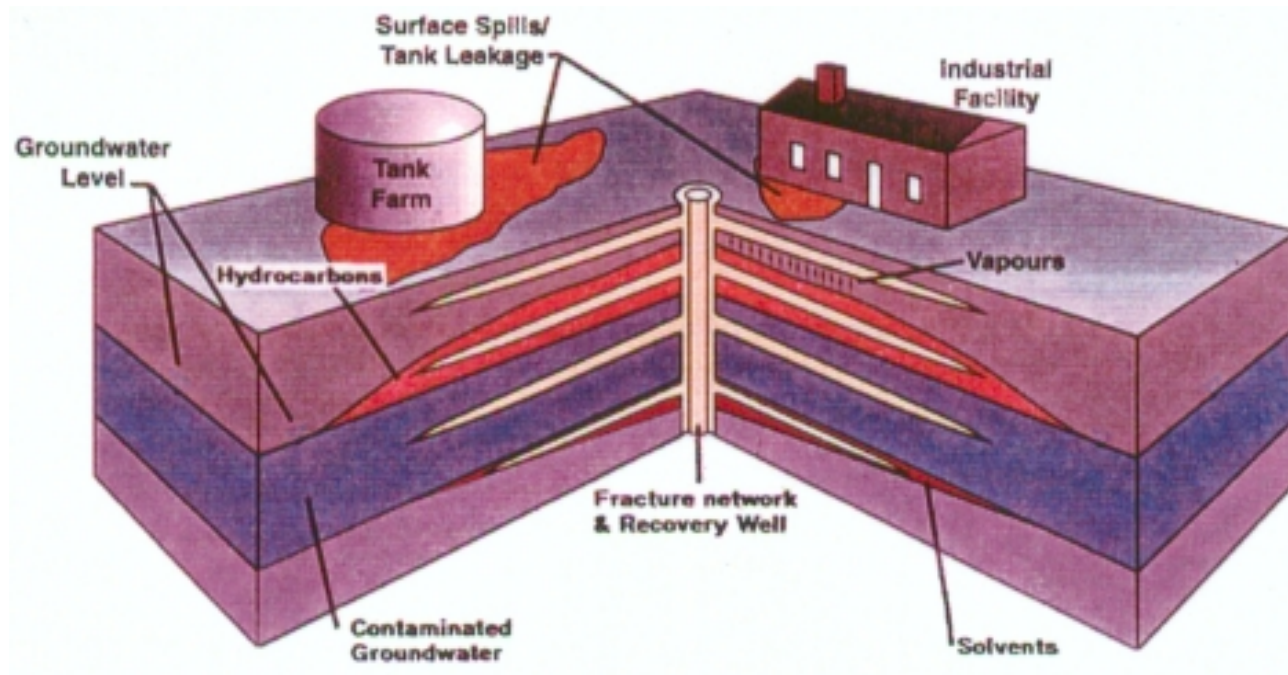


Rizikové látky v půdě

SANACE - Metody dekontaminace II.

Monitored Natural Attenuation, Fracturing, Lasagna process, Electrokinesis, Phytoextraction

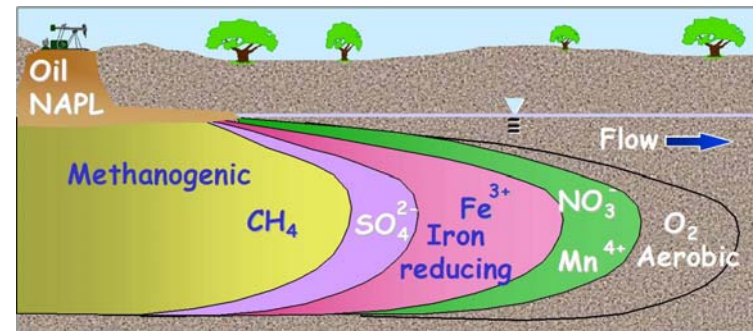


MNA - Monitored Natural Attenuation (monitorovaná přírodní atenuace)

- attenuation = zeslábnutí, zmenšení, útlum
- tak jako oheň spotřebovává svíčku, stejně prostředí spotřebovává znečištění
- definice EPA: **spoléhání na přírodní procesy k dosažení cílů sanace pro danou lokalitu**
- **neznamená – nic nedělání**, ponechání osudu
- **není základní** samozřejmou metodou **sanace**
- jako **samostatná** metoda musí být použita velmi **obezřetně**
- musí být **posouzena s jinými alternativami** a zvolena jen když splňuje vytyčená kritéria (limity sanace) v rozumném čase (do 30 let)
- může být fyzikální, chemická i biologická
- procesy atenuace pro ropné látky: biodegradace, disperze, rozředění, chemické reakce, vytěkání, sorpce, destrukce

součásti MNA

- požadované součásti MNA:
 - kontrola – odstranění zdroje znečištění
 - monitorování šíření znečištění
- nutné podmínky MNA:
 - charakteristická data pro lokalitu
 - analýza rizik



demonstrování efektivity MNA

historická chemická data ukazující jasný trend poklesu objemu látky nebo koncentrace

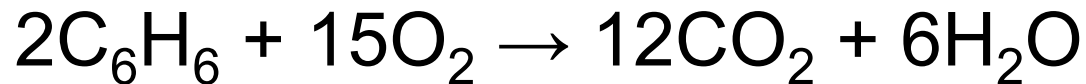
hydrogeologická nebo geochemická data demonstrující nepřímo procesy MNA

polní studie mikrokosmu, které přímo demonstrují procesy MNA

přirozené procesy při rozpadu ropných látek

aerobní biodegradace

kyslík je příjemcem elektronu



indikátory aerobní biodegradace

snížení rozpuštěného kyslíku

(3 mg rozp. kyslíku jsou potřeba

k metabolizování 1 mg of benzenu)

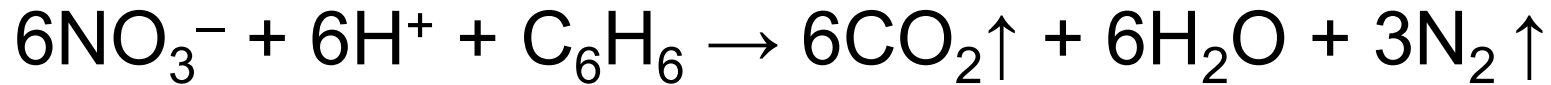
snížení koncentrace uhlovodíků

posloupnost aerobní biodegradace

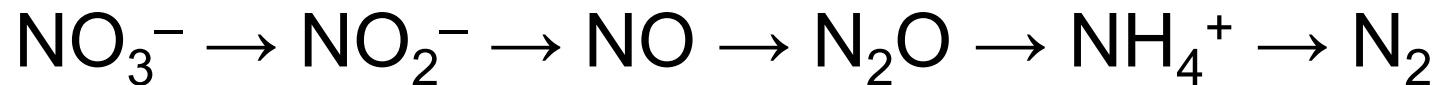
etyl benzen, toluen, benzen, xylen

denitrifikace

nitrát je příjemcem elektronů



ve skutečnosti k tomuto procesu dochází v několika krocích, ovlivněno různými bakteriemi



indikátory biodegradace denitrifikací

snížení obsahu nitrátů

snížení koncentrace uhlovodíků

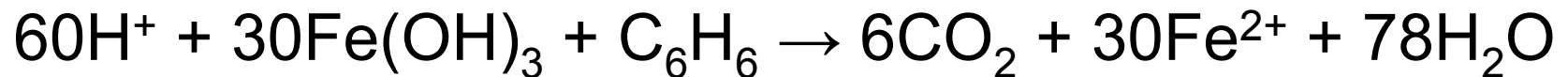
přítomnost denitrifikačních bakterií

redukční podmínky (rozp. kyslík < 1 mg/L)

redukce železa

nerozpustné trojmocné železo je příjemcem elektronů

je redukováno na dvojmocné



indikátory biodegradace redukcí železa

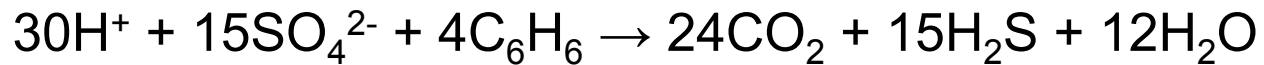
vzrůst rozpuštěného železa

pokles koncentrace uhlovodíků

žádný nebo malé koncentrace rozpušť. kyslíku

redukce sulfátů

sulfát je příjemcem elektronů

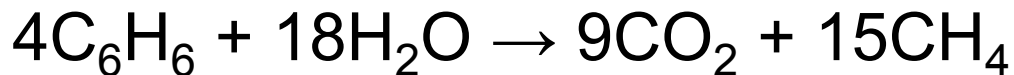


methanogeneze

(fermentace metanu)

není redoxní ale fermentační reakcí

probíhá ve vysoce anaerobních podmínkách



indikátory metanogeneze

vzrůst koncentrace metanu a oxidu uhličitého

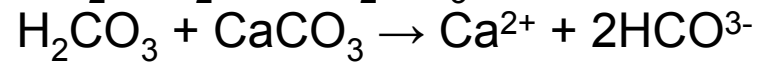
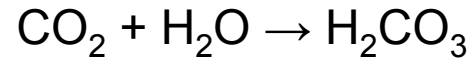
snížení koncentrace uhlovodíků

