

Tomasz SUPONIK, Kazimierz TOBOROWICZ  
Politechnika Śląska, Gliwice

## DOBÓR WŁASNOŚCI WĘGLA AKTYWNEGO W CELU ZASTOSOWANIA GO W TECHNOLOGII BARIERY REMIEDIACYJNEJ

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono pierwszy etap procedury projektowania bariery remediacyjnej. Procedura ta obejmuje optymalizację parametrów bariery remediacyjnej, do których należą: parametry charakteryzujące materiał aktywny, parametry charakteryzujące procesy oczyszczania oraz parametry geometryczne bariery remediacyjnej. Do parametrów charakteryzujących materiał aktywny należy między innymi współczynnik filtracji, który ze względu na zachodzące w barierze aktywnej procesy może ulec zmianie, co w konsekwencji powodować może zablokowanie strefy oczyszczania. Aby wyeliminować takie zagrożenie, należy stosować materiał aktywny o współczynniku filtracji odpowiednio wyższym od współczynnika filtracji warstwy wodonośnej, zapewniając w ten sposób efektywną i długotrwałą pracę bariery aktywnej. W artykule przedstawiono proces doboru współczynnika filtracji granulowanego węgla aktywnego, który był zastosowany w modelu numerycznym (program Visual MODFLOW) jako materiał aktywny służący do oczyszczania fenoli i benzenu z wód podziemnych wybranego obszaru.

## PROPERTY SELECTION OF ACTIVATED CARBON TO APPLY IT IN PRB TECHNOLOGY

**Summary.** In this paper the first stage of PRB (Permeable Reactive Barrier) procedure design was presented. This procedure covers PRB parameters optimization, which was divided into: active material parameters, groundwater treatment parameters and geometrical PRB parameters. Hydraulic conductivity is one of the active material parameters. Due to different kind of processes in reactive barrier, hydraulic conductivity of active material can be changed, and this can cause the block of treatment zone. In order to eliminate this problem, the applied hydraulic conductivity of active material is several times higher than hydraulic conductivity of aquifer. This solution can ensure effective and long-lasting treatment process in reactive barrier. In this paper the selection of hydraulic conductivity of granular activated carbon was presented, which was applied in numerical model (Visual MODFLOW program) as an active material for treating phenol and benzene from selected groundwater area.

## 1. Wprowadzenie

Ze względu na obowiązujący Polskę harmonogram czasowy wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej RDW 2000/60/EC oraz wieloletnie zaniedbania w zakresie dbałości o czystość wód podziemnych zastosowanie technologii bariery remediacyjnej (*ang. PRB technology - Permeable Reactive Barrier*) oraz wykorzystanie w niej dostępnych sorbentów wydaje się w wielu skażonych miejscach ciekawym i ekonomicznie uzasadnionym rozwiązaniem problemu. W technologii bariery remediacyjnej zanieczyszczenia usuwane są bezpośrednio w warstwie wodonośnej poprzez przepływ skażonego strumienia wód podziemnych przez wypełnioną odpowiednim materiałem (aktywnym) barierę aktywną [1, 7, 8]. Znane i obecnie stosowane są dwa typy barier remediacyjnych: ciągła bariera aktywna (*ang. Continuous Reactive Barrier*) oraz bariera kombinowana (*ang. Funnel-and-Gate System*) [7], która składa się z bariery kombinowanej otwartej (*ang. Funnel-and-Gate Open System*) i bariery kombinowanej zamkniętej (*ang. Funnel-and-Gate Lock System*) (rys. 1) [8].



Rys. 1. Podstawowe typy barier remediacyjnych  
Fig. 1. Main types of PRB

Zastosowanie technologii bariery remediacyjnej wymaga dokładnej identyfikacji własności hydrogeologicznych podłoża składowiska i składowanych odpadów, identyfikacji zanieczyszczeń wód podziemnych oraz określenia i dostosowania szeregu parametrów, nazywanych parametrami bariery remediacyjnej (tablica 1). Parametry bariery remediacyjnej są głównymi wielkościami decydującymi o charakterze, szybkości i efektywności oczyszczania zanieczyszczonych wód podziemnych w technologii bariery remediacyjnej. Do parametrów tych należą: *parametry charakteryzujące materiał aktywny*, parametry charakteryzujące procesy oczyszczania oraz parametry geometryczne bariery remediacyjnej [3].

