

Joanna FRONCZYK

Katedra Geoinżynierii SGGW
Department of Geotechnical Engineering WAU

Przepuszczalne bariery sorpcyjne – właściwości materiału aktywnego*

Permeable sorption barriers: parameters of experimental materials

Słowa kluczowe: bariery reaktywne, materiały aktywne, właściwości

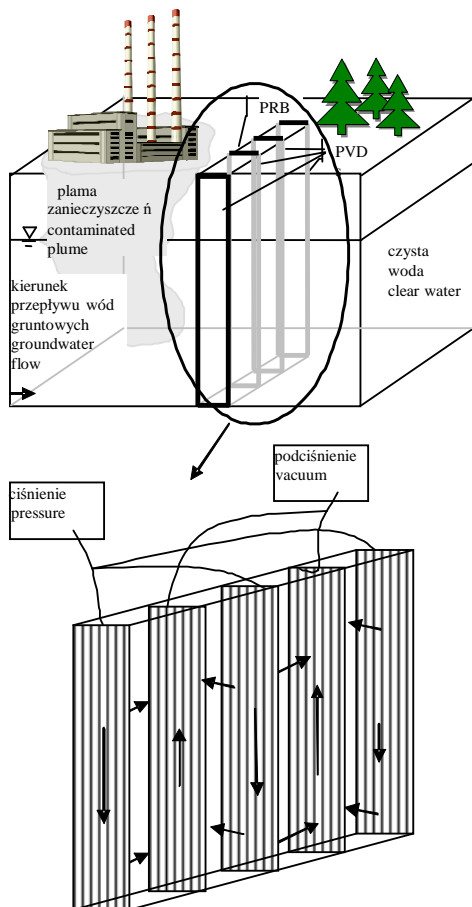
Key words: reactive barrier, active material, properties

Wprowadzenie

Zanieczyszczenie wody gruntowej jest głównym ekologicznym problemem związanym ze składowaniem odpadów komunalnych i przemysłowych oraz ze zdegradowanymi terenami zurbanizowanymi (z ang. brownfields). Obserwowany w ostatnich latach intensywny, ale niestety niecałkowicie zrównoważony rozwój gospodarczy stanowi główną przyczynę postępującej degradacji środowiska naturalnego, przede wszystkim wodno-gruntowego, w wyniku emitowania do środowiska rozpuszczalnych związków nieorganicznych (NO_3^- , Cr^{6+} , UO_2^{2+} , ...) i rozpuszczalnych oraz nierozpuszczalnych związków organicz-

nych (NAPL, BTEX) (Perl 2000). Dotychczas stosowane metody usuwania z wód gruntowych zanieczyszczeń są drogie i wymagają skomplikowanej technologii. Ponadto powszechnie obecnie stosowana metoda „pompuj i oczyszczaj” (z ang. „pump&treat” – P&T) oraz inne tradycyjne metody fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne okazują się często nieskuteczne w usuwaniu z wód gruntowych związków chemicznych bądź ich przeprowadzenie jest zbyt kosztowne. W ostatnich latach wprowadzono innowacyjną metodę oczyszczania wód gruntowych za pomocą przepuszczalnych barier reaktywnych (PBR) (rys. 1). Metoda ta wchodzi w zakres intensywnie rozwijanej w krajach Unii Europejskiej strategii oczyszczania środowiska, nazywanej monitorowanym samooczyszczaniem (z ang. Monitored Natural Attenuation – MNA), która zakłada możliwość zmniejszenia w rozsądnym terminie stężeń zanieczyszczeń poniżej wartości dopuszczalnych na drodze naturalnie

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2005–2007 jako projekt badawczy.



RYSUNEK 1. Schemat PBR z PDP
 FIGURE 1. PRB concept with PVD

zachodzących procesów (Fronczyk 2004). Zasadniczym procesem, który powoduje zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń wód gruntowych jest sorpcja i w związku z tym proponuje się nazywać bariery reaktywne z systemem prefabrykowanych drenów pionowych (PDP) wymuszających desorpcję materiału aktywnego przepuszczalnymi barierami sorpcyjnymi (PBS).

