

Mariusz LECH, Kazimierz GARBULEWSKI, Joanna FRONCZYK

Katedra Geoinżynierii SGGW w Warszawie
Department of Geotechnical Engineering WULS – SGGW

Wykorzystanie metody elektrooporowej do badania zdolności sorpcyjnej materiałów reaktywnych **The use of electrical resistivity method to the sorption studies of reactive materials**

Słowa kluczowe: przepuszczalne bariery reaktywne, mieszanka zeolitowo-piaskowa, oporność elektryczna

Key words: permeable reactive barriers, zeolite-sand mixture, electrical resistivity

Wprowadzenie

Wybór lokalizacji budowli inżynierii środowiska powszechnie wykorzystywanych w zintegrowanej gospodarce odpadami, takich jak: sortownia, spalarnia, kompostownia, składowisko, wymaga zastosowania odpowiednich kryteriów, zwłaszcza dotyczących oddziaływania projektowanej budowli na środowisko. W ocenie oddziaływania budowli na środowisko gruntowo-wodne niezbędne jest uwzględnienie jego zdolności do samooczyszczania w wyniku takich procesów, jak wymiana jonowa i sorpcja oraz wytrącanie. Intensywność wymienionych procesów zależy od wielu czynników, na przykład pH, temperatury, struktury i zagęszczenia ośrodka gruntowego,

i dotychczas nie zbadano jej w stopniu wystarczającym do pełnego wykorzystania w praktyce. W ostatnich dziesięciu latach prowadzone są w wielu ośrodkach naukowych badania zdolności do zatrzymywania substancji chemicznych przez specjalne materiały reaktywne wbudowane w wąskoprzestrzenne wykopy, nazywane przepuszczalnymi barierami reaktywnymi (PBR) (Gavaskar i in. 1998, Roehl i in. 2005, Fronczyk 2008). Do materiałów, które skutecznie zastosowano w praktyce budowy PBR, należy zaliczyć żelazo (Fe^0), węgiel aktywny, zeolit, mieszanki zeolitowo-piaskowe. Z dotychczasowych badań wynika, że materiały te działają selektywnie, tzn. są efektywne w stosunku do niektórych substancji chemicznych, a dla innych nie stanowią skutecznej bariery. Procesy samooczyszczania środowiska, w tym również za pomocą kontrolowanych PBR, są złożone, a ich opis matematyczny wymaga określenia dużej liczby parametrów gruntowych i wodnych.

W pierwszej części artykułu zostaną przedstawione modele matematyczne opracowane do opisu przepływu przez ośrodek gruntowo-wodny substancji chemicznych i prądu, następnie przedstawiona zostanie proponowana metoda badań, w której za pomocą pomiarów oporności właściwej będzie oceniana zmiana zdolności wybranego materiału reaktywnego do samooczyszczania środowiska. Analiza wyników badań dynamicznych z pomiarem oporności elektrycznej mieszanki zeolitowo-piaskowej, która zostanie przedstawiona w artykule, potwierdza wstępnie skuteczność proponowanej metody.

Praca ta została sfinansowana ze środków na naukę w latach 2005–2008 nr 2P04G 088 29.

Przepływ zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym

Przepływ substancji chemicznych w gruncie można opisać następującym równaniem (Jury i Horton 2004):

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} + \frac{\partial J_c}{\partial z} + r_c = 0 \quad (1)$$

gdzie:

C_T – stężenie całkowite substancji chemicznej we wszystkich formach (masa substancji w jednostkowej objętości gruntu),

J_c – strumień masy substancji chemicznej (masa substancji chemicznej przepływająca przez jednostkową powierzchnię w jednostce czasu),

r_c – prędkość zmniejszania się masy w jednostkowej objętości gruntu w wyniku reakcji chemicznych lub innych mechanizmów.