Optymalizacja parametrów charakteryzujących materiał aktywny przedstawiona została w artykule na przykładzie składowiska odpadów przemysłowych znajdującego się na terenie jednego z miast w woj. śląskim (rys. 2) [6], wokół którego wykonano w podłożu gruntowym ekran przeciwfiltracyjny (w technologii PRB bariera pasywna), mający na celu izolację skażonego obszaru wód podziemnych. W przypadku obecności ekranu przeciwfiltracyjnego wokół skażonego obszaru wód podziemnych strefę oczyszczania (barierę aktywną) tworzy się przez otwarcie ekranu przeciwfiltracyjnego w takim miejscu i stosując taką orientację, szerokość i grubość bariery aktywnej (tablica 1), która zapewni maksymalną i skuteczną likwidację zanieczyszczeń.

## 2. Dobór własności węgla aktywnego

Pierwszym etapem procedury projektowania bariery remediacyjnej jest określenie i dobór procesów oczyszczania i materiału aktywnego (tablica 1), który powinien być rozpatrywany w odniesieniu do głównej, wybranej ze względu na szkodliwość dla środowiska, grupy zanieczyszczeń lub substancji chemicznej [3]. Wody podziemne składowiska odpadów zanieczyszczone są głównie związkami organicznymi, wśród których dominują fenole oraz niebezpieczny dla środowiska oraz dla człowieka benzen [6]. Substancje te mogą być usuwane w barierze aktywnej za pomocą procesów adsorpcji na granulowanym węglu aktywnym [2].

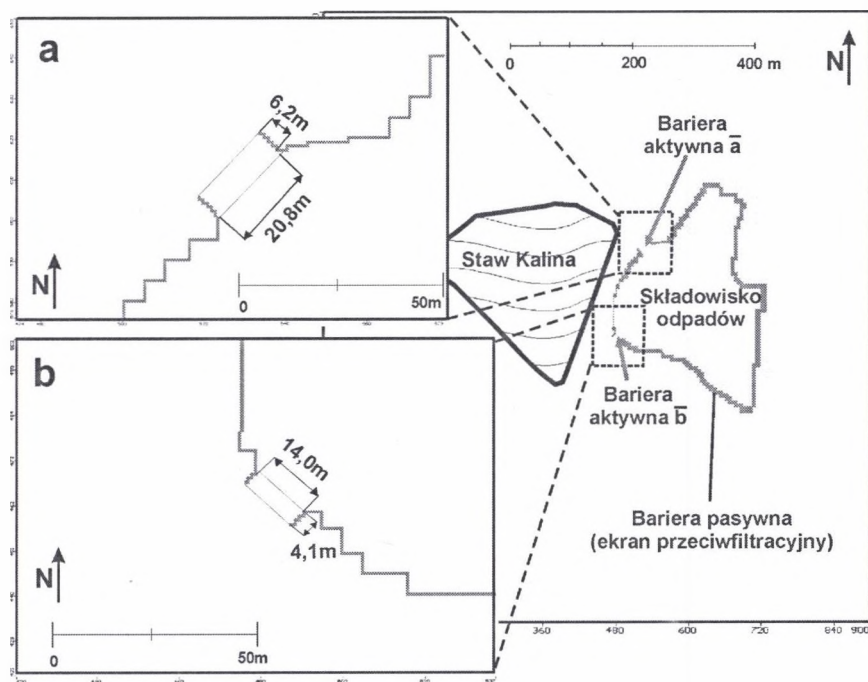
Tablica 1

Procedura projektowania bariery remediacyjnej [3]

Optymalizacja parametrów bariery remediacyjnej	dobór i określenie procesów oczyszczania i materiału aktywnego	Parametry charakteryzujące materiał aktywny	Parametry charakteryzujące procesy oczyszczania	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ współczynnik filtracji,</li> <li>▪ porowatość efektywna,</li> <li>▪ gęstość objętościowa,</li> <li>▪ parametry dyspersji</li> </ul>	parametry procesów adsorpcji lub/i	
<b>parametry technologiczne bariery remediacyjnej</b>				
<b>typy technologii bariery remediacyjnej</b>				
optymalizacja parametrów geometrycznych bariery remediacyjnej		<b>bariera kombinowana</b>		
		<b>bariera kombinowana otwarta</b>		<b>bariera kombinowana zamknięta</b>
<b>ciągła bariera aktywna</b>				
lokalizacja ciągłej bariery aktywnej		lokalizacja bariery kombinowanej	-	
orientacja ciągłej bariery aktywnej		orientacja bariery kombinowanej	-	
-		lokalizacja bariery aktywnej	lokalizacja bariery aktywnej	
szerokość ciągłej bariery aktywnej		szerokość bariery kombinowanej	-	
-		szerokość bariery aktywnej	szerokość bariery aktywnej	
-		orientacja bariery aktywnej	orientacja bariery aktywnej	
grubość ciągłej bariery aktywnej		grubość bariery aktywnej	grubość bariery aktywnej	
<b>parametry geometryczne bariery remediacyjnej</b>				

Materiał aktywny powinien zapewniać oczyszczenie określonych związków toksycznych, co stanowi podstawowe jego zadanie, oraz posiadać odpowiednie własności fizykochemiczne pozwalające na długotrwałą i optymalną pracę bariery.

Czynnikami decydującymi o wyborze najlepszego dla określonych warunków rodzaju materiału aktywnego są jego aktywność, zdolność filtracyjna, stabilność, zgodność ze środowiskiem oraz dostępność i cena. Dwie pierwsze własności materiału aktywnego, tj. aktywność oraz zdolność filtracyjna, wzajemnie się jednak wykluczają. Można powiedzieć, iż im wyższa przepuszczalność materiału aktywnego, tym niższa jego aktywność i odwrotnie, im wyższa aktywność, tym niższa przepuszczalność materiału aktywnego. Dzieje się tak, ponieważ zwiększenie rozmiarów ziaren materiału aktywnego powoduje zmniejszanie się ich powierzchni kontaktu z zanieczyszczeniami. Selekcja wielkości ziaren materiału aktywnego powinna więc być rozpatrywana jako kompromis pomiędzy jego aktywnością i przepuszczalnością hydrauliczną.



Rys. 2. Obszar składowiska odpadów przemysłowych oraz parametry geometryczne bariery remediacyjnej dla: a) bariery aktywnej  $\bar{a}$ , b) bariery aktywnej  $\bar{b}$

Fig. 2. The area of dumping site and geometrical PRB parameters for: a) gate  $\bar{a}$ , b) gate  $\bar{b}$

Materiał aktywny powinien ponadto zachować założoną aktywność i przepuszczalność hydrauliczną przez dłuższy okres czasu. Czynnikiem ten określać można poprzez ocenę możliwości napływu drobnych cząsteczek, wytrącania się różnych związków chemicznych oraz nadmiernego przyrostu biomasy. Ocena ta stanowi o stabilności materiału aktywnego i wskazuje, w jakim stopniu odpowiada on warunkom danego środowiska

Zastosowany w badaniach granulowany węgiel aktywny 0,6 - 2,4 mm, wyprodukowany z węgla kamiennego metodą parogazową, łączy w sobie oprócz cech typowych dla węgla takie własności, jak silnie rozwiniętą powierzchnię właściwą, wysoką zdolność adsorpcji oraz dużą wytrzymałość ziaren na ścieranie (tablica 2).

Współczynnik filtracji materiału aktywnego jest wielkością charakteryzującą zdolność oraz tempo poruszania się zanieczyszczonych wód podziemnych przez określoną grubość strefy oczyszczania. Współczynnik ten zapewnia więc prawidłową pracę technologii bariery remediacyjnej przez ustalenie prędkości przepływu oraz czasu zatrzymania zanieczyszczeń w barierze aktywnej. Wartość współczynnika filtracji materiału aktywnego z upływem czasu może jednak ulec zmianie. Napływ drobnych cząsteczek, wytrącanie się różnych związków chemicznych oraz nadmierny przyrost biomasy to główne problemy, które w konsekwencji mogą prowadzić do zablokowania bariery aktywnej. Zastosowanie materiału o odpowiednich własnościach hydrogeologicznych eliminuje te problemy. Stwarza tym samym możliwość budowy bariery aktywnej, która pozwala zarówno na efektywną adsorpcję zanieczyszczeń, jak i na prawidłowe zachowanie się w niej zanieczyszczonych wód podziemnych oraz długotrwałą pracę całego systemu. Optymalne własności hydrogeologiczne w barierze aktywnej uzyskuje się stosując materiał aktywny o współczynniku filtracji odpowiednio wyższym od warstwy wodonośnej. Według [1] wartość ta powinna być powiększona o współczynnik bezpieczeństwa na poziomie bliskim 10.

Tablica 2

## Własności granulowanego węgla aktywnego

Własności, jednostka	Wartość
uziarnienie, mm	0,6 – 2,4
powierzchnia właściwa, m <sup>2</sup> /g	min. 1050
twardość, %	min. 90
wilgoć, %	maks. 5
ciężar nasypowy, g/dm <sup>3</sup>	420 +/- 30
zawartość popiołu, %	maks. 12
liczba jodowa, mg/g	min. 1000
zdolność dechloracji	< 5
odczyn, pH	ok. 8

Dla analizowanej warstwy wodonośnej (współczynnik filtracji =  $6E-5$  m/s) wymagana wartość współczynnika filtracji materiału aktywnego, po uwzględnieniu współczynnika bezpieczeństwa, powinna wynosić  $6E-4$  m/s. Należy więc, eliminując pewne klasy ziarnowe bądź zmieniając ich procentowy udział, dopasować materiał aktywny do tej wartości. Dostosowanie współczynnika filtracji do wartości oczekiwanej realizowano za pomocą wzorów empirycznych (wzór Hazena), wykorzystując dane z analizy granulometrycznej [4]. Wzór Hazena ma następującą postać [5]:

$$k = 0,0116 \cdot d_{10}^2 \text{ [m/s]} \quad (1)$$

gdzie:

$d_{10}$  - średnica zastępcza odpowiadająca 10 % zawartości ziaren na wykresie uziarnienia, mm. Badania polegały na mechanicznym rozdzieleniu poszczególnych klas ziarnowych i wyznaczeniu ich procentowego udziału w materiale. Po wykreśleniu krzywej ziarnowej wyznaczono średnicę zastępczą  $d_{10}$  i poprzez wyeliminowanie bądź zmianę udziału procentowego pewnych klas ziarnowych dostosowano ją do wartości zawierającej się w zakresie od 0,20 – 0,25, tj. do przybliżonej wartości założonego współczynnika filtracji materiału aktywnego  $k = 6E-4$  m/s. Granulowany węgiel aktywny dostosowano do wymaganej wartości współczynnika filtracji przez zmielenie go w kruszarce udarowej oraz usunięcie klas ziarnowych poniżej 0,1 mm oraz powyżej 1,5 mm. W ten sposób uzyskano granulację odpowiednią do założonej wartości średnicy zastępczej. W tablicach 3 i 4 przedstawiono odpowiednio klasy ziarnowe zastosowanego materiału przed i po dostosowaniu go do wymaganej wartości oraz współczynnik filtracji obliczony za pomocą wzoru Hazena.

Tablica 3

Uziarnienie granulowanego węgla aktywnego zastosowanego  
w badaniach laboratoryjnych

Klasa ziarnowa, mm	Granulowany węgiel aktywny przed kruszeniem, %	Granulowany węgiel aktywny po kruszeniu, %
>2,4	-	-
2,4 – 2,0	10,76	-
2,0 – 1,5	32,06	-
1,5 – 1,02	45,09	25,26
1,02 – 0,75	9,39	30,00
0,75 – 0,5	2,70	20,42
0,5 – 0,3	-	13,26
0,3 – 0,1	-	11,05
<0,1	-	-
$d_{10}$	0,97	0,24

Materiał aktywny po usunięciu określonych klas ziarnowych poddano dokładnej analizie współczynnika filtracji za pomocą metody flow-pump [4]. Rezultaty badań współczynnika filtracji zamieszczono w tablicy 4.

Uzyskane wyniki współczynnika filtracji są niższe od założonej wcześniej wartości, tj.  $k = 6E-4$  m/s. Różnice te są jednak niewielkie i można przyjąć, iż współczynnik bezpieczeństwa na poziomie bliskim 10 został dla przedstawionego materiału aktywnego zastosowany.

Pozostałe parametry charakteryzujące materiał aktywny oraz parametry procesu adsorpcji analizowanych substancji chemicznych na węglu aktywnym [2] zostały przedstawione w tablicy 4. Parametry te stanowią dane wejściowe opisujące filtrację wód podziemnych oraz migrację i oczyszczanie zanieczyszczeń w modelu numerycznym (Visual MODFLOW), przy użyciu którego wyznaczone zostały parametry geometryczne bariery remediacyjnej (rys. 2) [8].