Model hydrauliczno-sorpcyjno-desorpcyjny PBS

Według Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA, 1999) PBR (z ang. Permeable Reactive Barriers) są strefami podłoża wypełnionymi materiałem reaktywnym, w których podczas przepływu zanieczyszczeń wraz z wodami gruntowymi następuje unieruchomienie zanieczyszczeń lub redukcja ich stężenia do wartości dopuszczalnych. Samooczyszczanie się gruntów jest rezultatem naturalnie zachodzących w gruncie procesów w wyniku interakcji grunt-zanieczyszczenie. W przypadku aktywnie kontrolowanego samooczyszczania się gruntów bądź dodawania reagentów w celu zwiększenia efektywności oczyszczenia mamy do czynienia z inżynieryjnym samooczyszczaniem się gruntów (z ang. Engineered Natural Attenuation EngNa). W ostatnich latach zostało zbadanych wiele materiałów reaktywnych w celu ich wykorzystania w PBR. Do tej pory najbardziej popularnym materiałem reaktywnym jest granulowane żelazo zerowartościowe, ponieważ przy jego zastosowaniu można usunąć z gruntów zarówno organiczne, jak i nieorganiczne zanieczyszczenia (Cantrell i in. 1995, Powell i in. 1995). Zastosowanie takich materiałów, jak zeolity (np. klinoptylo-lity) (Park i in. 2002), węgiel aktywny (Ambrosini i Stengele 2003), popioły (Komnitsas i in. 2004) jest dopiero na etapie badań laboratoryjnych. Szczegółowy opis technologii PBR jest podany przez Vidica i Pohlanda (1996), Gava-skara i in. (2000) oraz EPA (1998, 1999). Do najważniejszych parametrów geometrycznych PBR, które powinny

być zaprojektowane indywidualnie dla każdego przypadku, należą: lokalizacja, orientacja, szerokość i długość strefy reaktywnej.

Przepuszczalne bariery sorpcyjne (PBS), np. z zeolitami lub węglem aktywnym jako materiałem reaktywnym, są przepuszczalnymi barierami reaktywnymi, które wykorzystują mechanizmy retencji prowadzące do wiązania zanieczyszczeń na powierzchni materiału aktywnego (Roehl i in. 2001). W tym przypadku najistotniejszym procesem retencji jest sorpcja zanieczyszczeń, pod którą można rozumieć wymianę jonową, adsorpcję i strącanie. Sposób i siła związania zanieczyszczeń są zależne od takich właściwości zanieczyszczeń, jak: stężenie, rozpuszczalność oraz pH i Eh. Przy projektowaniu PBS bardzo istotna jest optymalizacja czasu kontaktu zanieczyszczeń i materiału reaktywnego oraz właściwości filtracyjnych materiału reaktywnego w celu określenia najdogodniejszej szerokości strefy reaktywnej, która może być obliczona ze wzoru (Gavaskar i in. 2000):

$$b = v \cdot t_R \quad (1)$$

gdzie b jest szerokością bariery [m], v – prędkością przepływu wód gruntowych [m/s] i t_R – czasem kontaktu [s].

Wymagany czas zatrzymania zanieczyszczeń w barierze sorpcyjnej jest silnie uzależniony od właściwości materiału wypełniającego barierę i musi być dłuższy od czasu koniecznego do osiągnięcia równowagi reakcji. Równowaga procesu sorpcji i pojemność sorpcyjna mogą być obliczone z różnych izoterm adsorpcji:

- sorpcja liniowa

$$S = K_d \cdot c \quad (2)$$

gdzie S jest ilością zanieczyszczeń zaadsorbowaną na powierzchni materiału reaktywnego [mg/g], K_d – współczynnikiem rozdziału [l/g], c – stężeniem zanieczyszczeń w roztworze (mg/l);

- sorpcja nieliniowa według równania izotermy Freundlicha

$$S = K_f \cdot C^n \quad (3)$$

gdzie K_f [$\text{mg}^{-1-n} \text{l}^n/\text{g}$] i n [-] są parametrami Freundlicha;

- sorpcja nieliniowa według równania izotermy Langmuira

$$S = \frac{S_{\max} \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (4)$$

gdzie S_{\max} jest maksymalną adsorpcją [mg/g], b – parametrem Langmuira [l/mg];

- sorpcja nieliniowa według równania izotermy BET (Braunauer, Emmett, Teller)

$$S = \frac{a_m C \frac{c}{c_0}}{\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{c}{c_0}\right]} \quad (5)$$

gdzie a_m jest pojemnością monowarstwy [mol/g], C – stałą równowagi [-], c – stężeniem równowagowym [mg/l], c_0 – stężeniem początkowym [mg/l].

