

Rizikové látky v půdě

Propustné reakční bariéry

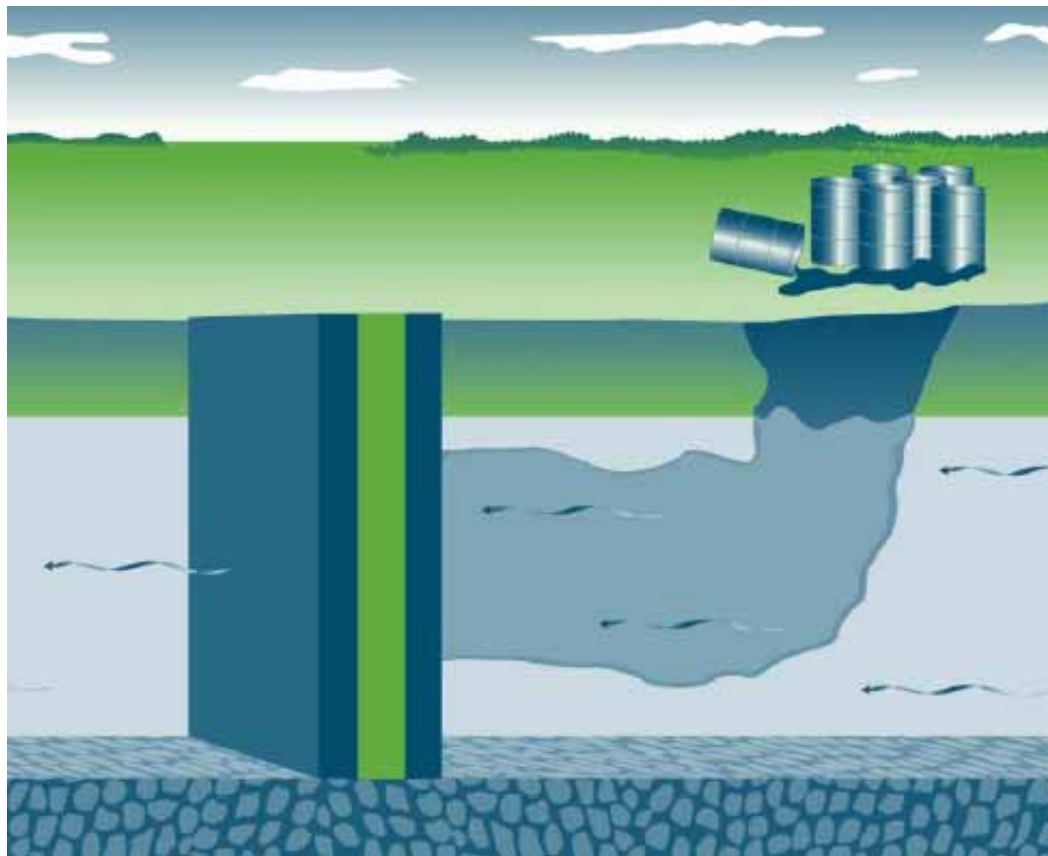
**Princip - Konstrukce – Návrh –
Alternativní řešení - Příklady**



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

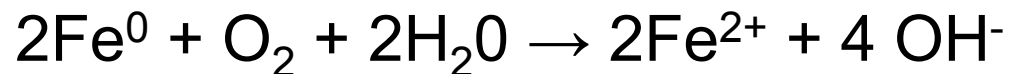
- Z železného odpadu tavením a mletím



PRB z elementárního Fe

Proces chemické dehalogenace

- voda vstupující do PRB způsobuje oxidaci železa



- Tato reakce spotřebuje všechnen rozpuštěný kyslík v prvních centimetrech bariéry
- Po vyčerpání kyslíku dochází k dechlorinaci organických rozpouštědel



