

**AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im Stanisława Staszica
w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej**

Rozprawa doktorska

**Symultaniczne usuwanie metali ciężkich
i BTEX z zanieczyszczonej wody podziemnej
z wykorzystaniem Przepuszczalnych Barrier
Aktywnych**

Franklin Obiri-Nyarko, MSc

Promotor

Dr hab. inż. Jolanta Kwiatkowska-Malina, prof. PW

Promotor pomocniczy

Dr inż. Tomasz Kasela

Kraków, 2014

PhD Thesis

Simultaneous removal of heavy metals and BTEX from contaminated groundwater by
Permeable Reactive Barriers

Franklin Obiri-Nyarko, MSc

Supervisor

Prof. Jolanta Kwiatkowska-Malina, PhD, DSc
Associate professor, Warsaw University of Technology

Co-supervisor

Dr Tomasz Kasela
Hydrogeotechnika Sp z o.o

*The research leading to these results has received funding from the European
Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013 under grant agreement
no. 265063)*

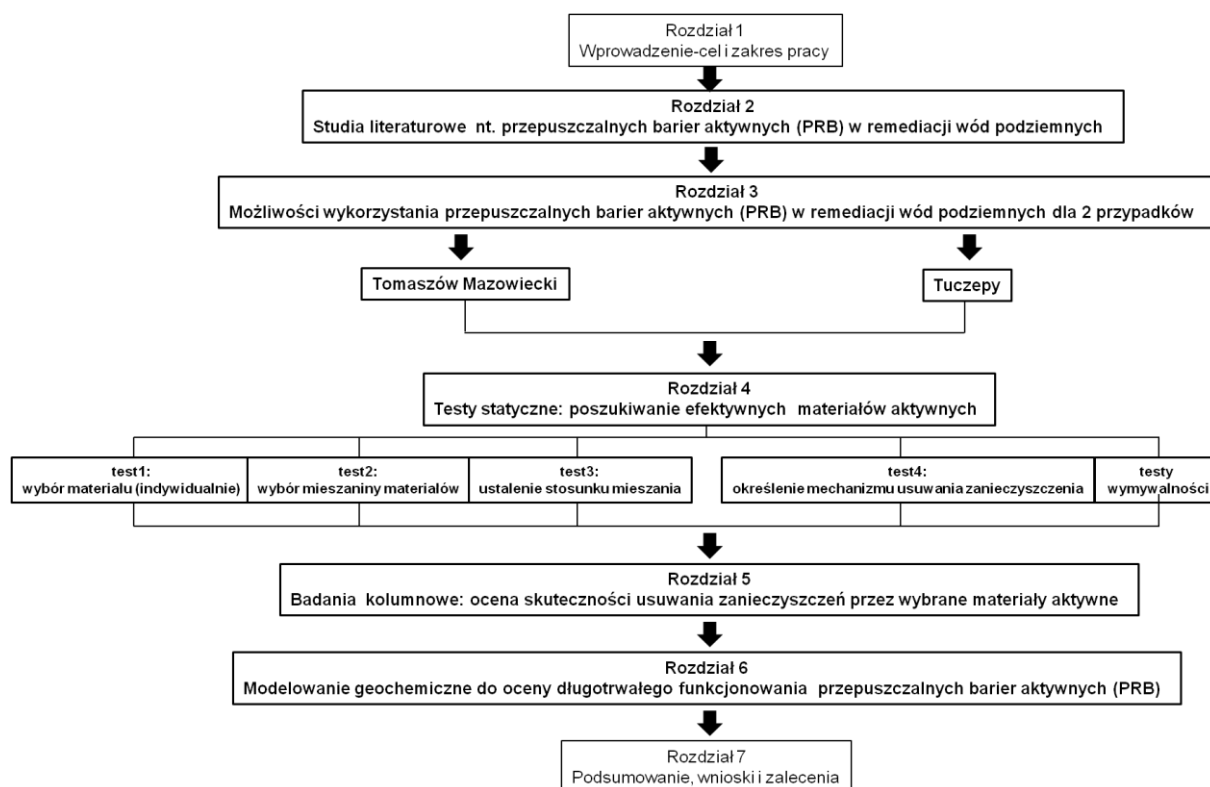
STRESZCZENIE

Zanieczyszczenie wód podziemnych jest obecnie jednym z głównych problemów środowiskowych o zasięgu globalnym, co wiąże się z niedoborem wody pitnej dobrej jakości przeznaczonej do spożycia. Większość populacji dużych miast wykorzystuje wody powierzchniowe, ale na obszarach wiejskich zaopatrzenie w wodę pitną milionów ludzi jest oparte na zasobach wód podziemnych. Metale ciężkie i BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksylen) są najczęściej występującymi zanieczyszczeniami wód podziemnych. Zanieczyszczenia te mają różne właściwości fizyczne i chemiczne oraz negatywny (toksyczny) wpływ na zdrowie i/lub życie człowieka i organizmy środowiska wodnego. Oczyszczanie wód zanieczyszczonych taką mieszaniną wymaga zastosowania kombinacji metod remediacji w celu uzyskania ich „dobrego” stanu chemicznego zgodnie z wymogami Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW). Przepuszczalne bariery aktywne (ang. *permeable reactive barriers* - PRB) dają możliwość pasywnego i zrównoważonego oczyszczania *in situ* wód podziemnych zanieczyszczonych m.in. BTEX i metalami ciężkimi. Zanieczyszczenia usuwane są bezpośrednio w warstwie wodonośnej podczas przepływu zanieczyszczonego strumienia wód podziemnych przez przepuszczalną barierę wypełnioną materiałem aktywnym, w obrębie której następuje usunięcie lub unieruchomienie zanieczyszczeń prowadzące do redukcji ich stężenia w wodzie.

Symultaniczna remediacja wód podziemnych zanieczyszczonych mieszaniną BTEX i metalami ciężkimi z wykorzystaniem PRB jest niedostatecznie rozpoznana, a jej kompleksowe rozwiązanie wymaga wypracowania metodycznego podejścia. Taką próbę podjęto w pracy stawiając następujące hipotezy badawcze: (i) istnieje możliwość zrównoważonego oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych BTEX i metalami ciężkimi w rejonie Tuczep z wykorzystaniem PRB, (ii) możliwe jest symultaniczne usuwanie benzenu (BTEX) i ołowiu (metale ciężkie) z wód podziemnych w celu uzyskania ich „dobrego” stanu chemicznego poprzez zastosowanie PRB z mieszaniną węgla brunatnego i kompostu jako materiałów aktywnych, (iii) sorpcja i wymiana jonowa są głównymi procesami odpowiedzialnymi za usuwanie benzenu i ołowiu w przypadku zastosowania mieszaniny węgla brunatnego i kompostu jako materiałów aktywnych, (iv) modelowanie geochemiczne przy użyciu programu

PHREEQC umożliwi przewidywanie/ocenę długoterminowej pracy PRB z wykorzystaniem mieszaniny węgla brunatnego i kompostu.

Głównym celem pracy była identyfikacja i ocena materiałów aktywnych możliwych do stosowania w PRB do symultanicznego oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych benzenem (BTEX) i ołowiem (metale ciężkie) dla osiągnięcia "dobrego" stanu chemicznego zgodnie z zapisami RDW. Cele szczegółowe pracy polegały na: (i) wyborze i ocenie materiałów aktywnych (indywidualnie i ich mieszaniny) do skutecznego usuwania benzenu i ołowiu z wody podziemnej, (ii) rozpoznaniu mechanizmów usuwania benzenu i ołowiu przez badane materiały aktywne, (iii) przewidywaniu/ocenie trwałości wybranych materiałów aktywnych i efektywnej pracy PRB. Tak postawione tezy udowodniono, a cele zrealizowano w oparciu o badania terenowe, laboratoryjne i modelowe, uzupełnione pracami kameralnymi. Zakres pracy odzwierciedlający jej strukturę przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zakres i struktura pracy

W ramach studiów literaturowych (**rozdział 2**) dokonano przeglądu PRB uwzględniając istniejący stan wiedzy, zalety i ograniczenia, dotychczas stosowane

materiały aktywne oraz mechanizmy odpowiedzialne za usuwanie lub unieruchamianie zanieczyszczeń. Przedstawiono także ogólne podstawy i zasady projektowania i budowy PRB oraz informacje odnośnie długotrwałego ich funkcjonowania.

PRB są innowacyjną technologią remediacji zanieczyszczonych wód podziemnych, szeroko akceptowaną jako alternatywa w stosunku do tradycyjnej metody „pompuj i oczyszczaj”. Umożliwiają zrównoważone i ekonomicznie opłacalne oczyszczanie wód podziemnych zanieczyszczonych m.in. BTEX i metalami ciężkimi. Wprowadzony na drodze przepływu wód podziemnych materiał aktywny umożliwia usuwanie lub zatrzymywanie chmury zanieczyszczeń dzięki procesom fizycznym i biochemicznym (utlenianie-redukcja, (ad)sorpcja, wymiana jonowa, wytrącanie, denitryfikacja i biodegradacja). Od czasu jej opracowania (początek lat 90.) stosowano wiele materiałów aktywnych do usuwania z wód podziemnych: metali ciężkich, rozpuszczalników chlorowanych, węglowodorów aromatycznych i pestycydów. Liczne prace badawcze doprowadziły do modyfikacji projektowych, wprowadzenia nowych materiałów aktywnych oraz poprawy efektywności funkcjonowania PRB. Poszerzeniu uległo spektrum zanieczyszczeń możliwych do usunięcia dzięki zastosowaniu odpowiednich materiałów oraz lepszemu zrozumieniu mechanizmów i procesów odpowiedzialnych za usuwanie zanieczyszczeń.

Mimo wysiłków zmierzających do pełnego rozpoznania mechanizmów usuwania zanieczyszczeń i parametrów kontrolujących te mechanizmy, istnieje potrzeba dalszych badań w tym zakresie, zwłaszcza w przypadku nowych materiałów aktywnych. Konieczny jest regularny (nie okazjonalny) monitoring procesów biogeochemicznych w obrębie i poniżej PRB w celu zapewnienia prawidłowego i efektywnego ich funkcjonowania. Najstarsze PRB funkcjonują prawie 20 lat, nie jest to jednak czas wystarczający do uzyskania niezbędnych informacji dla pełnego zrozumienia i przewidywania ich długotrwałego funkcjonowania.

Prawidłowe i efektywne projektowanie PRB oraz przewidywanie ewentualnych problemów w trakcie ich eksploatacji wymagają: szczegółowej charakterystyki terenu i warunków krążenia wód podziemnych, modelowania numerycznego hydrodynamiki i transportu mas oraz modelowania procesów geochemicznych zachodzących w strefie aktywnej. Obecnie prowadzone są intensywne badania dotyczące usuwania poszczególnych zanieczyszczeń z wód podziemnych z wykorzystaniem PRB, a ostatnio także możliwości równoczesnego usuwania ich mieszanin przy pomocy sekwencji

przepuszczalnych barier (ang. *permeable reactive multi-barriers - PRmB*), w których oddzielnie usuwane są pojedyncze zanieczyszczenia. Niewiele jest natomiast doniesień na temat prób zastosowania mieszaniny materiałów w ramach jednej bariery do usuwania mieszaniny zanieczyszczeń z wód podziemnych. Substancje aktywne dotychczas najczęściej wykorzystywane w PRB do usuwania pojedynczych zanieczyszczeń to: żelazo metaliczne (Fe(0)), węgiel aktywny, komponenty uwalniające tlen. Mimo dużej (> 90%) skuteczności usuwania zanieczyszczeń problem stanowią ich wysokie koszty, dostępność i trwałość (w trakcie kilkudziesięcioletniej pracy). Ponadto, materiały te wykazują ograniczoną zdolność do symultanicznego usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Dlatego istnieje potrzeba znalezienia nowych, efektywnych, relatywnie tanich i dostępnych materiałów aktywnych (w tym odpadowych) pozwalających na równoczesne usuwanie mieszaniny zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w ramach pojedynczej PRB, takich jak: kompost, mulcz, ziemia krzemkowa i węgiel brunatny.

Możliwości techniczne zastosowania PRB do remediacji wód podziemnych zanieczyszczonych BTEX i metalami ciężkimi (**rozdział 3**) przeanalizowano dla dwóch przypadków. Wykorzystano zalecenia literaturowe przedstawione w poradniku '*Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation*' umożliwiające uzyskanie niezbędnych informacji dla oceny technicznej rozważanego terenu pod kątem możliwości zastosowania PRB do remediacji zanieczyszczonych wód podziemnych. Analiza możliwości wykorzystania PRB wraz z praktycznymi ograniczeniami zawierała ocenę: (i) geochemiczną - identyfikacja naturalnych składników wód podziemnych i warstwy wodonośnej, które mogą mieć wpływ na krótko- i długotrwałą wydajność PRB, (ii) hydrogeologiczną - określenie prędkości przepływu, głębokości warstwy nieprzepuszczalnej, porowatości warstwy wodonośnej i przewodności hydraulicznej w miejscu wskazanym do instalacji PRB; (iii) geotechniczną - lokalizacja instalacji PRB, (iv) zanieczyszczenia - wskazanie, czy występujące zanieczyszczenia są podatne na (bio)degradację lub usunięcie z wód podziemnych (sorpcja, wytrącenie, reakcje chemiczne, itd.), ich stężeń, czy są ekonomicznie uzasadnione do wykorzystania instalacji PRB.

Stwierdzono, że w rejonie Tomaszowa Mazowieckiego zawartość BTEX w wodzie podziemnej jest obecnie na poziomie „naturalnym” dzięki procesom

samooczyszczania potwierdzonym analizą statystyczną stężeń BTEX w wodach podziemnych (test Mann-Kendalla) oraz obliczonymi stałymi szybkości samooczyszczania i czasami półrozpadu BTEX. Ponadto, stwierdzono nieodpowiednie warunki geotechniczne do instalacji tego typu barier. Natomiast w przypadku Tuczep, ze względu na znaczne przekroczenie dopuszczalnych zawartości benzenu i ołowiu w wodach podziemnych konieczna jest ich remediacja. Przeprowadzona analiza z zastosowaniem połączenia różnych metod, w tym istniejących map hydrogeologicznych i danych geochemicznych oraz zdjęć lotniczych, potwierdziła również sprzyjające warunki techniczne do remediacji wód podziemnych zanieczyszczonych benzenem i ołowiem z wykorzystaniem PRB.

Na podstawie skuteczności usuwania benzenu (BTEX) i ołowiu (metale ciężkie) z wód podziemnych oraz przepuszczalności i wpływu na środowisko (wymywanie) oceniono testami statycznymi (**rozdział 4**) przydatność: zeolitu, węgla brunatnego, ziemi okrzemkowej, mulczu i kompostu (indywidualnie i w mieszaninach) - wstępnie wytypowanych na podstawie studiów literaturowych, jako materiałów aktywnych dla PRB. Ocenie poddano badane materiały aktywne, w tym mieszaniny węgla brunatnego i kompostu pod kątem ich zdolności do symultanicznego usuwania ołowiu i benzenu z zanieczyszczonych wód podziemnych. Określono również mechanizmy usuwania obu zanieczyszczeń z wód podziemnych. Dla benzenu testowano dwa główne mechanizmy: sorpcję i biodegradację. W tym celu wykonywano dwa testy z tym samym materiałem aktywnym: w pierwszym oba mechanizmy (sorpcja i biodegradacja) mogły wystąpić jednocześnie, podczas gdy w drugim wyeliminowano biodegradację benzenu dodając azyd sodu (NaN_3) ograniczający aktywność mikrobiologiczną. Udział biodegradacji w usunięciu benzenu określa w tym przypadku różnica między efektami uzyskanymi w obu testach. W przypadku Pb, badano z wykorzystaniem sekwencyjnej ekstrakcji metali (SEM) cztery mechanizmy: wymianę jonową, wytrącanie węglanów, wytrącanie lub współwytrącanie z tlenkami Fe-Mn oraz adsorpcję (siarczki i materia organiczna).

Stwierdzono, że: zeolit, węgiel brunatny oraz mieszaniny kompostu z zeolitem i węglem brunatnym w stosunku 1:3 były najbardziej skuteczne w usuwaniu Pb: stopnie redukcji Pb w porównaniu do żelaza metalicznego ($\text{Fe}(0)$ (>99%) - stosowanego jako kontrola wynosiły odpowiednio: 98,7%, 99%, 97,9% i 99%. Najskuteczniejsze w przypadku benzenu były: zeolit (> 99%), węgiel brunatny (93,2%), a także

mieszaniny kompostu z zeolitem w stosunku 1:1 (> 99%) i z węglem brunatnym w stosunku 1:5 (93,4%). Skuteczność usuwania benzenu dla tych materiałów była wyższe niż dla Fe(0). Testy wymywania (metoda TCLP 1311) wskazały, że badane materiały aktywne są bezpieczne dla środowiska.

Zeolit, węgiel brunatny, ziemia krzemkowa, mulcz, kompost i ich mieszaniny wykazywały różne skuteczności usuwania obu zanieczyszczeń. W przypadku mieszanin zależnie od ich składu obserwowano efekty antagonistyczne lub synergiczne, mimo to skuteczność usuwania ołowiu była porównywalna, a w przypadku benzenu nawet wyższa od tej uzyskiwanej w przypadku Fe(0). Badane materiały aktywne spowodowały wzrost odczynu od silnie do średnio kwaśnego i zbliżonego do obojętnego w przypadku Pb. Dla benzenu zaobserwowano spadek odczynu od zasadowego do obojętnego lub średnio kwaśnego. Wartości Eh systematycznie zmieniały się z silnie i średnio utleniających do silnie redukcyjnych. Benzen i ołów były przede wszystkim usuwane, odpowiednio na drodze sorpcji i wymiany jonowej. Obserwowano także inne mechanizmy takie jak biodegradacja (benzen) oraz wiązanie z węglanami, tlenkami, materią organiczną/siarczkami/siarczanami (ołów).

Badania kolumnowe (**rozdział 5**) miały na celu ocenę funkcjonowania materiałów aktywnych wybranych na podstawie badań statycznych (rozdział 4). Badano ich wpływ na pH, właściwości hydrauliczne i skuteczność usuwania benzenu i Pb w warunkach dynamicznych oraz procesy odpowiedzialne za usuwanie. Mieszaniny kompostu i węgla brunatnego w stosunku 1:3 oraz 1:5 były najbardziej skuteczne w usuwaniu Pb i benzenu biorąc pod uwagę współczynniki opóźnienia i pojemności złoża (kolumny) do przebicia, co wskazuje na możliwość ich wykorzystania w PRB do symultanicznego usuwania benzenu (BTEX) i Pb (metale ciężkie) z wody podziemnej. Współczynniki podziału dla $C/Co = 0.5$ wynosiły > 17,17 (Pb) i 6,20 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (benzen). Ilości Pb i benzenu usunięte przy pierwszym przebicciu złoża wynosiły, odpowiednio: poniżej 188×10^{-3} i $26 \times 10^{-3} \text{ mg g}^{-1}$. Stwierdzono, że najważniejszymi mechanizmami usuwania benzenu i Pb z wód podziemnych są, odpowiednio: sorpcja i wymiana jonowa. W przypadku benzenu dla wszystkich badanych materiałów odczyn po początkowym spadku utrzymywał się w zakresie obojętnym, w przypadku Pb, dla węgla brunatnego oraz mieszaniny kompostu i węgla brunatnego w stosunku 1:3, pozostawał w zakresie zbliżonym do obojętnego przez cały czas eksperymentu. Zeolit

w najmniejszym stopniu neutralizował odczyn w badaniach z użyciem Pb. Początkowa przepuszczalność hydrauliczna K_h kolumny z zeolitem była o 2 rzędy wielkości wyższa niż tej wypełnionej węglem brunatnym. Dodatek kompostu spowodował spadek K_h , podczas gdy dla węgla brunatnego zaobserwowano efekt przeciwny. Zaobserwowane różnice przepuszczalności są związane z różną wielkością ziaren badanych materiałów aktywnych (indywidualnie i w mieszaninie). Przepuszczalności na końcu eksperymentu były zbliżone do wartości początkowych dla wszystkich badanych materiałów za wyjątkiem mieszaniny kompostu i zeolitu w stosunku 1:3, dla której wartość K_h spadła o rząd wielkości. Ołów był usuwany z wody podziemnej głównie na drodze wymiany jonowej i prawdopodobnie wytrącania w postaci cerusytu lub anglezytu zależnie od użytego materiału. Za usuwanie benzenu była odpowiedzialna sorpcja i prawdopodobnie biodegradacja w kolumnach zawierających kompost i (do pewnego stopnia) węgiel brunatny.

Laboratoryjny eksperyment kolumnowy z zeolitem jako materiałem aktywnym i przyspieszonym przepływem wody został przeprowadzony w celu zademonstrowania możliwości zastosowania modelu PHREEQC do symulacji 1-D reaktywnego transportu Pb przez aktywną strefę PRB oraz ocenę długotrwałego funkcjonowania PRB (**rozdział 6**). Model wymagał opisu parametrów wejściowych: (i) właściwości badanego roztworu zanieczyszczeń (Pb) i roztworu wykorzystanego do nasycenia kolumny przed rozpoczęciem eksperymentu, (ii) właściwości materiału reaktywnego (zeolit), (iii) reakcji geochemicznych odpowiedzialnych za transformację lub redukcję stężenia ołowiu, (iv) parametrów transportu (objętość porów, dyspersja, prędkość przepływu wody) uzyskanych na podstawie badań kolumnowych. Symulacja wygenerowała plik wyjściowy, w którym określono rozkład faz rozpuszczonych, zmiany chemiczne w odniesieniu do pH, jak również tworzenie faz mineralnych oraz odpowiadające im indeksy nasycenia (SI), które wskazują na możliwość wytrącenia się osadu. Ocenę/prognozę długotrwałej pracy PRB z zeolitem oparto na wartościach SI mineralów wtórnych powstających w kolumnie oraz na charakterze krzywych przejścia (ang. *breakthrough curves* - BTC). Po walidacji modelu polegającej na porównaniu wyników badań modelowych i eksperymentalnych przeprowadzono symulację w celu prognozowania wpływu takich parametrów, jak początkowe pH i stężenia Pb na BTC.

Wartości pH, BTC dla ołowiu oraz kationy wymienne przewidywane na podstawie modelu PHREEQC były w dużym stopniu zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Model wykazał, że w trakcie eksperymentu wytrącały się hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and getyt (FeOOH), podczas gdy wytrącanie magnetytu obserwowano jedynie w początkowej fazie. Jednak obecność tych wytrąceń miała pomijalny wpływ na przepuszczalność hydrauliczną, jak wynika z wykonanych pomiarów. Prognoza długotrwałego zachowania się PRB wskazywała na obecność getytu i hematytu, dla których wartości indeksu nasycenia (SI) były dodatnie i stałe w zakresie objętości porów PV między 9 a 250. Dla prędkości przepływu wody podziemnej 43-krotnie niższej niż zastosowanej w eksperymencie prognoza wskazała, że zeolit (klinoptylolit) zostanie całkowicie zużyty po 123 dniach. Prognoza ta nie uwzględnia jednak wpływu wytrącania minerałów na spadek reaktywności i zmiany szybkości reakcji. Spośród badanych parametrów początkowe pH roztworu istotnie wpływa na działanie (wydajność) zeolitu, podczas gdy wpływ innych parametrów był widoczny przy wyższych wartościach pH. To stwierdzenie potwierdzają dane literaturowe.

Modelowanie przy użyciu programu PHREEQC okazało się dobrym narzędziem dla przewidywania/interpretacji zachowania się Pb w zanieczyszczonej wodzie w kontakcie z zeolitem jako materiałem aktywnym, jak również trwałości barier zeolitowych, co może być pomocne w ich projektowaniu i eksploatacji. Stwierdzone rozbieżności pomiędzy wynikami modelowania i wartościami eksperymentalnymi są związane z ograniczeniami danych wejściowych modelu. Niepewność związana z wykorzystaniem wyników badań laboratoryjnych do kalibracji modelu, właściwa selekcja faz mineralnych, wiedza i wystarczające zrozumienie procesów fizykochemicznych towarzyszących usuwaniu/transportowi zanieczyszczeń mają podstawowe znaczenie w przewidywaniu długotrwałego funkcjonowania PRB na podstawie modelowania geochemicznego. Mimo, że prezentowany model opracowano dla zeolitu i Pb, to zastosowane ogólne podejście można wykorzystać (po niezbędnych modyfikacjach) do przewidywania zachowania się PRB z innymi materiałami i dla innych zanieczyszczeń.