Izotermy adsorpcji są również wykorzystywane do obliczenia współczynnika retardacji R (-), którego znajomość jest niezbędna do opisanego transportu zanieczyszczeń w warstwie wodonośnej i w strefie oczyszczania. W barierach sorpcyjnych zatrzymanie zanieczyszczeń może być obliczone na podstawie współczynnika dystrybucji (K_d):

$$R = 1 + K_d \frac{\rho}{n} \quad (6)$$

gdzie ρ jest gęstością szkieletu gruntowego w stanie naturalnym [g/cm^3] i n – porowatością materiału reaktywnego [–]. Przy opisywaniu zachowania zanieczyszczeń w strefie oczyszczania, R opisuje zarówno mechanizmy wiązania jak i transportu zanieczyszczeń, takie jak adwekcja i dyspersja. Mechanizmy te są ujęte w jednokierunkowym równaniu transportu adwekcyjno-dyfuzyjnego (Roehl i in. 2001):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_h}{R} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_a \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7)$$

gdzie c to stężenie zanieczyszczeń w roztworze [mg/l], t – czas [s], x – odległość od punktu, w którym zanieczyszczenie wpłynęło do bariery sorpcyjnej [m], R – współczynnik retardacji [–], D_h współczynnik dyspersji hydrodynamicznej [m^2/s] i v_a – średnia prędkość przepływu [m/s].

W PBS przepuszczalność strefy oczyszczania musi być co najmniej tak duża, jak przepuszczalność warstwy wodonośnej (Powell i in. 1995). Przepuszczalność wzrasta wraz ze wzrostem średnicy ziaren materiału reaktywnego oraz ze wzrostem porowatości międzyziarnowej. Dla typowego przepływu wód gruntowych, w przypadku gdy szerokość strefy sorpcyjnej jest zbyt mała, czas zatrzymania zanieczyszczeń w barierze może być niewystarczający do osiągnięcia równowagi. Rezultatem tego może być wczesne przebiecie zanieczyszczeń przez strefę oczyszczania. W przypadku występowania różnych zanieczyszczeń, na skutek zachodzenia reakcji pomiędzy nimi a materiałem reaktywnym, przepuszczalność materiału reaktywnego może się zmieniać. Dlatego konieczne jest dokładne zbada-

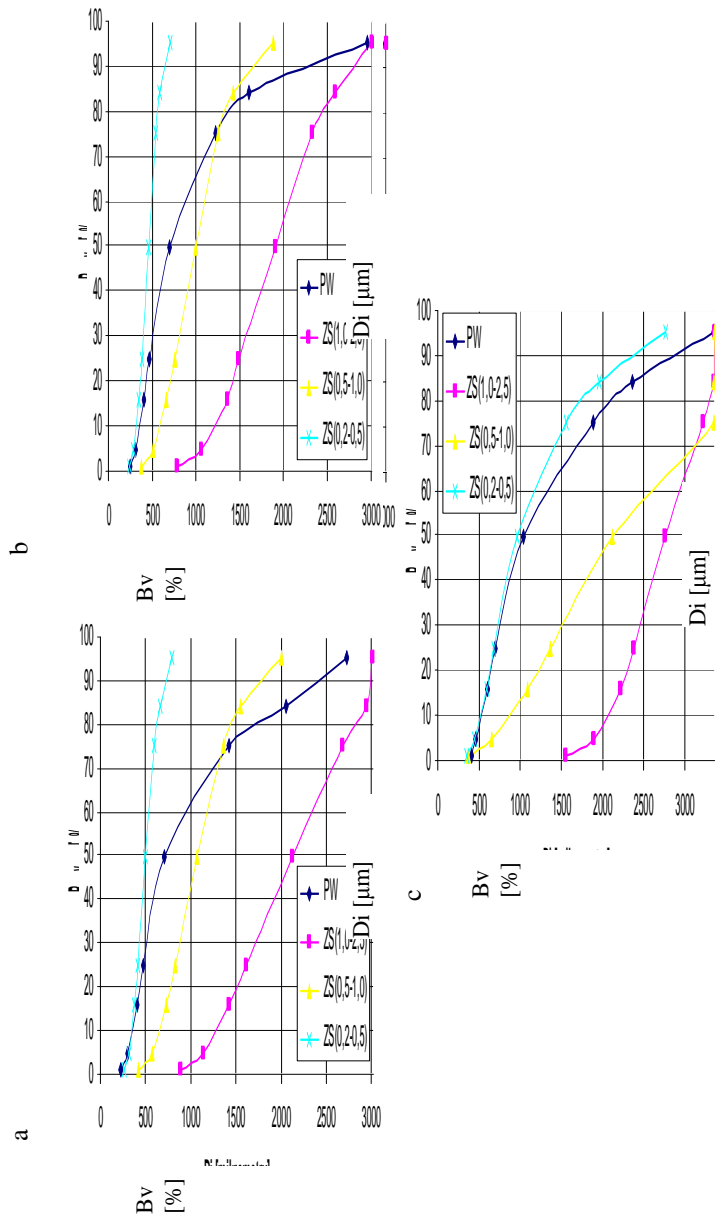
nie wpływu zanieczyszczeń na właściwości filtracyjne sorbentu.