- Konečným produktem je chlorid a etan

PRB z elementárního Fe

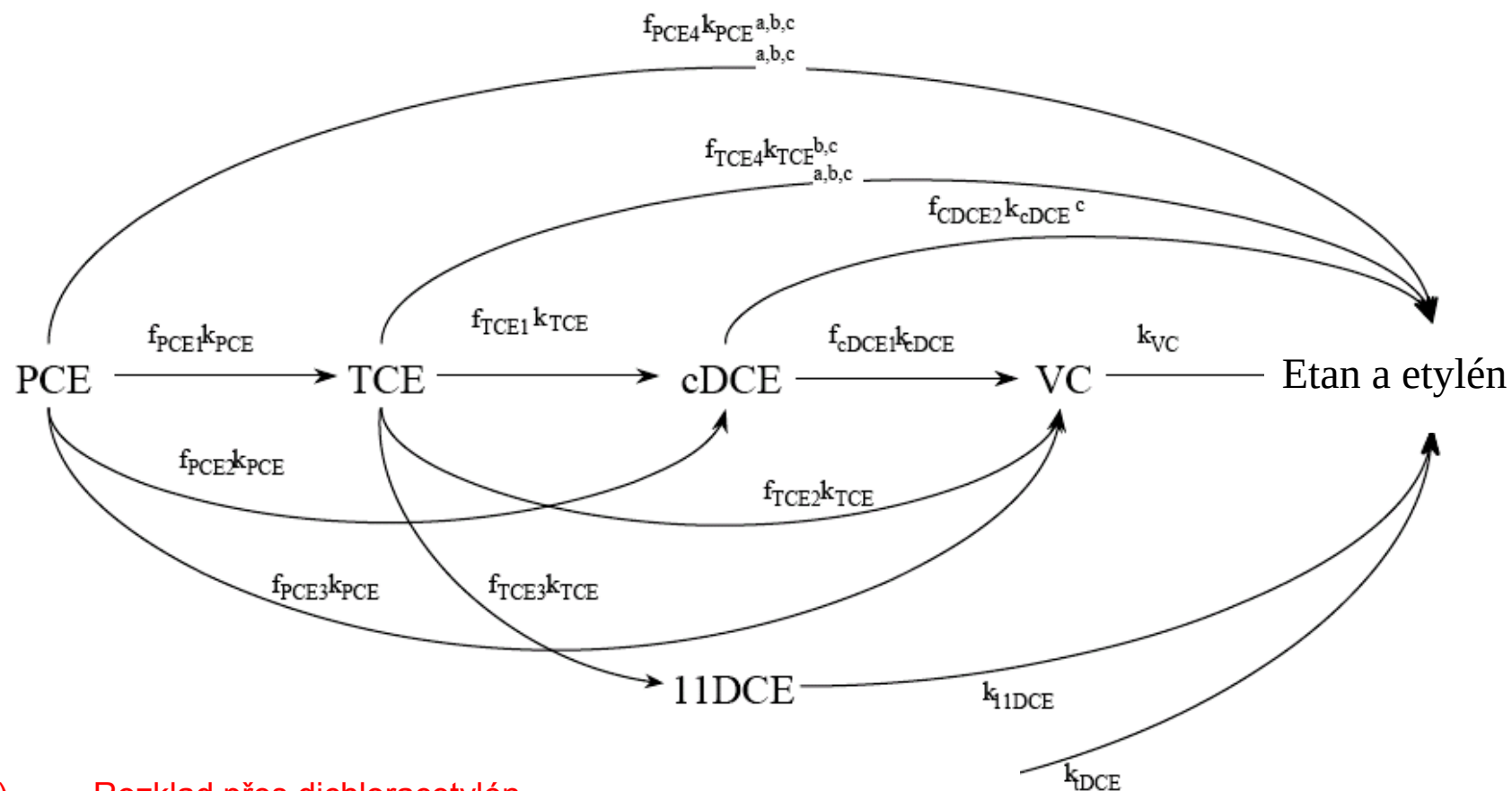
Proces dekontaminace (pokračování)

- 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 nikl
- 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

