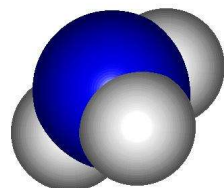


Odpady a kontaminace 143ODKO

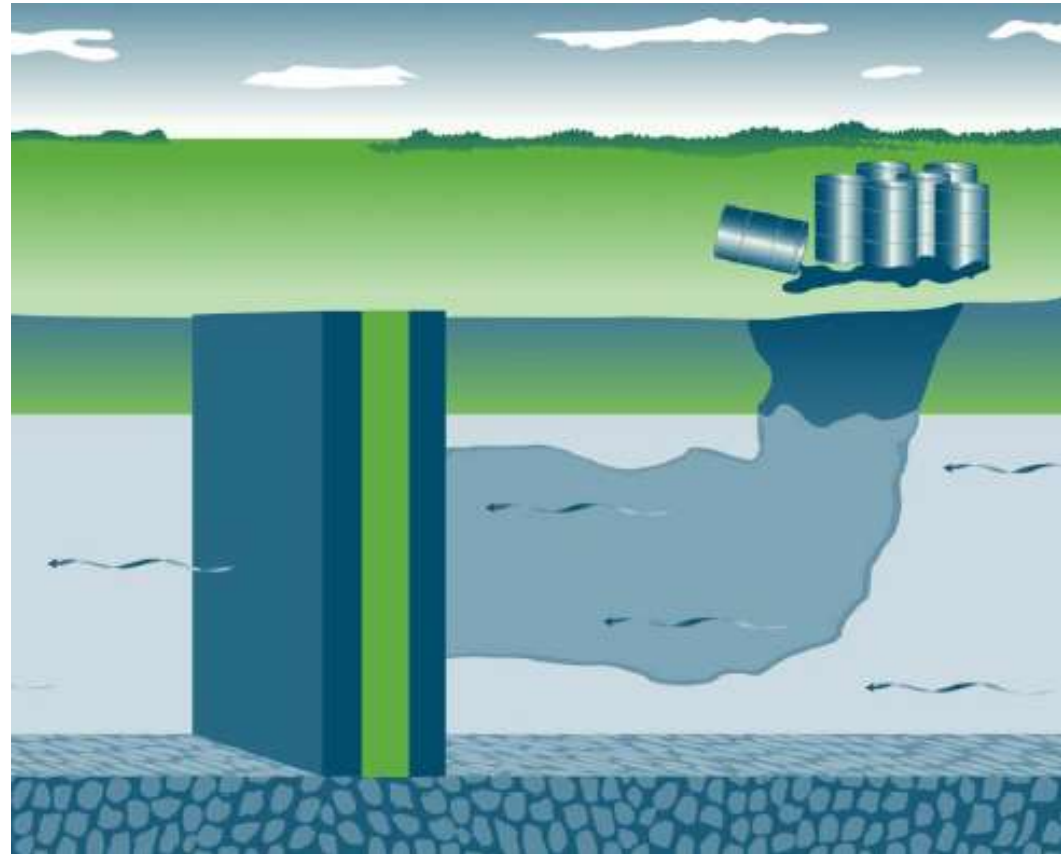
Sanační technologie



Propustné reakční bariéry (PRB)

Angl. “Permeable reactive barrier”, „treatment wall”, “reactive wall” nebo “PRB”

Podzemní stěny z materiálů, které různými procesy způsobují snížení koncentrace škodliviny ve vodě stěnou protékající



Dekontaminační procesy v PRB

- Chemická dehalogenace –rozklad chlorovaných uhlovodíků na neškodné složky, které jsou buď zůstávají ve stěně, nebo odtékají (reakční materiál: elementární železo Fe^0)
- Sorpce – (sorpční médium: zeolity, aktivní uhlí, rašelina...)
- Úprava pH – Srážení kovů - transformace kontaminantu do nerozpustných pevných forem, které zůstávají ve stěně
- Biodegradace

PRB z elementárního Fe

Historie

- Princip objeven náhodou při testování filtračních materiálů pro obsypy studní
- Dnes nejběžnější PRB technologie
- Prvním pilotní projekt byl v Base Borden, Ontario (Bob Gillham and Stephanie O'Hannesin, University of Waterloo), 22% železo + 78% písek, kontaminanty byly PCE a TCE, rok instalace, 1991
- K únoru 2005 uskutečněno v celém světě 37 pilotních a 83 komečných instalací PRB z elementárního železa
- Přesný mechanismus dekontaminace není dosud znám

PRB z elementárního Fe

Elementární železo

- Typ materiálu se volí podle aplikace
- Výplň podzemních stěn: granule průměru 2.0–0.25 mm, K_s , $5 \cdot 10^{-2}$ cm/sec
- Injektáž při vertikálním hydraulickém trhání: částice 1.0–0.17 mm
- Trysková injektáž: částice 0.59–0.21 mm
- Pneumatické trhání: 0.04 – 0.08 mm

Výroba

- Z železného odpadu tavením a mletím



PRB z elementárního Fe

Proces chemické dehalogenace

- voda vstupující do PRB způsobuje oxidaci železa
$$2\text{Fe}^0 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4 \text{OH}^-$$
- Tato reakce spotřebuje všechny rozpuštěný kyslík v prvních centimetrech bariéry
- Po vyčerpání kyslíku dochází k dechlorinaci organických rozpouštědel



- Konečným produktem je chlorid a etan

PRB z elementárního Fe

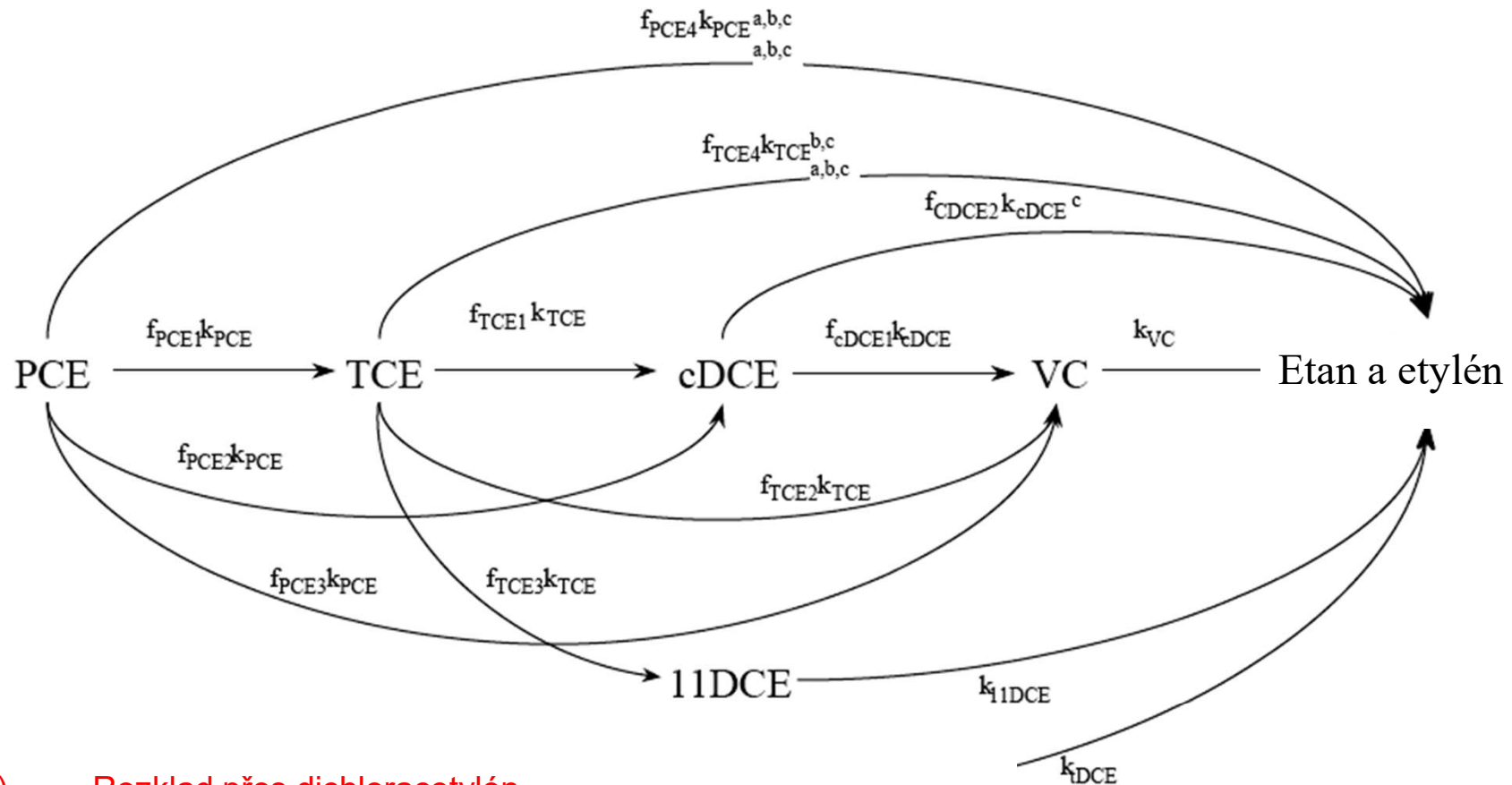
Proces dekontaminace (pokračování)

- Zároveň se uplatňují další chemické reakce
- Může docházet k precipitaci hydroxidu železitého ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) nebo oxyhydroxidu železitého (FeOOH) a tím ke snižování pórovitosti a K_s

Další používané materiály

- Železo a palladium
- Železo a nikel
- další kovy

PRB z elementárního Fe



- a) Rozklad přes dichloracetylén
- b) Rozklad přes chloroacetylén
- c) Rozklad přes acetylén

f = molární frakce

k = koeficient reakce prvního řádu

PRB z elementárního Fe

Chemické látky
odbouratelné
pomocí
chemické
dehalogenace
na
elementárním
Fe

Common name	Common abbreviation	Other pseudonyms	CAS number
<i>Ethenes</i>			
Tetrachloroethene	PCE	Perchloroethylene	127-18-4
Trichloroethene	TCE	Ethylene trichloride	79-01-6
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	<i>cis</i> -1,2-DCE	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	540-59-0
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	<i>trans</i> -1,2-DCE		540-59-0
1,1-Dichloroethene	1,1-DCE	Vinylidene chloride	75-35-4
Vinyl chloride	VC	Chloroethene	75-01-4
<i>Ethanes</i>			
Hexachloroethane	HCA	Carbon hexachloride	67-72-1
1,1,1,2-Tetrachloroethane	1,1,1,2-TeCA		630-20-6
1,1,2,2-Tetrachloroethane	1,1,2,2-TeCA	Acetylene tetrachloride	79-34-5
1,1,1-Trichloroethane	1,1,1-TCA	Methyl chloroform	71-55-6
1,1,2-Trichloroethane	1,1,2-TCA	Vinyl trichloride	79-00-5
1,1-Dichloroethane	1,1-DCA		75-34-3
1,2-Dibromoethane	1,2-DBA	Ethylene dibromide	106-93-4
<i>Methanes</i>			
Tetrachloromethane	CT, PCM	Carbon tetrachloride	56-23-5
Trichloromethane	TCM	Chloroform	67-66-3
Tribromomethane	TBM	Bromoform	75-25-2
<i>Propanes</i>			
1,2,3-Trichloropropane	1,2,3-TCP	Allyl trichloride	96-18-4
1,2-Dichloropropane	1,2-DCP	Propylene dichloride	78-87-5
<i>Other Chlorinated</i>			
N-Nitrosodimethylamine	NDMA	Dimethylnitrosamine	62-75-9
Dibromochloropropane	DBCP		96-12-8
Lindane		Benzene hexachloride	58-89-9
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane		Freon 113	76-13-1
Trichlorofluoromethane		Freon 11	75-69-4