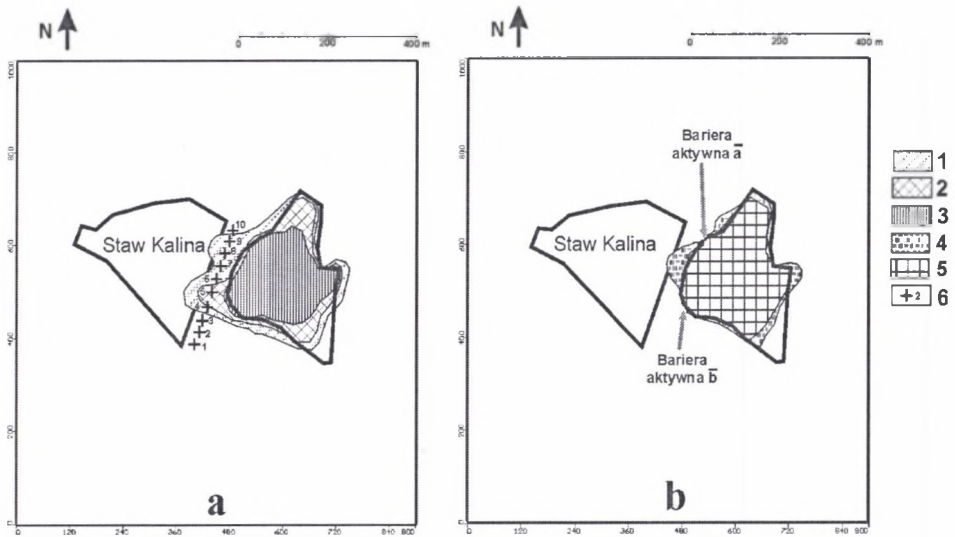
Tablica 4

Parametry charakteryzujące materiał aktywny oraz parametry charakteryzujące procesy oczyszczania [2]

Parametry charakteryzujące materiał aktywny, jednostka		Wartość	
współczynnik filtracji, m/s	wg wzoru Hazena	6,68E-4	
	wg metody flow-pump	5,42E-4	
gęstość objętościowa, kg/m <sup>3</sup>		559	
porowatość efektywna, bezw.		0,31	
stała dyspersji podłużnej, m		0,76	
stała dyspersji poprzecznej, m		0,076	
parametry charakteryzujące procesy oczyszczania, jednostka		wartość dla:	
		benzenu	fenoli
stała Freundlicha, dm <sup>3</sup> /mg		3,9E-3	20,7E-3
wykładnik Freundlicha, bezw.		0,48	0,51

