

*Jacek M. Łączny\**, *Sebastian Iwaszenko\**,  
*Daniel Słowikowski\*\**, *Marcin Huzarski\*\*\**

## SYMULACJA ZJAWISK ZACHODZĄCYCH W BARIERACH REAKTYWNYCH OGRANICZAJĄCYCH WPŁYW ODPADÓW POGÓRNICZYCH NA ŚRODOWISKO

---

### 1. Wprowadzenie

Odpady powstające podczas wydobywania węgla kamiennego zgodnie z Katalogiem Odpadów z uwagi na swoje właściwości nie są zaliczane do odpadów niebezpiecznych (kod 01 01 02) (RMŚ, 2001). Nie oznacza to, że są one dla środowiska, a w szczególności dla wód podziemnych, obojętne. Ładunki zanieczyszczeń zawartych w odpadach uwalniane w następstwie procesów wietrzenia, a następnie uruchamianych i transportowanych przez strumień wód infiltracyjnych, stwarzają poważne ogniska zanieczyszczenia w rejonie ich lokalizacji. Głównymi czynnikami chemicznymi decydującymi o zagrożeniu środowiska wodnego ze strony odpadów górnictwa węgla kamiennego są:

- zawartość i reaktywność siarczków (pirytu, markasytu) w odpadowym materiale skalnym, decydująca o generacji ładunków zdysocjowanego kwasu siarkowego i wycieków o odczynie kwaśnym, czyli o potencjale zakwaszającym materiału skalnego;
- zawartość i stopień rozproszenia minerałów buforujących (kalcytu, dolomitu) oraz pojemności jonowymiennej, decydujących o zdolności neutralizującej materiału;
- zawartość potencjalnie toksycznych elementów, tj. jonów metali ciężkich uruchamianych z materiału w następstwie jego zakwaszania;
- zawartość chlorków w materiale skalnym, powodująca wysoką mineralizację chlorkową odcieków.

---

\* Główny Instytut Górnictwa, Katowice

\*\* Przedsiębiorstwo Robót Geodezyjno-Wiertniczych, Sosnowiec

\*\*\* Studium doktoranckie, Politechnika Szczecińska, Szczecin

Pośród wielu uwalnianych połączeń jonowych nasze zainteresowania skoncentrowały się na połączeniach jonów: arsenu, boru, baru i strontu. Według danych zaczerpniętych z bazy danych Zakładu Monitoringu Środowiska GIG stanowią one jedne z głównych potencjalnych zanieczyszczeń środowiska wodno-gruntowego.

Założono, że skutecznym sposobem ich eliminacji z wód podziemnych mogą być selektywne bariery reaktywne, do budowy których wykorzystane będą uboczne produkty spalania (UPS).

## 2. Zakresy modelu barier

W rozważanym przypadku można wyodrębnić dwa niezależne aspekty zastosowania barier w środowisku wodno-gruntowym:

- bariery hydrodynamicznej mającej za zadanie ukierunkowanie przepływu wód gruntowych;
- barier reaktywnych, modyfikujących skład przepływającego przez nie strumienia wód.

Skuteczne oczyszczanie wód gruntowych z zanieczyszczeń wymaga zastosowania obu rodzajów barier. Bariery hydrodynamiczne winny tak modyfikować pole hydrodynamiczne wód gruntowych, aby ograniczyć zasięg oddziaływania strumienia zawierającego substancje szkodliwe oraz zapewnić należyty przepływ przez barierę reaktywną. Zadaniem bariery reaktywnej jest przede wszystkim modyfikacja składu przepływającego przez jej strukturę strumienia wód. W miarę możliwości bariera reaktywna powinna cechować się parametrami hydrodynamicznymi porównywalnymi z otaczającym ją gruntem, aby nie zakłócać wytworzonego przez bariery hydrodynamiczne przepływu. Zarówno bariery hydrodynamiczne, jak i reaktywne można zrealizować oparciu o materiały otrzymane na bazie ubocznych produktów spalania. Konstrukcja każdego z typów barier wymaga jednak zwrócenia uwagi na inny aspekt zachodzących w nich zjawisk. W przypadku barier hydrodynamicznych najbardziej istotne znaczenie ma osiągnięcie odpowiednio niskiego współczynnika filtracji oraz zapewnienie stabilności struktury warstwy w długim okresie czasu. Najistotniejszymi procesami fizykochemicznymi, które należy uwzględnić podczas przeprowadzania symulacji pracy bariery, są zjawiska transportu (głównie dyfuzja), równowagowe reakcje rozpuszczania i wytrącania zachodzące w porach bariery oraz zachodząca powoli reakcja destrukcji szkliwa. Do modelowania tego typu bariery można posłużyć się uproszczoną wersją modelu przedstawionego w rozdziale poświęconym omówieniu ogólnego modelu matematycznego opisującego przepływ strumienia zanieczyszczeń przez obszar bariery porowatej. Proponowane uproszczenia polegają na ograniczeniu wymiarowości modelu oraz ograniczeniu rozważanego spektrum procesów fizykochemicznych. Analiza zjawisk zachodzących w barierze reaktywnej wymaga przede wszystkim uwzględnienia oddziaływania pomiędzy zestawem indywidualów chemicznych zawartych w roztworze a minerałami wchodzącymi w skład bariery oraz powierzchnią szkieletu tworzącego jej porowatą strukturę. Uwzględnienie reakcji takich jak wytrącanie i rozpuszczanie, wymiana jonowa czy też kompleksacja powierzchniowa pozwala na identyfikację tych procesów, które mają najbardziej

istotne znaczenie dla usuwania ze strumienia zanieczyszczeń poszczególnych substancji. To z kolei pozwala na ograniczenie spektrum materiałów wykorzystywanych do przeprowadzenia badań doświadczalnych oraz konstrukcji bariery. Modelowanie pracy bariery hydrodynamicznych zostało przeprowadzone w oparciu o zmodyfikowany kod programu FIModel (pierwotnie AshMod) opracowany w Instytucie Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, a następnie rozwijany w Głównym Instytucie Górnictwa. Modelowanie pracy bariery aktywnej przeprowadzono za pomocą programu PHREEQC przeznaczonego do symulacji zjawisk fizykochemicznych zachodzących w roztworach wodnych.

### **3. Modelowanie matematyczne transportu jonów w zwartych strukturach popiołów lotnych**

Do opisu zjawisk transportu masy w strukturach porowatych użyć można różnych narzędzi matematycznych; ich przydatność w analizowaniu konkretnej sytuacji zależy od wielu czynników.