Substancje chemiczne występują w gruncie w trzech fazach: gazowej, ciekłej (rozpuszczone w wodzie gruntowej) i stałej – na powierzchni minerałów i części organicznych, mogą zatem przemieszczać się w formie gazowej lub rozpuszczonej w wodzie gruntowej. Strumień substancji rozpuszczonych w wodzie (roztworu) przemieszcza się w dwóch formach: adwekcji (zgodnie z przepływem płynnego roztworu) i dyfuzji (wywołanej dyfuzją molekularną). Całkowity strumień przepływu adwekcyjnego (J_a) oblicza się, korzystając ze wzoru (Bear 1972):

$$J_a = J_{lc} + J_{lh} \quad (2)$$

gdzie:

J_{lc} – strumień adwekcyjny roztworu ($J_{lc} = J_w C_l$, gdzie: J_w – strumień przepływu wody, C_l – stężenie roztworu),

J_{lh} – strumień dyspersji hydrodynamicznej.

Strumień przepływu dyfuzyjnego (J_{ld}) oblicza się na podstawie wzoru:

$$J_{ld} = -\xi_l(\theta) D_l^w \frac{\partial C_l}{\partial z} = -D_l^s \frac{\partial C_l}{\partial z} \quad (3)$$

gdzie:

$\xi_l(\theta)$ – współczynnik krętości zależny od wilgotności objętościowej θ ,

D_l^w – współczynnik dyfuzji roztworu w wodzie,

D_l^s – współczynnik dyfuzji płynu gruntowego,

C_l – stężenie rozpuszczonej substancji chemicznej,

z – współrzędna (położenie badanej substancji na kierunku przepływu).

Prędkość zmniejszania stężenia substancji w jednostkowej objętości gruntu

określana jest jako suma zmian wynikających z reakcji zachodzących w każdej fazie, co wyraża następujący wzór:

$$r_c = \rho_b r_a + \theta r_l + ar_g \quad (4)$$

gdzie:

r_a , r_b , r_g – reakcje w fazach: adsorpcyjnej (na powierzchni cząstek mineralnych), wodnej (rozpuszczona substancja), gazowej, wyrażonych odpowiednio w jednostce masy gruntu, objętości wody i objętości powietrza (a),

ρ_b – gęstość objętościowa gruntu.

W przypadku substancji chemicznych, dla których faza gazowa może być pominięta, przepływ można określić na podstawie równania:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_b C_a + \theta C_l) = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_e \frac{\partial C_l}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} (J_w C_l) - (\rho_b r_a + \theta r_l) \quad (5)$$

Równanie to nazywane jest równaniem adwekcyjno-dyspersyjnym (Bigger i Nielsen 1967). Jeżeli przez jednorodny grunt przepływa w warunkach ustalonych substancja chemiczna, która nie wchodzi w reakcje chemiczne i biologiczne z gruntem, ale jest adsorbowana na powierzchni cząstek mineralnych i organicznych, to równanie przepływu (5) może być przedstawione w następującej postaci:

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_a}{\partial t} + \frac{\partial C_l}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_l}{\partial z^2} - V \frac{\partial C_l}{\partial z} \quad (6)$$

gdzie:

D – współczynnik dyspersji ($D = D_e/\theta$),

V – prędkość przepływu wody ($V = J_w/\theta$).

Pierwszy człon równania (6) wyraża prędkość zmiany masy substancji zaadsorbowanej na powierzchni cząstek gruntu. Rozwiązaniem równania (6) są zależności między stężeniem substancji chemicznej adsorbowanej na powierzchni cząstek (C_a) i stężeniem roztworu (C_l), które nazywane są izotermami adsorpcji. Liniowa izoterma adsorpcji określana jest równaniem:

$$C_a = K_d C_l \quad (7)$$

gdzie K_d – nachylenie izotermy, współczynnik rozkładu [$m^3 \cdot kg^{-1}$].

Jeżeli stężenia substancji chemicznej w roztworze i adsorbowanej są w ciągłej równowadze, to można wyrazić to następującym równaniem różniczkowym:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = K_d \frac{\partial C_l}{\partial t} \quad (8)$$

Równanie (6), uwzględniając równanie (8), można zapisać w postaci:

$$\left(1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \right) \frac{\partial C_l}{\partial t} = R \frac{\partial C_l}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_l}{\partial z^2} - V \frac{\partial C_l}{\partial z} \quad (9)$$

gdzie: $R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta}$ – współczynnik opóźnienia.

Po podzieleniu równania (9) przez R otrzyma się równanie w następującej postaci:

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_l}{\partial z^2} - V_R \frac{\partial C_l}{\partial z} \quad (10)$$

gdzie: $D_R = D/R$ i $V_R = V/R$ – współczynniki opóźnienia dyspersji i prędkości przepływu.

Czas dotarcia przepływającej z prędkością V substancji chemicznej do powierzchni kolumny gruntu, nazywany czasem „przebicia”, wynosi:

$$t_{bR} = \frac{L}{V_R} = \frac{Rl}{V} = Rt_b \quad (11)$$

gdzie t_b – czas „przebicia” substancji chemicznej, która nie ulega sorpcji na cząstkach gruntu.

Przepływ wody i prądu w środowisku gruntowo-wodnym

Zarówno przepływ wody, jak i prądu elektrycznego w ośrodku porowatym zależą od tych samych cech ośrodka poro-

watego, w głównej zaś mierze od porowatości, stopnia wilgotności i temperatury. Zjawiska przepływu prądu elektrycznego i przepływu wody, choć różne pod względem fizycznym, opisane są takimi samymi równaniami matematycznymi. Stwarza to możliwość wzajemnego modelowania tych wielkości w warunkach laboratoryjnych.

Podstawą metody analogii elektrohydrodynamicznej (AEHD), stosowanej do modelowania ruchu wody gruntowej, jest formalna analogia matematyczna występująca między procesami fizycznymi przepływu wody i prądu (tab. 1). Strumień filtracyjny w modelu AEHD modelowany jest polem elektrycznym w obszarze zachowującym podobieństwo geometryczne z obszarem filtracji.

TABELA 1. Podstawowe analogie przepływu prądu elektrycznego i przepływu wody (Jumikis 1984)
TABLE 1. Basic analogies of electric current and water flow (Jumikis 1984)

Strumień elektryczny / Electric flow	Strumień filtracyjny / Water flow
Potencjał / Electric potential, U [V]	Potencjał hydrodynamiczny / Hydrodynamic potential, H [m]
Przewodność elektryczna / Electrical conductivity, δ [$S \cdot m^{-1}$]	Współczynnik filtracji / Coefficient of permeability, k [$m \cdot s^{-1}$]
Natężenie prądu / Amperage, I [A]	Natężenie przepływu / Water flow, Q [$m^3 \cdot s^{-1}$]
Prawo Ohma / Ohm's law, $I = -\delta \frac{\partial U}{\partial l}$	Prawo Darcy'ego / Darcy law, $v = -k \frac{\partial H}{\partial l}$
Równanie Laplace'a dla ustalonego prądu / Laplace equation $-\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0$	Równanie Laplace'a dla ustalonej filtracji Laplace equation $-\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} = 0$
Warunki brzegowe Neumana Neuman's boundary condition $\frac{\partial U}{\partial n} = 0$	Granica nieprzepuszczalności / Impermeable line $\frac{\partial H}{\partial n} = 0$
Warunki brzegowe Dirichleta Dirichlet's boundary condition $U = \text{const}$	Linie jednakowych naporów / Equipotential lines $H = \text{const}$