Kategorie reakčních materiálů

Treatment material categories	Example materials	Constituents treated (examples, not comprehensive)
Metal-enhanced reductive dechlorination for organic compounds	Zero-valent metals (Fe)	Chlorinated ethenes, ethanes, methanes, and propanes; chlorinated pesticides, Freons, nitrobenzene
Metal-enhanced reduction for metal contaminants	Zero-valent metals (Fe), basic oxygen furnace slag, ferric oxides	Cr, U, As, Tc, Pb, Cd, Mo, U, Hg, P, Se, Ni
Sorption and ion-exchange	Zero-valent iron, granular activated carbon, apatite (and related materials), bone char, zeolites, peat, humate	Chlorinated solvents (some), BTEX, Sr-90, Tc-99, U, Mo
pH control	Limestone, zero-valent iron	Cr, Mo, U, acidic water
In situ redox manipulation	Sodium dithionite, calcium polysulfide	Cr, chlorinated ethenes
Enhancements for bioremediation (including carbon, oxygen, and hydrogen sources)	(Includes solid, liquid, and gaseous sources) Oxygen-release compounds, hydrogen-release compounds, carbohydrates, lactate, zero-valent iron, compost, peat, sawdust, acetate, humate	Chlorinated ethenes and ethanes, nitrate, sulfate, perchlorate, Cr, MTBE, polyaromatic hydrocarbons

Návrh PRB

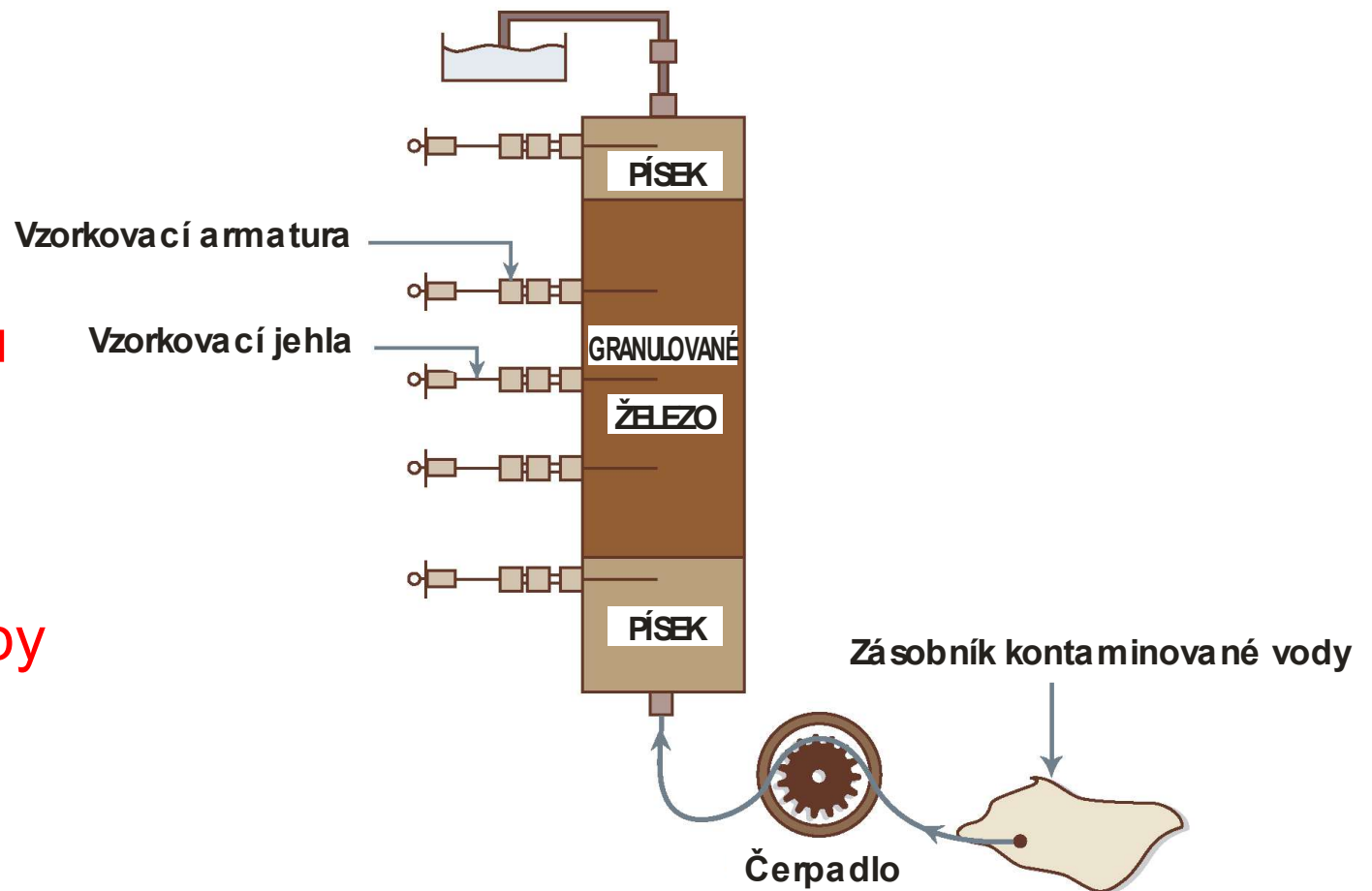
Pro reakci probíhající uvnitř PRB se uvažuje rozpad prvního řádu:

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-kt}$$

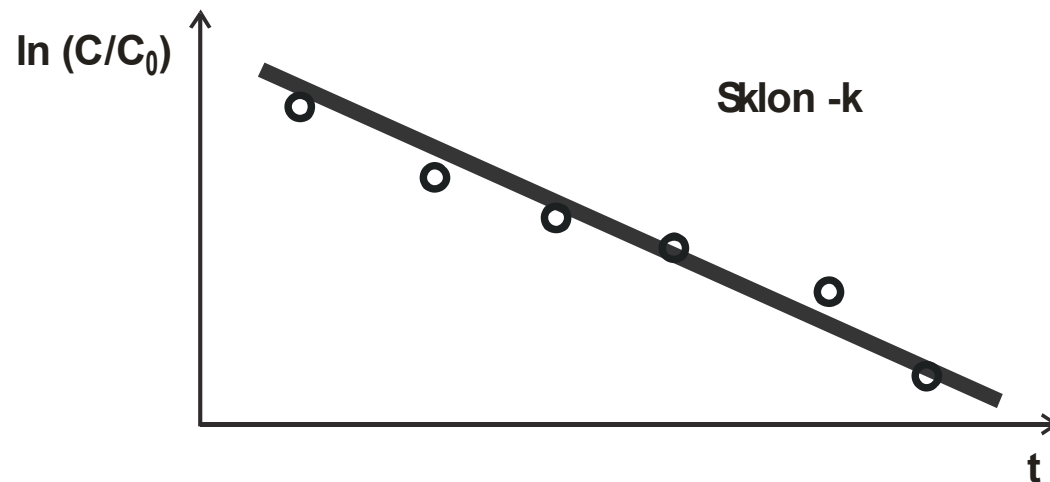
Koeficient reakce se určuje pomocí **laboratorních experimentů**

Návrh PRB: Laboratorní experiment

Vzorkováním v různých výškách při ustáleném proudění jsou získány hodnoty koncentrací pro různé doby zdržení



Návrh PRB: Laboratorní experiment



Určení
koeficientu k z
výsledků
experimentu

Poločas reakce je:

$$t_{1/2} = 0.69 / k$$

Návrh PRB: Laboratorní experiment

Určení potřebné doby zdržení τ vody v reakční bariéře na základě požadované C_{end} a známé C_0

$$\tau = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{C_{end}}{C_0}\right) = -\frac{t_{1/2}}{0.69} \ln\left(\frac{C_{end}}{C_0}\right)$$

Potřebná tloušťka stěny $b = u\tau$

u střední pórová rychlost

Koeficienty k - literatura

Chlorovaný uhlovodík	čisté železo $t_{1/2}$ hod.	komerční železo $t_{1/2}$ hod.
PCE	0,28a;5,2g	2,1-10,8b
TCE	0,67a ;7,3-9,7f	1,1-4,6b;2.8e
1,1DCE	5,5a;2,8g	15,2e
trans 1,2 DCE	6,4a	4,9b;7,9e

a Gillham and O'Hannesin (1994)

b nepublikovaná data Waterloo

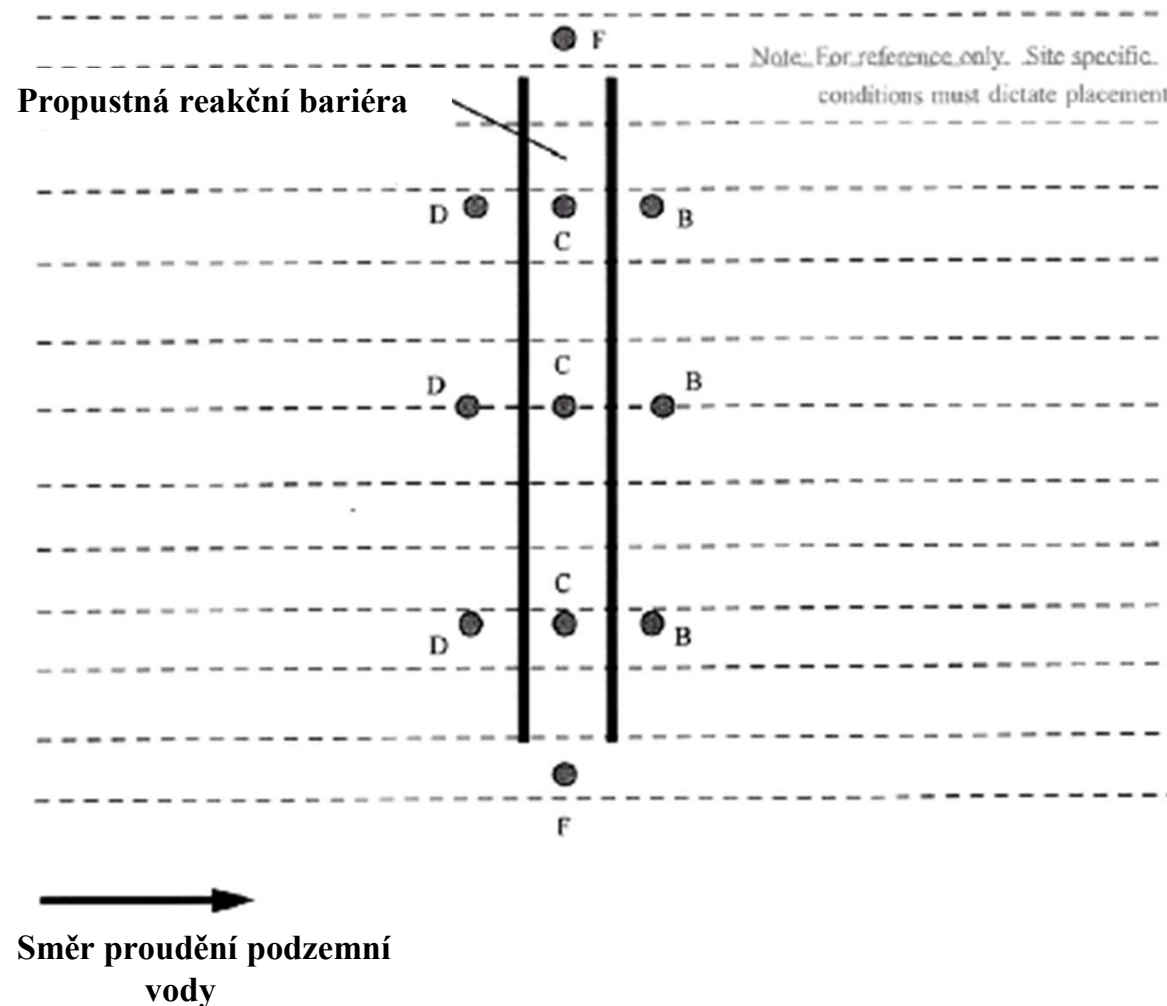
e Mackenzie (1995)