Istnieje wiele modeli wykorzystywanych do tego celu. Część z nich ma charakter ogólny z możliwością dostosowywania ich możliwości niemal do dowolnych warunków, jak np. program FLUENT. Inne ograniczają się do określonego wycinka środowiska o stosunkowo dużym stopniu uogólnienia. Jednym z najczęściej stosowanych tego typu modeli w zagadnieniach hydrogeochemicznych jest model PHREEQC pozwalający na obliczanie ruchu jonów w typowych układach geochemicznych. Dostępne są także modele dedykowane pod określone potrzeby, jak choćby pakiet dotyczący przemian i transportu zanieczyszczeń uwalnianych ze składowisk odpadów powęglowych istniejących i przetwarzanych. W celu możliwości symulowania procesów zachodzących w zwartych strukturach odpadów elektrowni opracowany został model dedykowany AshMod. Potrzeba opracowania takiego modelu wynikała z konieczności uwzględnienia wielu procesów i zjawisk, które nie występują w naturalnym środowisku, co ogranicza możliwości wykorzystania na przykład modelu PHREEQC.

Modelowanie matematyczne transportu jonów w zwartych strukturach popiołów lotnych obejmuje zarówno zjawiska ich uwalniania się ze szkieletu fazy stałej do wód porowych, jak i wynoszenia poza granice bryły.

Dla prawidłowego, najbardziej zbliżonego do rzeczywistości opisu zjawisk mogących zachodzić w sztucznej barierze geologicznej równie istotne jak zjawiska transportu są reakcje chemiczne. W zestalonych strukturach popiołów lotnych w początkowym okresie (ok. 20 dni) po uformowaniu bryły zachodzą intensywne reakcje wiążące i kształtujące jej szkielet. Charakterem chemicznym są one podobne do tych, które zachodzą w spoiwach cementowych i wapienno-cementowych, a także w naturalnych pucolanach. Reakcje te, w mniejszym już stopniu, odgrywają pewną rolę również w dłuższym okresie składowania. O składzie chemicznym i wielkości emitowanego z bryły ładunku jonów decydują bardzo powolne reakcje dysocjacji, a w przypadku braku odizolowania od warunków atmosferycznych również procesy wietrzenia. Reakcje chemiczne są skomplikowane i niewystarczająco dokład-

nie opisane ilościowo (ściśle ilościowy opis tych reakcji jest w zakresie współczesnej wiedzy praktycznie niewykonalny).

Zgodnie z obecnym stanem wiedzy zachodzące reakcje podzielone zostały na kilka podstawowych grup:

- odwracalne reakcje rozpuszczania — wytrącania;
- reakcje sorpcji – desorpcji;
- nieodwracalne reakcje rozpuszczania szkliwa i pierwotnych struktur krystalicznych;
- nieodwracalne reakcje tworzenia nierozpuszczalnych struktur krystalicznych.

Matematyczna analiza powyższych reakcji została przeprowadzona i opisana szczegółowo w opublikowanych pracach. Najczęściej stosowana jest metoda modelowania opierająca się na prawie działania mas. Zanim jednak stan termodynamiczny wód porowych zostanie określony, za pomocą modelu równowagowego symulowane są reakcje nieodwracalne (zadaną prędkością) oraz reakcje sorpcji – desorpcji. Wstępnie oszacowany skład wód porowych jest następnie ostatecznie przeliczany przez model równowagowy, który dokonuje ewentualnego rozpuszczenia lub wytrącenia wchodzących w układy równowagowe faz stałych. Dzięki podziałowi modelu chemicznego na dwie części składowe znacznie poprawia się stabilność numeryczna rozwiązania i skraca czas obliczeń (ze względu na dużą złożoność obliczeniową problemu). Taką metodę zastosowano w modelu matematycznym AshMod opracowanym i dedykowanym specjalnie do obliczeń symulacyjnych wpływu składowisk odpadów elektrowniowych na środowisko wodno-gruntowe oraz bazującym na nim programie FIModel.

### 3.1. Ogólne równanie transportu masy

Transport substancji rozpuszczonej w wodach porowych uzależniony jest od prędkości przepływu wody, dyspersji jonów w wodzie i interakcji między różnymi jonami w roztworze i jonami a szkieletem warstwy. Ogólnie zmiany w stężeniu jonów danej substancji można opisać za pomocą cząstkowego równania różniczkowego

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (V_i C) - \frac{B_d}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t} + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \frac{\partial C_s}{\partial t} \right)_{rxn} \quad (1)$$

gdzie:

- $C$  — stężenie danego jonu w wodach porowych,  $ML^3$ ;
- $C^*$  — ilość jonu zaabsorbowanego na jednostkę objętości,  $ML^3$ ;
- $C_s$  — ilość fazy stałej związku chemicznego na jednostkę objętości,  $ML^3$ ;
- $t$  — współrzędna czasowa, T;
- $x_i$  — współrzędna przestrzenna, L;
- $D_{ij}$  — współczynnik dyspersji hydrodynamicznej,  $L^2/T^{-1}$ ;
- $V_i$  — średnia prędkość przepływu wód porowych,  $L^2/T^{-1}$ ;

- $B_d$  — gęstość warstwy,  $M/L^{-3}$ ;  
 $\theta$  — porowatość objętościowa warstwy;  
 $rxn$  — ogólny indeks oznaczający przebieg reakcji chemicznej między jonem i związkem chemicznym.

Przyjęto, że bryła składowiska jest nasycona wodą (wszystkie przestrzenie porowe wypełnione są wodami porowymi). Założenie to można przyjąć, gdyż grubość warstwy jest mniejsza niż wysokość podciągania kapilarnego. Przyjęto także ciągły kontakt dolnej powierzchni warstwy z wodami podziemnymi.

Poszczególne człony prawej strony równania opisują następujące zjawiska:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \quad \text{— dyspersja hydrodynamiczna} \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (V_i C) \quad \text{— adwekcja} \quad (3)$$

$$\frac{B_d}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad \text{— sorpcja — desorpcja} \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \frac{\partial C_s}{\partial t} \right)_{rxn} \quad \text{— reakcje chemiczne} \quad (5)$$

Równanie (1) składa się z dwóch podstawowych części, równania transportu masy (adwekcja i dyspersja) oraz równania przemian chemicznych (reakcje chemiczne i zjawisko sorpcji – resorpcji). Zastosowana w tym równaniu metoda bezpośredniego włączenia zachodzących przemian chemicznych do równania transportu masy zakłada, że wyznaczanymi zmiennymi są stężenia poszczególnych jonów i związków chemicznych.

Metoda ta zastosowana została w wielu wcześniejszych pracach i polega na podziale każdego kroku symulacji na dwa etapy:

1. transport masy rozpuszczonych jonów przy założeniu braku reakcji chemicznych;
2. reakcje chemiczne przy założeniu braku transportu masy w wyniku adwekcji i dyspersji.

Dyspersja hydrodynamiczna jest sumą dyfuzji cząsteczkowej i dyspersji mechanicznej związanej z nierównomiernością przepływu. Dla medium izotropowego każdą ze składowych tensora dyspersji hydrodynamicznej.