Po zmniejszeniu pojemności sorpcyjnej lub właściwości hydraulicznych sorbentu konieczna jest wymiana materiału reaktywnego bądź przywrócenie jego początkowych właściwości. Można to osiągnąć np. przez desorpcję zanieczyszczeń, używając roztworu regenerującego (5% roztwór NaOH). Proces ten może być przeprowadzony przy zastosowaniu prefabrykowanych drenów pionowych (z ang. prefabricated vertical drains – PVD) (rys. 1), dzięki którym możliwe jest wymuszenie przepływu roztworu przez strefę oczyszczania. Podczas tego przepływu będzie zachodzić wymiana jonowa zanieczyszczeń na jony sodowe. Zanieczyszczenia po przejściu do roztworu mogą być wraz z nim wypompowane na powierzchnię i poddane dalszej obróbce.

Właściwości fizyczne materiału aktywnego

Analiza uziarnienia i kształtu ziaren aparatem AWK 3D System, firmy Kamika, została przeprowadzona dla piasku wiślanego (PW) i zeolitu słowackiego (ZS) o różnym uziarnieniu: 0,2–0,5 mm, 0,5–1,0 mm i 1,0–2–5 mm. Analizator AWK 3D jest urządzeniem laboratoryjnym, służącym do pomiaru uziarnienia materiałów sypkich o średnicach ziaren z zakresu 0,035–31,5 mm, niezależnie od ich właściwości fizycznych i chemicznych, oraz do określenia statystycznego kształtu ziaren.

Na rysunku 2 zostały przedstawione rozkłady długości, szerokości i wysokości ziaren materiału badawczego



RYСУNEK 2. Rozkład całkowity ziaren: a – długości, b – szerokości, c – wysokości (udział objętościowy)
 FIGURE 2. Voluminal distribution of material particles: a – of length, b – of width, c – of height

w układzie objętościowym. Całkowity udział objętościowy (B_v) jest stosunkiem objętości, jaki reprezentuje liczba cząstek w danej klasie wymiarowej średnicy (d_i) do objętości w całym zbiorze. Z badań wynika, po zaklasyfikowaniu zgodnie z polską normą PN 86/B-02480, że PW odpowiada składem granulometrycznym pospółce, natomiast ZS o średnicach ziaren 0,2–0,5 mm, 0,5–1,0 mm, 1,0–2,5 mm odpowiednio: piaskowi gliniastemu, piaskowi grubemu i żwirowi. Można z tego wnioskować, że najbardziej zbliżonym pod względem uziarnienia do PW jest ZS (0,5–1,0 mm). W związku z tym można się również spodziewać podobnych właściwości filtracyjnych tych materiałów. Przy wyborze tych dwóch materiałów, jako składników mieszanek zeolitowo-piaskowych, można również z dużą pewnością wykluczyć zjawisko sufozji materiału reaktywnego.

Dla kolejnych wartości (1, 5, ..., 95)% rozkładu objętościowego B_v wyliczona została średnica ziaren (d) i określony został średni statystyczny kształt ziarna według Zingga. Na podstawie wykresów (rys. 3) rozkładu średniego statystycznego kształtu ziaren w układzie ilościowym można podać, jaki kształt ziaren przeważa w danym materiale badawczym. Procentową zawartość poszczególnych kształtów ziaren przedstawiono w tabeli 1.