f Matheson and Trantnyek (1994)

g Schreier and Reinhard (1994)

Hodnoty vztaženy na 1 ml kapaliny a 1 m² povrchu železa

Monitoring funkce PRB



Pozorovací vrty

- B) Zjišťování efektivity odstranění kontaminace a určení rychlosti proudění
- C) Zjišťování efektivity čištění a kontrola zanášení reakčního média
- D) Monitoring kvality vody vstupující do reakční brány

Konstrukce PRB



<http://www.eti.ca/>

Hloubení pod biopolymerním výplachem

- Technologie podobná technologii hloubení těsnících podzemních stěn
- Biopolymery většinou na bázi guar gumy (E 412)
- Po vyhloubení příkopu a jeho naplnění granulovaným železem aplikovány enzymy – odbourání biopolymeru

Konstrukce PRB



<http://www.eti.ca/>

Kontinuální hloubení

- Pracovní nástroj současně hloubí, paží a plní zářez reaktivním materiálem
- Hloubka stěny max. 60 cm, hloubka 11m
- Rychlost ~450 tun železa za 6h (poprvé použito v North Carolina, 1996)

Konstrukce PRB



<http://www.eti.ca/>

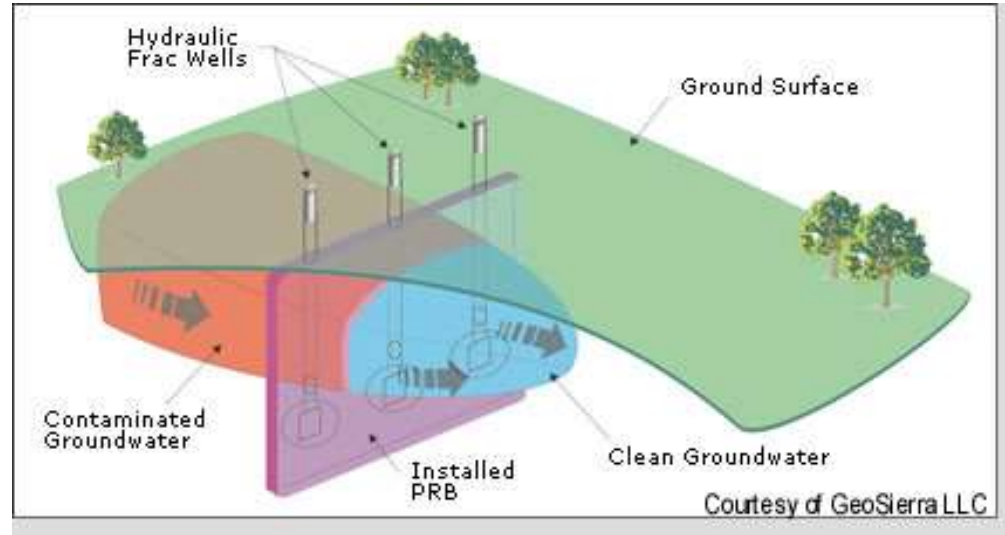
S použitím štětových stěn (sheet piling)

- Klasická metoda výkopová metoda
- Po naplnění příkopu reaktivním materiálem se štětovnice odstraní

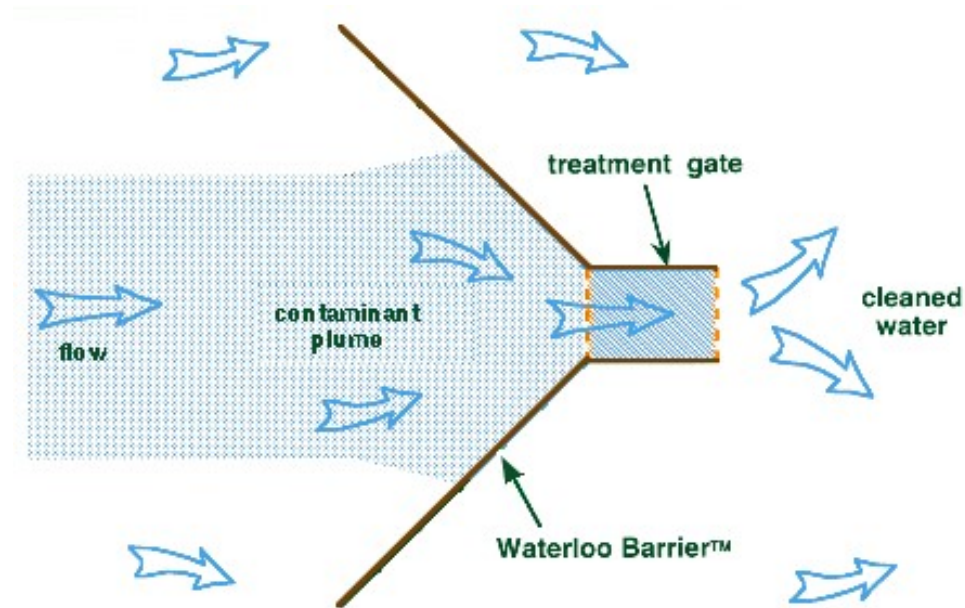
Konstrukce PRB

Alternativní metody:

- Hydraulické vertikální trhání
- Tryskková injektáž
- Pneumatické vertikální trhání
- Promíchávání

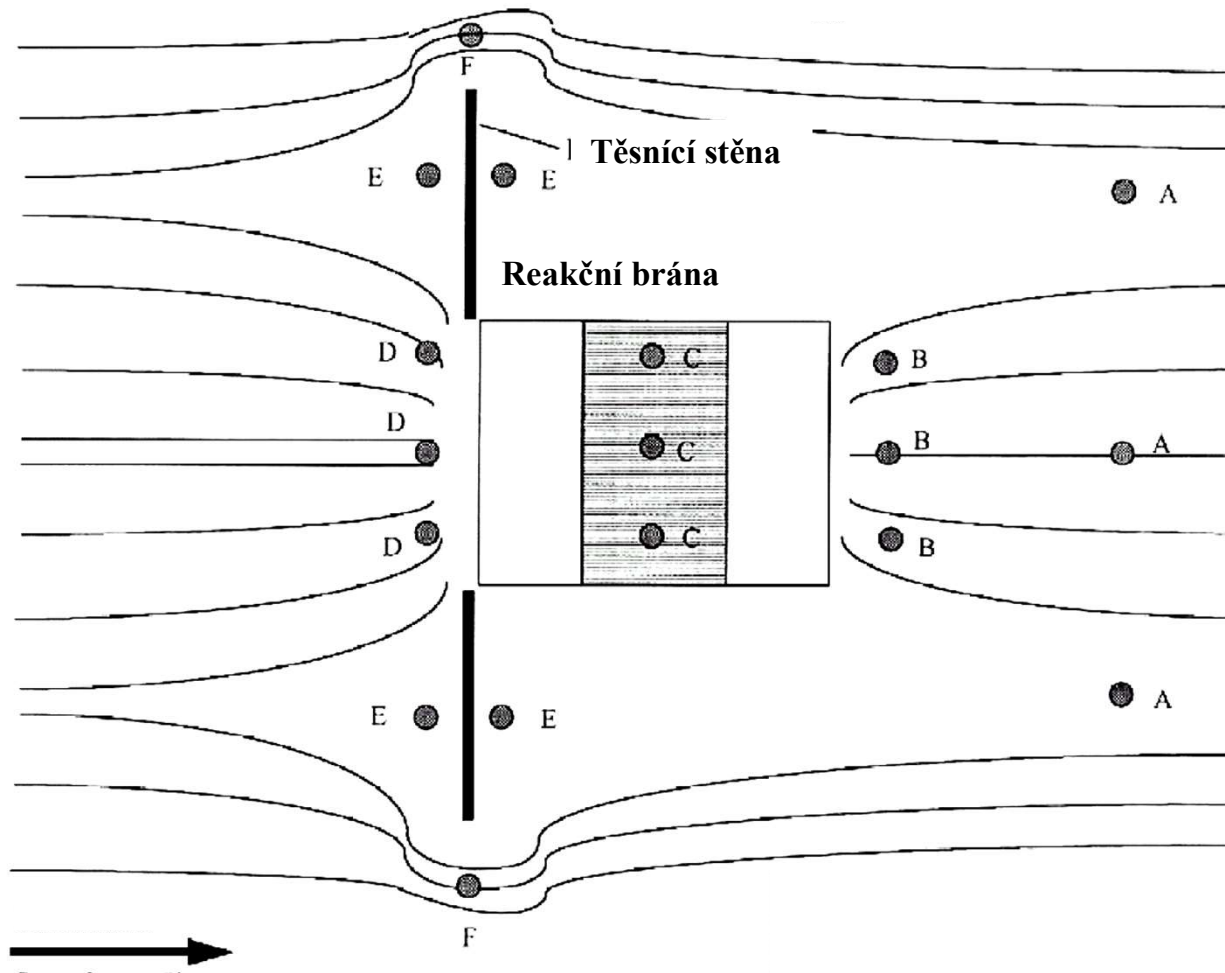


Reakční brány (*Funnel and Gate*)



- Kombinace nepropustných stěn a propustné reakční bariéry
- Usnadňuje výměnu reakčního média
- Pro návrh je zapotřebí provést podrobný hydrogeologický průzkum – nebezpečí obtékání