Substancja rozpuszczona w wodach porowych przenoszona jest w przestrzeni również w wyniku przepływu samej cieczy — adwekcji. Masa rozpuszczonej substancji przenoszona w jednostce czasu uzależniona jest od jej stężenia w wodzie i od wartości prędkości przepływu wody  $V$ . W przypadku struktury porowatej, gdzie droga cząstek substancji nie może być jednoznacznie określona,  $V_x$  jest przyjmowana jako średnia liniowa prędkość przepływu wody w kierunku  $x$ .  $V_x$  rozumiana jest jako prędkość, z którą strumień wody przepływa przez jednostkę pola przekroju kapilar w jednostce powierzchni przekroju bryły. Nie jest to

średnia prędkość, z jaką cząsteczki wody przemieszczają się wzdłuż pojedynczej kapilary, która jest większa ze względu na krętkość kapilar. Prędkość ta jest uzależniona od parametrów fizycznych bryły i jest wprost proporcjonalna do wielkości strumienia przepływu

$$V_x = \frac{Q_x}{\theta_s s} \quad (6)$$

gdzie:

- $V_x$  — średnia prędkość przepływu w kierunku  $x$ , m/s;
- $Q_x$  — strumień przepływającej cieczy w kierunku  $x$ , m<sup>3</sup>/s;
- $\theta_s$  — porowatość efektywna (powierzchniowa);
- $s$  — pole powierzchni przepływu.

W przypadku sztucznej bariery geologicznej, podobnie jak to ma miejsce w zwartych strukturach składowisk odpadów elektrownianych, zmiana objętości cieczy w czasie związana jest z procesami cementacji oraz z rozpuszczaniem i wtórnym wytrącaniem związków chemicznych w przestrzeniach porowych bariery.

Analizowane w reakcje chemiczne to reakcje rozpuszczania związków chemicznych związanych ze szkieletem warstwy i wytrącania związków z roztworu wód porowych (1).

Wody porowe występujące w porowatej strukturze są elektrolitem o sile jonowej rzędu kilku moli, dlatego też zamiast stężeniami należy posługiwać się aktywnościami poszczególnych jonów

$$A_i = \gamma_i C_i \quad (7)$$

gdzie:

- $A_i$  — aktywność jonu  $i$ , mol/m<sup>3</sup>;
- $\gamma_i$  — współczynnik aktywności jonowej jonu  $i$ ;
- $C_i$  — stężenie molowe jonu, mol/m<sup>3</sup>.

Siła jonowa elektrolitu uzależniona jest od stężeń molowych i ładunków wchodzących w skład elektrolitu jonów

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (8)$$

gdzie:

- $I$  — siła jonowa elektrolitu, mol;
- $C_i$  — stężenie molowe jonu, mol/m<sup>3</sup>;
- $z_i$  — ładunek jonu.

Współczynniki aktywności jonowej dla analizowanych wód porowych wyznaczone są za pomocą modelu równań Pitzera.

Wytrącone fazy stałe związków chemicznych zajmują przestrzeń porowatą w bryle. Sumaryczna objętość zajęta przez wszystkie związki w jednostce objętości bryły może zostać wyznaczona na podstawie ilości fazy stałej  $C_S$  w jednostce objętości bryły z zależności

$$\vartheta_{CH}^* = \sum_{i=1}^n \frac{\vartheta_s C_{Si}}{\rho_i} \quad (9)$$

gdzie:

$\vartheta_{CH}^*$  — objętość zajmowana przez fazy stałe związków chemicznych w jednostce objętości bryły,  $m^3$ ;

$C_{Si}$  — ilość moli fazy stałej związku  $i$  w jednostce objętości bryły  $\vartheta$ ,  $mol/m^3$ ;

$\rho_i$  — gęstość molowa związku  $i$ ,  $mol/m^3$ ;

$\vartheta_s$  — objętość bryły,  $m^3$ .

Część związków w trakcie wytrącania przybiera strukturę gąbczastą, inne krystalizując jednocześnie tworzą wspólną sieć krystaliczną.

Jednocześnie z reakcjami rozpuszczania i wytrącania przebiegają reakcje sorpcji i desorpcji. Istnieje stan równowagi pomiędzy zaabsorbowaną ilością jonów a ich stężeniem w wodach porowych. Przyjęto, że przepływ wody przez warstwę SUBG jest znacząco wolniejszy niż reakcje sorpcji – desorpcji. Możliwe jest więc potraktowanie tych reakcji jako natychmiastowych i opisanie ich modelem równowagowym. Przyjęty liniowy model odwracalnej reakcji sorpcja-resorpcja opisany jest następującym wzorem

$$C^* = K_d C \quad (10)$$

gdzie  $K_d$  oznacza stężeniowy współczynnik podziału.

Współczynnik  $K_d$  przyjmuje różne wartości w zależności od rodzaju rozpatrywanego jonu. Dlatego powyższe równanie musi zostać obliczone oddzielnie dla każdego z jonów obecnych w wodach porowych.

W przypadku sztucznej bariery geologicznej wyemitowane jony nie mogą przedostać się do naturalnego środowiska skalnego i być przenoszone wraz z ruchem wód podziemnych. W przeciwnym razie transport w polu hydrodynamicznym z uwzględnieniem źródła emisji musi być opisany za pomocą modeli przepływu i transportu masy (takich jak Mod-Flow i MT3D) Modelowanie wzajemnych interakcji pomiędzy środowiskiem wód podziemnych a barierą wymaga zapewnienia dwukierunkowej wymiany danych pomiędzy modelem bariery a modelem wód podziemnych. Rozważany w niniejszej pracy przypadek nie wymusza konieczności uwzględnienia wielkości i rozkładu czasowo-przestrzennego naporu wód podziemnych na sztuczną barierę geologiczną.

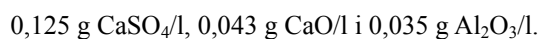
### 3.2. Zakładany mechanizm procesu konsolidacji bariery i transportu masy

Reakcja pucolanowa polega na łączeniu się jonów wapniowych z bezpostaciowym żelem glinowo-krzemionkowym. Mechanizm zachodzących procesów można opisać następująco.