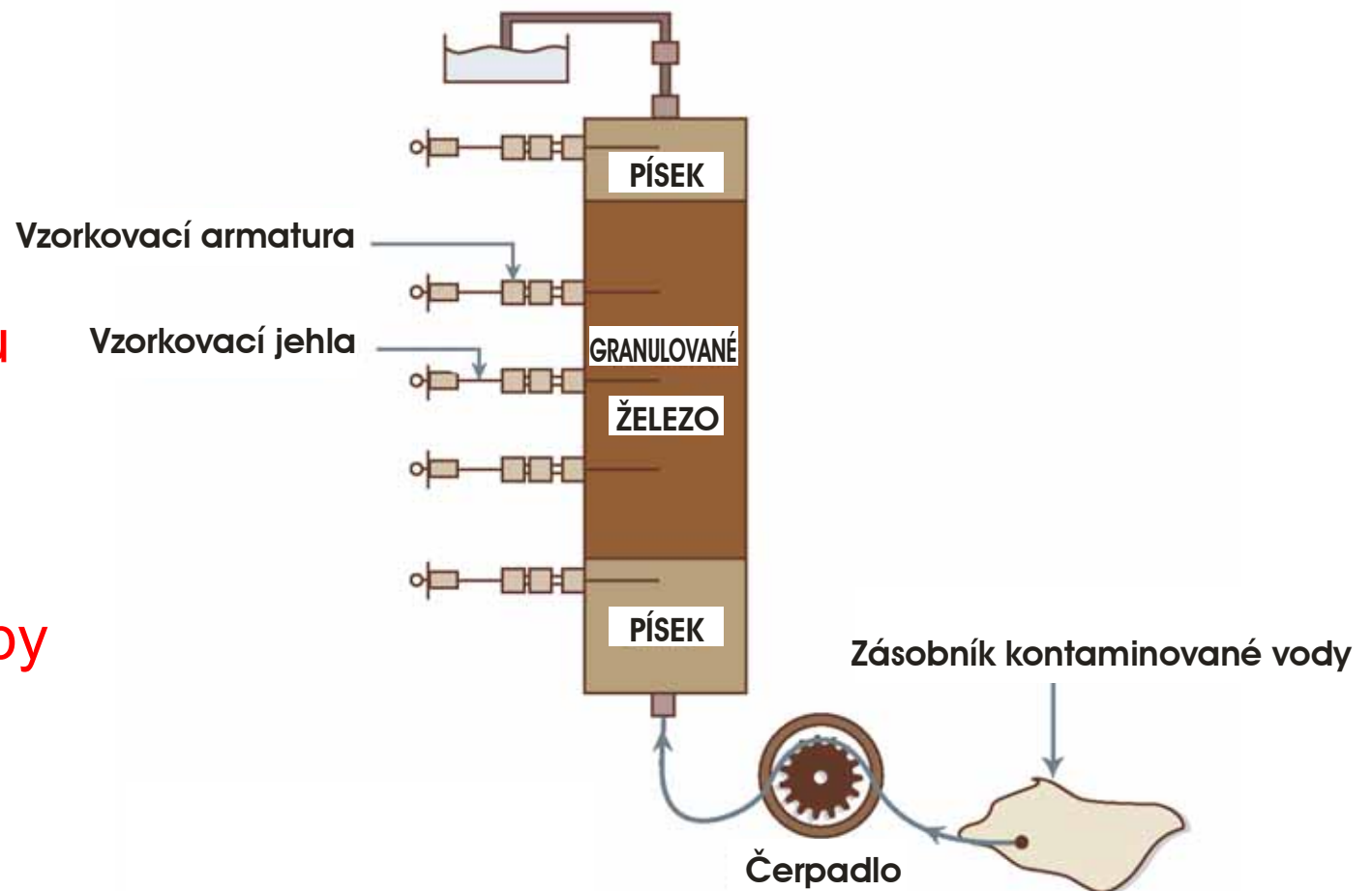
Pro reakci probíhající uvnitř PRB se uvažuje rozpad prvního řádu:

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

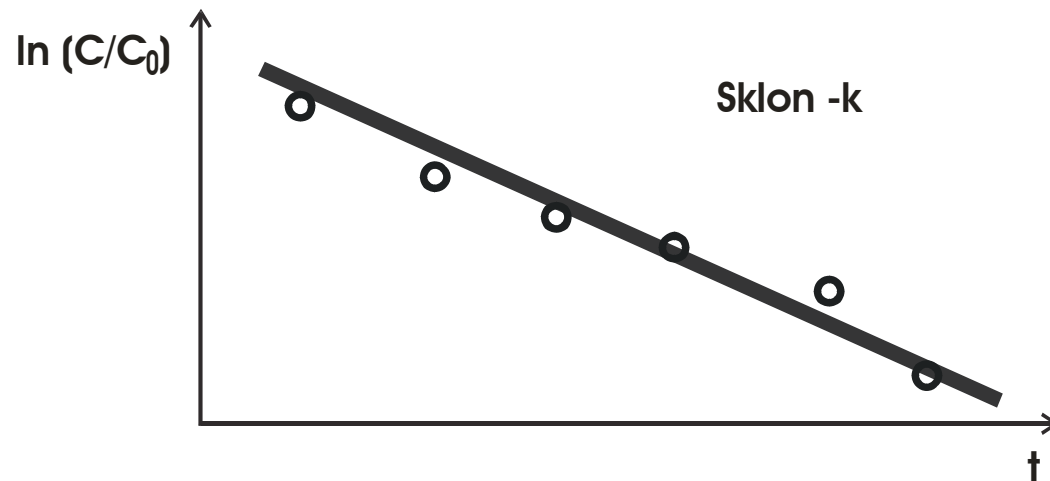
Koeficient reakce se určuje pomocí **laboratorních experimentů**

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

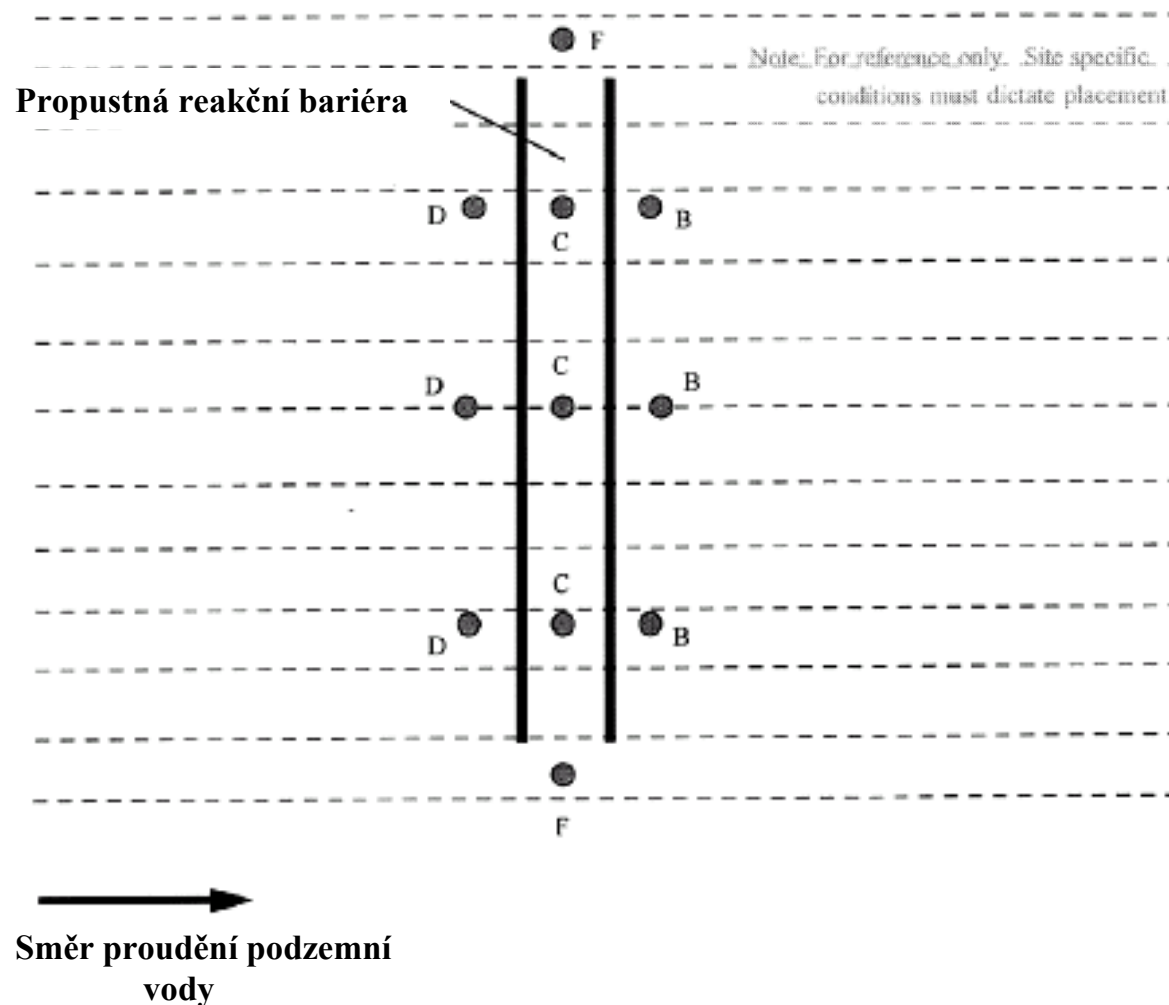
e Mackenzie (1995)

