W.: Contaminant Hydrogeology. Second Edition. Prentice-Hall Inc. Upper Saddle River, New Jersey 1999.
7. Fronczyk J., Pawluk K., Michniak M.: Application of permeable reactive barriers near roads for chloride ions removal. *Annals of Warsaw University of Life Sciences - SGGW. Land Reclamation*, No 42(2) (2010): 249-259.
8. Gavaskar A., Gupta N., Sass B., Janosy R., Hicks J.: Design guidance for application of permeable reactive barriers for groundwater remediation. Battelle Press, Columbus, Ohio 2000.
9. Huang C. P., Yun J. A., Park S. W.: Removal of nitrate from water by combination of metallic iron reduction and clinoptilolite ion exchange process. W: Lo I. M. C., Surampalli R. Y., Lai K. C. K. (red): Zero-valent iron reactive materials for hazardous waste and inorganics removal. ASCE, Virginia 2006.
10. Janosz-Ratajczyk M.: Wybrane procesy jednostkowe w inżynierii środowiska, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
11. Jones W. E., Denham M. E., Phifer M. A., Washburn F. A.: Peemeable reactive barrier/GeoSiphon treatment for metal-contaminated groundwater. W: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A., Fuller C. C. (red): Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers - applications to radionuclides, trace metals, and nutrients. Academic Press, Londyn 2002.
12. Jorgensen T.C., Weatherley L. R.: Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research*, Vol. 37 (2003): 1723-1728.
13. Kleczkowski A. S., Rózkowski A.: Słownik hydrogeologiczny. Wyd. TRIO, Warszawa 1997.
14. Lai K. C. K., Lo I. M. C., Surampalli R. Y.: Configuration and construction of zero-valent iron reactive barriers. W: Lo I. M. C., Surampalli R. Y., Lai K. C. K. (red): Zero-valent iron reactive materials for hazardous waste and inorganics removal. ASCE, Virginia 2006.
15. Li Z.: Chromate transport through surfactant-modified zeolite columns. *Ground Water Monitoring & Remediation*, Vol. 26, No. 3 (2006): 117-124.
16. Malina G.: Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych. Wyd. PZLiTS, Poznań 2011.
17. Mercer J. E., Waddell R. K.: Contaminant transport in groundwater, *Handbook of Hydrology*, chap. 16, McGraw-Hill, New York 1992.
18. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna T.2., Chemiczne metody analizy ilościowej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
19. Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A., Fuller C. C.: Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers – applications to radionuclides, trace metals, and nutrients. Academic Press, Londyn 2002.
20. Odensaß M., Schroers S.: Durchströmte Reinigungswände – aktueller Kenntnisstand. LUA – Fortbildungsveranstaltung „Gefährdungsabschätzung und Sanierung von Altlasten“, Essen 2002.
21. Pawluk K., Fronczyk J., Garbulewski K.,: Przepuszczalne Bariery reaktywne w ochronie środowiska wzdłuż tras komunikacyjnych. W: Anisimov S., Danielewicz J., Szczechowiak E., Bartnicki G., Klimczak M.: Nowoczesne rozwiązania w inżynierii i ochronie środowiska. Tom II, Wrocław 2011: 137 - 144.
22. Petrus R., Warchoń J.: Ion exchange equilibrium between clinoptilolite and aqueous solution of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 61 (2003): 137-146.
23. Roehl K. E., Meggyes T., Simon F.-G., Steward D. I.: Long-term performance permeable reactive barriers. Elsevier, Londyn 2005.
24. Rowe R. K., Quigley R. M., Booker J. R.: Clayey barrier systems for waste disposal facilities. E&FN SPON, New York 1995.
25. RTDF (The Remediation Technologies Development Forum): <http://www.rtdf.org>, 2004.
26. Schad H., Haist-Gulde B., Klein R., Maier D., Maier M., Schulze B.: Funnel-and-gate at the former manufactured gas plant site in Karlsruhe: sorption test results, hydraulic and technical design, construction. *Contaminated Soil. Proceedings of the Seventh International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil 18-22 września 2000, Leipzig*: 951-959.
27. Starr R. C., Cherry J. A.: In situ remediation of contaminated groundwater: the funnel-and-gate system. *Ground Water*, Vol. 32, No. 3 (1994): 465-476.
28. Tiehm A., Müller A., Alt S., Schad H., Klein R., Weingran C., Schmitt-Biegel B.: Pilot Test and Field Construction of a Funnel-and-Gate Biobarrier on a former Tar Factory Site. W: The Ninth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, 7-10 maja 2007, Baltimore.
29. Trabitsh R.: Planung und Bau der Pilotanlage. UFZ-Bericht 17/1999: 157-176.
30. Yong R. M., Mohamed A.M.O., Warkentin B.P.: Principles of contaminant transport in soils. Elsevier, Londyn 1996.
31. Yong R. M., Mulligan C.N.: Natural attenuation of contaminants in soils. Lewis Publishers, Boca Raton, FL 2004.
32. Wang Y.-F., Lin F., Pang W.-Q.: Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 142 (2007): 160-164.
33. Woinarski A. Z., Stevens G. W., Snape I.: A natural zeolite permeable reactive barrier to treat heavy-metal contaminated waters in Antarctica: kinetic and fixed-bed studies. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 84(B2) (2006): 109-116.
34. Wysokiński L.,: Zasady budowy składowisk odpadów. ITB, Warszawa 2009.
35. Zadroga B., Oleńczuk-Neyman K.: Ochrona i rekultywacja podłoża gruntowego. Aspekty geotechniczno-budowlane. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej 2001.

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N N523 561638