žádný nebo malé koncentrace rozpuště. kyslíku

přítomnost metanogenních bakterií

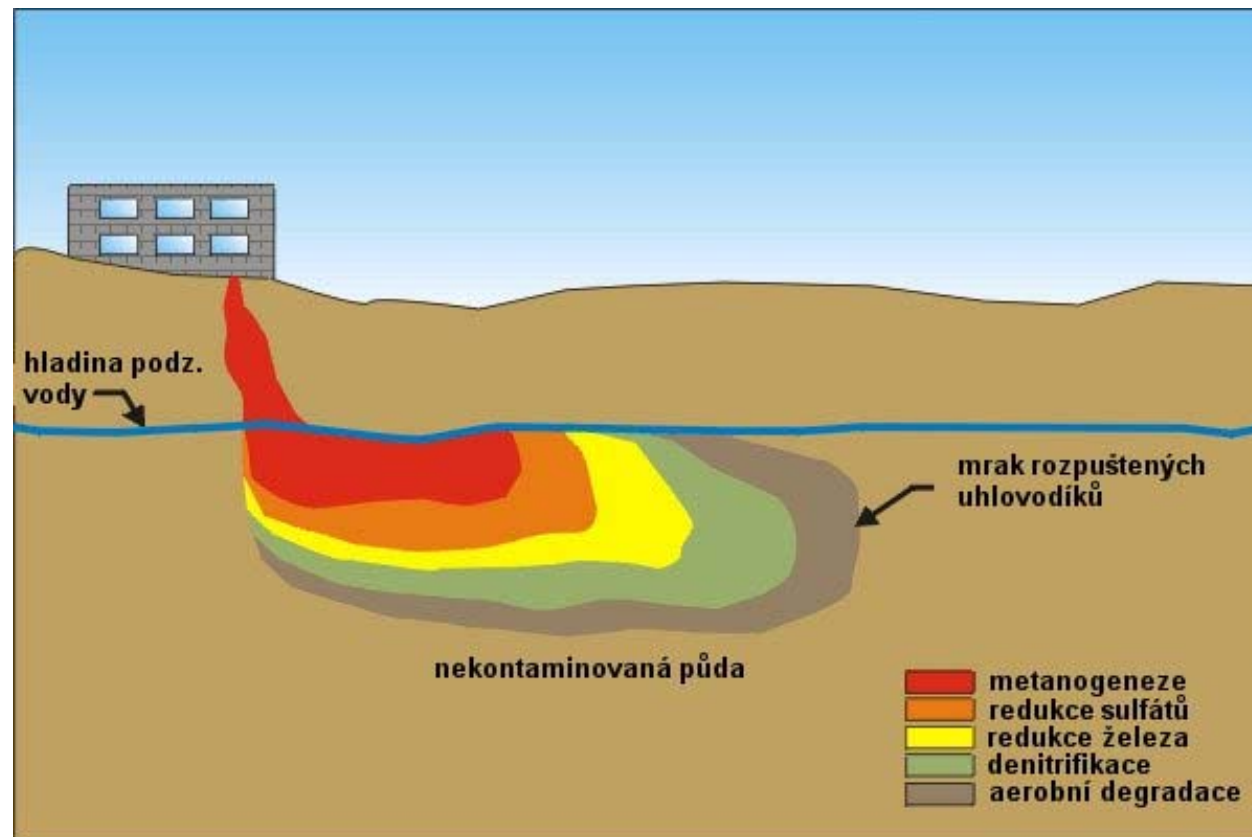
neutralizace oxidu uhličitého

všechny degradační procesy uhlovodíků produkují CO_2



neutralizace CO_2 zvyšuje alkalitu prostředí

posloupnost procesů MNA



analytický protokol MNA

podzemní voda

celkové množství uhlovodíků – potvrdit jejich pokles

aromatické uhlovodíky – potvrdit pokles BTEX

kyslík – potvrdit spotřebu, redoxní prostředí

nitráty – potvrdit spotřebu

dvojmocné železo – potvrdit produkci

sulfáty – potvrdit spotřebu

metan – potvrdit produkci

alkalita – potvrdit produkci CO_2 a jeho neutralizaci

oxidačně redukční prostředí – potvrdit geochemické podmínky – pH, teploty, vodivost

potvrdit jednovrstevnost systému podzemních vod

biologické podmínky

potvrdit přítomnost aerobních bakterií

těkavé mastné kyseliny – meziprodukt biodegradace komplexních organických sloučenin

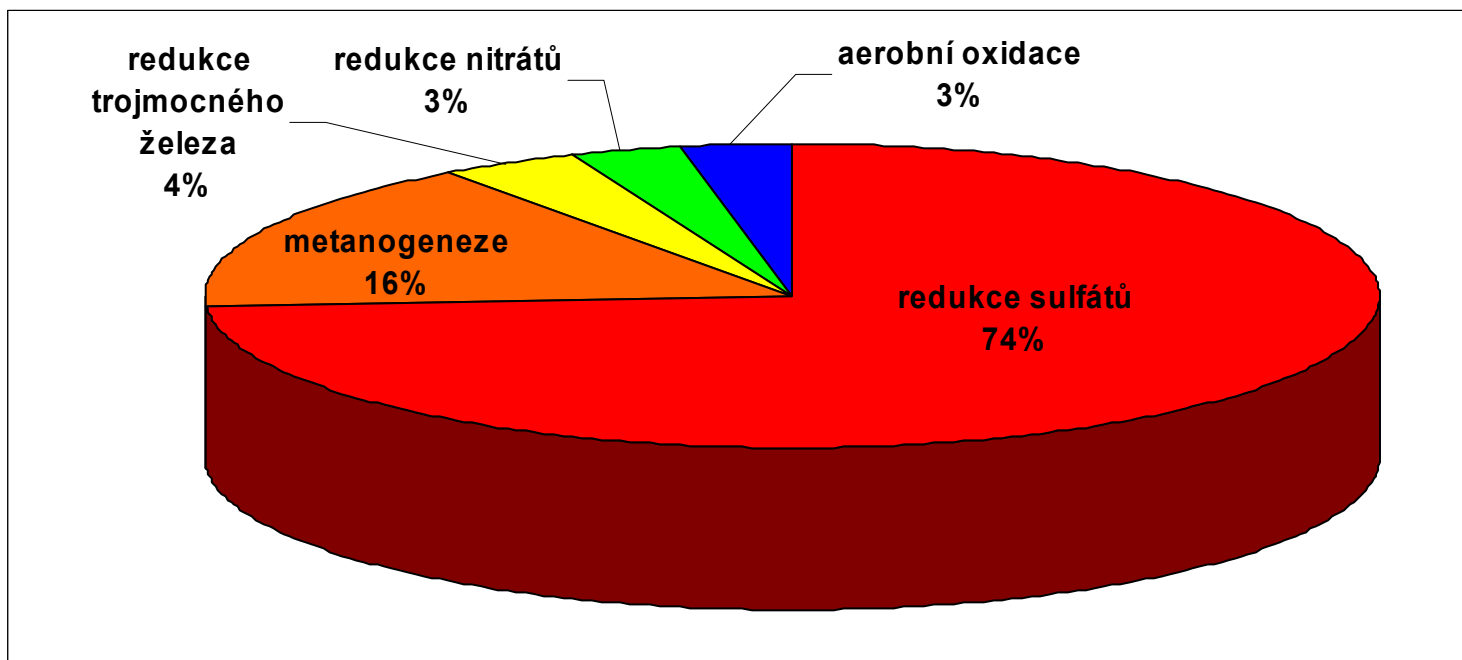
studie mikrokosmu – potvrdit že biodegradace probíhá



relativní podíl procesů na biodegradaci BTEX

zdroj: <http://www.afcee.brooks.af.mil/er/ert/download/natattenfuels.ppt>

průměr 42 lokalit, MNA praktické časové limity: 9 dní – 9 let, v průměru 1 rok



Vliv koncentrace H₂ (ng/L) na jednotlivé procesy

denitrifikace < 0.1, redukce železa 0.2 - 0.8, redukce sulfátů 1 - 4

dechlorinace (u chlor. uhlovodíků) > 1, metanogeneze 5 - 20

Bioscreen

Model pro odhad procesů přírodní atenuace

BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System
 Air Force Center for Environmental Excellence Version 1.3

Hill AFB
 UST Site 870
 Run Name

Data Input Instructions:
 115 → 1. Enter value directly...or
 ↑ or 0.02 → 2. Calculate by filling in grey cells below. (To restore formulas, hit button below).
 Variable* → Data used directly in model.
 20 → Value calculated by model. (Don't enter any data).