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/>

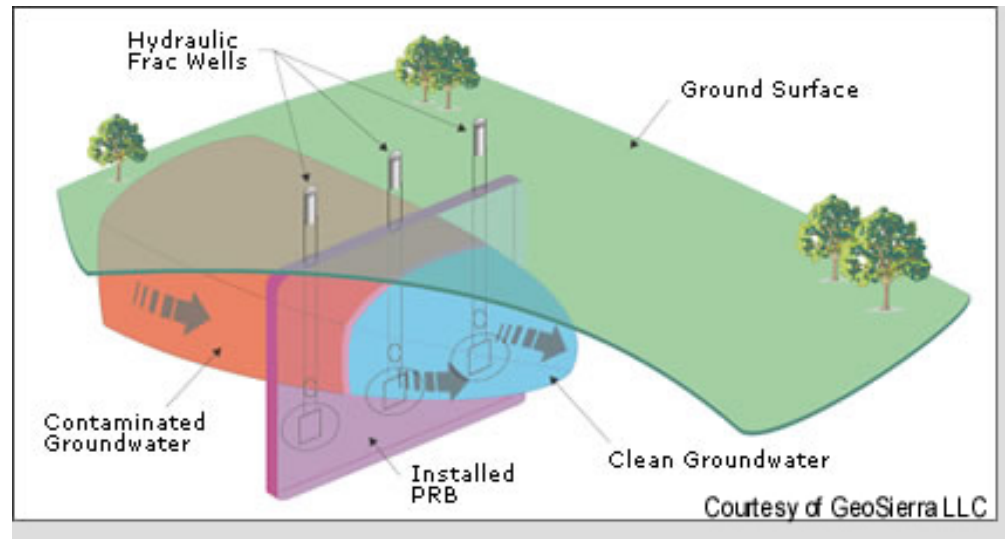
S použitím štětových stěn (sheet piling)

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

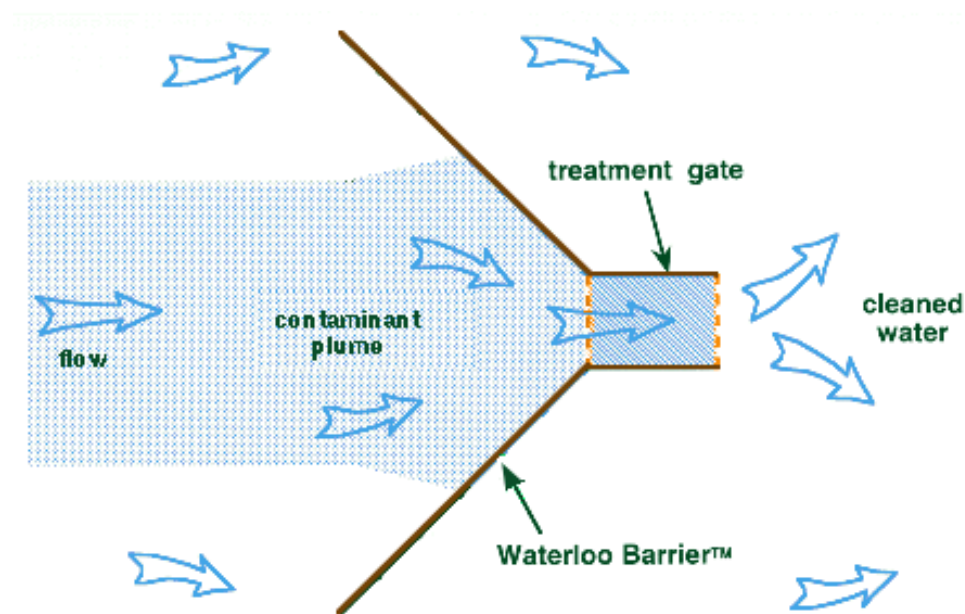
Konstrukce PRB

Alternativní metody:

