

Projekt instalacji pilotowej przepuszczalnej bariery aktywnej do usuwania chlorowanych etenów z wód podziemnych

Anna Andrychowicz¹, Sandra Johana Grajales-Mesa¹, Grzegorz Malina¹

Design of a pilot-scale permeable reactive barrier installation to remove chlorinated ethens from groundwater. *Prz. Geol.*, 63: 609–611.

Abstract. *Permeable reactive barriers (PRBs) are considered as an effective remedial option for groundwater contaminated with chlorinated ethens. A pilot-scale PRB installation described in this article has been used to: 1) test the possibility of treating groundwater contaminated with trichloroethylene (TCE) in the vicinity of the water works in SE Poland, and 2) to verify under field conditions the usefulness of compost and brown coal mixtures as the effective PRB reactive material (cheap, easily available and environmentally friendly) previously studied through batch and column tests.*

Keywords: *trichloroethylene, groundwater remediation, permeable reactive barrier, pilot-scale installation*

Wdrażanie wspólnej polityki wodnej przez kraje Unii Europejskiej oraz potrzeba jednolitego podejścia do ochrony zasobów wymusiły ujednoczenie kryteriów dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Koniecznością stało się np. oznaczanie zawartości chlorowanych etenów: trichloroetenu (TCE) i tetrachloroetenu (PCE) w wodzie. Substancje zawierające TCE i PCE wykorzystywano do niedawna głównie w procesach odfuszczenia elementów metalowych, często bez należytego zabezpieczenia odpadów pozostających po tych procesach. Doprowadziło to do zanieczyszczenia wód podziemnych na skutek pionowej migracji TCE i PCE przez strefę nienasyconą, zależnej w dużej mierze od działania grawitacji i sił kapilarnych.

Chlorowane eteny TCE i PCE są zaliczane do grupy DNAPLs – ang. *dense (than water) non-aqueous phase liquids* – czyli substancji organicznych cięższych od wody, które są w niej stosunkowo słabo rozpuszczalne. Oznaczają się one również wysoką lotnością, co jest istotne w trakcie prowadzenia opróbowania wód zanieczyszczonych i planowania badań (Kret, 2013). Związki te są trudne do usunięcia ze środowiska gruntowo-wodnego, głównie z uwagi na ich właściwości fizykochemiczne, a także z powodu powstawania produktów ubocznych podczas reakcji chlorowanych etenów z innymi substancjami chemicznymi (Lakshminathiraj i in., 2012).

Jedną z metod efektywnej remediacji wód podziemnych zanieczyszczonych chlorowanymi etenami jest stosowanie przepuszczalnych barier aktywnych (ang. *permeable reactive barriers* – PRBs). Są to strefy wykonane z materiału aktywnego, które umieszcza się w warstwie wodonośnej prostopadle do kierunku przepływu wód podziemnych (w bezpiecznej odległości od ogniska zanieczyszczeń). Nie jest przy tym ograniczany przepływ wody, ponieważ zgodnie z koncepcją taka bariera ma przepuszczać wodę i zatrzymywać/usuwać zanieczyszczenia migrujące w strumieniu wód podziemnych (Malina, 2011).

W związku z występowaniem TCE i PCE w ponadnormatywnym stężeniu w wodach podziemnych w rejonie Nowej Dęby (powiat tarnobrzegi, województwo podkarpackie) konieczne jest znalezienie skutecznej, a zarazem ekonomicznie opłacalnej metody remediacji tych wód w celu

przywrócenia ich dobrego stanu chemicznego i zapewnienia odpowiedniej jakości wody eksploatowanej przez działające tam ujęcie. W pracy przedstawiono projekt instalacji pilotowej służącej do oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych chlorowanymi etenami (TCE i PCE), która ma zasymulować i przetestować w skali półtechnicznej pracę PRB z wykorzystaniem materiałów aktywnych – węgla brunatnego i kompostu – wybranych na podstawie wyników przeprowadzonych wcześniej badań laboratoryjnych statycznych (testy batch) i dynamicznych (badania kolumnowe; Grajales-Mesa, 2014).