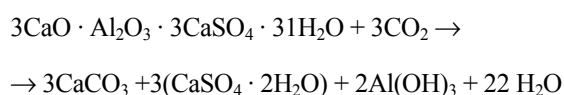
Zawarty w popiołach lotnych wolny tlenek wapnia reaguje z wodą do wodorotlenku wapniowego, który następnie dysocjuje na jony wapniowe i wodorotlenowe. Z fazy ciekłej ulegają adsorpcji na ujemnie naładowanej powierzchni ziaren popiołów w mieszaninie z wodą. Ziarna popiołu pod wpływem jonów hydroniowych ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) oddają stopniowo do roztworu jony sodowe i potasowe z utworzeniem na powierzchni bezpostaciowej cienkiej warstwy bogatej w krzemionkę i glin. Jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  zwiększają zasadowość fazy ciekłej, co zwiększa zawartość jonów krzemu  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  oraz glinu  $\text{H}_4\text{AlO}_4^-$ . Jony te reagują z  $\text{Ca}^{2+}$  tworząc hydraty, które zwiększają grubość warstwy powstałych w ten sposób produktów. Powoduje to dalsze narastanie zewnętrznej fazy uwodnionych glinokrzemianów na ziarnach  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4$  oraz powstawanie glinianów wapniowych. Maleje także stężenie jonów sodu i potasu wokół ziaren popiołu w pobliżu zniszczonej warstwy, co pozwala na powstanie fazy uwodnionych glinokrzemianów wapniowych i glinianów wapniowych także w roztworze. Jednak ich udział jest nieznaczny w porównaniu z ilością produktów powstałych na ziarnach fazy krystalicznej. Postępuje sukcesywnie wypełnianie wolnych objętości wokół ziaren popiołu przez hydraty. W miarę jak otoczki wypełniają się produktami hydratacji, rośnie wytrzymałość bryły. Jednak przez cały okres, dopóki otoczki nie ulegną wypełnieniu, reakcja pucolanowa przyczynia się stosunkowo nieznacznie do zwiększenia wytrzymałości zestalonej bariery. Na powierzchni pucolanu powstaje słabo przepuszczalna dla jonów warstwa. Jony wapniowe ulegają więc adsorpcji na powstałej kwasowej warstewce wzbogaconej w krzemionkę, i reagują z nią *in situ*. W miarę postępujących procesów wiązania i ubytku wody powstają stałe produkty łatwo rozpuszczalnych związków, jak na przykład  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  i podwójne sole.

Szybkość procesu determinowana jest więc głównie intensywnością destrukcji szkliwa popiołowego. W wodnym środowisku o dużej zasadowości składniki pucolan ulegają procesowi hydrolizy, któremu towarzyszy przejście jonów krzemu i glinu do fazy ciekłej. W tej fazie reagują one z jonami wapniowymi i siarczanowymi, tworząc ettringit. Mała rozpuszczalność tych faz pociąga za sobą szybkie zmniejszenie stężenia jonów krzemu i glinu w roztworze, co sprzyja przechodzeniu nowych porcji tych jonów z fazy stałej do ciekłej. W związku ze znacznym udziałem glinu w popiołach dodatek gipsu sprzyja także wzrostowi przereagowania popiołów, gdyż sprzyja on zmniejszeniu stężenia jonów glinowych w wyniku wytrącania się ettringitu. Wiązanie glinianów w fazę węglanoglinianową zapobiega przemianie ettringitu w monosiarcezan.

Przypuszcza się, że ettringit pozostaje w równowadze z roztworem zawierającym stechiometrycznie:



Daleko posunięta karbonizacja może być powodem destrukcji (zniszczenia stwardniałego szkieletu emulgatu), a przykładem może być rozkład ettringitu:





Równocześnie jednak wytrąca się  $\text{Al}(\text{OH})_3$  w postaci kłaczków, które mogą wypełniać mikropęknięcia powstałe wskutek karbonizacji. Zaznaczyć należy, że procesy karbonizacji zachodzą najwcześniej w warstwach przypowierzchniowych, natomiast nie obserwuje się tego zjawiska w głębszych warstwach. Opisany przebieg zjawisk i ich interpretacja są podstawowe dla zrozumienia roli związków siarki w popiołach lotnych na tle pucolanowatego ich wzbudzenia przez wapno. Procesy zachodzące w barierze względu na niewielką rotację wewnętrzną wód przebiegają bardzo powoli. Równocześnie z wyżej opisanymi procesami występują też zjawiska sorpcji metali i wymiana jonowa, które uwiadcniają się właśnie w tej fazie formowania bariery.

Znaczące reakcje, według ich rodzaju, zachodzące w procesie przygotowania i formowania sztucznej bariery geologicznej to:

- rozpuszczanie,
- sorpcja – desorpcja,
- wytrącanie,
- wymiana jonowa,
- mechaniczne blokowania mikro zawiesiny,
- dyfuzja.

Według kryterium szybkości prawdopodobna kolejność, w jakiej mogą zachodzić, przedstawia się następująco:

- bardzo szybkie reakcje rozpuszczania  $k = 10^{-2} \text{ m/s}^2$ ;
- szybka reakcja wymiany jonowej  $k = 10^{-4} \text{ m/s}^2$ ;
- wolne reakcje wytrącania  $k = 10^{-6} \text{ m/s}^2$ ;
- wolne reakcje hydratacji  $k = 10^{-8} \text{ m/s}^2$ ;
- mechaniczne blokowanie  $k = 10^{-10} \text{ m/s}^2$ ;

gdzie  $k$  oznacza stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu odniesioną, po przemianowaniu, do najwolniejszej reakcji dyfuzji o współczynniku:  $D = 10^{-10-13} \text{ m/s}^2$ .

Wypadkową prędkość reakcji stanowi nie suma wektorowa poszczególnych prędkości reakcji (są one bowiem względem siebie zarówno współbieżne, jak i przeciwbieżne), a najwolniejszy proces dyfuzji.

#### 4. Założenia modelowania reakcji równowagowych

Modelowanie reakcji równowagowych podczas interakcji pomiędzy zastosowanym kompozytem uzyskanym na bazie popiołów lotnych a roztworem zawierającym jony arsenu, strontu, baru i boru przeprowadzone zostało w oparciu o trzy rodzaje zjawisk:

- 1) reakcje wytrącania i rozpuszczania,
- 2) wymianę jonową,
- 3) kompleksację powierzchniową.

Modelowanie przeprowadzane było w kilku następujących po sobie etapach. Każdy z etapów miał za zadanie symulować jeden z rozważanych procesów i identyfikować te z rozważanych jonów, których usunięcie w nim przebiega najbardziej efektywnie. Podejście takie pozwoliło na określenie cech, na jakie należy zwrócić uwagę w przypadku doboru materiałów do konstrukcji bariery. Podczas przeprowadzania obliczeń przyjęte zostało założenie, że roztwór pozostaje w kontakcie z fazą stałą przez czas wystarczający na osiągnięcie równowagi.

#### **4.1. Przebieg symulacji**

Symulację komputerową przeprowadzono w czterech etapach. Na podstawie danych eksperymentalnych został określony wstępnie skład roztworu wyjściowego wykorzystywany podczas modelowania. Ponieważ dane oznaczenia zostały wykonane dla najistotniejszych jonów, zestawiony na podstawie wyników pomiarów roztwór nie musi znajdować się w stanie równowagi. Jako pierwszy etap wykonano więc wyznaczenie składu roztworu będącego w równowadze (zarówno pod względem reakcji równowagowych, jak i elektrycznym). Tak uzyskany roztwór został wykorzystany jako wyjściowy dla następnego etapu symulacji. Etap ten stanowiło badanie reakcji wytrącania i rozpuszczania, jakie zajądą, jeżeli roztwór znajdzie się w kontakcie z wybranymi minerałami wchodzącymi w skład popiołów lotnych. W oparciu o roztwór wyjściowy z tego etapu przeprowadzono następnie symulację procesów wymiany jonowej. Liczba kationitów i anionitów zostały zadane w oparciu o znane wartości występujące dla popiołów lotnych lub materiałów uzyskiwanych na ich podstawie. Ostatnim etapem, do którego wykorzystywany jest roztwór o składzie wynikającym z uwzględnienia procesów wymiany jonowej, jest symulacja zjawisk kompleksacji powierzchniowej. Roztwór wyjściowy z tego etapu traktowany jest jako roztwór opuszczający barierę reaktywną. Ponieważ podczas zmian składu roztworu wynikających ze zjawisk wymiany jonowej oraz sorpcji może dojść do zmian składu roztworu powodujących powstanie stanu przesylenia, podczas etapu trzeciego i czwartego dodatkowo doprowadzano roztwór do stanu równowagi z możliwymi do powstania fazami stałymi.