1. HYDROGEOLOGY
 Seepage Velocity* Vs 1609.1 (ft/yr)
 or
 Hydraulic Conductivity K 8.1E-03 (cm/sec)
 Hydraulic Gradient i 0.048 (ft/ft)
 Porosity n 0.25 (-)

2. DISPERSION
 Longitudinal Dispersivity* alpha x 28.5 (ft)
 Transverse Dispersivity* alpha y 2.9 (ft)
 Vertical Dispersivity* alpha z 0.0 (ft)
 or
 Estimated Plume Length Lp 1450 (ft)

3. ADSORPTION
 Retardation Factor* R 1.2 (-)
 or
 Soil Bulk Density rho 1.7 (kg/l)
 Partition Coefficient Koc 38 (L/kg)
 Fraction Organic Carbon foc 8.00E-04 (-)

4. BIODEGRADATION
 1st Order Decay Coeff* lambda 6.9E+0 (per yr)
 or
 Solute Half-Life t-half 0.10 (year)
or Instantaneous Reaction Model
 Delta Oxygen* DO 5.78 (mg/L)
 Delta Nitrate* NO3 17 (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe2+ 11.3 (mg/L)
 Delta Sulfate* SO4 100 (mg/L)
 Observed Methane* CH4 0.414 (mg/L)

5. GENERAL
 Modeled Area Length* 1450 (ft)
 Modeled Area Width* 320 (ft)
 Simulation Time* 5 (yr)

6. SOURCE DATA
 Source Thickness in Sat.Zone* 100 (ft)
 Source Zones:
 Width* (ft) | Conc. (mg/L)*
 50 | 0.07
 25 | 2.8
 100 | 9
 25 | 2.8
 50 | 0.07

Source Decay (see Help):
 SourceHalfife* Infinite (yr)
 Soluble Mass ↑ or
 In NAPL, Soil Infinite (Kg)

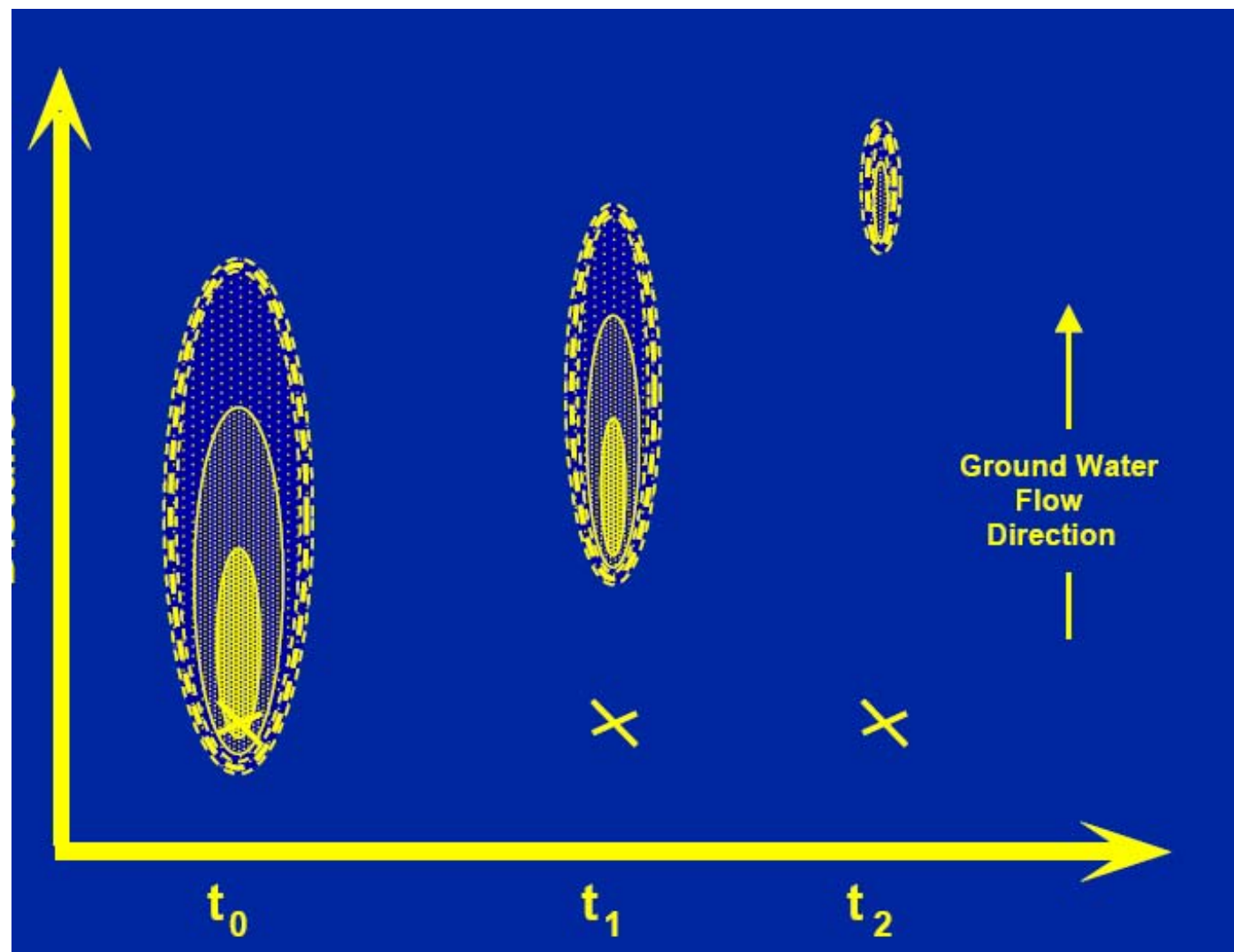
7. FIELD DATA FOR COMPARISON
 Concentration (mg/L) 9.0 8.0
 Dist. from Source (ft) 0 145 290 435 580 725 870 1015 1160 1305 1450

8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:
 RUN CENTERLINE View Output
 RUN ARRAY View Output
 Help Recalculate This Sheet
 Paste Example Dataset
 Restore Formulas for Vs, Dispersivities, R, lambda, other

Vertical Plane Source: Look at Plume Cross-Section and Input Concentrations & Widths for Zones 1, 2, and 3
 View of Plume Looking Down
 Observed Centerline Concentrations at Monitoring Wells
 If No Data Leave Blank or Enter "0"