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Rejon badań leży na obszarze zapadliska przedkarpackiego, wypełnionego utworami neogenu i czwartorzędu. Utwory neogenu są reprezentowane przez warstwy baranowskie, serię utworów chemicznych i nieprzepuszczalne ropy krakowieckie (nawet kilkusetmetrowej miąższości; Szajn, 1987). Osady czwartorzędu to głównie piaski różnoziarniste i żwiry akumulacji rzeczno-lodowcowej. Miąższość warstwy wodonośnej (piętro czwartorzędowe) wynosi 10–30 m, a zwierciadło wód podziemnych zalega na głębokości 0,65–1,45 m. Przewodność hydrauliczna waha się między 200 a 500 m²/d, a współczynnik filtracji utworów, z których zbudowana jest warstwa wodonośna, wynosi od 10⁻⁵ do 10⁻³ m/s (Kret, 2013).

Na podstawie szczegółowej oceny punktowej stan chemiczny wód podziemnych w badanym rejonie określono jako słaby (klasa IV) ze względu na niskie pH, wysokie stężenie Fe, Al, Ni, a przede wszystkim wysokie (ponadnormatywne) stężenie TCE (średnio 0,31 mg/dm³) i PCE (średnio 0,06 mg/dm³; Kret, 2013).

BADANIA PILOTOWE NAD OCZYSZCZANIEM WÓD PODZIEMNYCH ZANIECZYSZCZONYCH TCE Z WYKORZYSTANIEM PRB

Badania pilotowe przeprowadzono w celu sprawdzenia (w skali półtechnicznej) skuteczności działania PRB oraz efektywności wyselekcjonowanych na podstawie testów laboratoryjnych materiałów aktywnych w usuwaniu TCE

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; aandrych@agh.edu.pl.

z wód podziemnych. Ze względu na wysokie koszty instalacji PRB bezpośrednio w warstwie wodonośnej zasymulowano pracę przepuszczalnej bariery aktywnej na powierzchni terenu z wykorzystaniem zaprojektowanej instalacji pilotowej.

Wyniki statycznych i dynamicznych testów laboratoryjnych wykazały wysoką skuteczność usuwania TCE z wód podziemnych z użyciem węgla brunatnego (97%), zeolitów (87%), kompostu (86%) oraz mieszaniny węgla brunatnego i kompostu (w stosunku 1:1 – 81%, 3:1 – 85%, 5:1 – 93%; Grajales-Mesa, 2014). Z uwagi na czynniki ekonomiczne oraz dostępność węgla brunatnego i kompostu do dalszych badań wybrano mieszanki tych substancji przygotowane w ustalonych wcześniej proporcjach (Grajales-Mesa, 2014). Kompost miał stanowić źródło łatwo dostępnego węgla organicznego, niezbędnego do szybkiego wytworzenia warunków beztlenowych. Skuteczność działania węgla brunatnego jako materiału aktywnego w przepuszczalnej barierze aktywnej stosowanej do usuwania chlorowanych etenów z wód podziemnych na drodze biodegradacji nie została dotychczas potwierdzona w skali technicznej. Jest to jednak materiał o dobrych właściwościach sorpcyjnych i o dużej zawartości węgla (64%), a jego cena jest zdecydowanie niższa od ceny innych sorbentów, np. granulowanego węgla aktywowanego.

Projekt i budowa instalacji

Głównym założeniem projektu instalacji pilotowej (ryc. 1) było odtworzenie warunków panujących w strefie przepuszczalnej bariery aktywnej zainstalowanej w warstwie wodonośnej w metalowych skrzyniach wypełnionych materiałem aktywnym, do których woda będzie doprowadzana bezpośrednio ze studni.

