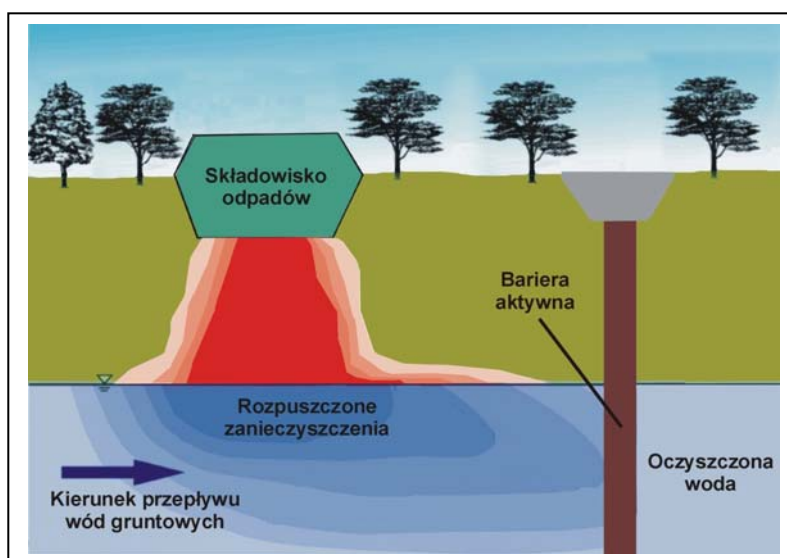


Remediacja wód gruntowych za pomocą technologii PRB

TECHNOLOGIA PRB – na czym polega i kiedy ją stosować

Zanieczyszczone wody gruntowe stanowią jedno z najistotniejszych zagrożeń dla środowiska przyrodniczego. Wody te mogą być zawierać węglowodory halogenowe, oleje mineralne, jony chromu, uranu oraz wiele innych substancji chemicznych. W celu usunięcia tych zanieczyszczeń z wód gruntowych w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia rozpoczęto stosować **technologię PRB**, w której zanieczyszczenia usuwane są bezpośrednio w warstwie wodonośnej poprzez przepływ skażonego strumienia wód gruntowych przez wypełnioną odpowiednim materiałem (aktywnym) barierę aktywną. Zasada oczyszczania wód gruntowych za pomocą technologii PRB przedstawiona została na rysunku.



W porównaniu z innymi metodami remediacji wód gruntowych technologia PRB charakteryzuje się wieloma zaletami. Należy do nich między innymi fakt, iż zanieczyszczenia znajdujące się w wodach ulegają immobilizacji lub rozkładowi *in situ* tj. bez konieczności odpompowania wód na powierzchnię terenu. Ze względu na naturalny przepływ wód gruntowych przez strefę oczyszczania technologia ta nie wymaga ponadto dostarczania energii i tym samym nie należy do kosztownych w eksploatacji. Technologia PRB może być stosowana jako:

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

Procesy oczyszczania stosowane w TECHNOLOGII PRB

Podczas przepływu wód gruntowych przez barierę aktywną, zanieczyszczenia w nich zawarte mogą być usunięte poprzez procesy fizykochemiczne, chemiczne i/lub biologiczne. Wiele materiałów aktywnych może być stosowanych w technologii PRB. Procesy jednostkowe przebiegające w tym materiale można podzielić na:

1. procesy redox, w wyniku których może nastąpić:
 - a. chemiczna dehalogenacja,
 - b. wytrącanie,
2. procesy wytrącania polegające na regulacji pH,
3. adsorpcję,
4. biodegradację.

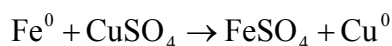
Chemiczna dehalogenacja

Węglowodory halogenowane, często występujące w wodach gruntowych jako zanieczyszczenie, są bardzo toksyczne dla organizmów żywych, podczas gdy większość węglowodorów podstawowych wykazuje słabą toksyczność lub nie wykazuje jej w ogóle. W związku z tym w przypadku obecności węglowodorów halogenowanych w wodach gruntowych i ewentualnego zastosowania technologii PRB należy stworzyć w materiale aktywnym warunki pozwalające na przebieg reakcji, w wyniku której nastąpi zmiana składu i budowy cząsteczki z toksycznej w nietoksyczną. Przykładem takiego materiału aktywnego może być żelazo metaliczne Fe(0) stosowane jako reduktor, które w tym środowisku generuje jony żelazawe Fe²⁺. Podczas tej reakcji (korozji żelaza) obecność elektronów powoduje redukcję związku halogenowego do nietoksycznego produktu. Reakcję rozkładu węglowodorów chlorowanych można ogólnie zapisać w następujący sposób:



Wytrącanie

Korzystając z reakcji redox poza dehalogenacją można również uzyskać wytrącanie się dodatkowo naładowanych toksycznych kationów takich jak Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Hg, Tc, UO₂. Jony te mogą przechodzić do wód gruntowych podczas ich przepływu przez obszary przemysłowe. Stan ich wytrącania można osiągnąć poprzez zastosowanie materiału aktywnego charakteryzującego się również własnościami redukcyjnymi. Wszystkie wymienione kationy charakteryzują się wyższym potencjałem normalnym niż przedstawione wcześniej żelazo metaliczne Fe(0). Dlatego też w takim materiale aktywnym stosowanym w technologii PRB następuje wypieranie toksycznych kationów z wód, co przedstawia reakcja:



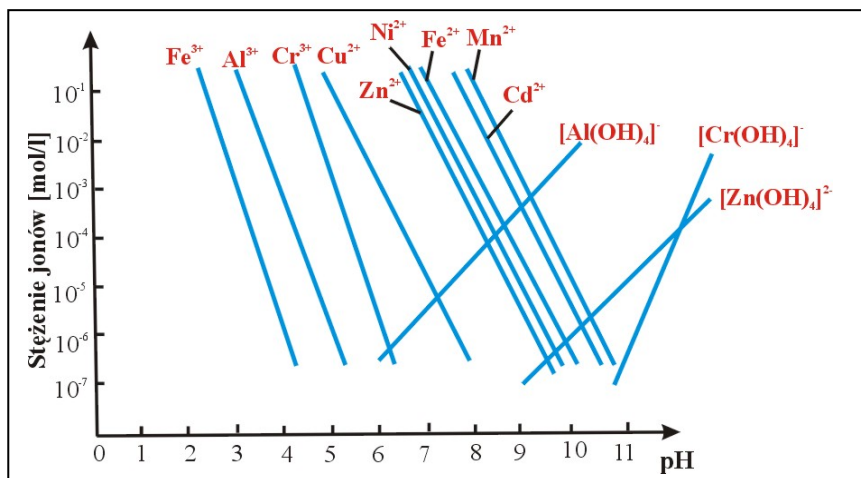
$$U_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} < U_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$$

gdzie:

$U_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$ - potencjał normalny w szeregu napięciowym metali [V]

Wytrącanie jonów poprzez regulację pH

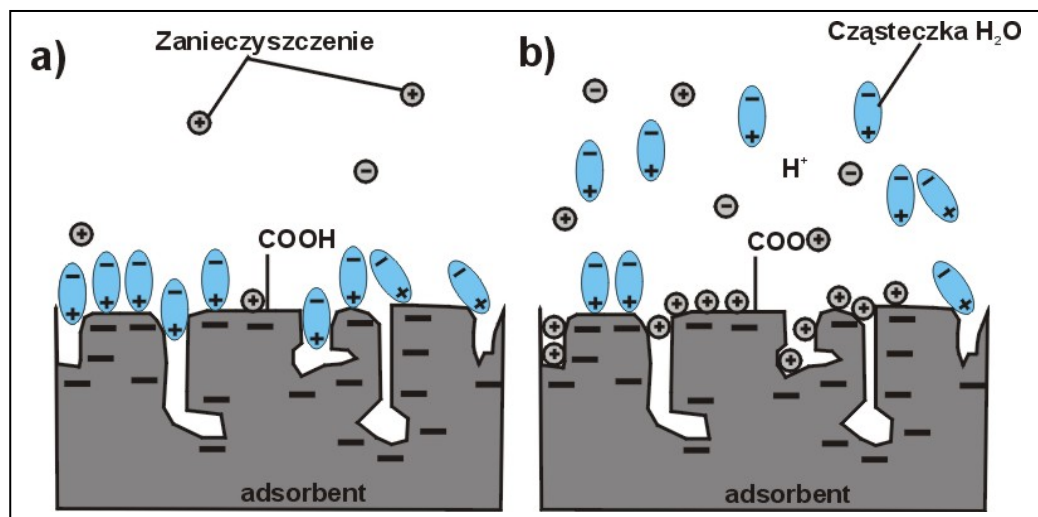
Wytrącanie jonów odbywać się może również poprzez zastosowanie materiału aktywnego, w wyniku którego nastąpi zmiana pH. Skutek zmian wartości pH na rozpuszczalność wielu związków nieorganicznych przedstawiony został na rysunku (Anielak)



Jak wynika z tego rysunku rozpuszczalność – a tym samym mobilność wielu nieorganicznych związków obniża się dla pH neutralnego lub słabo zasadowego, podczas gdy rozpuszczalność i mobilność tych związków rośnie przy pH kwaśnym oraz w niektórych przypadkach zasadowym. Odczyn neutralny oraz słabo zasadowy można otrzymać przez zastosowanie takich materiałów jak: kamień wapienny, wapno hydratyzowane, kompost.