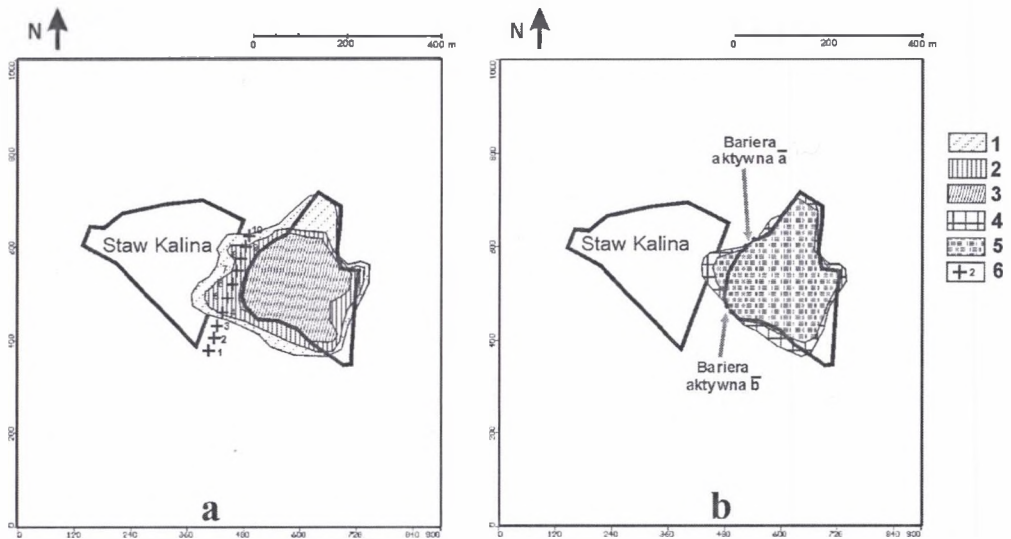
### 3. Podsumowanie

W celu określenia skuteczności oczyszczania wód podziemnych składowiska odpadów z wykorzystaniem w technologii bariery remediacyjnej procesów adsorpcji wykonano analizę porównawczą modelu bez oraz z zastosowaniem barier aktywnych (wykorzystywano moduł MT3DMS programu Visual MODFLOW). Wyniki symulacji przed oraz po zastosowaniu barier aktywnych dla benzenu i fenoli przedstawiono odpowiednio na rysunkach 3 i 4. W tablicy 5 zestawiono natomiast skuteczność oczyszczania zanieczyszczeń oraz wyniki stężeń benzenu i fenoli odczytane z piezometrów zlokalizowanych (w modelu) wzdłuż wschodniej linii brzegu stawu (rys. 3a, 4a) przed i po zastosowaniu barier aktywnych [2].



Rys. 3. Rozkład stężeń benzenu: a) przed, b) po zastosowaniu barier aktywnych. 1, 2, 3, 4, 5 – stężenia benzenu: 0,1–1 mg/dm<sup>3</sup> (1), 1–3 mg/dm<sup>3</sup> (2), >3 mg/dm<sup>3</sup> (3), 0,06–0,2 mg/dm<sup>3</sup> (4), >0,2 mg/dm<sup>3</sup> (5), 6 - piezometry

Fig. 3. Plume of the benzene: a) before, b) after applying gates. 1, 2, 3, 4, 5 – concentration of benzene: 0,1–1 ppm (1), 1–3 ppm (2), >3 ppm (3), 0,06–0,2 ppm (4), >0,2 ppm (5), 6 – piezometers



Rys. 4. Rozkład stężeń fenoli: a) przed, b) po zastosowaniu barier aktywnych. 1, 2, 3, 4, 5 – stężenia fenoli: 10–100 mg/dm<sup>3</sup> (1), 100–700 mg/dm<sup>3</sup> (2), >700 mg/dm<sup>3</sup> (3), 0,5–5 mg/dm<sup>3</sup> (4), >5 mg/dm<sup>3</sup> (5), 6 - piezometry

Fig. 4. Plume of the phenols: a) before, b) after applying gates. 1, 2, 3, 4, 5 – concentration of phenols: 10–100 ppm (1), 100–700 ppm (2), >700 ppm (3), 0,5–5 ppm (4), >5 ppm (5), 6 – piezometers



Tablica 5

Skuteczność oczyszczania oraz wyniki stężeń benzenu i fenoli odczytane z piezometrów zlokalizowanych (w modelu) wzdłuż stawu Kalina (rys. 3a, 4a) przed i po zastosowaniu barier aktywnych [2]

Wskaźnik, jednostka	Piezometr									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
benzen, w mg/dm <sup>3</sup> przed zastosowaniem barier aktywnych	0,000	0,000	0,007	0,835	2,044	0,708	0,552	0,413	0,660	0,093
benzen, w mg/dm <sup>3</sup> po zastosowaniu barier aktywnych	0,000	0,000	0,003	0,008	0,012	0,059	0,072	0,068	0,011	0,008
skuteczność oczyszczania benzenu, %	-	-	57,1	99,0	99,4	91,7	87,0	83,5	98,3	91,4
fenole, w mg/dm <sup>3</sup> przed zastosowaniem barier aktywnych	0,000	0,000	1,335	206,714	507,274	350,146	254,971	239,597	125,647	16,894
fenole, w mg/dm <sup>3</sup> po zastosowaniu barier aktywnych	0,000	0,000	0,038	0,084	0,316	4,425	8,639	7,013	0,024	0,24
skuteczność oczyszczania fenoli, %	-	-	97,2	99,9	99,9	98,7	96,6	97,0	99,9	98,6

Jak widać na rysunkach 3b oraz 4b, w przypadku obu analizowanych substancji chemicznych w dalszym ciągu następuje niewielki wyciek zanieczyszczeń poza ekran przeciwfiltracyjny. Wyciek ten występuje głównie pomiędzy barierami aktywnymi i wynika z przenikania zanieczyszczeń pod lub/i przez ekran przeciwfiltracyjny.