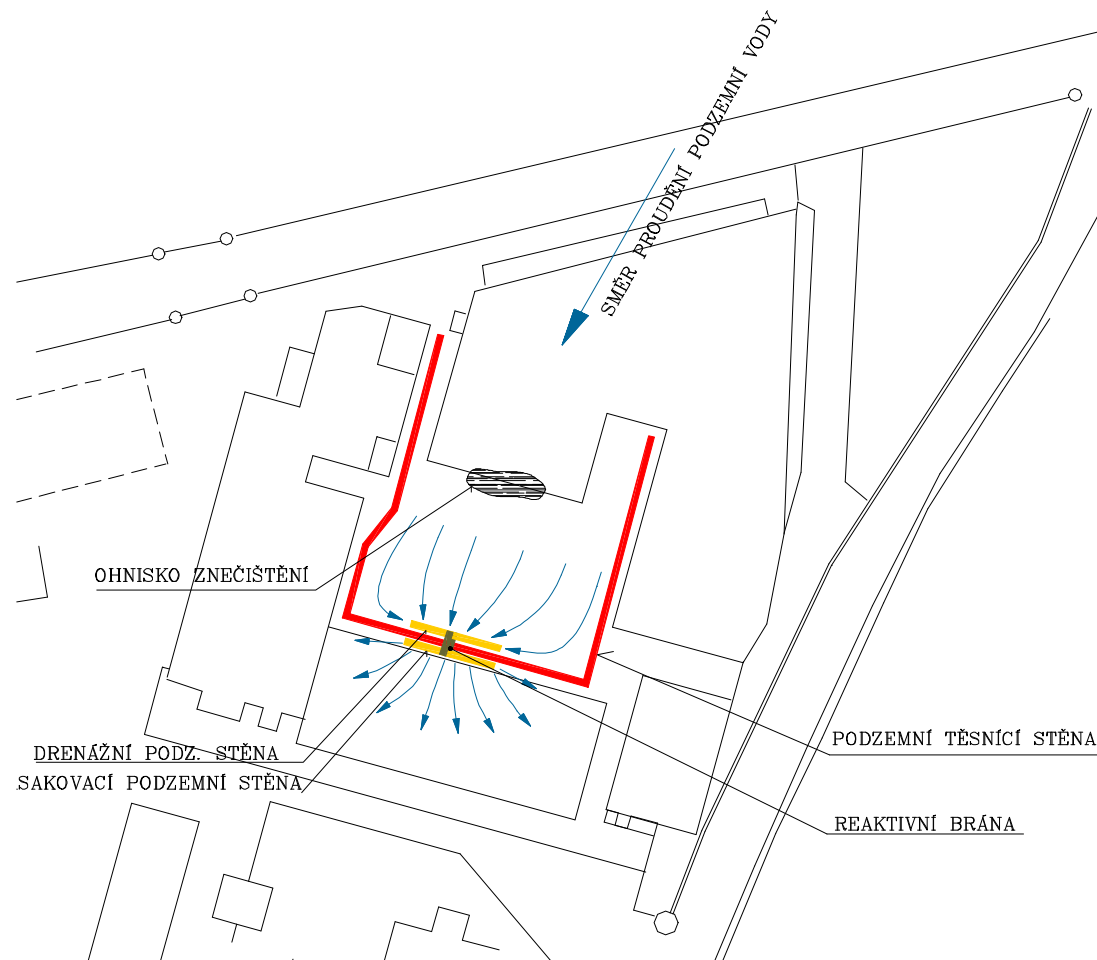
Monitoring funkce reakční brány



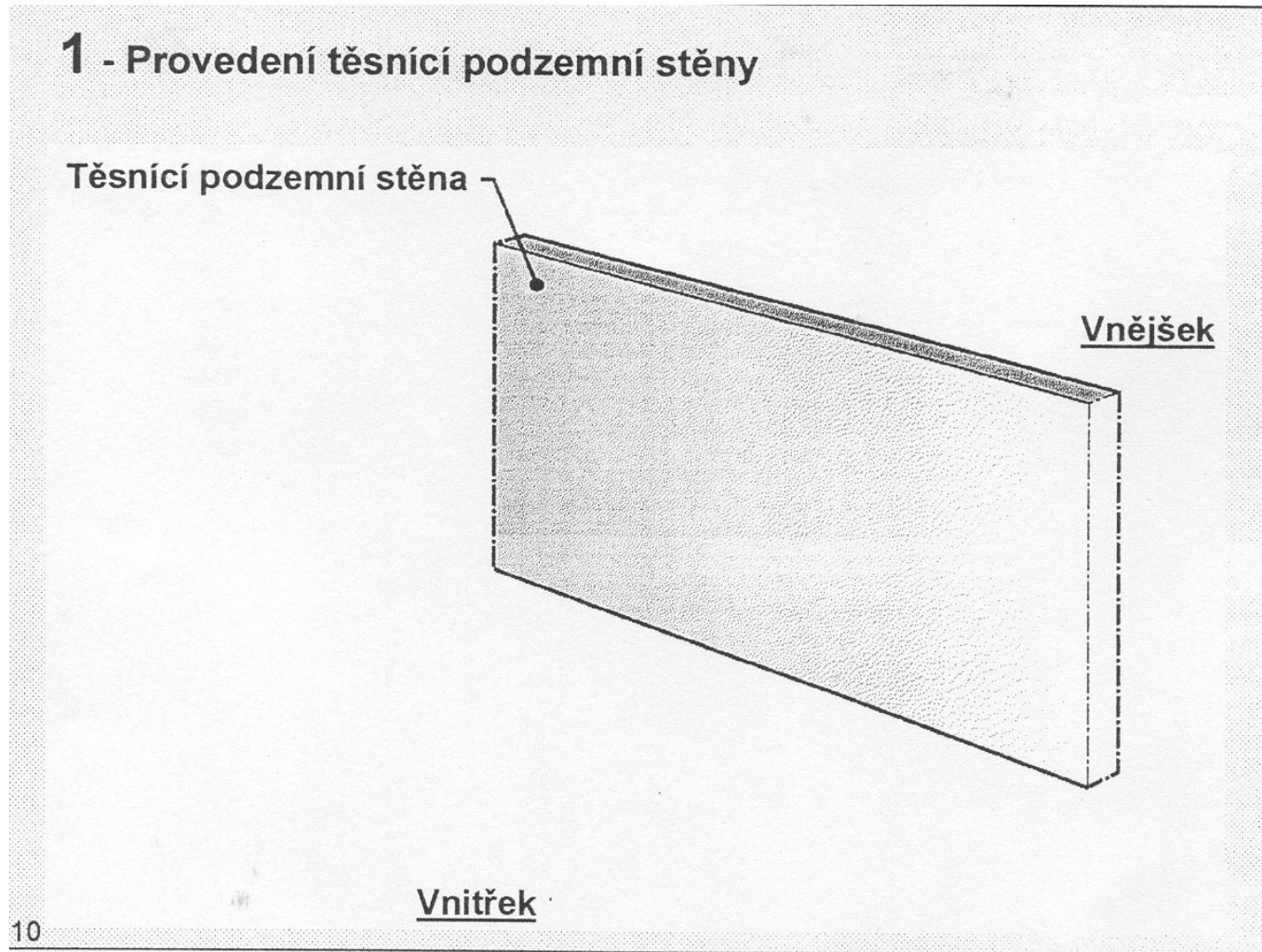
Pozorovací vrty

- A) Kontrola celkové účinnosti čištění
- B) Zjišťování efektivity odstranění kontaminace reakční bránou a určení rychlosti proudění
- C) Zjišťování efektivity čištění a kontrola zanášení reakční brány
- D) Zjišťování netěsností, podtečení nebo přetečení těsnící stěny
- E) Kontrola obtékání těsnící stěny

Reakční brána v kombinaci s drenážní stěnou

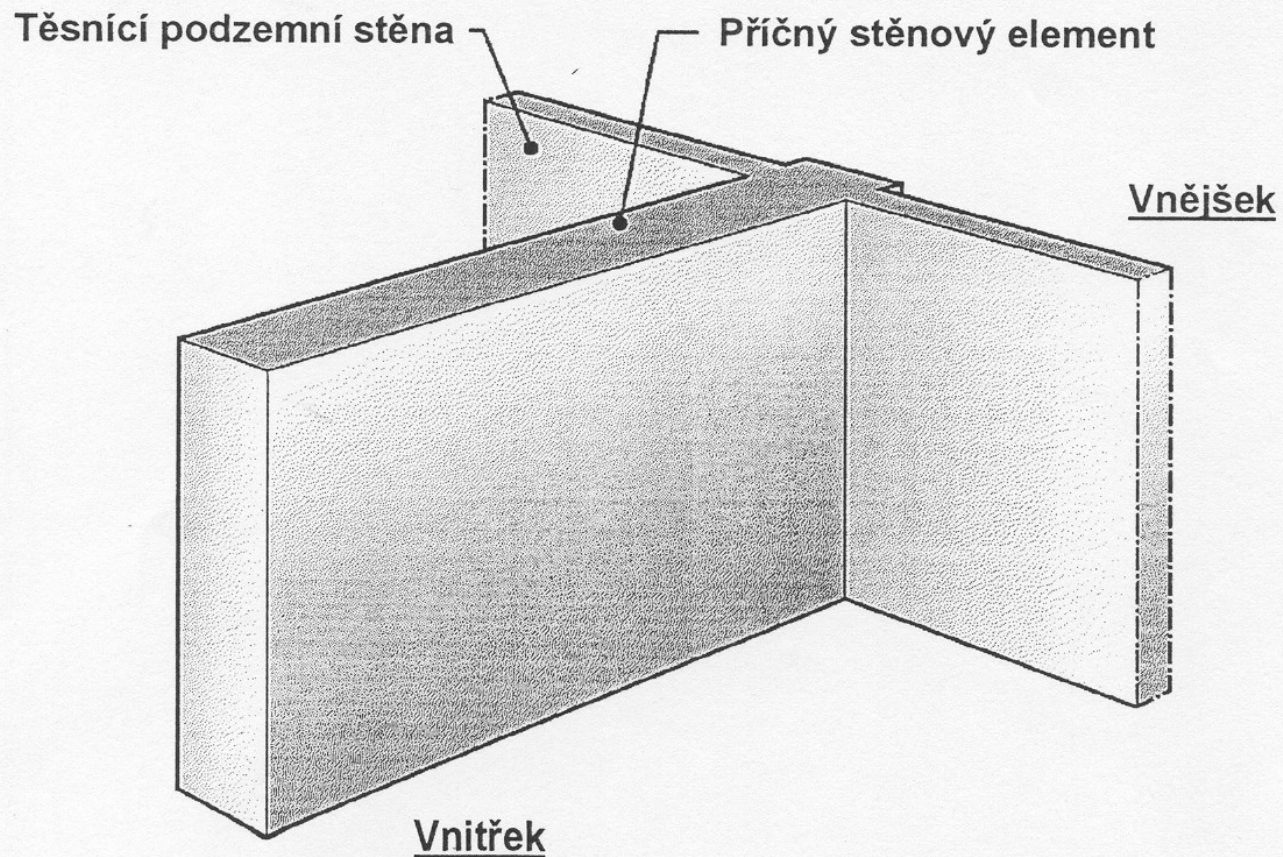


Postup provedení reakční brány



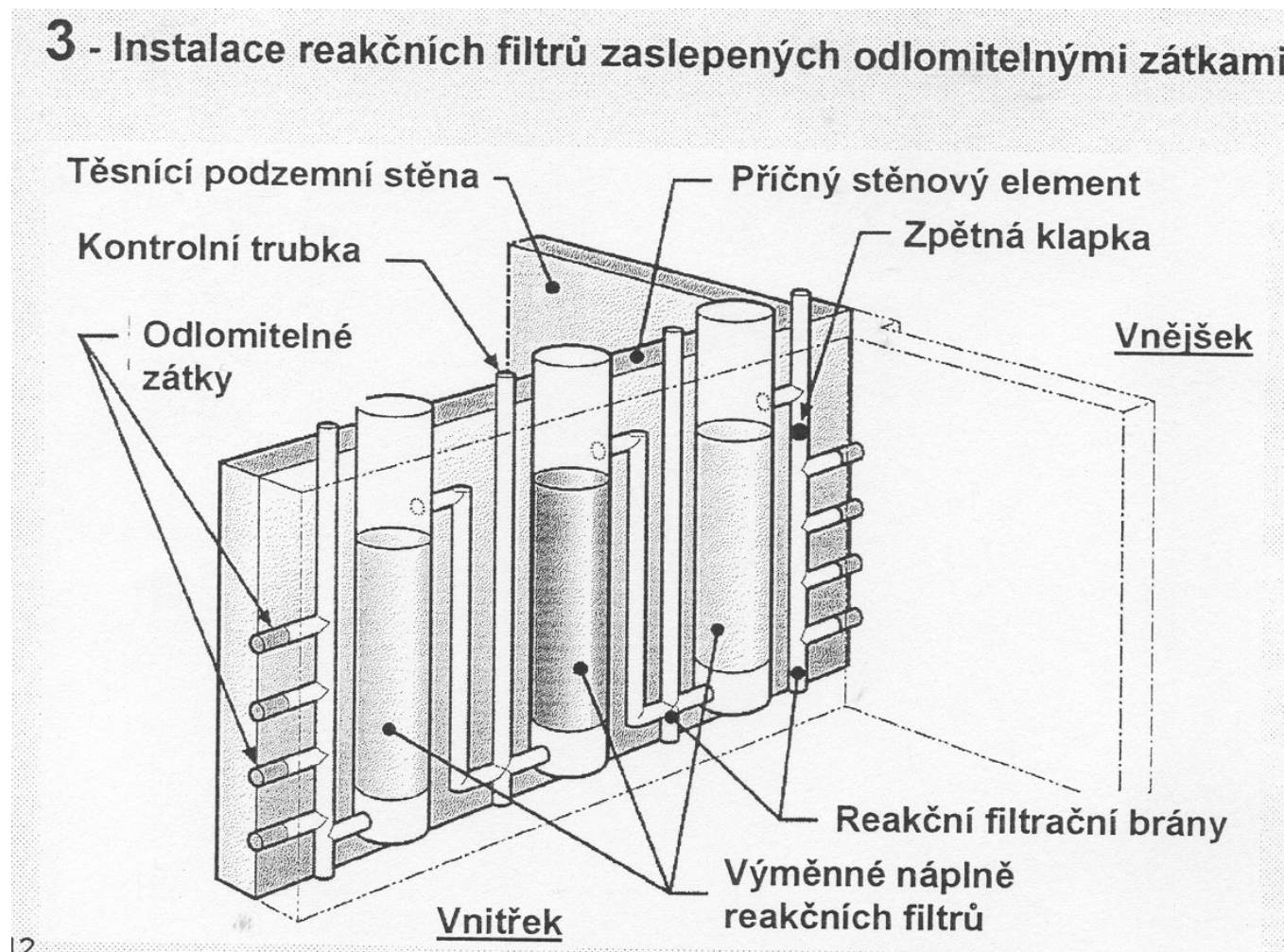
Postup provedení reakční brány

2 - Provedení příčného krátkého stěnového elementu



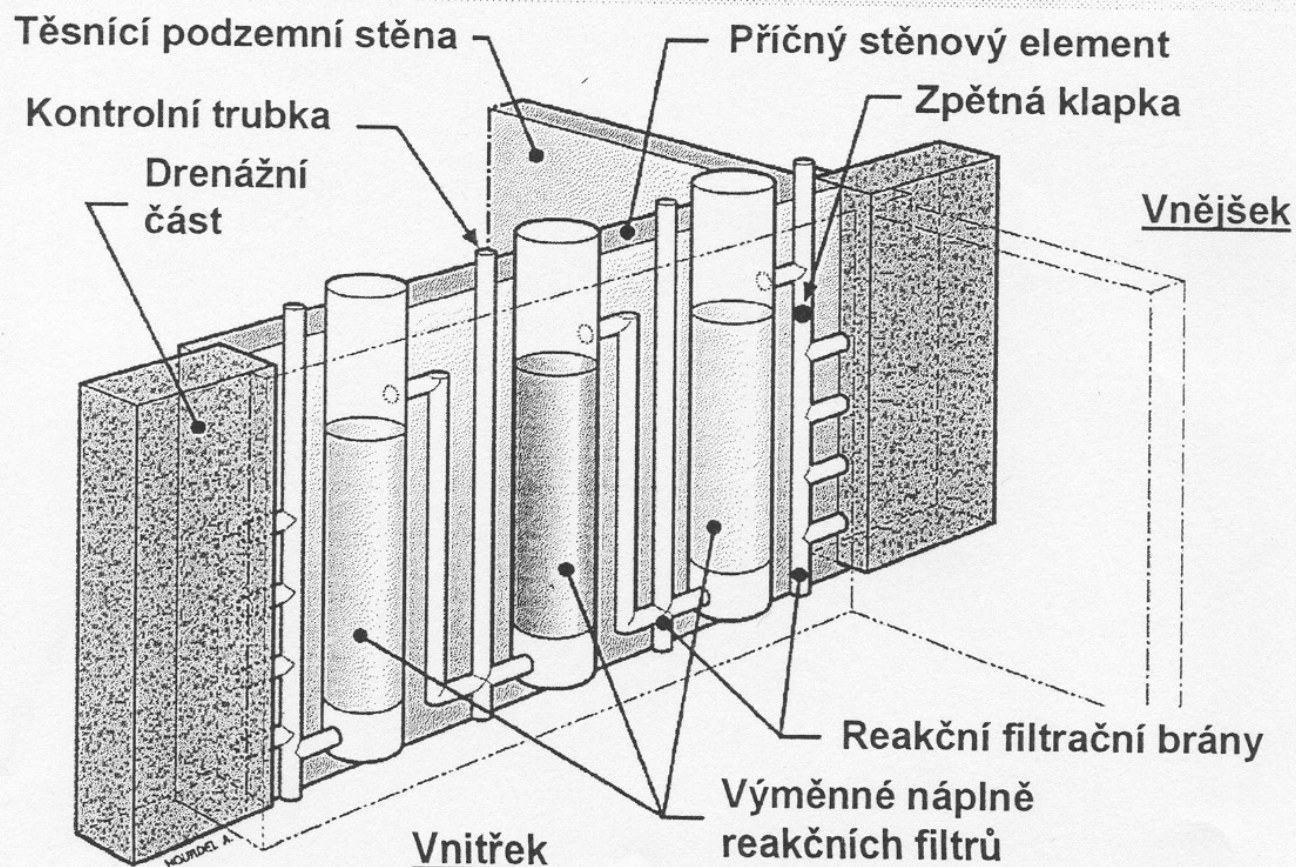
Postup provedení reakční brány

3 - Instalace reakčních filtrů zaslepených odlomitelnými zátkami

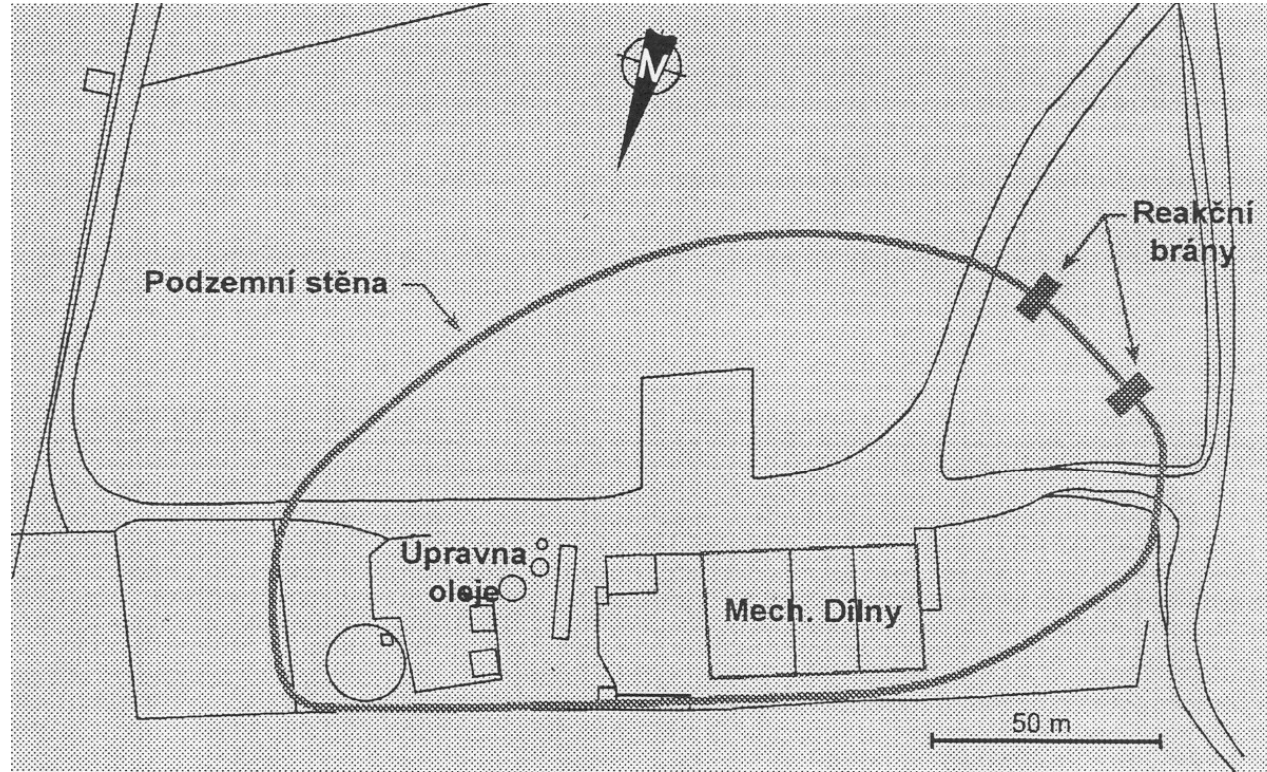


Postup provedení reakční brány

4 - Provedení drenážních částí

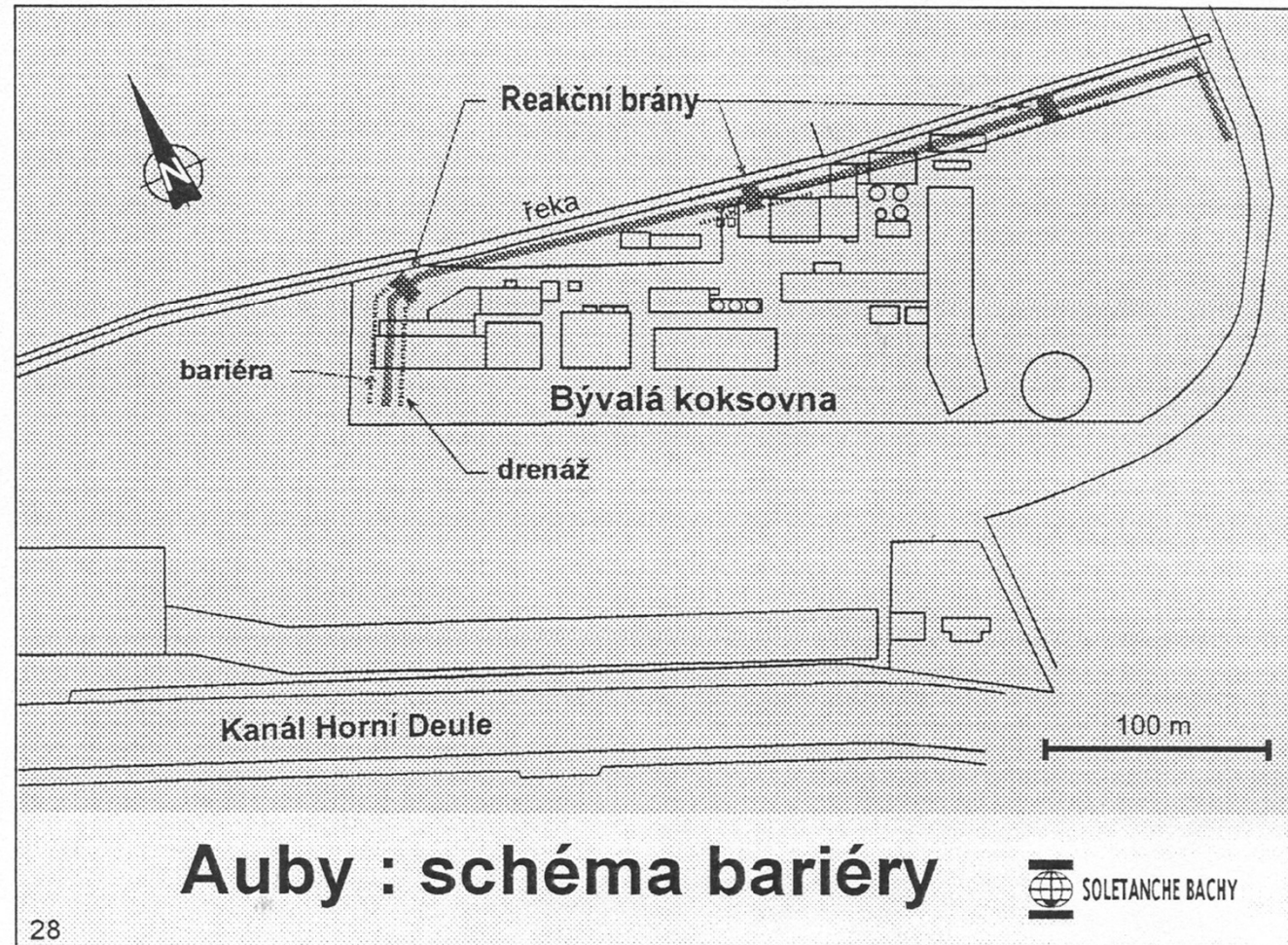
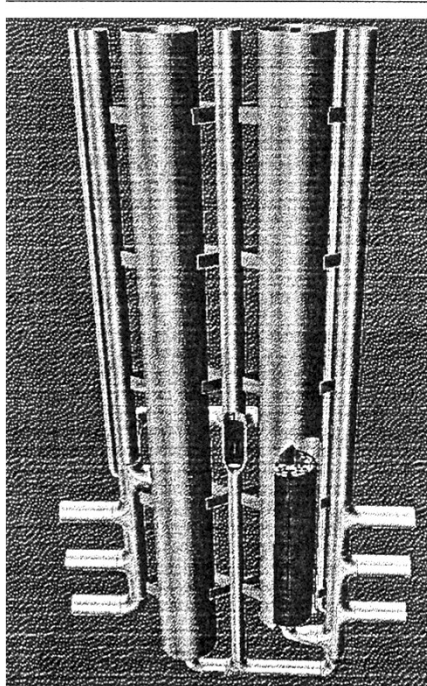


Příklady použití



**Clipper Oil : Aktivní
enkapsulace**

Příklady použití

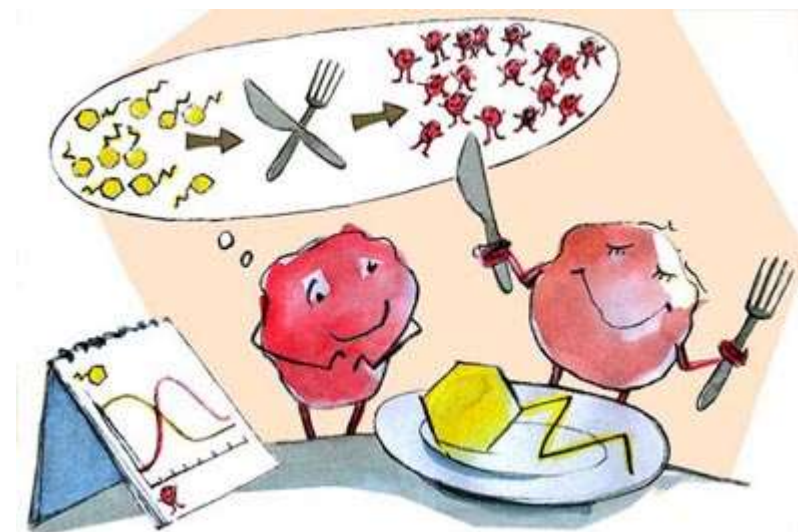


Bioremediace

Využití mikroorganismů ke zneškodnění nebo imobilizaci kontaminantu

Využívají se především tyto mikroorganismy

- Baktérie (aerobní a anaerobní)
- Houby



Historie bioremediací

- 1972** První komerční projekt: únik z potrubí společnosti Sun Oil, Ambler, Pennsylvania, USA
- 80.** Léta zaměření na vývoj nových bakterií (bioinženýrství). Nebylo docíleno očekávaných výsledků
- dosud** Návrat k přírodním mikroorganismům, vývoj se zaměřuje na jejich lepší využití

Mechanismy bioremediací

Mikroorganismy zneškodňují organické kontaminanty v procesu metabolismu nebo kometabolismu.

Organické látky dodávají:

uhlík – stavební materiál buněk

elektrony – zdroj energie

Buňky katalyzují oxidaci organických chemikálií (dárců elektronů). Přebytkové elektrony z organické látky musí být spotřebovány **příjemci elektronů**.

Příjemci elektronů

Aerobní podmínky:

kyslík

V anaerobních podmínkách:

dusičnany (nitráty)

mangan

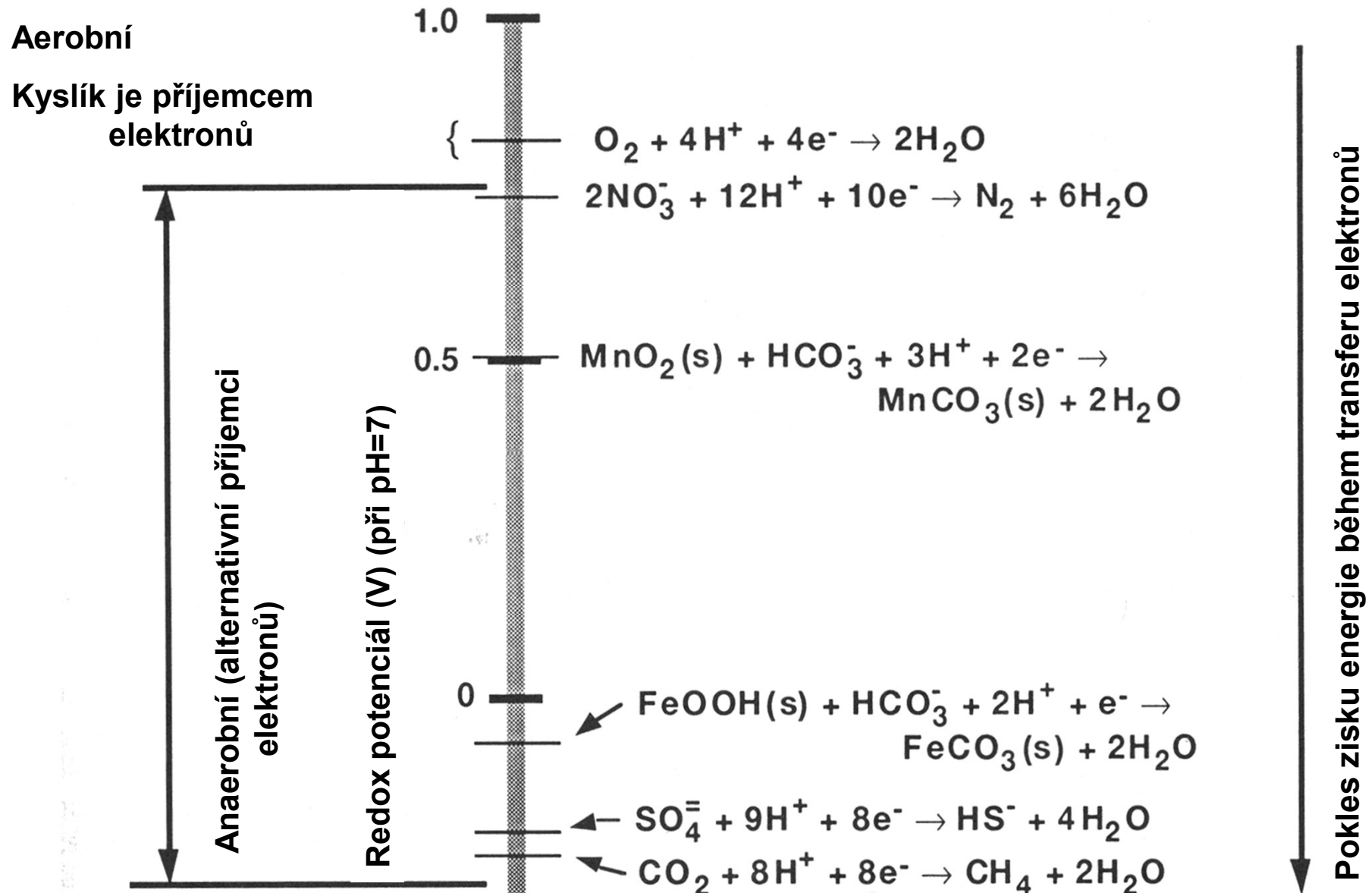
železo

sírany (sulfáty)

Mikroorganismy potřebují také základní nutrienty

např. dusík a fosfor

Oblasti účinnosti příjemců elektronů



Populace bakterií

Růst je velmi rychlý pokud je přítomna “potrava” – zdroj uhlíku. Populace se pak zdvojnásobuje každých 45 minut.

Čisté půdy obsahují 100 až 1000 aerobních bakterií na gram půdy.

Populace vzrůstá na 10^5 při dostatečném přísunu uhlíku.

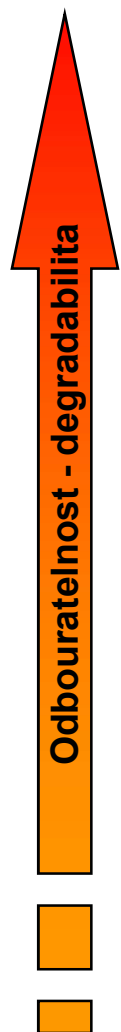


Vhodné podmínky pro bioremediace

- Dostatečně velká populace bakterií
- Přítomnost příjemců elektronů
- Přítomnost nutrientů (dusík a fosfor)
- Chemikálie netoxické pro bakterie (NAPL ve fázi často toxický)
- Dostatečný zdroj uhlíku pro růst bakterií (což může být v rozporu s limity pro toxické látky)

Zdroj informací o metabolických cestách, reakcích
<http://umbbd.msi.umn.edu/>

Relativní schopnost biodegradace



Jednoduché uhlovodíky

odbouratelnost klesá se vzrůstem molární hmotnosti

Aromatické uhlovodíky

Alkoholy, estery

Nitrobenzeny a éter

Chlorované uhlovodíky

degradabilita klesá se zvyšujícím se počtem chlorových substitucí – vysoce chlorované látky (např. PCB) a chlorovaná rozpouštědla jsou špatně odbouratelné

Pesticidy

Bioremediační technologie

EX-SITU

Kompostování

vhodné pro ropné uhlovodíky

“Biopiling” ex-situ řízená biodegradace v haldách

vhodné pro ropné uhlovodíky do koncentrací cca
50000 ppm

Obhospodařování (landfarming)

aplikace organické hmoty a následné zavlažování a
orba

Kompostování

Kompostování – degradace mikroorganismy za zvýšené teploty

- Typické rozmezí teploty 55 – 65°C
- Teplo produkují mikroorganismy
- Snížení objemové hmotnosti a dodávka organického uhlíku - sláma, vojtěška, mrva, dřevní štěpka
- Rozhrnutí do dlouhých řádek
- Řádky jsou pravidelně strojově obraceny – promíchávání
- Monitoring pH, teploty, koncentrace kontaminantů

Kompostování v řádcích



http://www.rskw.com/compost_turners.htm

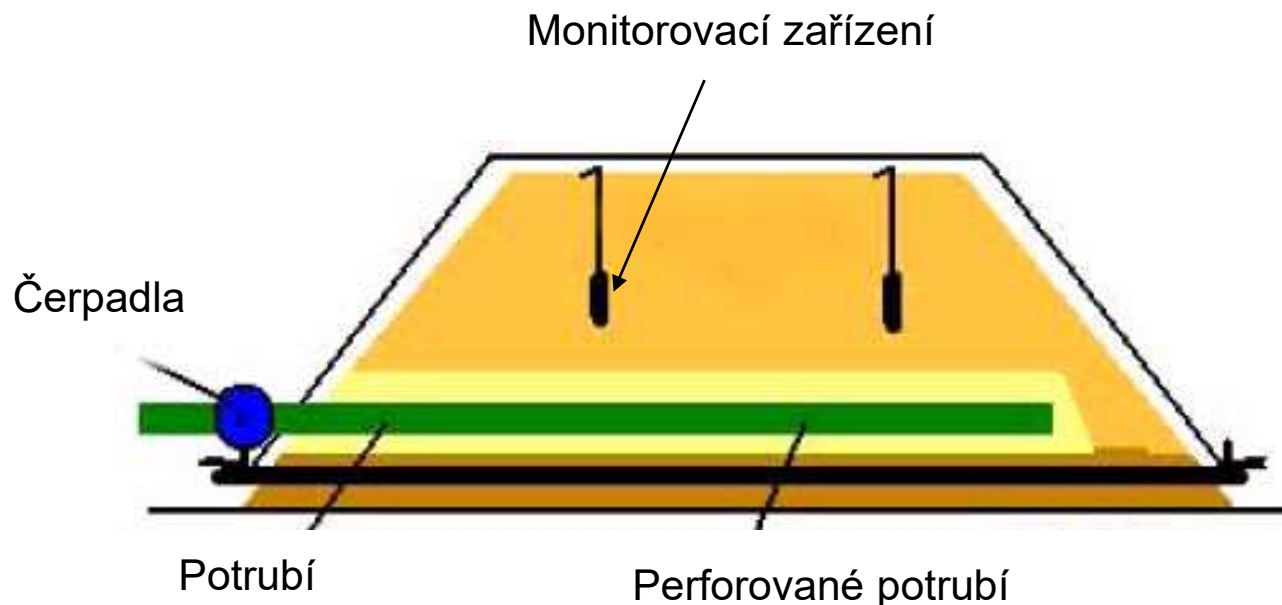
Kompostování v řádcích



<http://www.tipner.co.uk>

Ex-situ řízená bioremediace “Biopiling”

- Půda je smíchána s přísadami a umístěna na vhodnou plochu
- Při navážení zeminy je instalováno provzdušňovací zařízení
- Navážka max. 6 m vysoká, zakrytá PE folií



Ex-situ řízená bioremediace “Biopiling”



“Biopiling” - optimální podmínky

Faktor	Optimální hodnota
Vlhkost půdy	25-85% saturace
Obsah kyslíku	>0.2 mg/L Rozp. Kyslíku >10% vzduchem zaplněných pórů
REDOX potenciál	Eh > 50 mV
Nutrienty	C:N:P = 120:10:1 (poměr molárního množství)
Teplota	15-45°C
pH	5.5 – 8.5

Bioremediační technologie IN-SITU

Obohacování in situ nenasycené zóny

Biostimulace – dodávání živin do půdního prostředí.

Bioventing

dodávání kyslíku provzdušňování půdy

Biosparging

provzdušňování saturované zóny

Obohacování nasycené zóny

podpora růstu bakterií a kometabolických procesů,
dodávání alternativních příjemců elektronů

Bioremediace IN-SITU

Postup přípravy projektu

1) Průzkum v terénu

- Nedochází ke vzrůstu kontaminace?

2) Laboratorní zkoušky

- Počet bakterií
- Rychlosti bakteriální aktivity
- Bakteriální adaptace
- Koncentrace anorganického uhlíku
- Koncentrace elektronových akceptorů
- Vedlejší produkty anaerobní aktivity
- Tvorba meziproduktů metabolických procesů
- Poměr mezi nedegradovatelnými a degradovatelnými složkami

Bioremediace IN-SITU

Postup přípravy projektu pokračování.....

3) Poloprovazní experiment in-situ

- Stimulace růstu bakterií v rámci části kontaminované lokality
- Měření rychlosti spotřeby elektronového akceptoru
- Monitorování nebiodegradovatelné stopovací látky
- Značovací kontaminanty

4) Modelování

- Modelování abiotického hmotnostního úbytku kontaminantu (rozpuštění, transport, vypařování)
- Přímé modelování!

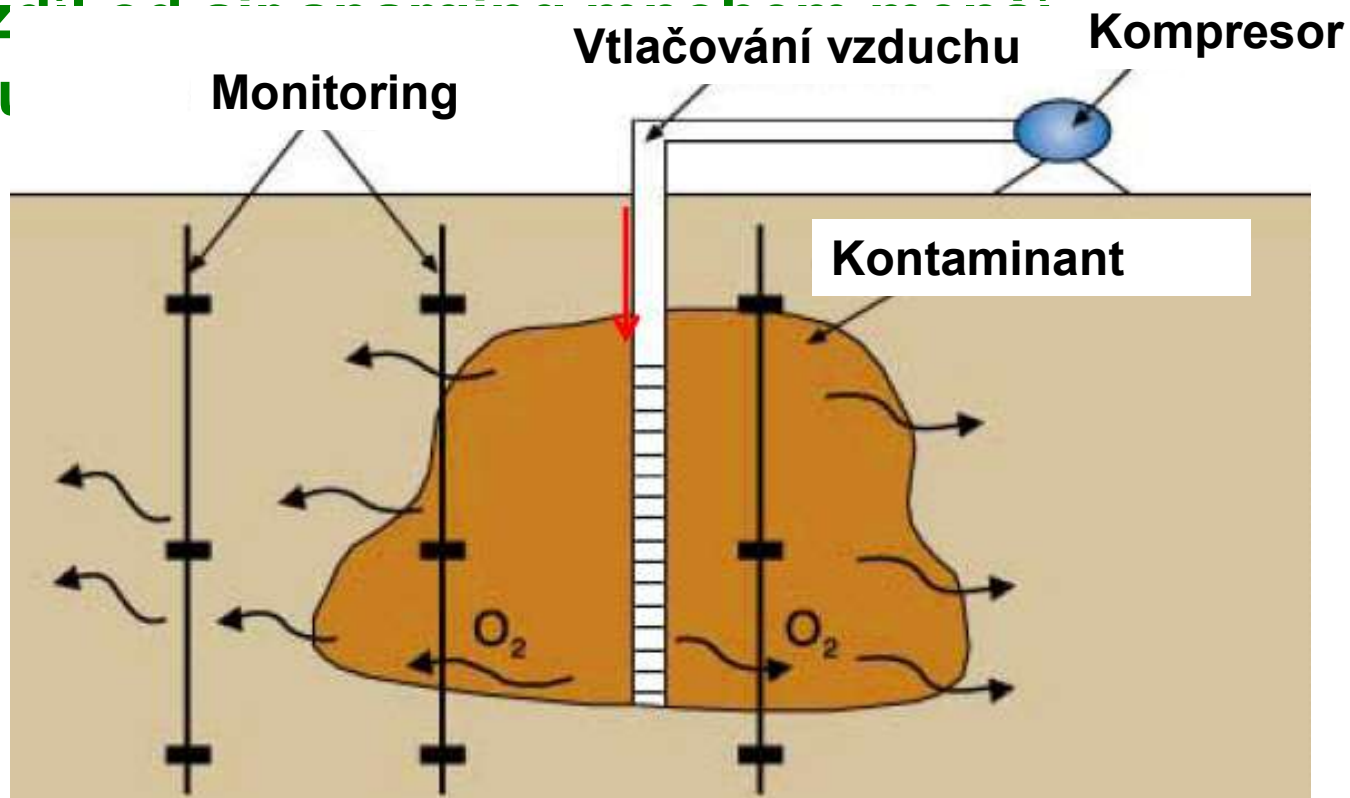
5) Realizace?

Bioventing

Doplňování kyslíku (příjemce elektronů) v **nenасыcené zóně** vtačováním nebo odsáváním vzduchu.

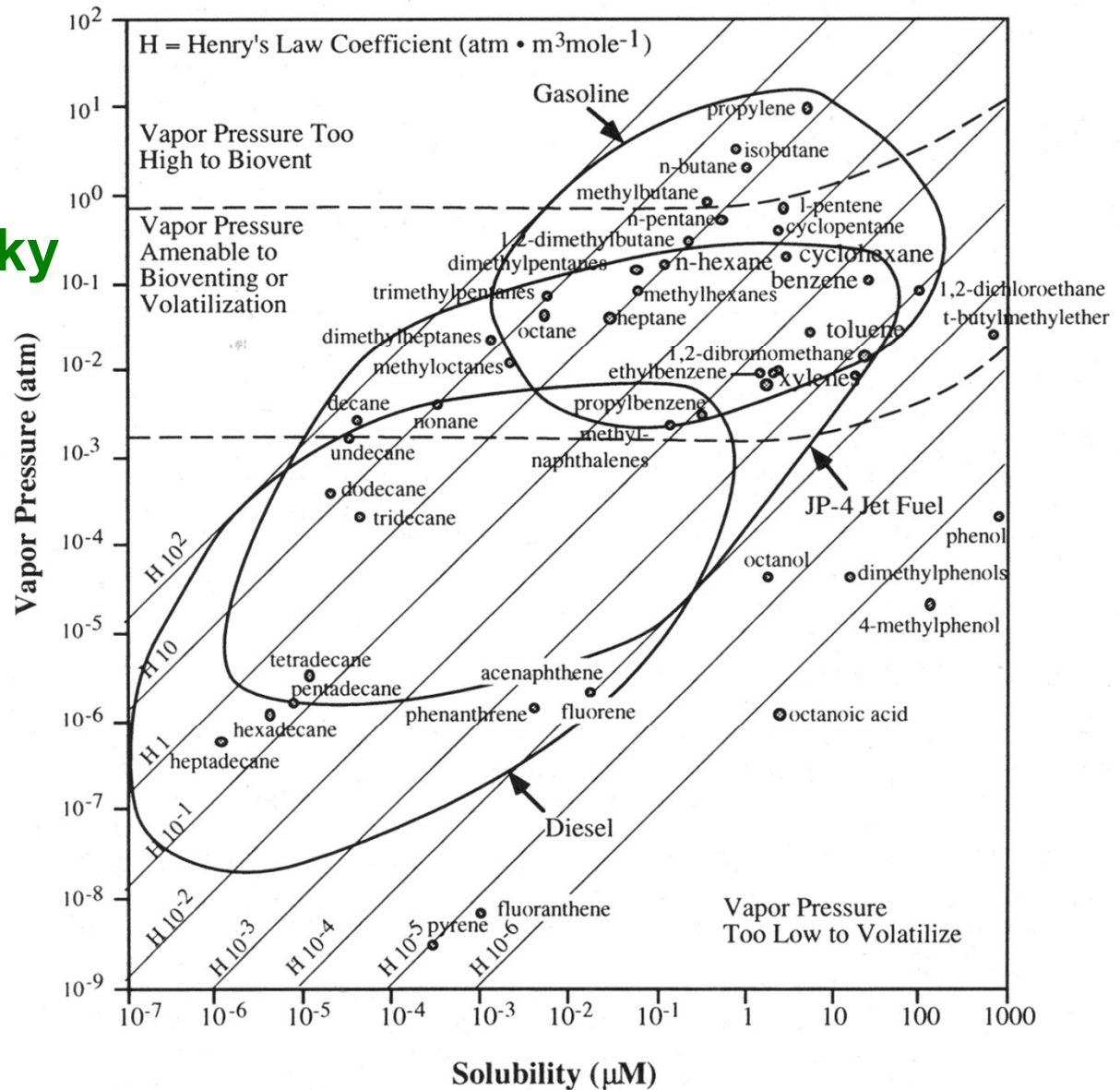
Použitelné především pro degradaci ropných uhlovodíků.
Metoda také použita pro PAH.

Na rozdíl od **bioremediace** **vzduch**



Bioventing

Oblast účinnosti
bioventingu pro
některé uhlovodíky



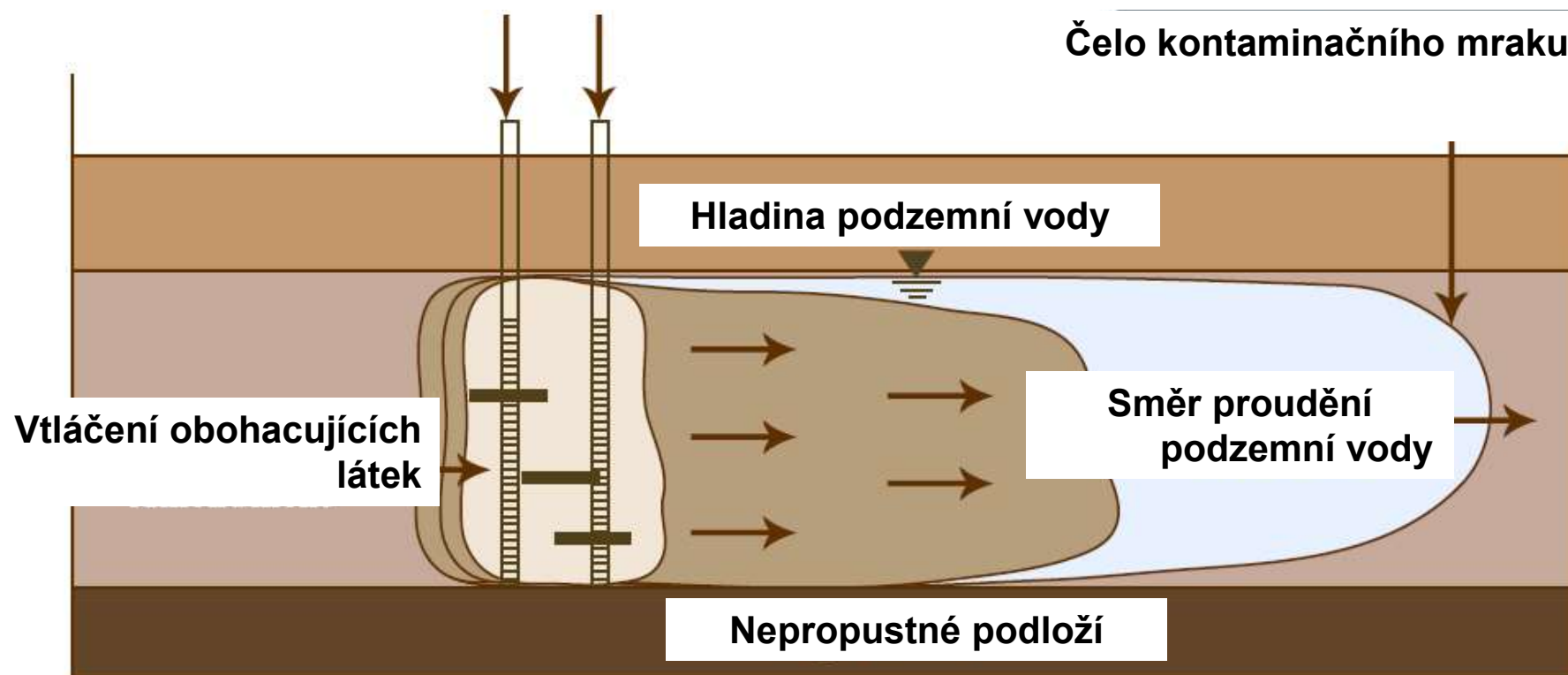
Orientační doba potřebná k biodegradaci

	Doba landfarmingu (dny)	Doba kompostování (dny)	Doba komp. s podtl. aerací - bioventing (dny)
Benzen	80-105	60-70	50-58
Toluen	55-79	30-40	20-28
Ethyl-benzen	20-29	22-28	20-26
Xylen	180-206	70-78	60-68
Rop. uhl. celkem	-	184-230	130-184

VIRARAGHAVAN, T.; MIHIAL, D.; THOMSON, R.B. A MORTIN M.D.: Bioremediation of a petroleum - contaminated site - a feasibility analysis. <<http://ce.ecn.purdue.edu/~alleman/w3-piwc/papers/virara.html>>

Obohacování nasycené zóny

Použitelné pro ropné látky a omezeně pro chlorované uhlovodíky



Obohacování nasycené zóny

Technologie obohacování

vsakování vrty

vsakovací příkopy

infiltrace (závlaha)

Chemické látky (zdroj uhlíku) vhodné pro obohacování

acetát, etanol, laktát, rostlinný olej

Obohacování podzemní vody příjemci elektronů

kyslík, peroxid vodíku, methan, nitrát

Bioremediace– case studies

French Limited Superfund Site (Crosby, Texas, USA)

kontaminanty: benzo(a)pyrene, VC, benzene

Koncentrace před remediací: 400-5000 mg/kg

množství zeminy: 300 000 tons

technologie: managed slurry phase bioremediation + in situ
bioremediace

koncetrace po remediaci : 7 – 43 mg/kg

náklady: \$ 49 000 000

More at: <http://www.clu-in.org/products/costperf/BIOREM/French.htm>

Bioremediace – case studies

Brown Wood Preserving Superfund Site (Live Oak, Florida (USA))

kontaminanty: PAH (benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluorantene)

koncentrace před: 100-208 mg/kg

Množství půdy: 6200 m³

technologie: land farming

koncentrace po remediaci: 23 – 92 mg/kg

trvání: 18 months (1989-1990)

náklady: \$ 565 400, approx \$90 / m³

More at: <http://www.clu-in.org/products/costperf/LNDTREAT/Brown.htm>

Literatura

M. Kubal, J. Burkhard, M. Březina, VŠCHT, Praha 2002,
<http://www.vscht.cz/uchop/CDmartin/8-nejcasteji/3-2.html>

VIRARAGHAVAN, T.; MIHIAL, D.; THOMSON, R.B. A MORTIN M.D.: Bioremediation of a petroleum - contaminated site - a feasibility analysis.
<<http://ce.ecn.purdue.edu/~alleman/w3-piwc/papers/virara.html>>

Norris et al. Handbook of Bioremediation, Lewis publishers, 1994

MIT Open courseware Civil and Environmental Engineering » Waste Containment and Remediation Technology, Spring 2004 <http://ocw.mit.edu/OcwWeb/Civil-and-Environmental-Engineering/1-34Spring2004/LectureNotes/index.htm>

Literatura

- Databáze rozpadu toxických chemických látek <http://umbbd.ahc.umn.edu/>
- Paulo C. Gomesa, Mauricio P.F. Fontes*,b, Aderbal G. da Silvab, Eduardo de S. Mendonçab and André R. Nettoc, *Soil Science Society of America Journal* 65:1115-1121 (2001)
- Císlerová M. a Vogel T., Transportní procesy. Skriptum ČVUT (1998)
- <http://www.natur.cuni.cz/~pcoufal/> Separační metody
- <http://staff.bath.ac.uk/chsataj/CH10094%20lectures%201-4.pdf>