Adsorpcja

Adsorpcja jest to proces polegający na pochłanianiu zanieczyszczeń z roztworów ciekłych przez adsorbenty stałe o silnie rozwiniętej powierzchni i utworzeniu na niej warstwy cząsteczek lub atomów.



Rys. Powierzchnia adsorbentu a) przed, b) po zaadsorbowaniu zanieczyszczeń (Anielak)

Znanych jest wiele materiałów, które są w stanie pochłaniać zanieczyszczenia w wyniku adsorpcji. Należą do nich między innymi: granulowany węgiel aktywny, zeolity, montmorylonit, torf, kompost, trociny. Właściwy materiał do zastosowania w technologii PRB powinien wykazywać się następującymi właściwościami: wysoką pojemnością sorpcyjną, selektywnością w odniesieniu do usuwanych zanieczyszczeń, dużą prędkością reakcji, wysoką przepuszczalnością hydrauliczną, długotrwałą efektywnością pracy, brakiem szkodliwości w

odniesieniu do środowiska przyrodniczego, dostępnością oraz umiarkowaną ceną. Ponadto materiał ten powinien być nierozpuszczalny, nie ulegający biodegradacji oraz łatwy do zastosowania.

Niestety materiał sorpcyjny z powodu potencjalnej możliwości desorpcji lub wymiany jonowej zanieczyszczeń, ostatecznie powinien zostać zastąpiony i poddany regeneracji. Ten aspekt powoduje, iż bariery adsorpcyjne są drogie w zastosowaniu i niekonkurencyjne w porównaniu z innymi.

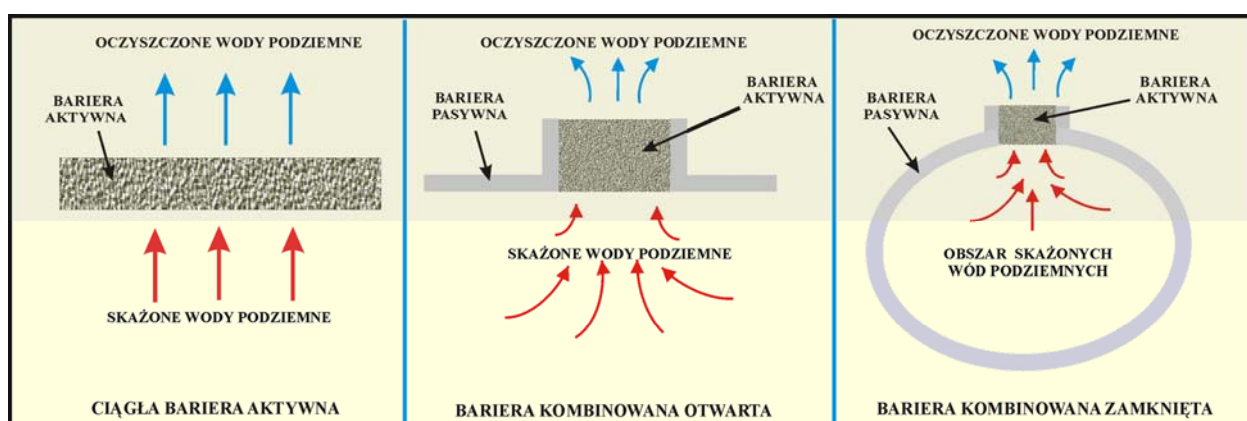
Biodegradacja

W środowisku gruntowo-wodnym występują populacje mikroorganizmów zdolne do rozkładu węglowodorów traktując je jako źródło węgla i/lub energii. Rozkład substancji organicznej na drodze biologicznej to sekwencje zmian jej budowy molekularnej pod wpływem enzymów prowadzące do powstawania CO_2 , H_2O , związków nieorganicznych oraz biomasy. Proces biodegradacji w naturalnych warunkach przebiega bardzo wolno. W celu jego przyspieszenia w barierze aktywnej, należy stworzyć w niej korzystne warunki. Na szybkość i efektywność procesów biodegradacji mają wpływ głównie:

- zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie ($>0,2\text{gO}_2/\text{m}^3$),
- stężenie związków biogennych w wodzie – C:N:P = 100:10:1
- temperatura (optymalna 28 – 33°C)
- potencjał utleniająco-redukcyjny ($E_h > 50\text{mV}$),
- pH (dopuszczalny 5,5-8,5 pH).

Główne typy TECHNOLOGII PRB

Znane i obecnie stosowane są dwa typy technologii PRB, są to **ciągła bariera aktywana** oraz **bariera kombinowana**, która składa się z **bariery kombinowanej otwartej** i **bariery kombinowanej zamkniętej**.