Właściwości sorpcyjne materiału badawczego

Badania właściwości sorpcyjnych zostały przeprowadzone na zeolicie ukraińskim (ZU) i zeolicie słowackim

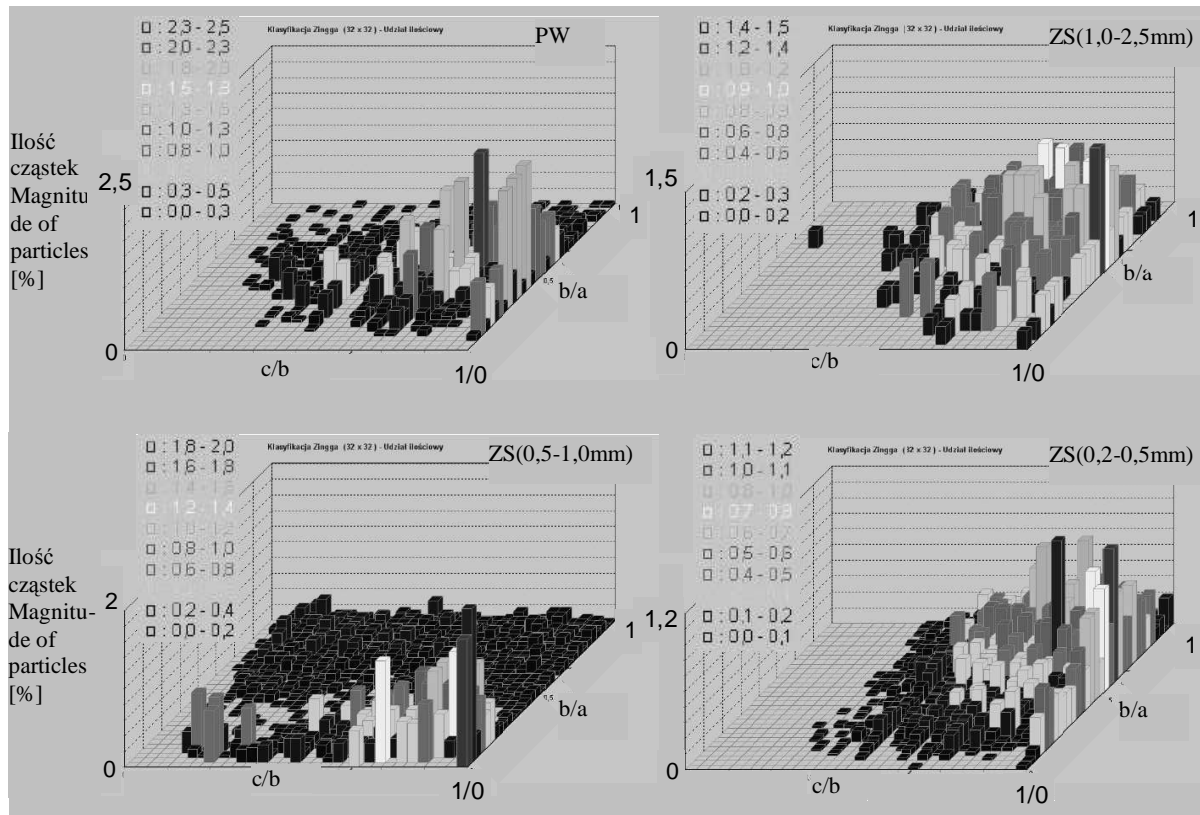
(ZS) o różnym uziarnieniu: 0,2–0,5 mm, 0,5–1,0 mm i 1,0–2,5 mm. Analizy zostały przeprowadzone na objętościowym analizatorze adsorpcyjnym ASAP 2010 V4.00 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA) dla N_2 jako adsorbentu, w temperaturze 77,35 K, w warunkach statycznych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można podać następującą charakterystykę materiału badawczego: powierzchnię właściwą BET i Langmuira, izotermy adsorpcji/desorpcji oraz średnice i objętości porów.

Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji badanych zeolitów w skali liniowej ciśnień względnych przedstawione zostały na rysunku 4. Te izotermy są izotermami IV typu, spośród sześciu izoterm klasyfikacji Brunouerta. W zakresie niskich ciśnień względnych następuje objętościowe zapełnienie mikroporów, następnie w zakresie średnich i wysokich ciśnień względnych sukcesywnie zapełniane są mezopory (Kruk i Jaroniec 2001). Izoterma IV typu charakteryzuje się pętlą histerezy, ponieważ zapełnianie i opróżnianie porów nie przebiega po tej samej krzywej.