#### 4. Wnioski

Przedstawione wyniki badań wskazują, iż granulowany węgiel aktywny może być stosowany jako materiał aktywny w oczyszczaniu wód podziemnych rozpatrywanego składowiska odpadów za pomocą technologii PRB.

Materiał aktywny na skutek napływu drobnych cząsteczek, wytrącania się różnych związków chemicznych oraz nadmiernego przyrostu biomasy może jednak utracić zdolności filtracyjne i spowodować awarię całego systemu. Aby zapewnić efektywną i długotrwałą jego pracę, konieczne jest zastosowanie materiału aktywnego o odpowiednich własnościach hydrogeologicznych, które uzyskuje się stosując współczynnik filtracji odpowiednio wyższy od współczynnika filtracji warstwy wodonośnej. Przyjmuje się, iż wartość ta powinna być powiększona o współczynnik bezpieczeństwa na poziomie bliskim 10 [1]. Wielkość tej różnicy powinna jednak zostać wnikliwie zbadana, bowiem w pewnych warunkach wartości zalecane mogą nie być w pełni odpowiednie.

Ograniczona pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego i wiążąca się z tym konieczność jego wymiany i regeneracji jest jednak głównym problemem jego zastosowania w technologii bariery remediacyjnej. W celu ułatwienia okresowej wymiany węgla

aktywnego barierę aktywną można wykonać z gotowych prefabrykatów lub kolumn filtracyjnych [1]. Ten sposób wymiany materiału aktywnego może umożliwić wówczas skuteczne i jednocześnie niedrogie oczyszczanie zanieczyszczonych wód podziemnych obszaru składowiska odpadów.

## LITERATURA

1. Beitinger E., Tarnowski F., Gehrke M., Burneier H.: Permeable treatment walls for in-situ groundwater remediation – how to avoid precipitation and bio-clogging, Contaminated Soil '98, vol. 1, Sixth International FZK/TNO Conference, Edinburgh 1998.
2. Lutyński A., Suponik T.: Zastosowanie barier z węgla aktywnego do ochrony wód podziemnych przed odciekami ze składowisk odpadów przemysłowych, „OCHRONA ŚRODOWISKA”, nr 4. 2004, s. 37-40.
3. Lutyński A., Suponik T.: Etapy postępowania w projektowaniu bariery remediacyjnej, V Ogólnopolska Konferencja Naukowa pt. „Problemy ochrony, kształtowania i inżynierii środowiska”, Poznań wrzesień 2005, referat przyjęty do druku.
4. Marciniak M., Przybyłek J., Herzig J., Szczepańska J.: Laboratoryjne i terenowe oznaczenie współczynnika filtracji utworów półprzepuszczalnych, Sorus, Poznań 1998.
5. Pazdro Z., Kozerski B.: Hydrogeologia ogólna, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1990.
6. POL-OTTO Zakład Ochrony Środowiska Pruszków: Sprawozdanie z przeprowadzonych pomiarów i badań wody z piezometrów zlokalizowanych wokół składowiska należących do Zakładów Chemicznych X, lipiec 2001.
7. Puls R.W., Powell M.R., Blowes D.W., Gillham R.W., Schultz D., Sivavec T., Vogan J.L., Powell P.D.: Permeable Reactive Barrier technologies for contaminant remediation, US EPA, RTDF, 1998.
8. Suponik T.: Optymalizacja parametrów geometrycznych bariery remediacyjnej dla wód podziemnych w rejonie składowiska odpadów, ZN Pol. Śląskiej Seria: Górnictwo nr 260, Gliwice 2004, s. 607-617.

**Abstract**

PRB technology is an interesting and perspective method for groundwater remediation. This is passive remediation, where contaminants are removed from an aquifer by the flow through a reactive barrier filled with an active material. In this paper the granular activated carbon was used as an active material. Due to different kind of processes in reactive barrier, hydraulic conductivity of this material should be 10 times higher than hydraulic conductivity of aquifer. Hydraulic conductivity of granular activated carbon, determined in laboratory test (flow-pump test), is equal to  $5.42E-4$  m/s.

Numerical modeling presented in this paper shows high treating efficiency of contaminated groundwater. In the area where contamination leaks to the pond (between the gates), treating efficiency falls, and for benzene and phenols it amounts respectively to 83.8 % and 96.6 %.