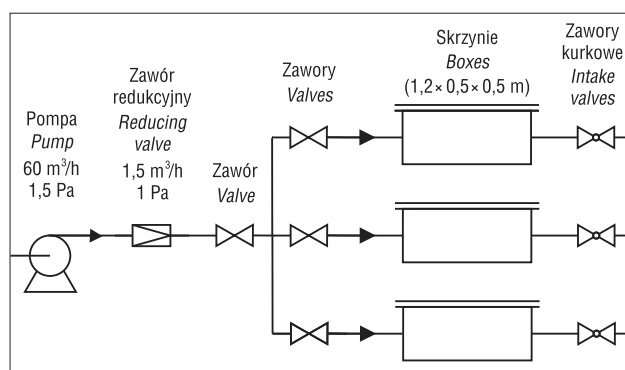
Najważniejszymi elementami instalacji były trzy metalowe skrzynie z blachy giętej (o grubości 3 mm) z przegrodami z siatki metalowej („muchówki” o oczkach 1×1 mm), które oddzielały materiał aktywny od materiału filtracyjnego (żwir frakcji 3–5 mm). Całkowite wymiary strefy wypełnionej materiałem aktywnym były nieznacznie mniejsze od wymiarów skrzyni i wynosiły: $1,0 \times 0,5 \times 0,5$ m. Stosunek wagowy węgla brunatnego do kompostu wynosił: 1:1 (skrzynia 1), 3:1 (skrzynia 2) oraz 5:1 (skrzynia 3).

W celu określenia ciśnienia wody doprowadzanej do skrzyń (co jest niezbędne do prawidłowego odtworzenia warunków eksperymentu) dokonano obliczeń zgodnie z przyjętymi wcześniej założeniami (tab. 1, ryc. 2). Z uwagi na konieczność osiągnięcia niskiego natężenia przepływu wody przez strefę aktywną bariery zdecydowano się na dobór hydraulicznego czasu retencji (HRT) metodą prób i błędów. Małe różnice w uzyskiwanych wynikach i wymagania techniczne wpłynęły na przyjęcie HRT wynoszącego 15–30 dni. Wyznaczone na tej podstawie wartości graniczne przepływu wody przez skrzynie mieszczą się między $84,0 \cdot 10^{-6}$ a $124,8 \cdot 10^{-6}$ m³/h. Woda była poda-

wana bezpośrednio do skrzyń (wydatek $3,64 \cdot 10^{-3}$ m³/h). Konieczna była także redukcja ciśnienia wody ujmowanej ze studni z 1,5 Pa do 1,0 Pa. Średnicę przewodów z PCV doprowadzających wodę do skrzyń ($d = 6$ mm) dobrano w taki sposób, żeby przy zadanym zredukowanym natężeniu przepływu wody osiągnąć pożądany czas przepływu wody w skrzyniach (i przyjęty HRT).

Testowanie instalacji i weryfikacja wyników badań laboratoryjnych w warunkach polowych

W trakcie trwania eksperymentu pompa zamontowana w studni pracowała nieprzerwanie, co gwarantowało ciągły przepływ wody przez skrzynie. Dzięki przyjętym założeniom konstrukcyjnym można było dostosować eksperymentalne warunki przepływu wody przez skrzynie do warunków rzeczywistych. Utrzymanie odpowiedniej prędkości przepływu przez instalację pilotową było możliwe dzięki dobraniu odpowiednich proporcji materiałów wypełniających skrzynie.



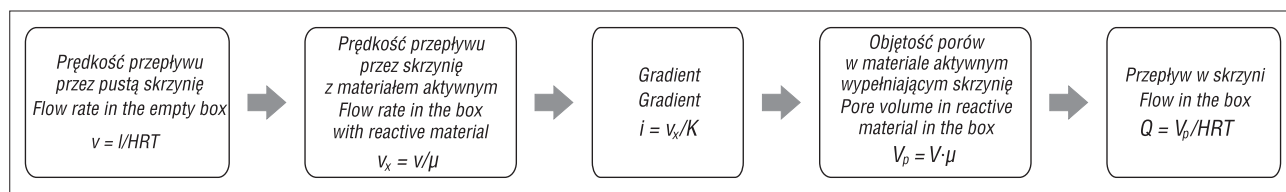
Ryc. 1. Schemat instalacji pilotowej PRB