Na podstawie eksperymentalnych izoterm adsorpcji azotu, stosując metody BET i Langmuira, zostały obliczone powierzchnie właściwe materiałów badawczych (tab. 2). Całkowitą objętość porów obliczono, mnożąc całkowitą adsorpcję (dla ciśnienia względnego $p/p_0 = 0,99$) przez współczynnik 0,0015468, który pozwala przeliczyć adsorpcję wyrażoną w cm^3STP/g na objętość adsorbentu, równą objętości porów, w cm^3/g .

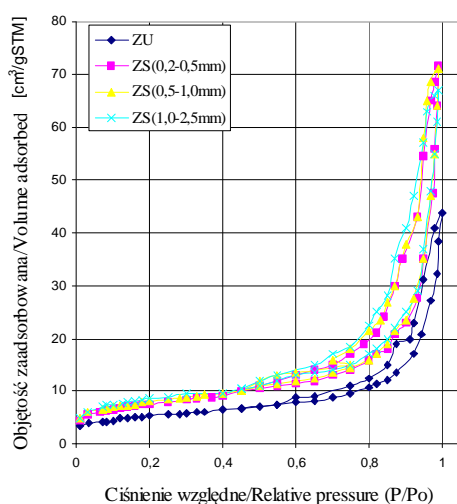
Powierzchnie właściwe zeolitów ukraińskiego i słowackiego, obliczane metodą Langmuira, są większe od powierzchni



RYSUNEK 3. Rozkład średniego statystycznego kształtu ziaren w układzie ilościowym według Zingg
 FIGURE 3. Schedule of average statistical shape of grains accord to Zingg

TABELA 1. Procentowa zawartość poszczególnych kształtów ziaren
TABLE 1. Proportional content of individual grains shapes

Cząstki Particles	PW	ZS (1,0–2,5 mm)	ZS (0,5–1,0 mm)	ZS (0,5–0,2)
Kula Sphere	13	23	8,6	28,0
Dysk Disc	7,0	14,3	27,2	17,2
Walec Cylinder	58,2	50,7	36,7	39,8
Klinga Blade	21,8	12,0	27,5	15,0



RYSUNEK 4. Izotermi adsorpcji/desorpcji badanych zeolitów
FIGURE 4. Adsorption and desorption isotherms of zeolites

właściwych obliczanych metodą BET. Wartości te są jednak w obu przypadkach małe w porównaniu z wielkościami powierzchni właściwych np. węgla aktywnych – ponad 1000 m²/g (Rohel i in. 2001). Niemniej jednak, jak wynika z dostępnej literatury (Piastowski i Anielak 2000, Kaleta 2001, Rohel i in 2001), zarówno ZS, jak i ZU są dobrymi adsorbentami. Wynikać to może z faktu, że sorpcja na minerałach

z grupy zeolitów zachodzi w dużej mierze na drodze wymiany jonowej.

Wnioski

Materiał reaktywny wykorzystywany jako materiał wypełniający przepuszczalne bariery reaktywne powinien charakteryzować się dobrymi właściwościami hydraulicznymi i sorpcyjnymi. Wpływ na przepuszczalność hydrauliczną materiału ma m.in. jego skład granulometryczny, natomiast na właściwości sorpcyjne powierzchnia właściwa oraz objętość i wielkość porów. Po dokładnym zbadaniu materiału można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Na podstawie uzyskanych składów granulometrycznych materiałów badawczych można przypuszczać, że wszystkie będą charakteryzowały się dobrymi właściwościami hydraulicznymi.
2. Powierzchnia właściwa badanego materiału jest znacznie mniejsza od powszechnie stosowanych w przemyśle sorbentów (np. węgla aktywnego) i waha się od 26,2 m²/g dla ZU do 40 m²/g dla ZS (1,0–2,5 mm). Niemniej jednak należy się spodziewać, że za

TABELA 2. Właściwości adsorpcyjne zeolitów
TABLE 2. Adsorption parameters of zeolites

Wyszczególnienie Specification	Powierzchnia właściwa BET BET surface area [m ² /g]	Powierzchnia właściwa Langmuira Langmuir surface area [m ² /g]	Całkowita objętość porów Total pore volume [cm ³ /g]
ZU	19,0264	26,1781	0,055571
ZS (0,2–0,5 mm)	27,6916	38,1295	0,105908
ZS (0,5–1,0 mm)	28,7144	39,3680	0,104843
ZS (1,0–2,5 mm)	29,0427	40,0387	0,91228

zdolność sorpcyjną tych materiałów odpowiadają procesy wymiany jonowej, na których drodze mogą być wiązane z materiałem reaktywnym różnego typu zanieczyszczenia.