Podczas prowadzenia symulacji założono, że na każdym z jej etapów rozważany jest 1 kg roztworu. Wyliczenia ilości fazy stałej dokonano przyjmując znane z literatury stężenia wybranych minerałów w suchej masie popiołu lotnego. Wszystkie obliczenia zostały wykonane przy użyciu programu PHREEQC, dane termodynamiczne opisujące przebieg reakcji zostały zaczerpnięte z bazy danych `llnl.dat` dostarczanej z jego kodem.

#### **4.2. Ustalenie składu roztworu wyjściowego**

Jako wyjściowe zostały przyjęte wartości stężeń jonów zmierzone w próbkach pobranych z piezometrów zainstalowanych na terenie likwidowanych zakładów chemicznych w Tarnowskich Górach. Ponieważ w analizowanych próbkach stężenie arsenu balansowało na granicy oznaczalności, w roztworze przyjętym jako wyjściowy do obliczeń przyjęto wartość równą progowi. Skład roztworu wyjściowego zawiera tabela 1. Zmierzona wartość pH wynosiła 7,45.

TABELA 1  
Skład roztworu przyjętego do symulacji

Jon	Wartość	
	mg/dm <sup>3</sup>	mol/kg
Ni	0,003	5,133e-08
Mn	0,22	4,021e-06
Zn	0,14	2,150e-06
Cd	0,005	4,466e-08
Ca	972,5	2,436e-02
Mg	32,67	1,350e-03
Na	195,67	8,546e-03
K	6,47	1,662e-04
Ba	9,09	6,646e-05
B	15,79	1,467e-03
As	0,0004	5,361e-09
Sr	5,37	0,154e-05
Al.	3,0	1,116e-04
Cl <sup>-</sup>	261,7	7,412e-03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2313,1	2,418e-02
NO <sup>3-</sup>	30,8	4,989e-04
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,0	6,484e-05
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	250,0	4,115e-03

Ponieważ oznaczeniom podlegały jedynie najważniejsze z jonów występujących w roztworze, przeprowadzono obliczenia mające na celu uzyskanie jego obojętności elektrycznej (przyjęte wartości stężeń wynikających z pomiaru nie spełniają tego warunku) oraz wytrącenie ewentualnych faz stałych. Do zbilansowania ładunku wykorzystano jon siarczanowy. Po zapewnieniu elektrycznej obojętności roztworu ustalono jego równowagę względem możliwych do wytrącenia faz stałych. Podczas symulacji przyjęto, że układ będzie dążył do osiągnięcia stanu, w którym indeksy nasycenia wszystkich rozważanych faz mineralnych będą nie większe niż zero. Jako matrycę faz mineralnych przyjęto zestaw wszystkich związków, zawierających pierwiastki zawarte w roztworze, dla których dostępne były dane termodynamiczne. Tabela 2 przedstawia skład roztworu przed i po wykonaniu wstępnej fazy obliczeń.

TABELA 2

**Skład roztworu przed i po pierwszym etapie symulacji**

Jon, mg/dm <sup>3</sup>	Wartość	
	przed symulacją, mol/kg	po symulacji, mol/kg
Ni	5,133e-08	5,134e-08
Mn	4,021e-06	9,502e-11
Zn	2,150e-06	2,150e-06
Cd	4,466e-08	4,467e-08
Ca	2,436e-02	1,699e-02
Mg	1,350e-03	1,283e-03
Na	8,546e-03	8,548e-03
K	1,662e-04	1,662e-04
Ba	6,646e-05	4,320e-08
B	1,467e-03	1,467e-03
As	5,361e-09	5,362e-09
Sr	,154e-05	6,155e-05
Al	1,116e-04	1,912e-09
Cl <sup>-</sup>	7,412e-03	7,414e-03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,418e-02	1,737e-02
NO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	4,989e-04	4,990e-04
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	6,484e-05	4,299e-06
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4,115e-03	3,529e-03

W porównaniu z roztworem wejściowym znacznemu zmniejszeniu uległy zawartości glinu, manganu i baru. Do wydzielonych faz stałych należały przede wszystkim baryt, kalcyt, dolomit i gips. Wartość pH roztworu ukształtowała się na poziomie 6,76. Tak uzyskany roztwór został wykorzystany jako wejściowy w następnym etapie symulacji.

#### 4.3. Symulacja zjawisk wytrącania i rozpuszczania

Podstawowym celem tego etapu symulacji było określenie wpływu najistotniejszych faz mineralnych zawartych w popiołach lotnych na równowagę roztworu wejściowego. Skład popiołu lotnego został odzwierciedlony przy użyciu czterech faz: tlenku wapnia (CaO), tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tlenku magnezu (MgO) oraz tlenku żelaza (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Na podstawie źródeł literaturowych przyjęto następujące zawartości tych substancji w popiele lotnym (tab. 3).

TABELA 3

**Zawartość tlenków wapnia, glinu, magnezu i żelaza w popiołach lotnych**

Substancja	Zawartość w %
CaO	80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
MgO	70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3

Przy wyznaczaniu ilości fazy mineralnej dostępnej dla 1 kg roztworu przyjęto, że roztwór porowy zajmuje 30% objętości bryły popiołu. Wyznaczone wartości wynosiły odpowiednio 0,22 mola tlenku glinu, 0,02 mola tlenku żelaza, 0,61 mola tlenku wapnia i 0,5 mola tlenku magnezu. Uzyskane w wyniku obliczeń wartości stężeń zostały przedstawione w tabeli 4.