MATERIAŁ AKTYWNY

Odbywające się w technologii PRB procesy powinny przebiegać w warunkach pozwalających na długotrwałą i efektywną pracę materiału aktywnego. Czynnikiem decydującym o wyborze najlepszego dla określonych warunków materiału aktywnego są jego:

- **aktywność** – materiał aktywny powinien być w stanie usunąć zanieczyszczenia w określonym czasie,
- **zdolność filtracyjna** – selekcja wielkości ziaren materiału aktywnego powinna być rozpatrywana jako kompromis pomiędzy jego aktywnością i przepuszczalnością hydrauliczną.
- **stabilność** – materiał aktywny powinien zachować swoją aktywność oraz przepuszczalność hydrauliczną przez wymagany czas.
- **zgodność ze środowiskiem** – produkty uboczne tworzone podczas procesów oczyszczania nie powinny być szkodliwe dla środowiska przyrodniczego.
- **dostępność i cena** – materiał aktywny powinien być łatwo dostępny w dużej ilości i w umiarkowanej cenie.

Rodzaj zanieczyszczeń jest najważniejszym czynnikiem podczas doboru odpowiedniego materiału aktywnego. Zarówno zanieczyszczenia organiczne jak i nieorganiczne oraz ich mieszaniny podlegają procesom oczyszczania lub zatrzymania w barierze aktywnej. W tabelicy, na podstawie prac (Gavaskar, U.S. Department of Defense: Evaluating the longevity, Wilkin), przedstawiono te z nich, które w badaniach laboratoryjnych lub polowych przy zastosowaniu podanego materiału aktywnego, zostały przetestowane i potwierdzone jako możliwe do oczyszczania.

ZANIECZYSZCZENIA		MATERIAŁ AKTYWNY	RODZAJ PROCESU
Związki nieorganiczne	Molibden (Mo), uran (U), technet (Tc), cez (Cs)	Węgiel aktywny	adsorpcja lub wymiana jonowa
	Molibden (Mo), rtęć (Hg), uran (U), arsen (As), fosfor (P), selen (Se), miedź (Cu)	Tlenek żelazowy	
	Molibden (Mo), uran (U), glin (Al), bar (Ba), kadm (Cd), mangan (Mn), rtęć (Hg), nikiel (Ni)	Magnetyt	
	Molibden (Mo), uran (U), chrom (CrVI), arsen (As), ołów (Pb), siarczany	torf, lignit, węgiel	
	Glin (Al), bar (Ba), kadm (Cd), mangan (Mn), rtęć (Hg), nikiel (Ni), uran (U), stront-90 (Sr), arsen (As), chrom (CrVI), ołów (Pb), selen (Se)	zeolit	
	Molibden (Mo), uran (U)	wapno, popiół lotny	Wytrącanie
	Molibden (Mo), uran (U), arsen (As), kadm (Cd), selen (Se), siarczany	Kamień wapienny	
	Arsen (As), mangan (Mn), molibden (Mo), selen (Se), uran (U), technet (Tc), glin (Al), bar (Ba), kadm (Cd), rtęć (Pb), nikiel (Ni), technet (Tc), chrom (CrVI), stront (Sr), siarczany, azotany	metale granulowane	
Związki organiczne	cVOC	Minerały żelazawe	Rozkład
	Paliwa płynne zawierające węglowodory	ORC®	
	TCE, DCE, cVOC, PCB, VC, PCE, TCA, chlorofenol, CT, TCM, DCM, TCP, DCA, CHCl ₃ ,	metale granulowane	
	TCE	Zeolit, Węgiel aktywny Gлина	Adsorpcja
	BTEX, fenole, VOC, PAH	Węgiel aktywny	

Lista skrótów

- BTEX – benzen, toluen, etylobenzen, ksylen
 CT – czterochlorek węgla
 DCA – dichloroetan
 DCE – dichloroeten
 DCM – dichlorometan
 ORC® – component uwalniający tlen
 PCB – polichlorowane bifenylole
 PCE – czterochloroeten

PAH	– wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
TCA	– trichloroetan
TCE	- trichloroetylen
TCM	– trichlorometan, chloroform
TCP	– trichloropropan
VC	– chlorek winylu
cVOC	- lotne chlorowane związki organiczne

KONTAKT

Dr inż. Tomasz Suponik

Tomasz.Suponik@polsl.pl

Tel. (+48 32) 237-18-90

Fax. (+48 32) 237-22-09

Politechnika Śląska

Wydział Górnictwa i Geologii

Katedra Przeróbki Kopaliny i Utylizacji Odpadów

ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice