

Streszczenie

Około 300 milionów ludzi w Europie wykorzystuje wody podziemne jako źródło wody pitnej. Jednakże zasoby wód podziemnych są ograniczone i stale zagrożone ze względu na zanieczyszczenie wpływające na pogorszenie ich jakości oraz rosnące zapotrzebowanie na wodę. Europejska Agencja Ochrony Środowiska (ang. EEA) szacuje liczbę potencjalnie zanieczyszczonych obszarów ze skażonymi wodami podziemnymi na 2,5 miliona, z których prawdopodobnie około 340 000 wymaga podjęcia działań naprawczych. W celu ochrony zasobów wodnych przed skażeniem i pogorszeniem jakości oraz ograniczenia ilości zanieczyszczeń odprowadzanych do wód podziemnych Komisja Europejska ustanowiła kilka dyrektyw, np.: Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW, 2000) Dyrektywa Wód Podziemnych (DWP, 2006), Dyrektywa w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej (EQSD, 2008). Jednak kluczowy cel RDW, jakim było osiągnięcie "dobrego" stanu ilościowego i chemicznego wód podziemnych w państwach członkowskich UE do 2015 r., nie został spełniony w przypadku znacznej liczby zbiorników wód podziemnych.

Głównymi zanieczyszczeniami występującymi w wodach podziemnych w Europie są azotany, pestycydy, chlorki, węglowodory i chlorowane rozpuszczalniki. Chlorowane rozpuszczalniki są przedmiotem dużego zainteresowania ze względu na ich trwałość w środowisku gruntowo-wodnym oraz częste występowanie w wodach podziemnych. Chlorowane rozpuszczalniki, takie, jak trichloroetylen (TCE) i tetrachloroetylen (PCE) mają negatywny wpływ na organizmy żywe i znajdują się w wykazie substancji prawdopodobnie rakotwórczych. Rozpuszczalniki te były szeroko stosowane, szczególnie po II wojnie światowej w przemyśle, głównie jako substancje odtłuszczające i środki do czyszczenia na sucho. Ze względu na zagrożenia dla środowiska stosowanie ich obecnie jest znacznie ograniczone dzięki wprowadzeniu bardziej rygorystycznych przepisów. Maksymalne dopuszczalne stężenie chlorowanych rozpuszczalników (PCE i TCE) w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi w większości krajów UE jest ograniczone do bardzo niskich wartości (np. 0,01 mg/L w Polsce).

TCE jest uważane za substancję trudną do usunięcia ze środowiska gruntowo-wodnego, szczególnie dlatego, że należy do DNAPL (ang. *dense non-aqueous phase liquid*), czyli ciężkich (tzn. o gęstości większej niż gęstość wody) cieczy organicznych nie-mieszających się z wodą. Sprawia to, że TCE jest trudno zlokalizować, a zlokalizowane są przeważnie trudne do usunięcia ze środowiska gruntowo-wodnego. Dlatego też strategia działań remediacyjnych w przypadku wód podziemnych zanieczyszczonych TCE powinna koncentrować się przede wszystkim na zapobieganiu rozprzestrzenianiu się (migracji) „chmury” zanieczyszczeń. Techniki remediacji w przypadku wód podziemnych zanieczyszczonych chlorowanymi rozpuszczalnikami zyskały zainteresowanie od początku lat 90., a obecnie osiągnięto znaczne postępy w ich rozwoju i poprawie skuteczności.

Przepuszczalna bariera reaktywna (ang. PRB) jest pasywną metodą remediacji, która okazała się skuteczna także w usuwaniu chlorowanych rozpuszczalników z wód podziemnych. Technologia ta zyskała popularność dzięki efektywnemu usuwaniu zanieczyszczeń z wód

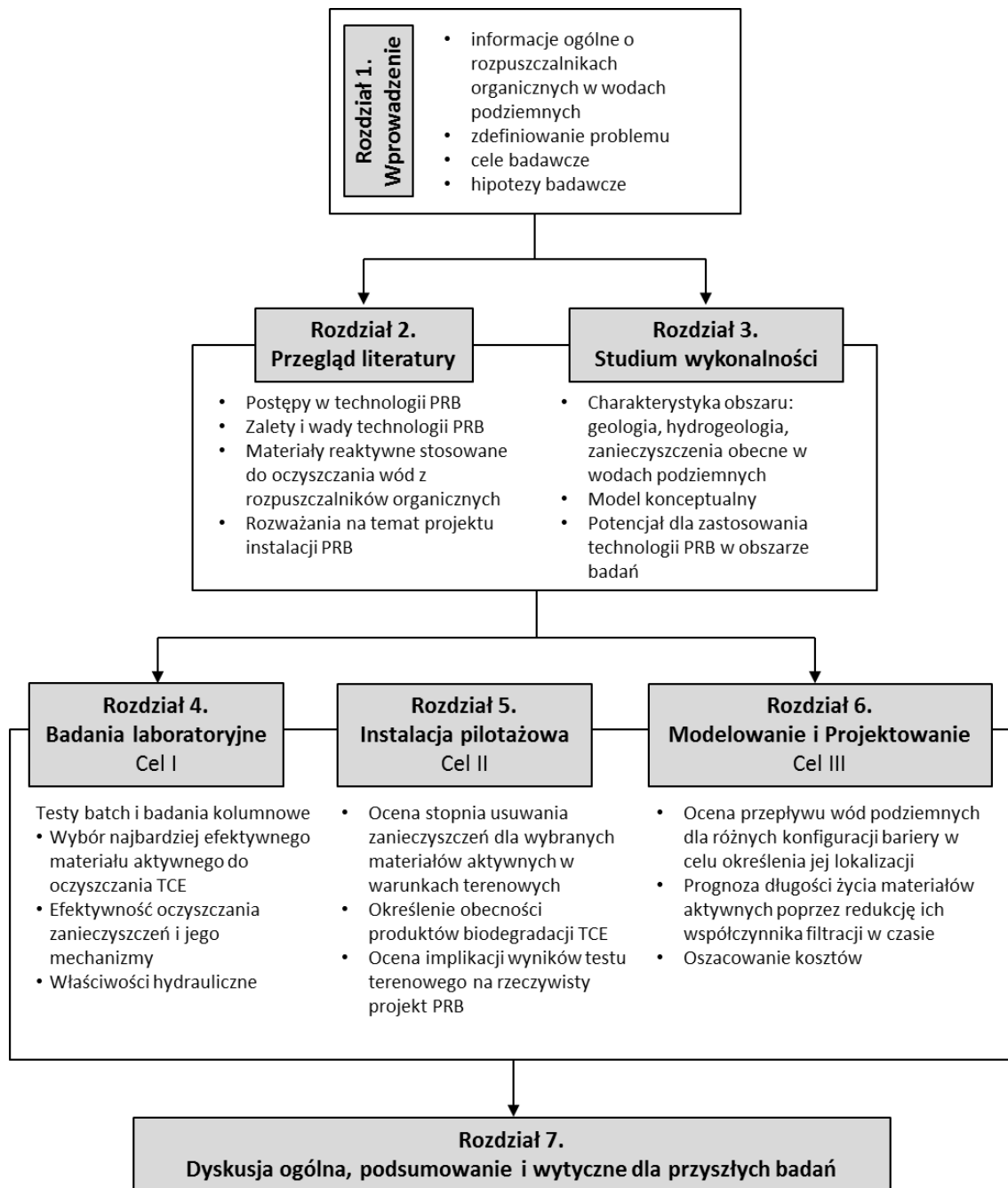
podziemnych w porównaniu z metodami aktywnymi, których stosowanie wiąże się z wysokimi kosztami eksploatacji i energochłonnością (np. metoda „pompuj i oczyszczaj”). Dotychczas żelazo zero-wartościowe (ZVI) jest najbardziej popularnym na świecie materiałem reaktywnym barier wykorzystywanych do usuwania chlorowanych rozpuszczalników z wód podziemnych. Pomimo znacznej skuteczności usuwania chlorowanych rozpuszczalników, tworzenie się osadów mineralnych może ograniczyć prawidłowe i efektywne funkcjonowanie PRB z użyciem ZVI ze względu na zmniejszenie reaktywności i przepuszczalności bariery.

Remediacja wód podziemnych zanieczyszczonych TCE z wykorzystaniem alternatywnych, relatywnie tanich lub odpadowych materiałów aktywnych w PRB nie została w pełni rozpoznana i w związku z tym konieczne jest opracowanie metodycznego podejścia. Taką próbę podjęto w rozprawie doktorskiej stawiając następujące hipotezy badawcze:

- do oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych trichloroetenem (TCE) metodą przepuszczalnych barier aktywnych (PRB) można z powodzeniem zastosować (indywidualnie lub w mieszaninie) niekonwencjonalne i niskokosztowe (także odpadowe) materiały aktywne;
- mieszanina kompostu i węgla brunatnego może być wykorzystana jako materiał aktywny do efektywnego (w porównaniu do żelaza zero-wartościowego - ZVI) oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych TCE; uzyskanie wymaganych parametrów hydraulicznych oraz warunki eksploatacji PRB zależą od przyjętego stosunku zawartości obu materiałów w mieszaninie;
- proponowana PRB może być zastosowana w warunkach pracy ujęcia do oczyszczania warstwy wodonośnej zanieczyszczonej TCE w celu osiągnięcia „dobrego” stanu chemicznego wód podziemnych zgodnie z zaleceniami Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW, 2000), jak również spełnienia wymagań odnośnie wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zgodnie z polskimi regulacjami prawnymi (Dz.U.2017.2294);
- wykorzystanie modeli numerycznych hydrodynamiki i transportu mas umożliwia zaprojektowanie efektywnej lokalizacji i konfiguracji PRB dla uzyskania wymienionych celów w sposób zrównoważony.

Głównym celem rozprawy doktorskiej było wykazanie, że zastosowanie w PRB niekonwencjonalnych, tanich materiałów aktywnych, takich jak kompost i odpadowy węgiel brunatny, może być skuteczną alternatywą dla oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych rozpuszczalnikami chlorowanymi (TCE), w stopniu umożliwiającym uzyskanie „dobrego” stanu chemicznego wód oraz spełnienie wymagań dla wody pitnej przez wody ujmowane na ujęciu Nowa Dęba, a także w celu przewyciężenia problemów, jakie pojawiają się przy zastosowaniu ZVI jako materiału aktywnego bariery. Cele szczegółowe obejmowały: (i) wybór efektywnego materiału (materiałów) aktywnego bariery na podstawie badań laboratoryjnych (testy statyczne i kolumnowe), (ii) ocenę skuteczności wybranych materiałów aktywnych w warunkach polowych w celu określenia parametrów projektowych PRB (czas zatrzymania, trwałość, parametry hydrauliczne, efektywność usuwania zanieczyszczenia), (iii) wybór konfiguracji i lokalizacji bariery oraz prognozowanie trwałości

materiałów aktywnych poprzez symulację zmian (redukcji) współczynnika filtracji bariery w czasie z wykorzystaniem modelowania numerycznego przepływu wód podziemnych i transportu masy. Zakres pracy odzwierciedlający jej strukturę przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Zakres i struktura pracy

Przegląd literatury (**rozdział 2**) obejmuje opis technologii i dotychczasowy jej rozwój, zalety i ograniczenia PRB, przegląd materiałów aktywnych wykorzystywanych do usuwania chlorowanych rozpuszczalników z wód podziemnych oraz mechanizmów związanych z usuwaniem zanieczyszczeń. Przedstawiono również ogólne uwagi dotyczące projektowania PRB, a także informacje dotyczące ich zachowania w trakcie długotrwałej eksploatacji.

PRB to jedna z innowacyjnych technologii stosowanych do pasywnej i zrównoważonej remediacji *in situ* zanieczyszczonych wód podziemnych. Koncepcja PRB obejmuje umieszczenie aktywnych materiałów w strefie usytuowanej prostopadle do kierunku przepływu zanieczyszczonego strumienia („chmury” zanieczyszczeń) wód podziemnych. Gdy „chmura” zanieczyszczeń przepływa przez PRB pod wpływem gradientu hydraulicznego, zanieczyszczenia reagują z materiałem aktywnym bariery prowadząc do ich przekształcenia w mniej szkodliwe związki lub usunięcia z wody. Remediacja wód podziemnych, która zwykle zachodzi w obrębie i/lub powyżej bariery, w zależności od rodzaju zastosowanych materiałów reaktywnych, jest realizowana dzięki procesom destrukcyjnym (np. biodegradacja) i/lub niedstrukcyjnym (np. sorpcja).

Od początku lat 90. możliwości wykorzystania PRB do usuwania zanieczyszczeń z wód podziemnych były szczegółowo badane, a uzyskane wyniki wskazują ich przydatność jako alternatywa dla konwencjonalnej metody ‘pompuj i oczyszczaj’ z dotychczasową historią ponad 200 funkcjonujących na świecie instalacji w skali technicznej. PRB po raz pierwszy zastosowano do oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych rozpuszczalnikami chlorowanymi. Po wykazaniu efektywności ich usuwania z wód zastosowanie PRB zostało rozszerzone o zanieczyszczenia takie, jak: chlorowane węglowodory alifatyczne, radionuklidy, pestycydy, węglowodory ropopochodne oraz makroelementy (azot, fosfor, potas, itp.) pochodzące z rolnictwa. We wczesnej fazie rozwoju większość barier była wypełniona ZVI, co umożliwiało usuwanie ograniczonej grupy zanieczyszczeń. Zastosowanie materiałów organicznych umożliwiło biodegradację zanieczyszczeń organicznych, których nie można było usunąć stosując bariery z ZVI, dzięki stymulacji wzrostu i aktywności mikroorganizmów autochtonicznych lub inokulowanych (tzw. biobariery).

Z zainstalowanych PRB opisywanych na całym świecie około 90% zostało zastosowanych do oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych rozpuszczalnikami chlorowanymi. Oprócz ZVI przetestowano i wykorzystano szereg innych materiałów aktywnych, w tym: metale zero-wartościowe (Fe^0 , Zn^0); substraty stosowane jako donory elektronów takie, jak: rozpuszczalne lub zemulgowane mieszaniny substratów (melasa, oleje roślinne, mleczan, serwatka mleczna); polimery o powolnym uwalnianiu (związki uwalniające wodór – HRC, związki uwalniające tlen – ORC, polimery kwasu poliglutaminowego); organiczne substancje stałe (ściółka leśna, kompost, chityna, trociny); granulowany węgiel aktywny, włókna z węgla aktywnego, torf, węgiel brunatny, zeolity, zeolity modyfikowane powierzchniowo – SMZ, żele krzemionkowe). Natomiast wśród procesów jednostkowych odpowiedzialnych za usuwanie zanieczyszczeń z wody dominują: biodegradacja, redukcja biotyczna lub abiotyczna, (ad)sorpcja, a także ich kombinacje. Spośród materiałów organicznych kompost i ściółka (mulcz, tj. skoszona trawa) były często stosowane w mieszaninie jako materiały aktywne w biobarierach umożliwiając biodegradację rozpuszczalników chlorowanych (spadek stężenia TCE w wodzie średnio o 90%), co dawało lepsze wyniki niż w przypadku indywidualnego stosowania tych materiałów. Zastosowanie mieszaniny cynku zero-wartościowego (Zn^0) i ZVI umożliwiło abiotyczne usunięcie TCE z wody trzykrotnie szybciej niż dla samego ZVI. Wskazywano także na udane zastosowanie mieszanin materiałów abiotycznych i biotycznych, np.: ZVI i substraty organiczne do usunięcia/biodegradacji

chlorowanych rozpuszczalników. Chociaż nowe materiały aktywne były i nadal są badane pod kątem możliwości usuwania chlorowanych rozpuszczalników organicznych z wód podziemnych, ZVI nadal pozostaje najczęściej stosowanym materiałem PRB zarówno w badaniach laboratoryjnych, jak i instalacjach polowych. Kluczowymi aspektami prawidłowego i skutecznego zaprojektowania PRB i zapobiegania ewentualnym problemom w trakcie eksploatacji są: szczegółowe rozpoznanie budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych, w tym warunków krążenia wód podziemnych, dobór efektywnego materiału aktywnego oraz wykorzystanie numerycznego modelowania przepływu wód podziemnych i transportu zanieczyszczeń do prawidłowej lokalizacji i konfiguracji bariery.

Pierwszym krokiem w podejmowaniu decyzji o ewentualnym wykorzystaniu PRB do oczyszczania wód podziemnych jest dokładna charakterystyka zanieczyszczonego terenu (**rozdział 3**), ponieważ istnieją pewne warunki, które mogą ograniczyć skuteczność tej technologii. Występowanie niekorzystnych warunków niekoniecznie wyklucza możliwości zastosowania PRB ale może spowodować, że instalacja bariery będzie bardziej skomplikowana, a tym samym kosztowniejsza.

Obszar badań wybrany jako studium przypadku zlokalizowany jest w południowo-wschodniej Polsce, w pobliżu miasta Nowa Dęba. TCE został wykryty w niektórych studniach ujęcia wód do celów pitnych w stężeniach do 6130 µg/L, tym samym znacznie przekraczając polskie standardy jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi i wskazując na "słaby" stan chemiczny czwartorzędowych wód podziemnych. Ze względu na fakt, że TCE stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzi konieczne było podjęcie działań w celu powstrzymania dalszego rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w wodzie podziemnej oraz do pozostałych studni ujęcia. Wcześniejsze badania wykazały, że samoistne oczyszczanie (ang. natural attenuation - NA) wód podziemnych będzie trwało ponad 60 lat i podkreśliły konieczność znalezienia alternatywnej strategii działania. Przewiduje się, że zastosowanie PRB z kompostem i węglem brunatnym jako materiałem aktywnym wraz z odpowiednio zaprojektowanym system operacyjnym ujęcia wody pozwoli na spełnienie standardów wody pitnej i uzyskanie "dobrego" stanu chemicznego wód (ze względu na stężenia TCE) zgodnie z polskim rozporządzeniem (Dz.U.2019.2148) oraz RDW.

Wstępna charakterystyka obszaru badań potwierdziła, że warunki w rejonie Nowej Dęby są korzystne dla zastosowania PRB w celu zmniejszenia stężeń TCE w warstwie wodonośnej poniżej wartości dopuszczalnych. Zdolność skutecznego usuwania TCE z wód podziemnych (redukcja stężeń początkowych nawet do 99%) z wykorzystaniem PRB jest dobrze udokumentowana w literaturze. Ponadto, na badanym terenie nie występują żadne podziemne konstrukcje i instalacje oraz warunki geologiczne, które mogłyby uniemożliwić lub utrudniać wykonywanie wykopów i instalację bariery. Dodatkowo, stratygrafia warstwy wodonośnej, z warstwą gliny o niskiej przepuszczalności w strefie przyspągowej zapobiegającej przepływowi zanieczyszczeń jest optymalna do instalacji bariery. Natomiast głębokość zalegania warstwy wodonośnej stanowi pewne ograniczenie ze względu na konieczność wykorzystania kosztownych metod budowy bariery. Podobnie, stwierdzone stosunkowo wysokie prędkości przepływu wód podziemnych mogą również spowodować wzrost kosztów

instalacji bariery, ze względu na konieczność zwiększenia jej miąższości w celu osiągnięcia pożądanego czasu zatrzymania zanieczyszczonych wód w strefie aktywnej bariery.

Kluczowym etapem w projektowaniu PRB jest wybór odpowiedniego materiału aktywnego w celu usuwania danych zanieczyszczeń (**rozdział 4**). W celu doboru tanich, alternatywnych dla ZVI materiałów aktywnych umożliwiających usunięcie TCE z wód podziemnych przeprowadzono badania laboratoryjne statyczne (testy batch) i kolumnowe. Do badań wytypowano cztery materiały: węgiel brunatny (odpadowy), kompost (dostępny w handlu), ziemia okrzemkowa (odpady z browaru), ściółka (ścinki traw) i zeolit (klinoptylolit) oraz cztery mieszaniny tych materiałów: kompost-węgiel brunatny, zeolit-kompost, kompost-ściółka oraz ściółka-ziemia okrzemkowa. W celu porównania skuteczności wytypowanych materiałów aktywnych PRB, badano również ZVI, które dotychczas uważane jest za najbardziej skuteczne w usuwaniu chlorowanych rozpuszczalników z wód podziemnych. Materiały zostały wybrane w oparciu o ich dostępność, stosunkowo niską cenę oraz prawdopodobną lub udowodnioną zdolność do usuwania TCE z wód podziemnych z wykorzystaniem procesów biotycznych lub abiotycznych. Natomiast mieszaniny materiałów zostały dobrane przy założeniu, że mogą zwiększyć ogólną skuteczność oraz szybkość usuwania TCE z wód podziemnych wskutek kombinacji różnych procesów jednostkowych, a także poprawić hydrauliczne parametry bariery.

Przeprowadzono trzy zestawy testów batch (w trzech powtórzeniach): badanie 1 było wykonane dla oceny potencjalnej zdolności usuwania TCE dla każdego z wybranych materiałów aktywnych indywidualnie i w mieszaninie (przy stosunku wagowym 1:1); badanie 2 zostało przeprowadzone w celu oceny skuteczności usuwania TCE przez wybraną mieszaninę materiałów aktywnych (tj. najbardziej skuteczną mieszaninę wynikającą z badania 1) przy trzech proporcjach wagowych obu materiałów (tj. 1:1, 1:3 i 1:5); badanie 3 zostało wykonane w celu oceny mechanizmów usuwania TCE (dla najbardziej efektywnych materiałów z badania 1). W tym celu przeprowadzono dwa eksperymenty. W eksperymencie 3A dodano 1% roztwór azydki sodu (NaN_3) w celu zahamowania wzrostu i aktywności mikroorganizmów, a tym samym wyeliminowania/ograniczenia biodegradacji TCE i zakładając, że sorpcja jest w tym przypadku głównym procesem odpowiedzialnym za usuwanie zanieczyszczenia z wód podziemnych (stężenie końcowe – stężenie początkowe). W eksperymencie 3B nie dodano NaN_3 , zatem usuwanie TCE z wody było możliwe zarówno poprzez sorpcję, jak i biodegradację. Badania kolumnowe przeprowadzono dla dwóch materiałów (kompost i węgiel brunatny) indywidualnie i w mieszaninie w stosunku wagowym 1:3. Badania wykonano w dwóch powtórzeniach w cylindrze ze stali nierdzewnej. Roztwór zanieczyszczony TCE (do stężenia 6,18 mg/L) podawano w sposób ciągły w trybie przepływu od dołu do góry kolumny za pomocą pompy perystaltycznej z prędkością przepływu 1,67 mL/min. Wyznaczono krzywe przejścia dla badanych materiałów reaktywnych, a właściwości hydrodynamiczne materiału w kolumnach określono stosując NaCl jako znacznik konserwatywny.

Wyniki testów - batch 1 wykazały, że najbardziej efektywny w usuwaniu TCE spośród materiałów aktywnych badanych indywidualnie okazał się węgiel brunatny (97% redukcja), a następnie zeolit (87%) kompost (86%), ziemia okrzemkowa (82%) oraz ZVI (80%).

Wysoka efektywność węgla brunatnego wynika z dużej zawartości materii organicznej, głównie kwasów huminowych. Z drugiej strony, oceniane mieszaniny (stosunek wagowy 1:1) wykazały znacznie niższą efektywność w usuwaniu TCE w porównaniu do poszczególnych materiałów zastosowanych indywidualnie. Efektywność usuwania TCE dla mieszaniny kompostu i węgla brunatnego wyniosła 86%, podczas gdy dla pozostałych mieszanin była niższa niż 50%. Wyniki te nie potwierdziły oczekiwanego wzrostu skuteczności usuwania TCE z wód podziemnych ze względu na synergiczne działanie materiałów, np.: łatwo biodegradowalny węgiel organiczny (kompost, ziemia okrzemkowa) - stymulacja rozkładu beztlenowego oraz długoterminowe źródło węgla (ściółka) - utrzymanie biodegradacji w czasie. Wyniki testów - batch 2 wskazują, że przy ocenie mieszaniny węgla brunatnego z kompostem najwyższą efektywność usuwania TCE uzyskano dla stosunku wagowego 1:3. Natomiast wyniki testów - batch 3 sugerują, że sorpcja była głównym procesem prowadzącym do usunięcia TCE dla obu materiałów reaktywnych (kompost i węgiel brunatny). Biodegradacja była odpowiedzialna odpowiednio za 8% i 1% redukcję TCE dla kompostu i mieszaniny kompostu i węgla brunatnego. Biorąc pod uwagę wyniki eksperymentów kolumnowych, krzywe przejścia badanych materiałów pokazują, że węgiel brunatny był najbardziej skuteczny w usuwaniu TCE z wód podziemnych, a następnie mieszanina węgla brunatnego i kompostu. Zdolność kompostu do zatrzymywania TCE wyczerpała się wcześniej. Ponadto, wyznaczony współczynnik filtracji (K) dla węgla brunatnego był o dwa rzędy wielkości niższy niż dla kompostu. Dodanie kompostu do węgla brunatnego zwiększyło wartość współczynnika filtracji o jeden rząd wielkości z powodu różnych wielkości cząstek materiałów, co jest korzystne dla projektowanej PRB. Wreszcie, współczynnik opóźnienia migracji (Rf) TCE dla węgla brunatnego oraz mieszaniny kompostu i węgla brunatnego był prawie trzy razy wyższy niż dla samego kompostu.

Skuteczność wybranych materiałów reaktywnych w usuwaniu TCE z wód podziemnych w analizowanym rejonie z wykorzystaniem PRB została także zbadana w warunkach polowych w trakcie eksperymentu pilotowego (**rozdział 5**). Pilotowa instalacja symulująca działanie PRB w rejonie ujęcia wód podziemnych składała się z trzech skrzyń ze stali nierdzewnej o długości 1,2 m, szerokości 0,5 m i głębokości 0,5 m. Aby zagwarantować jednorodny rozkład przepływu wody na każdym końcu skrzyni została umieszczona warstwa żwiru o grubości 0,1 m oddzielona od materiału aktywnego metalową siatką. Zanieczyszczoną TCE wodę podziemną pompowano nieprzerwanie ze studni i podawano do każdej skrzyni (prędkość przepływu = 3,6 L/h). Materiał aktywny umieszczony w skrzyniach stanowiła mieszanina węgla brunatnego i kompostu w trzech proporcjach wagowych: 1:1, 1:3 i 1:5. Skrzynie zostały szczelnie zamknięte (bez dopływu powietrza) aby symulować środowisko beztlenowe. Próbkę wody odpływowej z każdej ze skrzyń analizowano pod kątem stężenia TCE i produktów pochodnych: dichloroetylenu (DCE), chlorku winylu (VC) i etanu w ciągu 198 dni.

Stężenie TCE w odciekach z trzech skrzyń gwałtownie spadło już po 8 dniach, a skuteczność usuwania wynosiła 74% (stosunek 1:1), 83% (1:3) oraz 49% (1:5). W ciągu 52 dni pracy osiągnięto maksymalną redukcję TCE wynoszącą 94% dla mieszaniny (stosunek 1:1) i 99% dla mieszaniny (stosunek 1:3 i 1:5). Jednak po ok. 64 dniach eksperymentu zaobserwowano

systematyczny wzrost stężeń TCE w odciekach z każdej ze skrzyń, co skutkowało obniżeniem skuteczności usuwania TCE do wartości odpowiednio: 81%, 72% i 59%. W skrzyni z mieszaniną węgla brunatnego i kompostu (stosunek 1:5) uzyskano najniższą redukcję stężenia TCE w odciekach. Po 16 dniach eksperymentu w próbkach odcieków z każdej ze skrzyń zaobserwowano obecność DCE (cis-1,2-dichloroeten), który jest produktem biodegradacji TCE. Ponieważ początkowe stężenie DCE wynosiło zero, jest to dowód na zachodzący w skrzyniach proces biodegradacji TCE. Rosnący trend stężenia DCE obserwowano w odciekach ze wszystkich skrzyń do 29 dnia eksperymentu, kiedy to nastąpił niewielki ich spadek a następnie ponowny wzrost. Od 78 dnia stężenie DCE stabilizowało się na tym samym poziomie do końca eksperymentu. Natomiast przejście DCE w VC i nietoksyczne produkty uboczne (etan) nie została zaobserwowana w trakcie trwania eksperymentu (198 dni).

Uzyskane wyniki wskazują, że fermentacja kompostu w strefie aktywnej bariery może prowadzić do produkcji donorów elektronów, które służą do redukcyjnego odchlorowania TCE. Na redukcyjne odchlorowanie wskazuje usunięcie 99% TCE i wytworzenie produktów degradacji (DCE). Jednak całkowite odchlorowanie TCE do nietoksycznych produktów ubocznych nie zostało udowodnione w trakcie trwania eksperymentu. Beztlenowe redukcyjne odchlorowanie TCE jest złożonym procesem, na który może wpływać wiele czynników, np.: czas retencji i warunki biogeochemiczne. W zrealizowanym eksperymencie przyjęty czas przebywania zanieczyszczonej wody w strefie materiału aktywnego był prawdopodobnie niewystarczający dla całkowitej transformacji TCE w nieszkodliwe produkty końcowe. Hamowanie degradacji mniej chlorowanych etenów przez wyżej chlorowane oraz konkurencyjna adsorpcja cis-DCE i TCE zostały uznane jako ważne czynniki wpływające na postęp procesu dechlorynacji, ale nie zostały jednoznacznie wykazane. Znacząca redukcja TCE przy użyciu pilotowej instalacji PRB wskazuje, że proponowana kombinacja materiałów reaktywnych ma zdolność do obniżenia (poniżej obowiązujących standardów) stężenia TCE w badanych wodach podziemnych. Natomiast możliwości jej zastosowania w innych przypadkach, gdzie wstępuje zanieczyszczenie wód podziemnych chlorowanymi rozpuszczalnikami wymaga dalszych badań procesów degradacji i powstawania produktów pochodnych, a także wpływu desorpcji zanieczyszczeń z materiału aktywnego.

W celu wspomaganie projektowania PRB dla remediacji wód podziemnych zanieczyszczonych TCE w analizowanym przypadku opracowano numeryczny model 3-D przepływu wód podziemnych przy wykorzystaniu oprogramowania – Visual MODFLOW (**rozdział 6**). Analiza uzyskanych wyników pozwoliła ocenić zmiany przepływu spowodowane instalacją systemu PRB w różnej konfiguracji (bariera ciągła, system „parkan i bramka”) i zaproponować optymalną jej lokalizację, konfigurację, długość oraz grubość (miąższość). Umożliwiła ponadto, ocenę wpływu zmian (spadku) współczynnika filtracji materiałów aktywnych w czasie funkcjonowania bariery na kluczowe jej parametry takie, jak: strefa przechwytywania i czas przebywania TCE w strefie materiału aktywnego oraz wskaźnik redukcji zanieczyszczeń.

Wyniki przeprowadzonych symulacji wskazują, że szerokość strefy przechwytywania zanieczyszczeń wahała się od 1041 do 694 m. Porównując symulacje prognostyczne warunków krążenia wód bez bariery i z zainstalowaną barierą ciągłą nie zaobserwowano dużej różnicy kierunków przepływu zanieczyszczeń. W przypadku systemu „parkan i bramka” „chmura” TCE przenikała przez „bramkę” reaktywną, co sugeruje, że woda przemieszcza się w rejonie bariery głównie ze względu na pracę studni ujęcia zlokalizowanych powyżej bariery. Ścianka szczelna („parkan”) powoduje bezpośrednie skierowanie strumienia zanieczyszczonych wód w kierunku „bramki” z materiałem aktywnym. Ponadto, w przypadku symulacji bariery z większą liczbą „bramek” zaobserwowano zwiększone przepływy przez „bramki” i szerszą strefę przechwytywania strumienia zanieczyszczonych wód. Symulacja zmian grubości (miąższości) bariery nie spowodowała znaczących różnic w szerokości strefy przechwytywania „chmury” zanieczyszczeń i przepływie przez „bramkę” aktywną. Oznacza to, że dla obszaru badań, szerokość strefy przechwytywania „chmury” TCE zmienia się zgodnie z liczbą i położeniem „bramek” aktywnych i ścianek szczelnych, a nie ma na nią wpływu grubość strefy aktywnej („bramki”) bariery. Natomiast ze wzrostem grubości bariery wydłużał się czas zatrzymania (retencji) zanieczyszczonych wód w obrębie materiału aktywnego. Jednak w praktyce zwiększanie grubości PRB wiąże się ze wzrostem kosztów jej wykonania. Stwierdzono także, że szerokość strefy przechwytywania zmniejszała się wraz ze spadkiem współczynnika filtracji materiału aktywnego (K_{PRB}) przy danej wartości współczynnika filtracji warstwy wodonośnej (K_{AQ}). Zmniejszenie K_{PRB} z 5×10^{-4} do 5×10^{-6} m/s spowodowało 54% spadek szerokości strefy przechwytywania „chmury” TCE i 65% spadek przepływu przez „bramkę” aktywną. Wyniki symulacji wskazują, że analizowana PRB była w stanie przechwycić cały strumień zanieczyszczonych wód podziemnych, gdy K_{PRB} był co najmniej 2 razy wyższy niż K_{AQ} . Oznacza to, że dla badanego obszaru badań należałoby zastosować materiał aktywny o współczynniku filtracji 6×10^{-5} m/s lub wyższym. Zatem, konfiguracja bariery o długości 1310 m i grubości 3 m z jedną „bramką” aktywną jest najbardziej odpowiednia dla rozpatrywanego przypadku, ponieważ jest w stanie przechwycić cały strumień zanieczyszczonych wód przy minimalnej liczbie „bramek”, zapewniając 3-dniowy czas zatrzymania zanieczyszczeń w obrębie strefy aktywnej.

Koszty instalacji PRB w rejonie analizowanego ujęcia będą wysokie ze względu na głębokość warstwy wodonośnej, co wymaga wykonania stosunkowo kosztownych wykopów dla określonej długości bariery. Porównując koszty różnych konfiguracji PRB można stwierdzić, że bariera z jedną „bramką” aktywną jest najtańszą alternatywą dla analizowanego przypadku. Fakt ten, wraz z analizą strefy przechwytywania zanieczyszczeń prowadzi do wniosku, że taka konfiguracja jest najbardziej efektywna i opłacalna. W oparciu o wyniki symulacji i analizę strefy przechwytywania zaleca się umieszczenie punktów monitoringowych powyżej bariery oraz po bokach „bramki”, aby określić potencjalne możliwości ucieczki zanieczyszczeń i strumień końcowy wpływający z bariery oraz ocenić stopień oczyszczania wód podziemnych. W tym celu można wykorzystać istniejące punkty monitoringowe zlokalizowane w obszarze badań, jednak instalacja kilku dodatkowych piezometrów wydaje się konieczna.