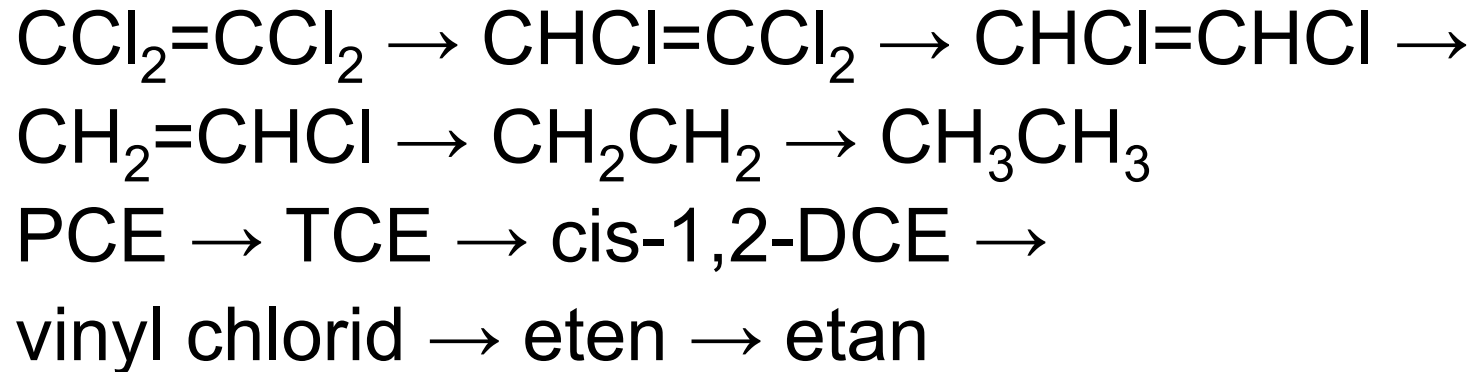
Bioscreen - aplikace

vzdálenost



čas

Anaerobní degradace PCE a TCE



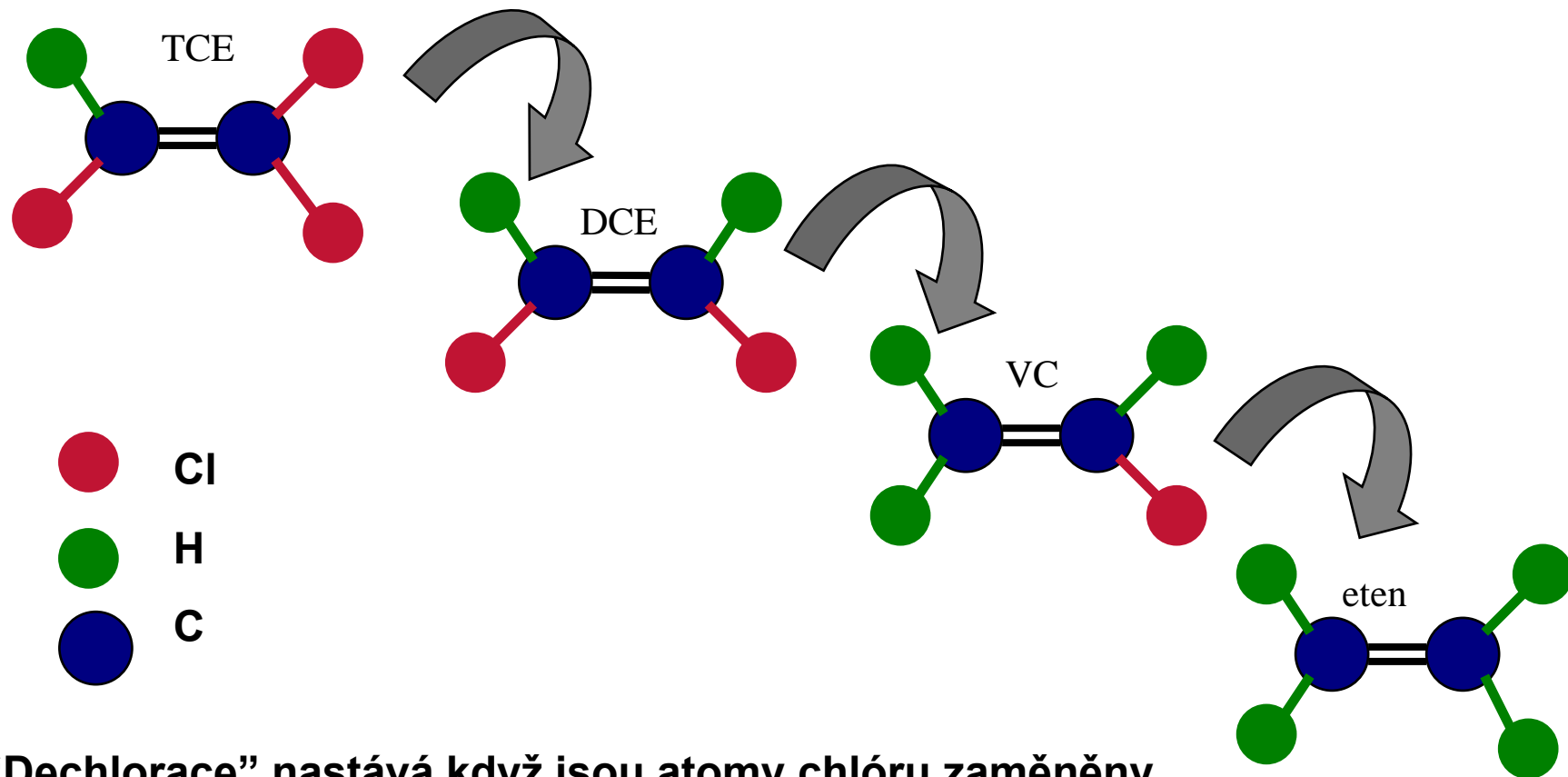
redoxní podmínky:

redukce sulfátů PCE \rightarrow DCE, TCE \rightarrow DCE

metanogeneze PCE \rightarrow eten, TCE \rightarrow eten

vedlejší produkty degradace: CO₂, etan, eten, chlorid

Transformace chlorovaných etenů

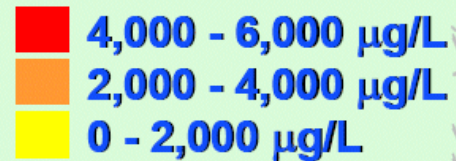
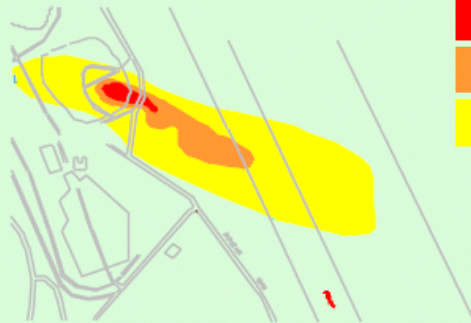


“Dechlorace” nastává když jsou atomy chlóru zaměněny atomy vodíku. V tomto případě je výsledným produktem eten, který je neškodný.

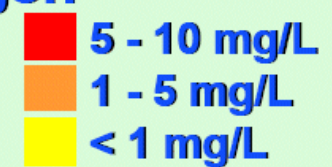
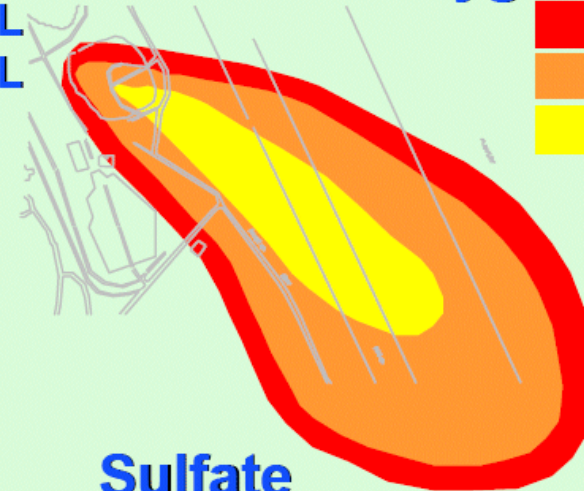
Případ z praxe – Plattsburgh Air Force Base, New York

BTEX and Electron Acceptors

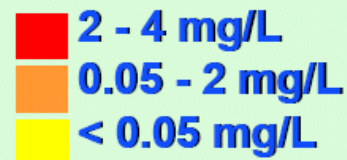
Total BTEX



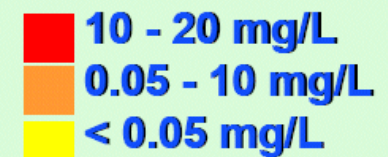
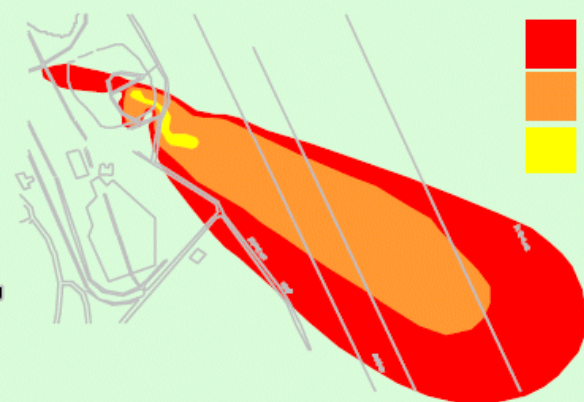
Dissolved Oxygen



Nitrate



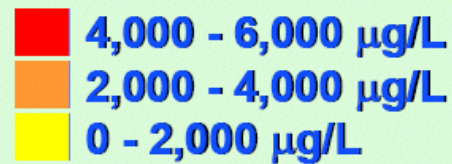
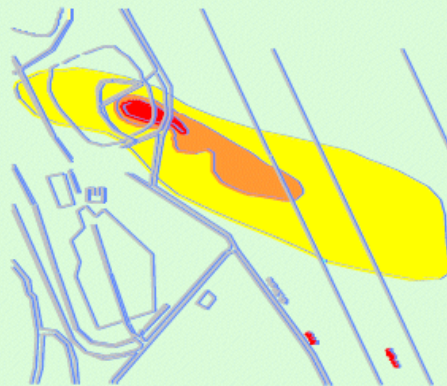
Sulfate



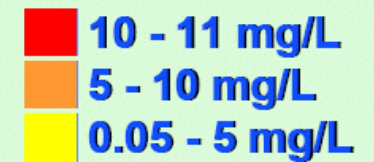
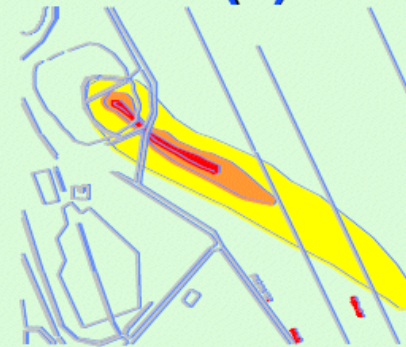
Případ z praxe – Plattsburgh Air Force Base, New York

BTEX and Metabolic Byproducts

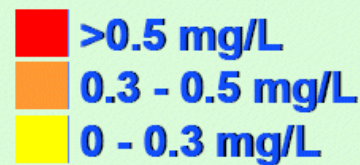
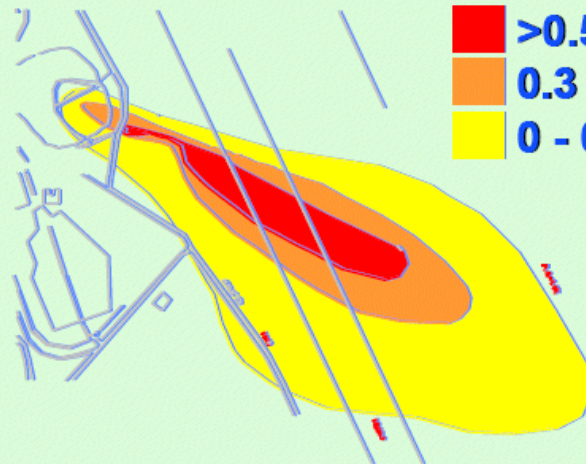
Total BTEX



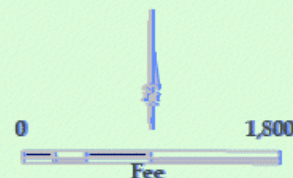
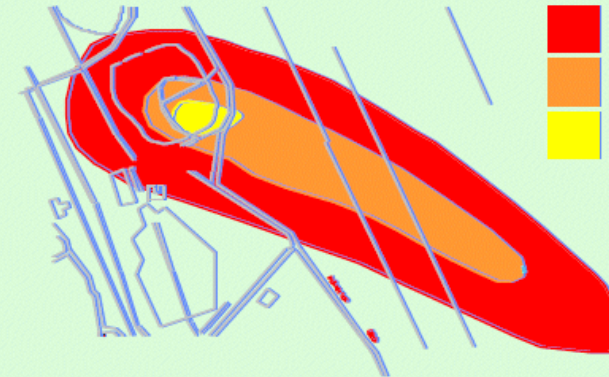
Iron (II)



Methane



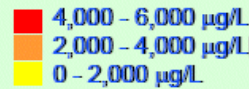
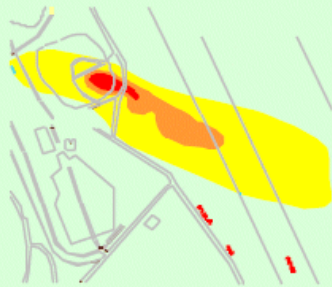
pe



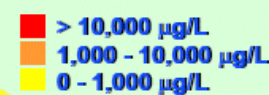
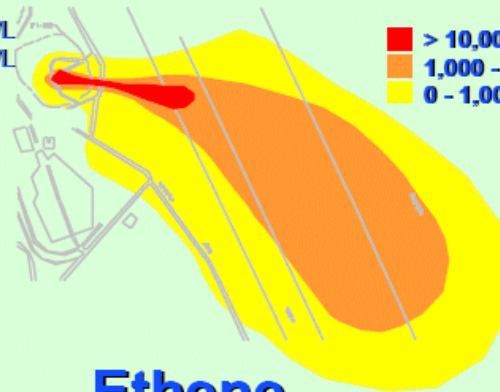
Případ z praxe – Plattsburgh Air Force Base, New York

Chlorinated Solvents and Byproducts

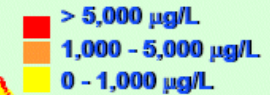
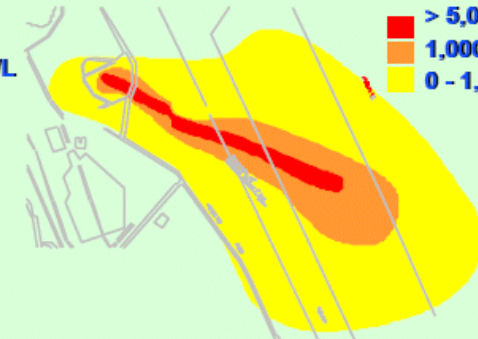
Total BTEX



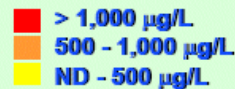
Trichloroethene



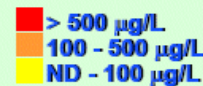
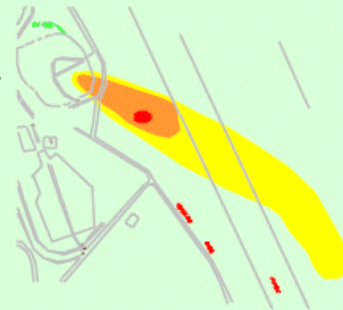
Dichloroethene



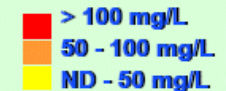
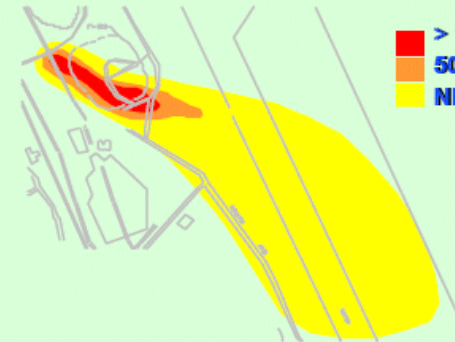
Vinyl Chloride



Ethene



Chloride



MNA - monitorovaná přírodní atenuace

výhody

- neprodukují se odpady během čištění
- snižuje se riziko vlivu kontaminace na člověka
- působí méně rozrušení přírodního prostředí (jen piezometry)
- účinná pro destrukci organických kontaminantů
- může být aplikována jen na část zamořeného území
- může být použita spolu nebo jako pozdější doplněk jiných metod sanace
- je levnější v porovnání s ostatními metodami

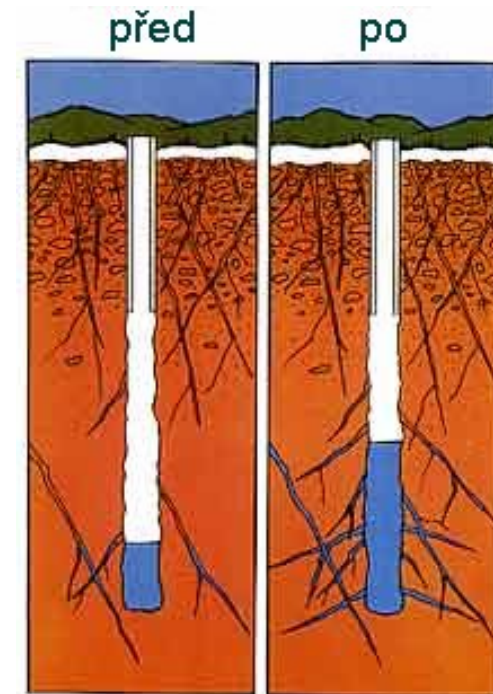
MNA - monitorovaná přírodní atenuace

nevýhody

- vyžaduje delší čas pro dosažení limitů
- průzkum lokality může být dražší a komplexnější (zjištění mikrobiálních aktivit a zdrojů živin)
- během degradace mohou být meziprodukty toxičtější než původní kontaminant
- delší doba pro monitoring
- důkazy dlouhodobé produktivity pro úřady
- nebezpečí migrace znečištění
- hydrogeologické a geochemické podmínky původně vhodné pro MNA se mohou během procesu změnit – rozpohybování kontaminace
- obtížné vysvětlování veřejnosti, že “nic-nedělání” je tím nejvhodnějším řešením

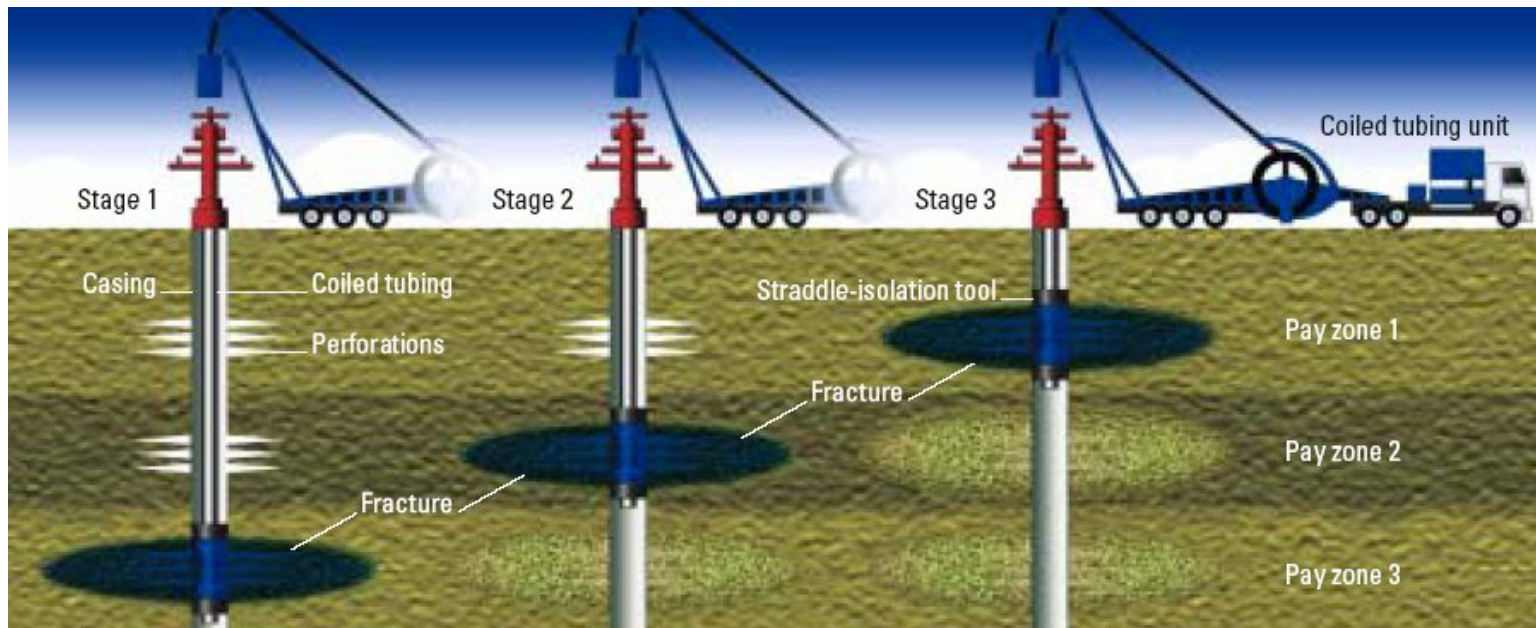
Fracturing – rozvolňování prostředí

- známá technologie z petrolejářského průmyslu
- je podpůrná technologie pro zvýšení efektivity dalších in-situ technologií v obtížných půdních podmínkách – jíly, silty.
- rozšiřuje do šířky i délky existující praskliny a vytváří nové pukliny, a to především v horizontálním směru



Procesy rozvolňování

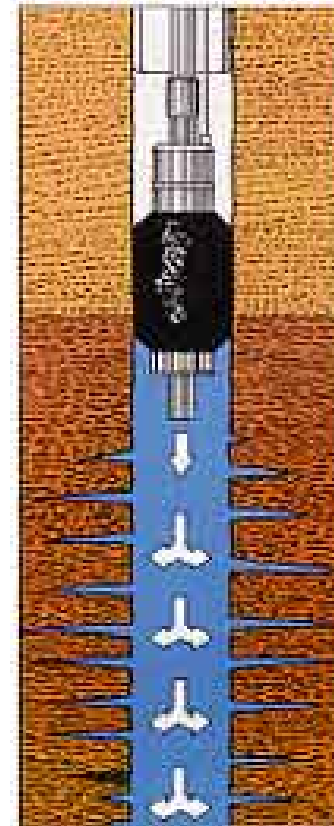
- pneumatické
- hydraulické
- explozivní
- Lasagna™ proces



Procesy rozvolňování

pneumatické a hydraulické rozvolňování

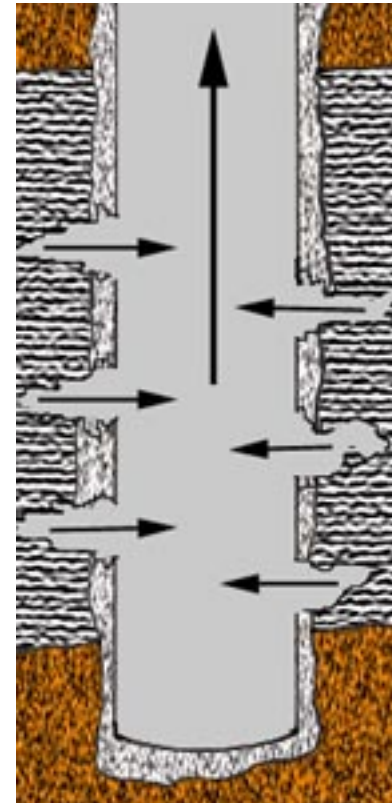
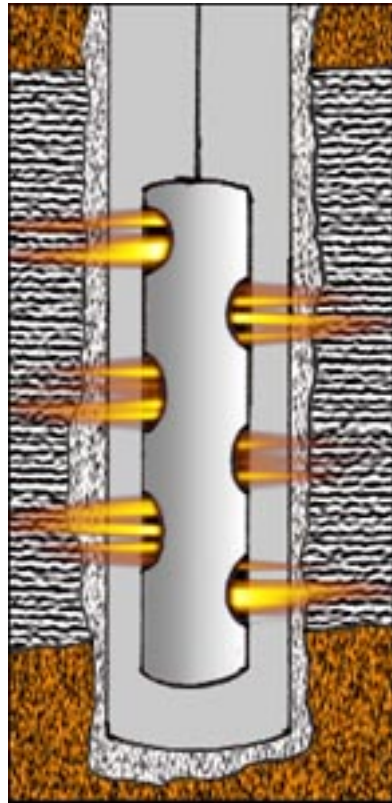
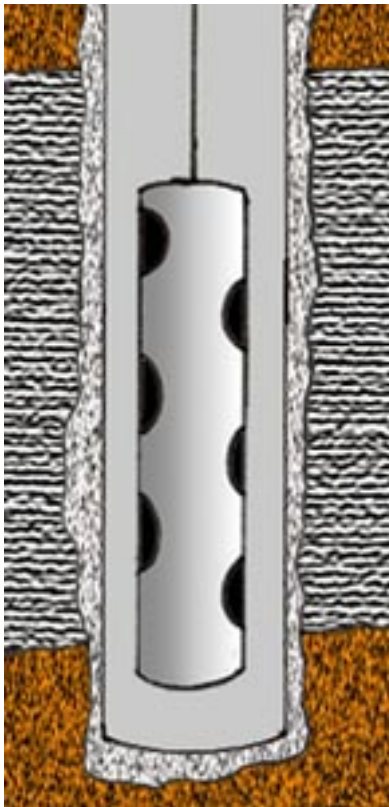
- studny jsou v kontaminovaném nenasyceném prostředí ponechány nevystrojené po většinu výšky. Do prostředí je opakovaně vtlačěn vzduch nebo voda (ev. roztok s polymery) v krátkých intervalech pod vysokým tlakem (>10 bar)
- usnadňuje úniky vzduchu a zvětšuje cesty pro vodu



Procesy rozvolňování

explozivní

- zanoření výbušniny a její odpálení ve studni
- zvětšuje vydatnost studny a dosah studny, při zvýšení propustnosti prostředí



Fracturing - výhody

- zvyšuje efektivitu ostatní tradičních metod v prostředí s nízkou hydraulickou vodivostí půd a hornin
- zkracuje čas potřebný pro sanaci
- celkové náklady na sanaci klesají
- prostředky při rozvolňování mohou být částí sanačního procesu (ohřívané zóny při vitrifikaci, nutrienty při bioremediaci nebo elektrody při elektrokinezi)

Fracturing - nevýhody

- zvětšené trhliny obsáhnou více tekutiny, kterou je nutno čistit – zdražení
- při špatné kontrole mohou trhliny přispět k rozšiřování kontaminace do čistých zón
- rozvolňování může způsobit pokles povrchu a ohrozit stabilitu blízkých konstrukcí

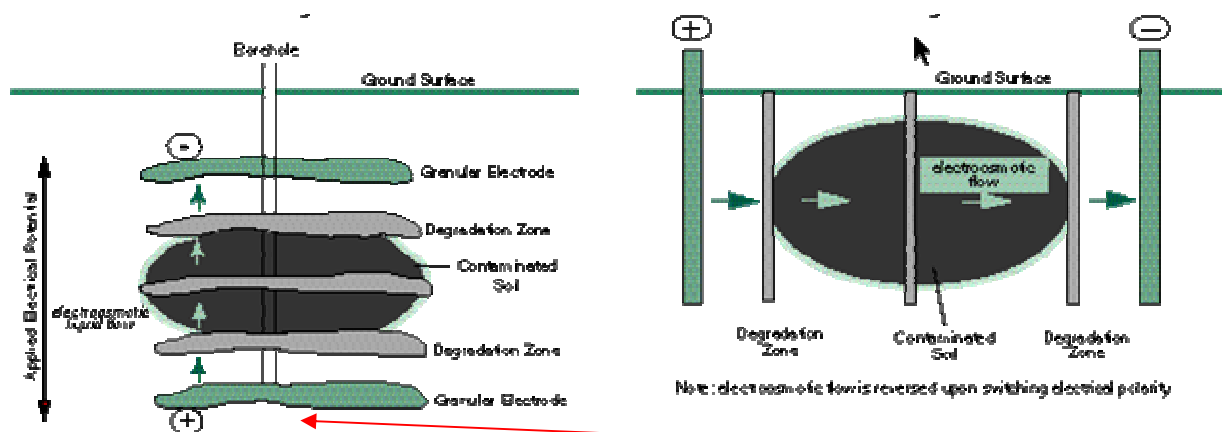
Procesy rozvolňování

Lasagna™ proces



ačkoliv...