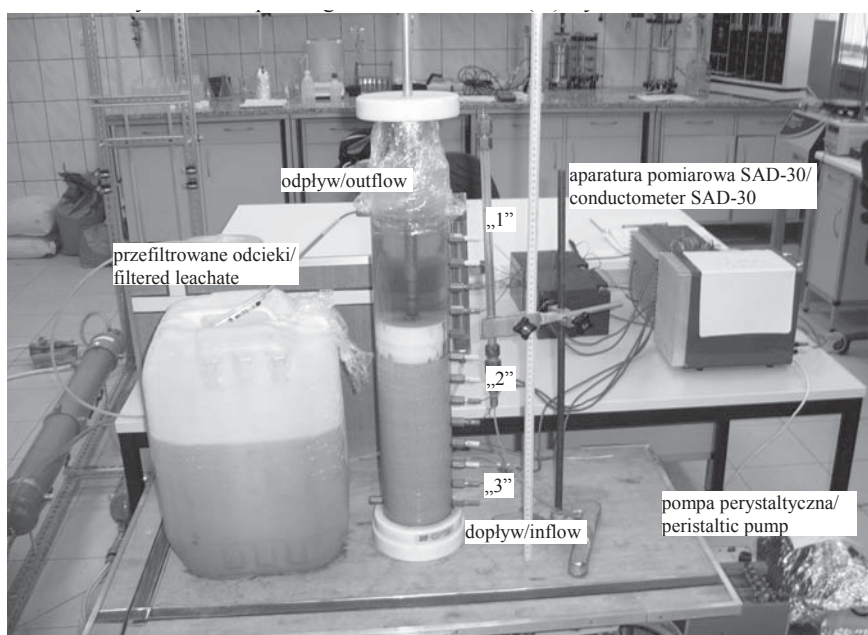
Badania własne

Celem badań laboratoryjnych było określenie zmian oporności elektrycznej materiału reaktywnego (mieszanki zeolitowo-piaskowej) i odcieków ze składowiska odpadów w trakcie pracy bariery. Zasadniczą inspiracją podjętych w ramach projektu badań laboratoryjnych były problemy z określeniem czasu pracy bariery i możliwości monitorowania zdolności sorpcyjnych materiału reaktywnego.

Metodyka badań

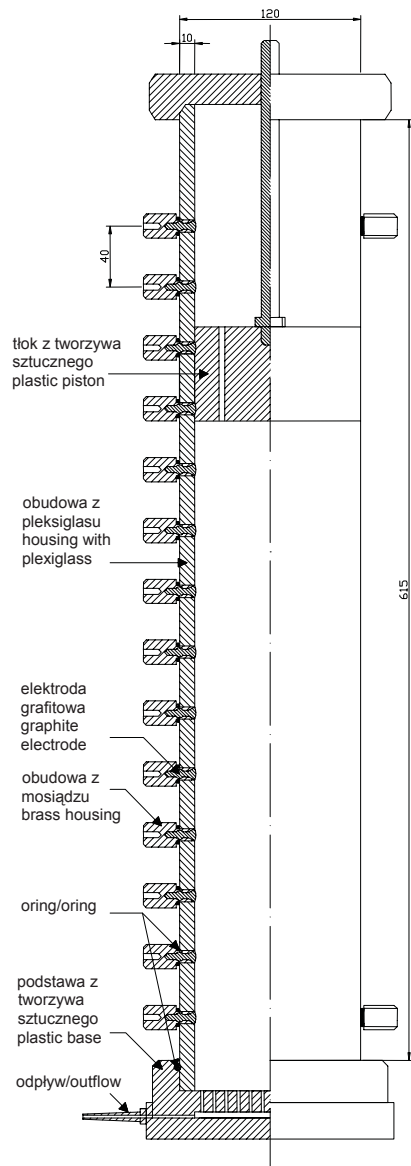
W laboratorium Katedry Geoinżynierii Wydziału Inżynierii i Kształtowania Środowiska SGGW wykonane zostało stanowisko badawcze (rys. 1),

które składało się ze specjalnej kolumny wyposażonej w niewrażliwe chemicznie elektrody grafitowe do pomiaru oporności elektrycznej materiału podczas przepływu wody lub płynnych roztworów chemicznych oraz aparatury zasilająco-pomiarowej SAD-30 i komputerowego rejestratora. Zasadniczy element stanowiła kolumna (rys. 2), która była wypełniana materiałem reaktywnym. Kolumna została całkowicie wykonana z materiałów, które nie przewodzą prądu elektrycznego, i osadzona w podstawie z tworzywa sztucznego uszczelnionego oringiem. Wysokość kolumny wynosiła 640 mm, średnica wewnętrzna 100 mm, a grubość ścian 10 mm. Jeden z elementów podstawy jest porowaty i połączony z układem odpływu płynu z kolumny. W górnej części kolumny znajdowała się pokrywa z centralnie nawierconym



RYSUNEK 1. Widok stanowiska pomiarowego w trakcie badań przewodności elektrycznej mieszanki zeolitowo-piaskowej

FIGURE 1. Laboratory stand up for testing the electrical conductivity of zeolite-sand mixture



RYSUNEK 2. Schemat kolumny cylindrycznej do pomiaru zmian oporności elektrycznej (Lech 2006)

FIGURE 2. Diagram of the cylindrical column to measure changes in electrical resistivity (Lech 2006)

otworem, w którym poruszała się przewodnica tłoka wykonanego z materiału, również będącego izolatorem prądu. Tłok był dokładnie dopasowany do ścian, jednak mógł swobodnie poruszać się w jej wnętrzu. Tłok miał dwa otwory, którymi mógł wypływać nadmiar wody lub odcieków z próbki. W skład aparatury wchodziły również mosiężne walce z wydrążonym osiowo otworem, które stanowią dodatkowe obciążenie, uniemożliwiające wyparcie badanego materiału podczas przepływu cieczy. Zainstalowane elektrody pozwalały kontrolować zmienność przewodności elektrycznej na 3 poziomach próbki badanego materiału. Doprowadzenie płynu od spodu kolumny oraz odprowadzenie jej przez górny otwór przelewowy umożliwiało badanie zmian przewodności elektrycznej w czasie przepływu wody lub płynnych zanieczyszczeń przez próbkę materiału. Przed przystąpieniem do badań przeprowadzono kalibrację kolumny, stosując roztwór chlorku potasu o znanej oporności elektrycznej. W badaniach laboratoryjnych mieszanki zeolitowo-piaskowej i odcieków stosowany był prąd przemienny o częstotliwości 10 Hz. Napięcie prądu przepływającego przez próbkę wynosiło 80 V, natomiast jego natężenie 523 μ A.

Do badań laboratoryjnych zastosowano mieszankę zeolitu słowackiego o granulacji od 0,5 do 1,0 mm oraz piasku wiślanego w proporcjach 4 : 1. Przed przystąpieniem do badań w kolumnie cylindrycznej piasek został przepłukany wodą destylowaną, aby zanieczyszczenia badanych materiałów nie zmieniły składu chemicznego i oporności elektrycznej stosowanych w badaniach odcieków. Odcieki do badań pobrano z drenażu składowiska odpadów w Ra-

diowie (Fronczyk 2008). Próbki mieszaniny zeolitowo-piaskowej przygotowane były z przepłukanego i wysuszonego w 105°C materiału i wbudowywane w komorę warstwami o miąższości około 5 cm. Kolejne warstwy obciążone tłokiem i obciążnikami, o łącznej masie około 7,5 kg, zagęszczane były poprzez wibrację do momentu uzyskania około 45 cm wysokości materiału w cylindrze. Stopień zagęszczenia materiału (I_D) wyniósł 0,5.

Pomiary elektrooporowe prowadzone były w układzie czteroelektrodowym Wennera, tzn. układ pomiarowy tworzyły cztery elektrody: dwie zewnętrzne prądowe i dwie wewnętrzne potencjałowe. Pomiary prowadzono na trzech poziomach. Na pierwszym poziomie („1”) mierzono przewodność elektryczną odcieków po przejściu przez materiał reaktywny, natomiast na poziomach „2” i „3” mierzono przewodność elektryczną materiału reaktywnego. Ocieki podawane były do kolumny dolnym wlotem za pomocą pompy perystaltycznej z wydatkiem $q = 0,43 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Pomiary przewodności elektrycznej rejestrowane były w pamięci komputera z częstotliwością 3 minut.

Dodatkowo, w różnych odstępach czasu od rozpoczęcia badania, pobierano próbki roztworu wypływającego z kolumny do analiz chemicznych stężenia wybranych wskaźników (ChZT, Mg, Zn i Cr).

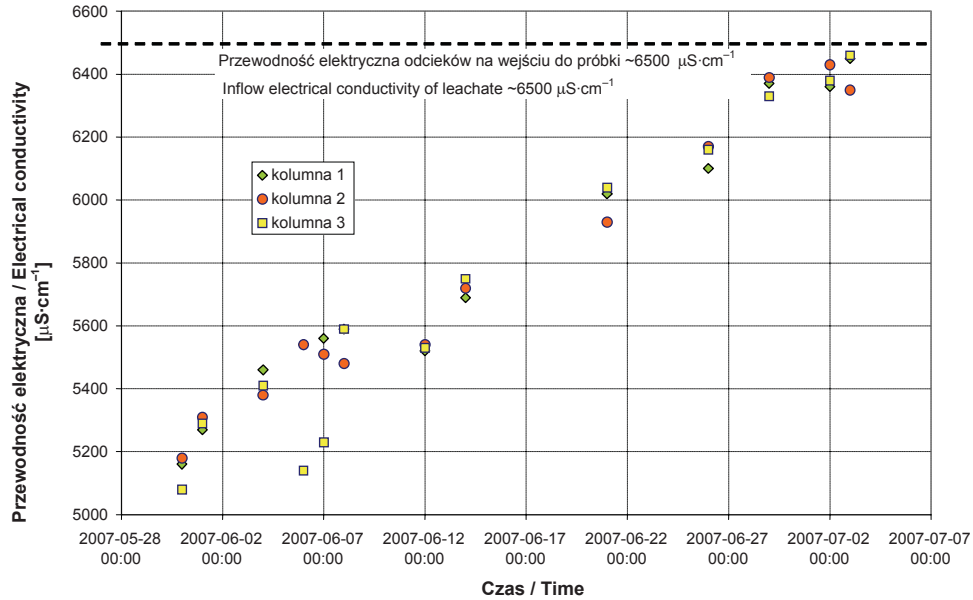
Wyniki badań

Przeprowadzone badania wykazały, że w trakcie pracy bariery zmienia się przewodność elektryczna badanego materiału reaktywnego i odcieków.

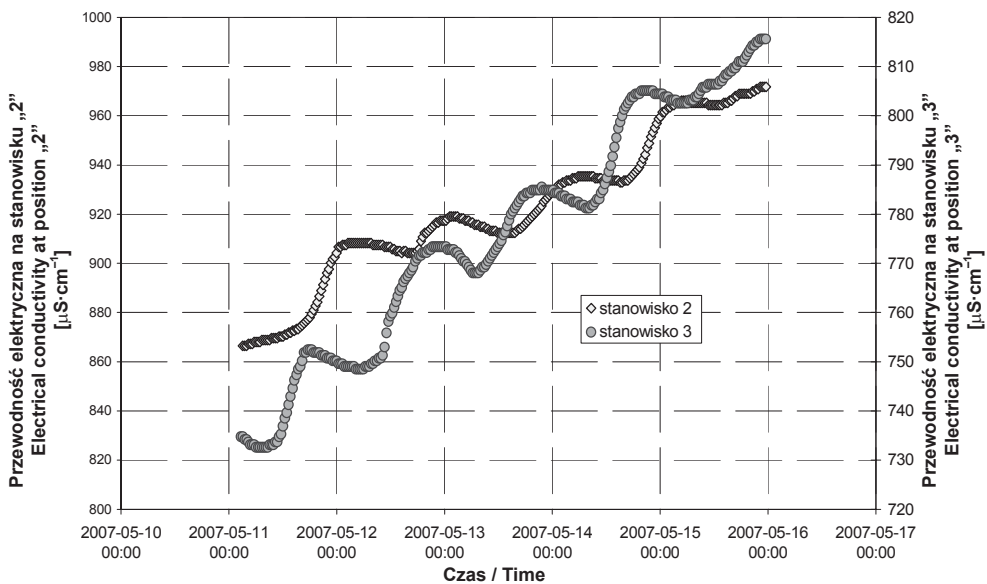
Przewodność odcieków na wejściu do kolumny wynosiła około $6500 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. W trakcie badania przewodność elektryczna odcieków po przejściu przez materiał reaktywny zmieniała się. Bepośrednio po rozpoczęciu badań przewodność przefiltrowanych odcieków zmniejszyła się do wartości około $5000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ i w miarę upływu czasu zwiększała się, by po około 8 dobach trwania doświadczenia zbliżyć się do przewodności wejściowej. Wyniki tych pomiarów przedstawione zostały na rysunku 3.

Badania mieszanki zeolitowo-piaskowej w trakcie pracy bariery wskazują również na zmiany przewodności elektrycznej pod wpływem przepływających odcieków. Przewodność elektryczna materiału reaktywnego zwiększała się w miarę czasu trwania eksperymentu z około 730 do $820 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w przypadku poziomu „3” i z 860 do $970 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ na poziomie „2”. Przyrost przewodności elektrycznej wynosił zatem około 11% w stosunku do wartości wyjściowej (rys. 4).

Podczas przepływu płynnych zanieczyszczeń (w przypadku przedstawionych badań odcieków ze składowiska odpadów w Radiowie) przez kolumnę wypełnioną materiałem reaktywnym (mieszaną zeolitowo-piaskową) dochodzi do zatrzymania zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych dysocjujących na kationy na drodze sorpcji i wymiany jonowej. Dowodem na zachodzenie tych procesów jest zmniejszenie przewodności elektrycznej odcieków wypływających z kolumny w stosunku do przewodności elektrycznej odcieków doprowadzanych do kolumny o 24% w początkowym etapie badań. W miarę upływu czasu zdolności jonowymienne i sorpcyjne badanego materiału ulegały



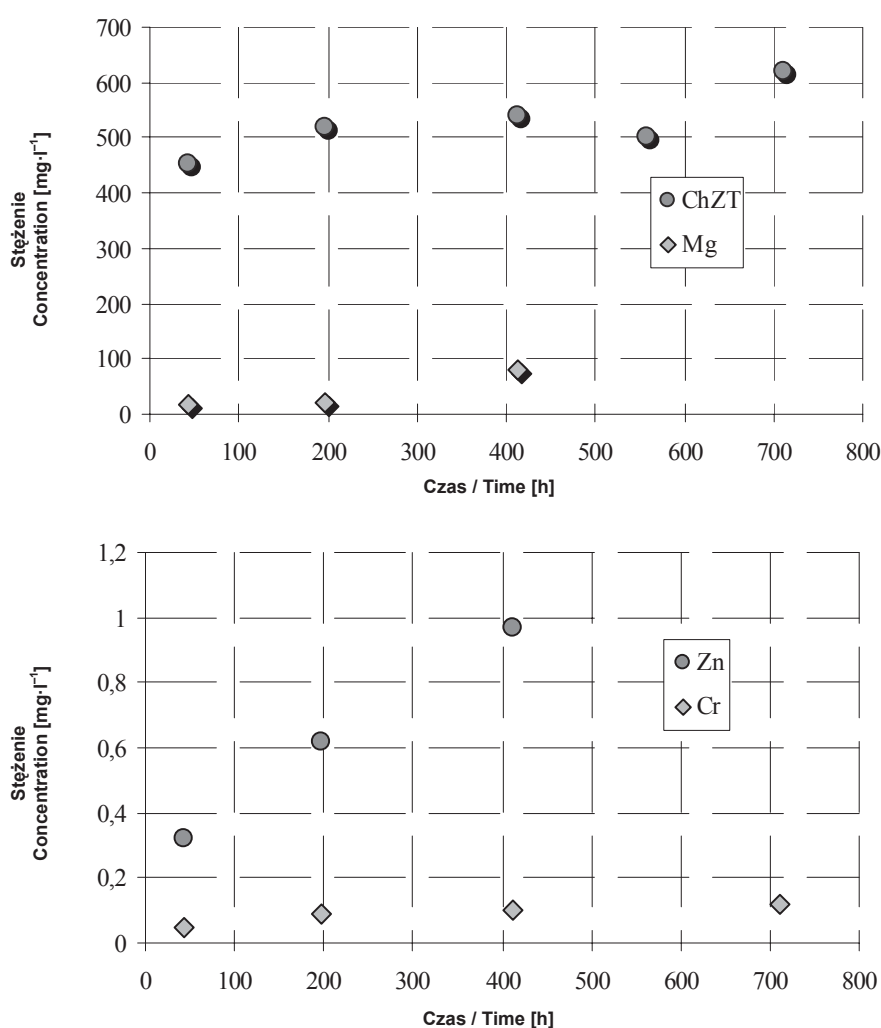
RYSUNEK 3. Zmiany przewodności elektrycznej odcieków po przejściu przez materiał reaktywny
 FIGURE 3. Changes in the electrical conductivity of leachate after passing through the reactive material