TABELA 4

**Skład roztworu przed i po drugim etapie symulacji (wytrącanie/rozpuszczanie)**

Jon, mg/dm <sup>3</sup>	Wartość	
	Przed symulacją, mol/kg	Po symulacji, mol/kg
Ni	5,134e-08	8,586e-10
Mn	9,502e-11	9,497e-11
Zn	2,150e-06	2,150e-06
Cd	4,467e-08	4,467e-08
Ca	1,699e-02	8,040e-03
Mg	1,283e-03	4,092e-08
Na	8,548e-03	8,548e-03
K	1,662e-04	1,662e-04
Ba	4,320e-08	4,320e-08
B	1,467e-03	1,467e-03
As	5,362e-09	5,362e-09
Sr	6,155e-05	5,273e-05
Al	1,912e-09	2,039e-04
Cl <sup>-</sup>	7,414e-03	7,414e-03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,737e-02	2,179e-03
NO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	4,990e-04	4,990e-04
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4,299e-06	5,584e-10
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,529e-03	8,209e-06

Na podstawie przedstawionych wyników można zaobserwować spadek zawartości niklu wapnia, jonów siarczanowych, fosforanowych i węglanowych oraz wzrost magnezu, glinu i żelaza. Spośród rozpatrywanych substancji jedynie zawartość strontu uległa ok. 14% redukcji. Obecne w fazie stałej tlenki żelaza, magnezu i glinu uległy reakcji, a w ich miejsce wytrąciły się inne fazy stałe.

Ilości zidentyfikowanych wytrąconych faz stałych zestawiono w tabeli 5.

TABELA 5

**Fazy stałe wytrącone w trakcie drugiego etapu symulacji (wytrącanie/rozpuszczanie)**

Faza stała	Wydzielona ilość, mol
Brucyt ( $Mg(OH)_2$ )	5,013e-01
Kalcyt ( $CaCO_3$ )	3,512e-03
Diaspor ( $AlO(OH)$ )	5,313e-02
Etryngit ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ )	5,145e-03
Tlenek żelazowo wapniowy ( $CaFe_2O_4$ )	2,000e-02
Hausmanit ( $Mn_3O_4$ )	1,604e-14
Hydroksylapatyt ( $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ )	1,433e-06
Katoit ( $Ca_3Al_2H_{12}O_{12}$ )	1,882e-01
Strintianit ( $SrCO_3$ )	8,821e-06
Tlenek żelazowo niklowy ( $NiFe_2O_4$ )	

Wartość pH roztworu po osiągnięciu równowagi z fazami stałymi kształtowała się na poziomie 11,99.

#### 4.4. Symulacja procesu wymiany jonowej

Symulację procesu wymiany jonowej wykonano przyjmując, na podstawie danych literaturowych, pojemność sorpcyjną masy mineralnej popiołu lotnego dla kationów na poziomie ok. 200 mval/kg. Dodatkowo, ze względu na możliwe wystąpienie zakłócenia stanu równowagi roztworu, uwzględnione zostały procesy wytrącania i rozpuszczania. Rezultaty uzyskane w wyniku przeprowadzenia obliczeń zostały przedstawione w tabeli 6.

Symulacja osiągnięcia stanu równowagi przez roztwór nie wykazała wytrącania się żadnych faz stałych. Przedstawione wyniki pokazują, że uwzględnienie reakcji wymiany jonowej spowodowało znaczne obniżenie się stężeń większości kationów, w tym redukcję o kilka rzędów wielkości ilości baru i strontu. Nie zaobserwowano natomiast obniżenia stężeń w przypadku arsenu oraz baru. Wartość pH roztworu po symulacji wyniosła 2,02.

TABELA 6

**Skład roztworu przed i po trzecim etapie symulacji (wymiana jonowa)**

Jon	Wartość	
	Przed symulacją, mol/kg	Po symulacji, mol/kg
Ni	8,586e-10	8,586e-10
Mn	9,497e-11	6,545e-15
Zn	2,150e-06	7,635e-11
Cd	4,467e-08	4,958e-12
Ca	8,040e-03	2,760e-07
Mg	4,092e-08	2,359e-12
Na	8,548e-03	5,133e-04
K	1,662e-04	2,092e-06
Ba	4,320e-08	1,076e-12
B	1,467e-03	1,467e-03
As	5,362e-09	5,362e-09
Sr	5,273e-05	1,441e-09
Al	2,039e-04	5,248e-11
Fe		2,619e-10
Cl <sup>-</sup>	7,414e-03	7,414e-03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,179e-03	2,005e-03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,990e-04	4,990e-04
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	5,584e-10	5,584e-10
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8,209e-06	8,209e-06

**4.5. Symulacja procesu kompleksacji powierzchniowej**

Podczas symulowania zjawiska kompleksacji powierzchniowej przyjęto, że w ilości popiołu lotnego przeznaczonej do interakcji z roztworem obecne będą trzy mole aktywnych miejsc, zdolnych do przyłączania indywidualnych chemicznych z roztworu. Wymagana do obliczeń powierzchnia właściwa popiołu została przyjęta w wysokości 0,5 m<sup>2</sup>/g. Roztworem wejściowym był, analogicznie jak w poprzednich etapach, roztwór uzyskany po symulacji etapu poprzedniego (wymiana jonowa). Również w tym przypadku oprócz uwzględnienia zjawisk kompleksacji ustalono równowagę roztworu w stosunku do faz stałych. Otrzymane wyniki przedstawia tabela 7.

TABELA 7

**Skład roztworu przed i po czwartym etapie symulacji  
(kompleksacja powierzchniowa)**

Jon	Wartość	
	Przed symulacją, mol/kg	Po symulacji, mol/kg
Ni	8,586e-10	8,586e-10
Mn	6,545e-15	6,545e-15
Zn	7,635e-11	7,628e-11
Cd	4,958e-12	4,958e-12
Ca	2,760e-07	2,760e-07
Mg	2,359e-12	2,359e-12
Na	5,133e-04	5,133e-04
K	2,092e-06	2,092e-06
Ba	1,076e-12	1,076e-12
B	1,467e-03	1,385e-04
As	5,362e-09	5,362e-09
Sr	1,441e-09	1,441e-09
Al	5,248e-11	5,248e-11
Fe	2,619e-10	2,618e-10
Cl <sup>-</sup>	7,414e-03	7,414e-03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,005e-03	8,432e-14
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,990e-04	4,990e-04
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	5,584e-10	2,265e-21
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8,209e-06	8,209e-06

W wyniku zjawisk kompleksacji powierzchniowej uległa obniżeniu (o rząd wielkości) ilość boru zawartego w roztworze. Wartość pH roztworu wynikowego wyniosła 3,41. Nie zaobserwowano wytrącania się faz stałych.