Fig. 1. Scheme of the pilot-scale PRB installation

Tab. 1. Wartości parametrów wykorzystane przy projektowaniu instalacji pilotowej

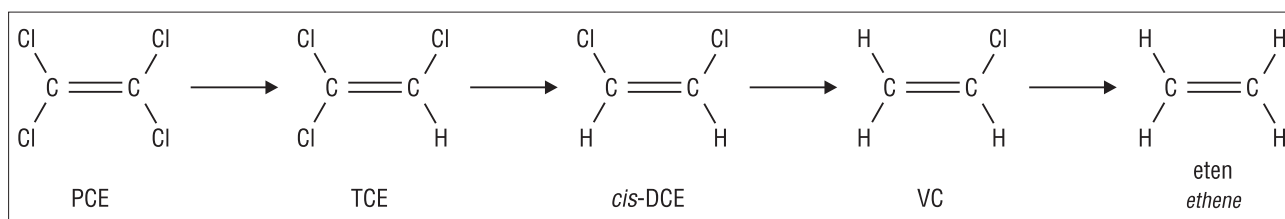
Table 1. Parameters used in a pilot-scale installation design

Parametr Parameter	Wartość Value
Współczynnik filtracji warstwy wodonośnej (K) Hydraulic conductivity of the aquifer (K)	1,9 m/d
Współczynnik filtracji materiału aktywnego (K_a) Hydraulic conductivity of the reactive material (K_a)	19 m/d
Porowatość efektywna (μ) Effective porosity (μ)	0,25
Hydrauliczny czas retencji (HRT) Hydraulic retention time	15–30 dni/ days
Objętość części czynnej skrzyni (V) Volume of the active part of the box (V)	1 m ³
Droga migracji w materiale aktywnym (l) Migration length within the reactive material (l)	1 m



Ryc. 2. Schemat obliczeniowy zastosowany przy projektowaniu instalacji pilotowej PRB

Fig. 2. Computational scheme used for designing the pilot-scale PRB installation



Ryc. 3. Biotyczna transformacja chlorowanych etenów
 Fig. 3. Pathways for biotic transformation of chlorinated ethenes

Tab. 2. Metody badawcze zastosowane w laboratorium
 Table 2. Methods used in the laboratory

Oznaczany parametr Parameter	Jednostka Unit	Metoda badawcza Test method
Trichloroeten (TCE) Trichloroethene (TCE)	[μg/dm ³]	PN-EN ISO 15680:2008
Chlorek winylu (VC) Vinyl chloride (VC)		PN-EN ISO 15680:2008
1,1-dichloroeten 1,1-Dichloroethene		CZ SOP D06 03 155 (US EPA Method 8260)
cis-1,2-dichloroeten cis-1,2-Dichloroethene		PN-EN ISO 15680:2008
trans-1,2-dichloroeten trans-1,2-Dichloroethene		PN-EN ISO 15680:2008

Wykorzystanie wody pochodzącej bezpośrednio ze studni wiązało się z koniecznością okresowej wymiany przewodów doprowadzających wodę do instalacji (z powodu wytrącania się Fe na ściankach przewodów). Ponieważ natężenie przepływu wody przez instalację było niewielkie, zdecydowano – ze względu na niebezpieczeństwo zamrażania wody w przewodach doprowadzających oraz w skrzyniach wypełnionych materiałem aktywnym – żeby instalacja działała tylko w miesiącach wiosenno-letnich.

W celu sprawdzenia skuteczności PRB w usuwaniu TCE przy wykorzystaniu wybranej mieszanki materiałów aktywnych regularnie badano próbki oczyszczonej wody. Z uwagi na przewidywaną biodegradację zanieczyszczeń (ryc. 3) oznaczano zarówno stężenia TCE (początkowo 1,00 mg/dm³), jak i stężenia produktów jego rozpadu: chlorku winylu (VC), 1,1-dichloroenu (1,1-DCE), cis-1,2-dichloroenu (cis-1,2-DCE) i trans-1,2-dichloroenu (trans-1,2-DCE). W ramach analizy zmienności stężenia TCE i produktów jego rozpadu oznaczano też wodę pobraną wprost ze studni. Próbkę wody zbadano w akredytowanym przez Polskie Centrum Akredytacji laboratorium SGS Polska Sp. z o.o. w Pszczynie. Stężenie TCE, VC, cis-1,2 DCE, trans-1,2 DCE oznaczano metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wyflukowania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej, natomiast do analizy zawartości 1,1-DCE wykorzystano spektrometrię masową (tab. 2).