RYSUNEK 4. Zmiany przewodności elektrycznej mieszaniny zeolitowo-piaskowej
 FIGURE 4. Changes in electrical conductivity of zeolite-sand mixture

pogorszeniu, czyli zmniejszała się na powierzchni badanego materiału ilość miejsc dostępna dla zanieczyszczeń, w których dochodziło do wymiany jonowej lub sorpcji. Zmniejszająca się w czasie ilość zanieczyszczeń zatrzymywanych na materiale reaktywnym spowodowała wzrost przewodności elektrycznej roztworu wpływającego

kolumny. Zależność między wzrostem przewodności elektrycznej i zmniejszeniem zdolności sorpcyjnych mieszanki zeolitowo-piaskowej można zaobserwować, porównując rysunki 4 i 5. Stężenie wybranych wskaźników zwiększa się w czasie – ChZT z 453 na 620 $\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, Mg z 19,1 na 80,6 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Zn z 0,32 na 0,97 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ i Cr z 0,05 na 0,12 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$,



RYSUNEK 5. Zmiany stężenia substancji wskaźnikowych w roztworze wpływającym
 FIGURE 5. Changes in tracer concentrations in outflow leachate

co wskazuje na zmniejszenie zdolności sorpcyjnych badanego materiału.

Wnioski

Przedstawione w artykule badania laboratoryjne wykazują, że przewodność elektryczna odcieków wypływających z kolumny wypełnionej mieszanką zeolitowo-piaskową zwiększa się w czasie, co związane jest ze zmniejszeniem ilości zanieczyszczeń zatrzymywanych na ziarnach mieszanki. W związku z tym pośrednie pomiary przewodności elektrycznej pozwalają wnioskować o zmianach zdolności sorpcyjnej mieszanki zeolitowo-piaskowej.

Wyniki przeprowadzonych badań uzasadniają wniosek, że istnieje możliwość monitorowania pracy i wyczerpywania się zdolności sorpcyjnej mieszanek zeolitowo-piaskowych za pomocą pomiarów przewodności elektrycznej zainstalowanymi wewnątrz bariery elektrodami (Fronczyk i in. 2006). Jednakże niezbędna jest walidacja proponowanej metody kontroli wyczerpywania się zdolności sorpcyjnej materiałów reaktywnych przez wykonanie w szerokim zakresie badań terenowych.

Literatura

- BEAR J. 1972: Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier.
- BIGGER J., NIELSEN D.R. 1967: Miscible displacement and leaching phenomena. *Agronomy* 11: 254–274.
- FRONCZYK J. 2008: Wykorzystanie mieszanek zeolitowo-piaskowych w przepuszczalnych barierach reaktywnych w rejonie składowisk odpadów. Rozprawa doktorska. SGGW, Warszawa.
- FRONCZYK J., GARBULEWSKI K., LECH M. 2006: Hydraulic, sorption and resistivity characteristics of zeolite-sand mixtures for PBRs. 5th ICEG Environmental Geotechnics, Cardiff: 140–147.
- GAVASKAR A., GUPTA N., SASS B., JANSON R., HICKS J. 1998: Design guidance for application of permeable reactive barriers for groundwater remediation Battelle. Columbus, Ohio.
- JUMIKIS A.R. 1984: Soil Mechanics, Robert E. Krieger Publishing Company, Florida.
- JURY W.A., HORTON R. 2004: Soil physics. Wiley, New Jersey.
- LECH M. 2006: Zastosowanie metody elektryczno-oporowej do rozpoznania warunków przepływu wody w ośrodku gruntowych. Rozprawa doktorska. SGGW, Warszawa.
- ROEHL K.E., MEGGYES T., SIMON F.-G., STEWART D.I. 2005: Long-term performance of permeable reactive barriers. Elsevier B.V.

Summary

The use of electrical resistivity method to the sorption studies of zeolites. The paper presents results of laboratory research on the zeolite and zeolite-sand blends using the electrical conductivity measurements to verify the sorption capacity of materials proposed to performance of the Permeable Reactive Barriers. First part of paper contains the characteristics of mathematical models commonly used to simulate the flowing of groundwater and liquid contaminants. In the second paper the test method proposed to assess an environmental attenuation was described. Analysis of dynamic test results obtained with application of electrical conductivity measurements has proven the efficiency of proposed method. Finally, an electrical tomography or electrical measurements using electrodes installed inside of barriers was recommended to control of sorption capacity fulfillment. However, the field investigations are required to validate the proposed procedure.

Author's address:

Kazimierz Garbulewski, Joanna Fronczyk
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
Katedra Geoinżynierii
ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa
Poland
e-mail: kazimierz_garbulewski@sggw.pl
joanna_fronczyk@sggw.pl