**4.6. Wnioski wynikające z przeprowadzonych symulacji**

Przeprowadzenie symulacji etapowo, z uwzględnieniem jednego rodzaju zjawisk w każdym etapie pozwoliło na ustalenie, które z procesów powinny być brane pod uwagę podczas projektowania struktury bariery reaktywnej. Z przeprowadzonych obliczeń można wnios-



kować, że reakcje wytrącania i rozpuszczania są skuteczne i wystarczające w przypadku obniżania stężenia baru. W rozważanym przypadku zawartość jonów siarczanowych zawarta pierwotnie w roztworze wystarczyła do obniżenia stężenia baru o kilka rzędów wielkości. Dodatkowo, reakcje te wnoszą zauważalny przyczynek do obniżenia ilości jonów strontu zawartych w roztworze. Ze względu na formę wytrącaną fazy stałej (węglan strontu) istotna jest obecność w roztworze odpowiednio wysokiego stężenia jonów węglanowych. Reakcje wymiany jonowej pozwalają na obniżenie stężenia jonów strontu o cztery rzędy wielkości. W tym samym stopniu ulega obniżeniu ilość baru. Reakcje kompleksacji powierzchniowej pozwoliły na redukcję ilości jonów boru o rząd wielkości. Należy jednak zaznaczyć, że taka skuteczność wymagała obecności wielu centrów na powierzchni szkieletu popiołu lotnego. Stężenie arsenu pozostało niezmiennione przy wszystkich rodzajach procesów. W oparciu o przedstawione wyniki proponowane jest konstruowanie bariery jako struktury warstwowej, w której każda z warstw posiada skład kierunkujący jej działanie w stronę jednego z rozważanych typów reakcji. Oczywiście jest, że skład pojedynczej warstwy ma przede wszystkim za zadanie uprzywilejowanie jednego z procesów. Możliwe jest to również na drodze takiego przetworzenia przesączającego się przez warstwę roztworu, aby ograniczyć jego możliwe interakcje z materiałem następnej warstwy. W modelowanym przypadku po procesie ustalania równowagi roztworu w obecności minerałów pochodzących z popiołu lotnego praktycznie wyeliminowano reakcje wytrącania i rozpuszczania na dalszych etapach. Kolejność warstw powinna być tak dobrana, aby usuwane były najpierw jony łatwiejsze do usunięcia i łatwiej tworzące trudnorozpuszczalne sole.

## 5. Podsumowania i wnioski

Analizowane pierwiastki nie zostały wybrane przypadkowo. Ich własności chemiczne są mocno zróżnicowane, co wynika z położenia w układzie okresowym. Poniżej przedstawiono najważniejsze z nich.

Na szczególną uwagę zasługuje bor ze względu na jego właściwości: trudności usuwania z wód pitnych oraz przeznaczenie do rolniczego wykorzystania. Kwas borowy jest kwasem bardzo słabym. Jego bardzo zwiększa się w obecności związków organicznych zawierających w cząsteczce kilka grup OH.

Szczególnie w wodzie o dużym zasoleniu najczęściej występują w formie kompleksu pochodnego kwasu borowego  $H_3BO_3$ , tj  $B(OH)^-_4$ . Połączenia te są podatne na kompleksowanie przez inne metale, a jednym z ważniejszych jest tworzenie par jonowych z jonami magnezu ( $Mg^{2+}$ ). Powstaje wtedy kompleks w postaci:  $[MgB(OH)^+_4]$ . W podobny sposób powstają kompleksy z jonami wapniowymi ( $Ca^{2+}$ ). Wg niektórych źródeł minimalne stężenie zarówno jednego, jak i drugiego jonu powinno wynosić ok. 1000 mg/l. Te właściwości boru wykorzystano do symulacji jego usuwania z zanieczyszczonych wód na sorbentach z popiołów lotnych. Z jednej strony mamy bowiem do czynienia z kompleksem obdarzonym ładunkiem ujemnym (-), z drugiej zaś dodatnim (+), co pozwala na dobór właściwych popiołów lotnych jako odpowiednich sorbentów.

W Polsce powszechnie występują uboczne produkty spalania (UPS) powstałe w wyniku spalania węgla kamiennych i brunatnych. O ile UPS z węgla kamiennych nie wykazują znaczących różnic własności fizykochemicznych, to zróżnicowanie ich w obrębie węgla brunatnych jest znaczne. Możemy wśród nich wyróżnić silnie zasadowe (rejon wydobywania PAK), średnio zasadowe (Bełchatów) oraz obojętne lub kwaśne (Turoszów). Ten fakt był podstawą wyboru jako sorbentu boru popiołów pochodzących z El. Turów. Ich kwaśny charakter wynika bowiem z dużej koncentracji związków glinu, a także żelaza, można więc było oczekiwać obecności polarnych centrów aktywnych zarówno na organicznej pozostałości po spalaniu lignitów, jak i wtórnie wytrąconych tlenkach glinu i żelaza, a także glinokrzemianów.

Główną przesłanką, jaką kierowano się przy wyborze mediów, które mogłyby być wykorzystane do budowy barier reaktywnych było założenie, iż powinno się wykorzystywać do tego celu materiały odpadowe. Z przeprowadzonego rozpoznania literaturowego wynika, że najlepiej do tego celu mogą się nadawać popioły lotne oraz odpowiednie produkty na ich bazie.

W pracy przeprowadzono badania oraz analizę danych archiwalnych mających na celu ocenę możliwości wykorzystania ubocznych produktów spalania do budowy sztucznych barier geologicznych. Podstawowym imperatywem było założenie, że jeśli wynik pracy będzie pozytywny, to w miejsce naturalnych surowców takich jak ropy czy też gliny, powszechnie zalecanych do tego celu, będzie można wykorzystać powstające w dużych ilościach odpady. Tym samym cel pracy spełniałby jeden z podstawowych postulatów paradygmatu zrównoważonego rozwoju, jakim jest oszczędzanie naturalnych surowców oraz niepowodowanie dewastacji krajobrazu w miejscu innym niż przeznaczone do składowania.

Uboczne produkty spalania, a szczególnie popioły lotne aktywowane wapnem w nich zawartym lub z dodatkiem produktów suchego względnie półsuchego odsiarczania spalin, przy odpowiednim sposobie formowania takiej sztucznej bariery geologicznej nie tylko nie wywierają szkodliwego oddziaływania na środowisko, ale również wykazują wiele zalet. Minimalny zasięg oddziaływania na środowisko wodno-gruntowe wywoływany jest depozycją tylko pierwszej fazy kontaktu warstwy sztucznej bariery ze strumieniem wód podziemnych. Jest to skutek odsączania się nadmiaru wody zarobowej używanej do przygotowania gęstej zawiesiny, a następnie wypłukiwania pozostałych wód porowych oraz pozostałości części rozpuszczalnej. Należy jednak pamiętać, że zawierają one składniki reaktywne niezbędne z punktu widzenia działania bariery.

Wyróżniamy dwie formy barier:

- 1) barierę nieprzepuszczalną,
- 2) przepuszczalną, selektywną względem określonego jonu.

Barierę nieprzepuszczalną formuje się wspomnianą już metodą gęstej zawiesiny. Stosowany niezbędny nadmiar wody wynika z potrzeb technologicznych (możliwości tłoczenia przy odpowiedniej gęstości mieszaniny ubocznych produktów spalania) i z konieczności stymulowania procesów zestalania się bariery w formę sztucznej skały.

Prawdopodobny mechanizm konsolidacji wykładzin protekcyjnych, wykonanych metodą gęstych zawiesin popiołów lotnych, tj. aktywnych wewnętrznie, przedstawia się następująco.