Wyniki analiz wykazały redukcję stężenia TCE i produktów jego rozpadu w wodach podziemnych na wylocie każdej ze skrzyń. Największe spadki zanotowano w skrzyni 3 (mieszanka węgla brunatnego i kompostu w stosunku wagowym 5 : 1) – stężenie TCE między 4 a 10 tygodniem trwania eksperymentu obniżyło się niemal do zera. Podobną tendencję można zauważyć, analizując rozkład stężeń cis-1,2 DCE (Grajales-Mesa i in., 2014).

PODSUMOWANIE

Zaprojektowano instalację pilotową przepuszczalnej bariery aktywnej z mieszaniną węgla brunatnego i kompostu (w różnych proporcjach) w celu zasymulowania i przetestowania w skali półtechnicznej działania PRB z użyciem wyselekcjonowanych materiałów aktywnych. Przy ich wyborze posłużono się trzema kryteriami: dostępnością materiałów, ich ceną, a także udokumentowanym na podstawie badań laboratoryjnych (statycznych i dynamicznych) efektywnym usuwaniem (lub prawdopodobieństwem efektywnego usuwania) TCE przez te materiały na drodze procesów biotycznych i abiotycznych.

Wstępne wyniki badań weryfikacyjnych wskazują, że zaproponowana instalacja pilotowa spełnia swoją funkcję. Spadek zawartości TCE i produktów jego rozpadu w wodzie wypływającej z instalacji potwierdzają wyniki testów laboratoryjnych.

Na podstawie wyników dalszych badań będzie można stwierdzić, jak na stężenie oznaczanych składników wpłynie czas i „przepracowanie” materiału aktywnego. W następnej kolejności proponuje się przetestowanie najbardziej obiecującej mieszanki (węgiel brunatny i kompost w stosunku 5 : 1), żeby zweryfikować sprawność i skuteczność pracy takiej bariery w trakcie długotrwałej eksploatacji.

Opisane badania zostały sfinansowane z funduszy 7. Programu Ramowego Unii Europejskiej (Marie Curie Initial Training Network ADVOCATE – projekt nr 265063) oraz częściowo w ramach badań statutowych katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (umowa nr 11.11.140.026).

LITERATURA

- GRAJALES-MESA S.J. 2014 – Remediation of TCE contaminated groundwater using permeable reactive barriers. CL/AIRE ADV. Bull., AB 1: 1–4.
 GRAJALES-MESA S.J., MALINA G. & SZKLARCZYK T. 2014 – Use of alternative materials in a permeable reactive barrier to treat TCE contaminated groundwater. [W:] In Situ Remediation’14 Conference. London, UK.
 KRET E. 2013 – Krążenie wód podziemnych zanieczyszczonych tri- i tetrachloroetenem w warunkach eksploatacji ujęcia Nowa Dęba [praca doktorska]. Arch. AGH, Kraków.
 LAKSHMIPATHIRAJ P., BHASKAR RAJU G., SAKAI Y., TAKUMA Y., YAMASAKI A., KATO S. & KOJIMA T. 2012 – Studies on electrochemical detoxification of trichloroethene (TCE) on Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrode from aqueous solution. Chem. Eng. J., 198–199: 211–218.
 MALINA G., 2011 – Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych. PZITS Oddz. Wielkopolski, Poznań.
 PN-EN ISO 15680:2008 – Jakość wody. Oznaczanie wybranych jednopięścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wyflukowania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej.
 SZAJN J. 1987 – Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski w skali 1 : 50 00, ark. Baranów Sandomierski (921). Państw. Inst. Geol., Warszawa.
 US EPA Method 8260 – GC Analysis of volatiles on SPB®-624 after purge & trap using „K” trap.