- Sumowa procentowa zawartość ziaren o kształcie zbliżonym do kształtu walca i dysku może mieć wpływ na wielkość powierzchni właściwej. Wynika to z faktu, że ZS (1,0–2,5 mm), który ma największą procentową zawartość ziaren o kształcie walca i dysku (64%), ma również największą powierzchnię właściwą, natomiast ZS (0,2–0,5 mm), mający najmniejszą procentową zawartość ziaren o kształcie walca i dysku (57,1%), charakteryzuje się równocześnie najmniejszą powierzchnią właściwą. Nie należy jednak zapominać, że na wielkość powierzchni właściwej wpływ mają również inne czynniki, m.in. stopień zaokrąglenia naroży i szerokość powierzchni, które nie były wzięte pod uwagę w niniejszym artykule.

Literatura

- AMBROSINI G., STENGELE R.H. 2003: An extensive test programme for permeable reactive barrier materials. Proc. XIII ECSMGE, Prague, Vol. 1: 297–302.
- CANTRELL K.J., KAPLAN D.I., WIETZMA T.W. 1995: Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *J. Hazardous Mater.* 42: 201–212.
- EPA, 1998: Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. U.S. EPA Remedial Technology Fact Sheet, EPA 600/R-98/125.
- EPA, 1999: Field applications of in situ remediation technologies: Permeable reactive barriers. – U.S. EPA Remedial Technology Fact Sheet, EPA/542-R-99-002.
- FRONCZYK J., 2004: Przepuszczalne bariery reaktywne. *Materiały Budowlane* 8: 23–25.
- GAVASKAR A., GUPTA N., SASS B., JANOSY R., HICHS J. 2000: Design Guidance for application of permeable reactive barriers for groundwater remediation. Battelle Columbus.
- KALETA J. 2001: Zastosowanie klinoprytolitu do usuwania wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 12: 436–438.
- KOMNITSAS K., BARTZAS G., PASPALIARIS I. 2004: Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals Engineering* 17: 183–194.

- KRUK M., JARONIEC M. 2001: Gas adsorption of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.* 13: 3169–3183
- PARK J.B., LEE S.H., LEE J.W., LEE C.Y. 2002: Lab scale experiment for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *J. Hazardous Mater. B* 95: 65–79.
- PERL T. 2000: Reaktive Wände / Reaktive Materialien. Freiberg. http://www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/vorlesung/OS2001/perl_thomas.PDF
- PIASKOWSKI K., ANIELAK A.M. 2000: Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody i ścieków. *Ekologia i Technika* VIII, 2: 31–41.
- POWELL R.M., PULS R.W., HIGHTOWER S.K., SABATINI D.A. 1995: Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1913–1922.
- ROHEL K.E., HUTTENLOCH P., CZURDA K. 2001: Permeable sorption barriers for in-situ remediation of polluted groundwater – reactive materials and reaction mechanisms. In: Green 3, The Exploitation of Natural Resources and the Consequences, Thomas Telford Publishing, London.
- VIDIC R.D., POHLAND F.G. 1996: Treatment Walls. – GWRTAC Technology Evaluation Report, TE-96-01.

Summary

Permeable sorption barriers: parameters of experimental materials. In order to determine physical and sorptive parameters of reactive materials at the Department of Geotechnical Engineering, Warsaw Agricultural University, the experiments were performed using AWK 3D System (Kamika, Poland) and ASAP 2010 V4.00 apparatus (Micromeritics, Norcross, GA, USA). In this paper, a hydraulic-sorption-desorption model of permeable sorption barriers, and test results for Ukrainian zeolite (ZU) and Slovak zeolite (ZS) having 0.2–0.5 mm, 0.5–1.0 mm and 1.0–2.5 mm particle size are discussed. The test results indicated that experimental materials can have good hydraulic properties because of their grain-size distribution. Character of porous structure of zeolites was aim of moved investigations i.e. specific surface, volume of pores and function of schedule of volume of pores.

Author's address:

Joanna Fronczyk
 Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
 Katedra Geoinżynierii
 ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa
 Poland