W mieszaninie popiołów lotnych, w szkliwie tlenków glinu i krzemu, wodorotlenek wapniowy z fazy ciekłej ulega adsorpcji na ujemnie naładowanej powierzchni ziaren popiołów. Pod wpływem jonów  $\text{OH}^-$  ziarna popiołu oddają stopniowo do roztworu jony sodowe i potasowe. Może się to wiązać z utworzeniem na powierzchni bezpostaciowej cienkiej warstwy bogatej w krzemionkę i glin. Jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  zwiększają zasadowość fazy ciekłej, co zwiększa zawartość jonów krzemu  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  oraz glinu  $\text{H}_4\text{AlO}_4^-$ . Jony te reagują z  $\text{Ca}^{2+}$ , tworząc hydraty z ziarnem pucolaną. Roztwór bogaty w jony krzemu, glinu, sodu i potasu, a także siarczany, powoduje powstawanie struktur etryngitowych.

W miarę powtarzania się sekwencji procesów prowadzących do powstawania ziaren pucolaną oraz zmniejszania się stężenia sodu i potasu następuje sukcesywne wypełnianie wolnych objętości wokół ziaren popiołu przez hydraty. W miarę jak otoczki wypełniają się produktami hydratacji, zwiększa się wytrzymałość struktury. Jednak dopóki otoczki nie ulegną wypełnieniu, reakcja pucolanowa tylko nieznacznie przyczyni się do zwiększenia wytrzymałości.

W związku ze znacznym udziałem glinu w popiołach, dodatek siarczanu wapnia sprzyja także wzrostowi przereagowywania popiołów, gdyż w wyniku wytrącania się etryngitu powoduje on zmniejszenie stężenia jonów glinowych.

Na podstawie badań przeprowadzonych na składowisku Groszowice I stwierdzono, że możliwe jest składowanie odpadów elektrownianych metodą gęstej zawiesiny emulgatu na gruncie uprzednio uszczelnionym warstwą protekcyjną, wykonaną z popiołów lotnych wzbogaconych odpowiednią ilością wolnego wapna i jonów siarczynowych/siarczanowych. Wykonane obliczenia prognostyczne, dotyczące zmian jakości wód podziemnych po wprowadzeniu do nich prawdopodobnego ładunku zanieczyszczeń, pozwoliły na stwierdzenie, że nie nastąpiła istotna zmiana ich jakości, co było podstawą do podjęcia decyzji o deponowaniu na odpowiednio zdrenowanym i uszczelnionym podłożu rodzimym.

Składowanie na gruncie rodzimym pozwala także na współdziałanie podłoża i emulgatu. Polega ono na uszczelnieniu porowatej struktury skalnej dna składowiska oraz kolmatacji bryły składowiska.

Procesy zestalania są pochodną charakterystycznej cechy popiołów lotnych, tj. właściwości pucolanowych. Dzięki nim pod wpływem roztworu wodorotlenku wapniowego oraz jonów siarczanowych powstają praktycznie nierozpuszczalne wiązania charakterystyczne dla spoiw wapiennych i wapienno-cementowych, a nawet cementowych. Są to glinokrzemiany, glinokrzemiany wapniowe i etryngit. Charakter tych połączeń jest skomplikowany, jednak za pomocą analizy rentgenograficznej możliwe było zidentyfikowanie głównych faz mineralnych. Teksturę i strukturę zeskalanej, sztucznej bariery oceniono na podstawie zdjęć wykonanych na mikroskopie elektronowym. Badania te wsparte analizami chemicznymi pozwoliły na przyjęcie parametrów liczbowych do modelu transportu jonów, dzięki któremu zasymulowano trwałość takiej bariery w okresie określonym w odpowiednich przepisach prawnych.

Oceniono również pojemność sorpcyjną, a także pojemność buforową, mając na uwadze to, żeby skład hydrochemiczny wód porowych sprzyjał stabilizacji poszczególnych form jonowych usuwanych jonów. Istotnym rezultatem przeprowadzonych badań jest udokumentowanie tezy o konieczności warstwowego formowania sztucznej bariery geologicznej na bazie ubocznych produktów spalania. Istota tego zalecenia polega na wykorzystaniu wód odciekających grawitacyjnie do stymulowania procesów wiązania w warstwie zaformowanej wcześniej. Wody te są bowiem bogate w jony wapnia i siarczanowe, co przy wysokim pH stwarza korzystne warunki do powstawania wspomnianych już wiązań glinokrzemianowych.

Rozważania teoretyczne oraz rezultaty doświadczeń pozwoliły na zamodelowanie kolejności usytuowania barier selektywnych względem rozważanych jonów. Ich cech zostały tak dobrane, aby fakt usuwania jednego jonu nie wpływał znacząco na pracę pozostałych. Ostatecznie zdecydowano na następujący układ barier: pierwsza z nich, zbudowana na bazie popiołów fluidalnych z węgla brunatnych pochodzących z rejonu Turoszowa, ma za zadanie usuwanie jonów boru. Mechanizm procesu prawdopodobnie polega na wiązaniu kompleksów par jonowych.

Sumując stan wiedzy w świetle literatury, rozważania teoretyczne i wyniki badań i analiz można wysnuć następujące wnioski:

- 1) przeprowadzone studia literaturowe oraz badania wykazały możliwość zastosowania UPS do formowania zarówno barier przepuszczalnych, jak i nieprzepuszczalnych;
- 2) zróżnicowane własności UPS umożliwiają wykorzystanie w procesach usuwania wybranych jonów procesów wymiany jonowej, sorpcji powierzchniowej oraz reakcji wytrącania;
- 3) do usuwania arsenu i boru najlepiej nadają się UPS pochodzące ze spalania węgla brunatnych o podwyższonej zawartości wapnia oraz części palnych pochodzących z lignitów;
- 4) badania wykazały również, że zgodnie z oczekiwaniami związki baru usuwane są w reakcjach współstrącenia z siarczanami wapnia;
- 5) jony strontu usuwane są z zanieczyszczonych wód w procesach sorpcji jonowymiennej;
- 6) bor i arsen usuwane są z roztworu w procesach kompleksacji powierzchniowej;
- 7) wyniki doświadczeń pozwoliły na uszczegółowienie członu chemicznego w równaniu transportu masy;
- 8) w celu obliczania własności hydrochemicznych wód porowych wypełniających barierę skonstruowano kod FIModel umożliwiający obliczenia procesów zachodzących w tych wodach. Wykazał on swoją użyteczność zwłaszcza podczas symulacji pracy barier nieprzepuszczalnych;
- 9) wykorzystując modelowanie pola hydrodynamicznego rejonu Tarnowskich Gór zaproponowano lokalizację barier na określonym kierunku spływu zanieczyszczeń. Bariera nieprzepuszczalna umożliwi odpowiednio ukierunkowanie strumienia do systemu barier aktywnych dobranych odpowiednio do usuwanych jonów;
- 10) opracowane i wykorzystane narzędzia służące symulacji stanowią podstawę pakietu obliczeniowego przeznaczonego do budowy barier w określonych warunkach pola hydrodynamicznego.