Lasagna™ je integrovaná sanační metoda kombinuje hydraulické rozvolňování, elektroosmózu a čistící zóny instalované přímo v půdním prostředí hydraulické rozvolňování se používá k vytvoření sorpčních/degradačních zón v půdním prostředí



Lasagna™ proces

vertikální nebo horizontální
dispozice

elektrické pole je vytvořeno dvěma
elektrodami (kovové tyče x horiz.
– grafitové granule)

degradační zóny obsahují krouhané
železo, aktivní uhlí

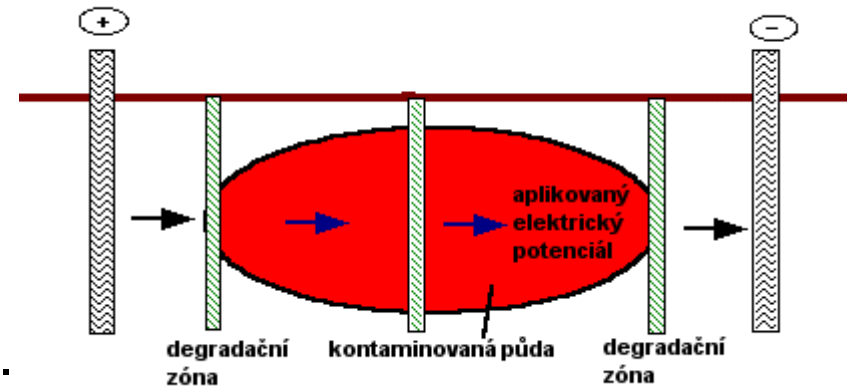
tři způsoby čistění:

dosahy degradačních zón

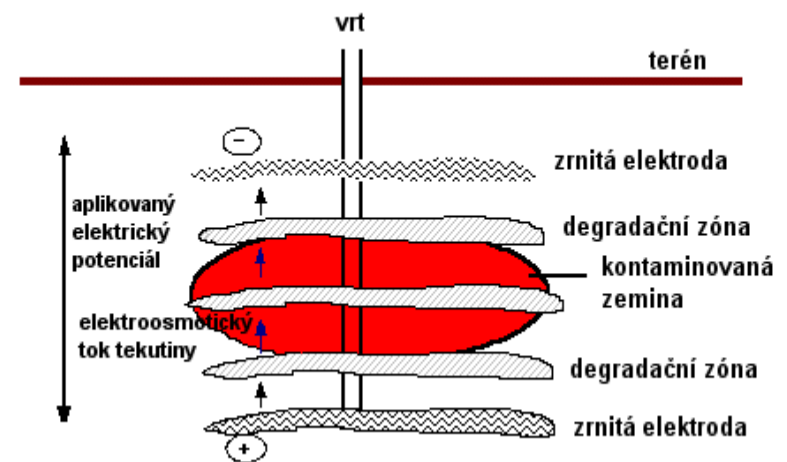
transport elektrokinezí do deg.z.

měnění směru proudění přepínáním
elektrod

vertikální



horizontální



horizontální konfigurace umožňuje čistit velmi hluboké znečištění

Elektrokinéze - koloidy

Koloidy (podle náboje)

Acidoidy (adsorbují kationty)

Bazoidy (adsorbují anionty)

Amfolytoidy (náboj závisí na pH)

pH ↓ ... bazoidy

pH ↑ ...acidoidy

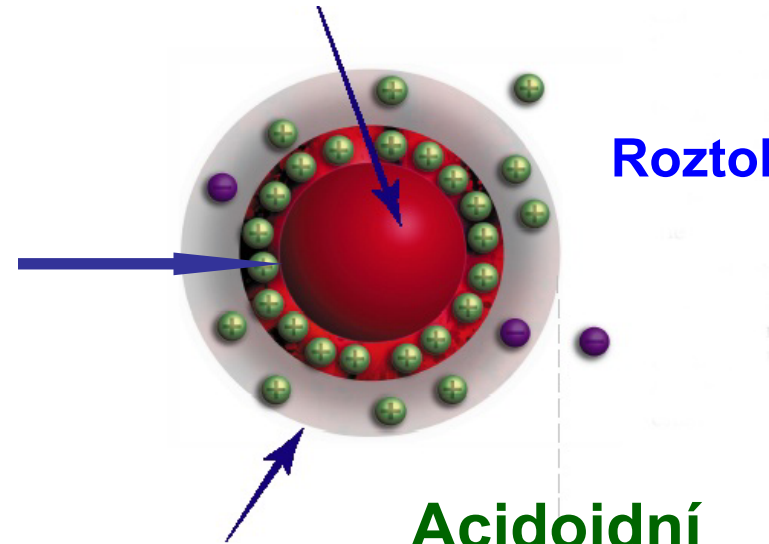
Sternova vrstva

Difuzní vrstva

Jádro – negativní náboj

Roztok

Acidoidní koloid



Elektrokinéze - elektrická dvojvrstva

- k povrchu koloidů se záporným nábojem jsou přitahovány kationty - odpuzovány anionty
- kationty vytvářejí kolem koloidu prostorovou obálku
- kladným nábojem se neutralizuje náboj povrchu
- vzniklý útvar se nazývá **elektrická dvojvrstva**

Elektrokineze

elektrické pole je aplikováno v kontaminovaném prostředí s cílem pohybu:

- iontů (elektrolýza)
- vody (elektroosmóza)
- koloidů (elektroforéza)

- vysoká účinnost pro kovy, avšak více jak 25x pórových objemů je nutno vyměnit v prostředí
- cca 1 MWh/kg půdy – drahé
- změna pH a rozpohybování všech iontů nemusí být žádoucí

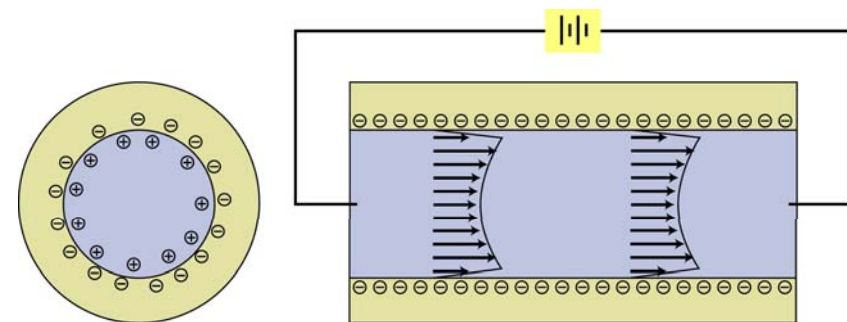
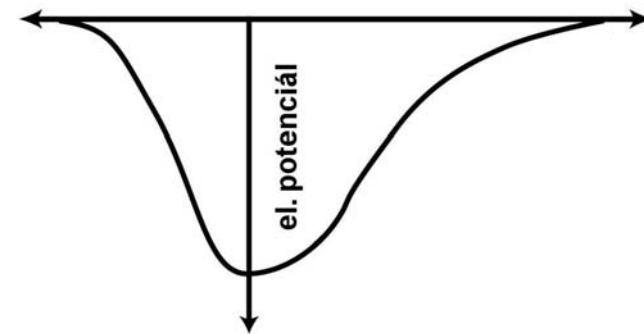
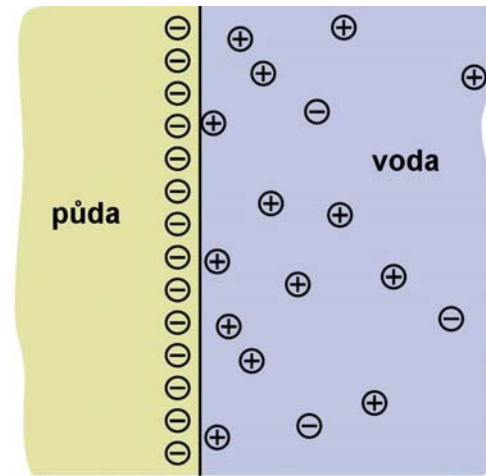


schéma pórézní kapiláry

Elektrokineze - výhody

- použitelná pro půdy s nízkou hydraulickou vodivostí a heterogenní půdy
- použitelná pro širokou škálu kontaminantů: kovy – pohyb díky náboji, nenabitě částice – pohyb vyvolaným prouděním
- flexibilní pro použití in-situ nebo ex-situ
- levnější než jiné sanační technologie
- jde ušít na míru podmínkám kontaminace v daném místě

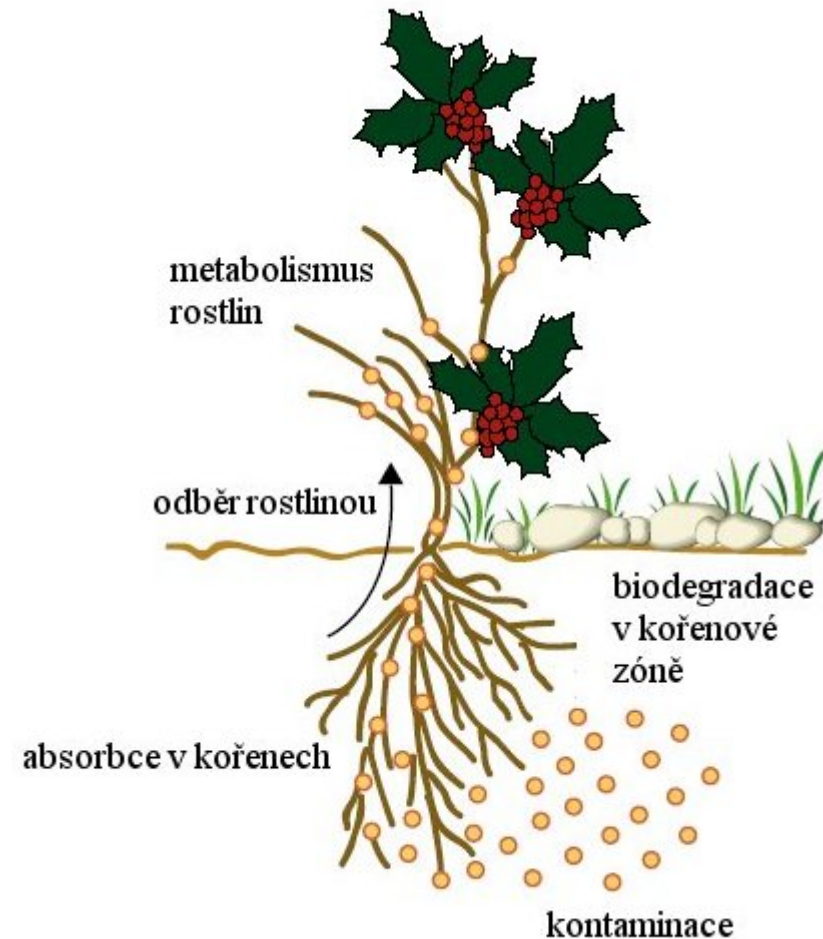
Elektrokineze - nevýhody

- elektrolytické reakce blízko elektrod mohou změnit půdní pH a to odlišně u katody a anody a vytvořit tak složité geochemické prostředí
- staré zakopané kovové předměty mohou zkratovat elektrické proudy a zneefektivnit metodu
- kyselé podmínky a rozpad elektrolytu mohou korodovat anodu
- v prostoru mohou vznikat stagnační zóny mezi studnami, kde je proudění pomalé
- těkavé látky se uvolňují do půdního vzduchu

Fytoremediace

Čištění půdy pomocí rostlin

- **fytotransformace** – odběr látek z půdy a podzemní vody rostlinami a jejich transformace v těle rostliny
- **bioremediace kořenové zóny** (rizosféry) – rozmnožení bakteriálních procesů v kořenové zóně
- **fyto stabilizace** – hydraulické ovládní čerpání pomocí stromů, fyzická stabilizace půdy rostlinami
- **fytoextrakce** – použití rostlin schopných vázat kovy a koncentrovat je v kořenech, stoncích nebo listech
- **rizofiltrace** – kořeny stromů se napomáhají sorpci, koncentrování nebo srážení kovů



Fytoremediace

pro čištění odpadních vod se používají se rychle rostoucí dřeviny a vodní rostliny

výhody

nízká cena

estetický vzhled

stabilizace půdy, bezpečnost, nízká energetická náročnost

snížení vyplavování polutantů

limity

čistí se jen kořenová zóna, malý dosah

vysoké koncentrace mohou být pro rostliny toxické

pomalost celkové sanace

jsou vyžadovány pilotní studie

Fytoremediace

mechanismy:

přímý odběr rostlinou

vhodný pouze pro organické látky, které jsou jen středně hydrofobní

kapilární síly natahují kontaminaci

v rostlině je kontaminant akumulován, metabolizován (vydýchán) a nebo vypařen listy

speciální enzymy jsou potřebné k metabolizaci některých látek (této vlastnosti se používá při výzkumu nových herbicidů)

Fytoremediace

degradace v kořenové zóně

rhizosféra má mikrobiální obsah, navíc i “vypocené” enzymy z rostlin a mikrobů

rostliny též vypocují cukry, uhlovodíky a aminokyseliny, které podporují zdravý mikrobiální život a populaci hub

tj. enzymatickou cestou je podpořena degradace BTEX, uhlovodíků, PAU a chl. uhlovodíků

Fytoremediace

Fytoextrakce těžkých kovů

některé rostliny mohou akumulovat kovy ve vysokých koncentracích vzhledem k jejich biomase (2-5%)

rostliny s hyperakumulační schopností mohou přemísťovat kovy do svých listů a stonků (až 100x vyšší než jiné druhy)

hořčice – hyperakumulace niklu, olova – 2 tuny/ha x 3 sklizně ročně)

rostliny pak mohou být sklizeny a skládkovány

Fytoremediace

rostliny v. stromy

rostliny mohou ovlivnit znečištění jen cca do 60 cm hloubky

stromy, převážně topoly mají tuto schopnost do cca 3 metrů (např. přímý odběr TCE, enzymy na redukci TNT-těž fíkovníky)

topoly jsou oblíbené pro jejich rychlý růst, vysokou transpiraci a hluboké kořeny

odběr z půdy bez vytěkání může probíhat po několik měsíců

nevýhodou je odnos opadajícího listí – nutné mu zamezit

stromy - snižování větrnosti a odnášení kontam. prachu

Fytoremediace

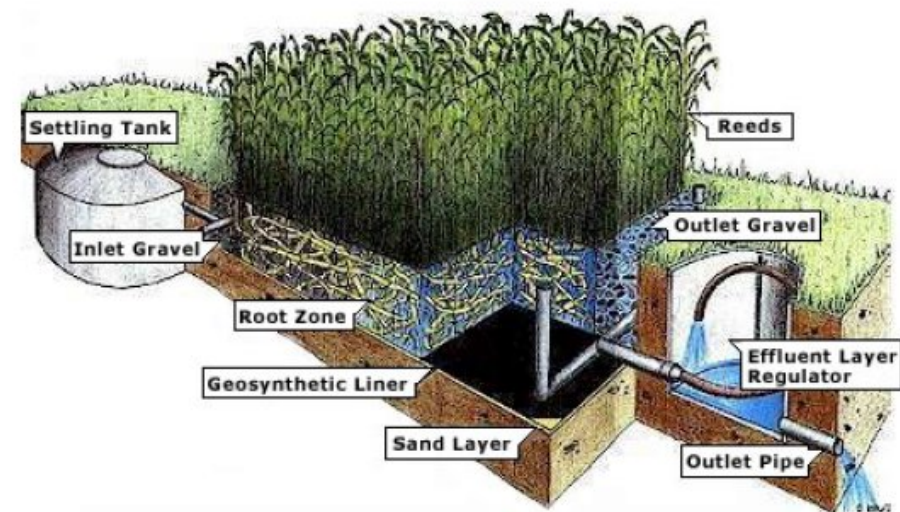
vodní systémy

vodní rostliny mohou akumulovat kovy a další toxiny přímo z vody

návazné řasy v systému vykazují schopnosti odběru Cd, Zn, Ni a Cu

některé studie prokazují odběr radionuklidů, nebo nitrátových sloučenin ve vysokých koncentracích

umělé mokřady na
čištění výbušnin (TNT)



Fytoremediace

podmínky / omezení

vysázené oblasti jsou – musí být cca 17x rozlehlejší než je zdroj kontaminace

je nutné uvažovat pedologické a geologické podmínky a hloubku hladiny podzemní vody

ke zvýšení odběru vody z půdy je nutné oblasti zakrývat membránou a odvádět přímý odtok

u některých výsadeb je nutné zavlažování cca po 3 roky k dosažení vysokého tempa růstu

alternativou je spalování půdy v ceně cca 10-30 tis Kč/tunu

Fytoremediace

použití

městské odpadní vody, vody z parků, dešťová kanalizace

rozmrazovací kapaliny (glykol – letadla)

výluhy ze skládek

zemědělské odpadní vody

odpady z ocelářského průmyslu

důlní a průmyslové vody – papírenství (celulóza)

průmyslové a městské kaly

kontaminované půdy a podzemní vody

Fytoremediace

příklad – Černobyl, fytoextrakce radionuklidů a těžkých kovů

duben 1986 – šíření ^{137}Cs , průnik písčitymi půdami v okolí Černobylu

aplikace surfaktantů – chelátů k desorbci Pb – následné zasetí kukuřice a hrachu

koncentrace 0.5-10g/kg sušiny

fytoextrakce radioaktivního Cs efektivní po první tři týdny po počátku akumulování, snížení radioaktivity až o 21%

- jako hyperakumulant se ukázala slunečnice a artyčok

Použitá literatura

- 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>
- Nyer, E.K. et al: 2001 In Situ Treatment Technology. 2nd edition. Lewis publishers.
- Keller, A.A. ESM 223 Soil and Groundwater Quality Management
http://www2.bren.ucsb.edu/~keller/esm223_syllabus.htm
- Wiedermeier T., Rifal, H.S., Newell, C.J. and Wilson, J.T. Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface, Jon Wiley & Sons, Inc. 1999

Internetové prezentace firem

- Schlumberger
- US Oil & Gas
- C.S. Garber & Sons