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

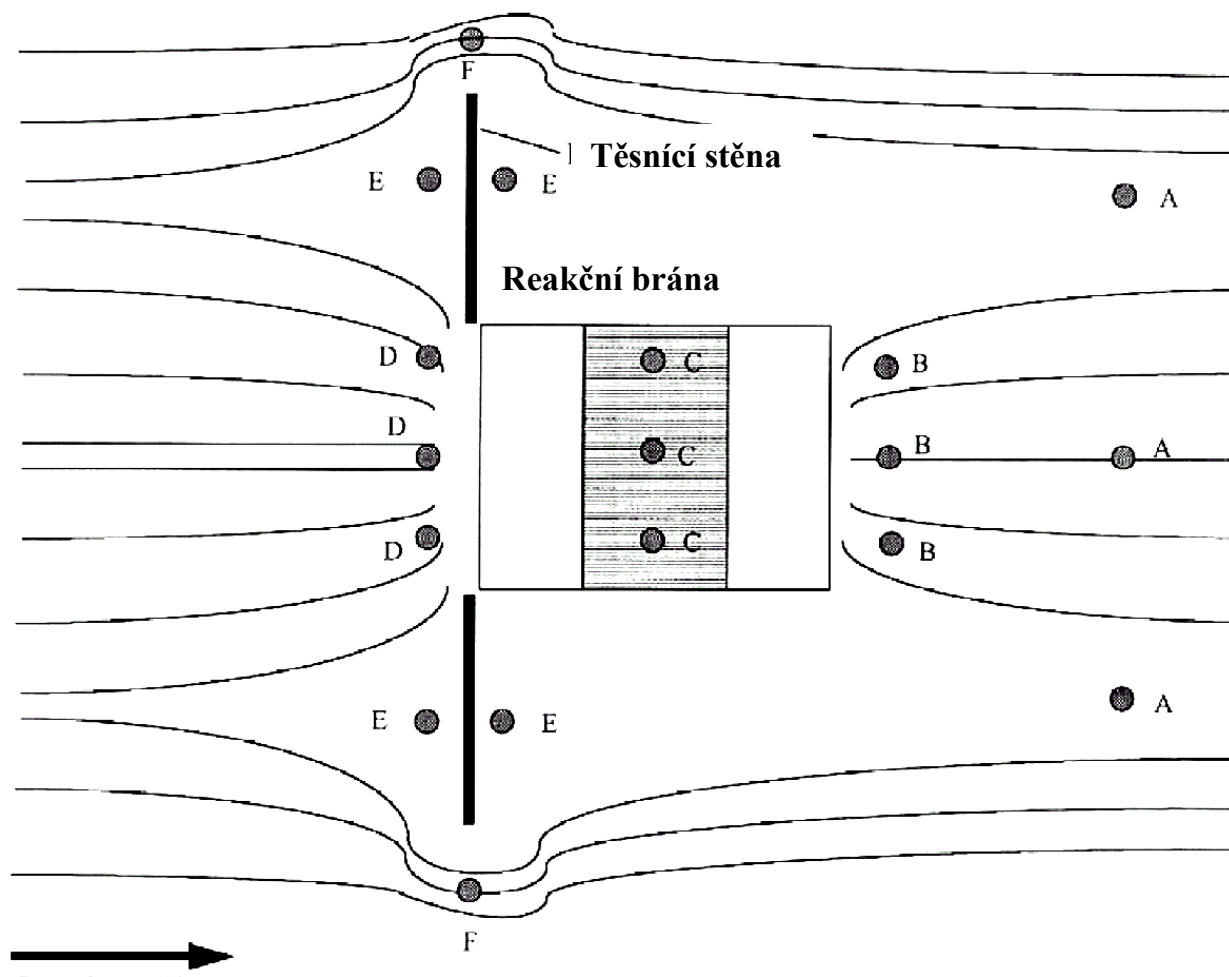


Reakční brány (*Funnel and Gate*)



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

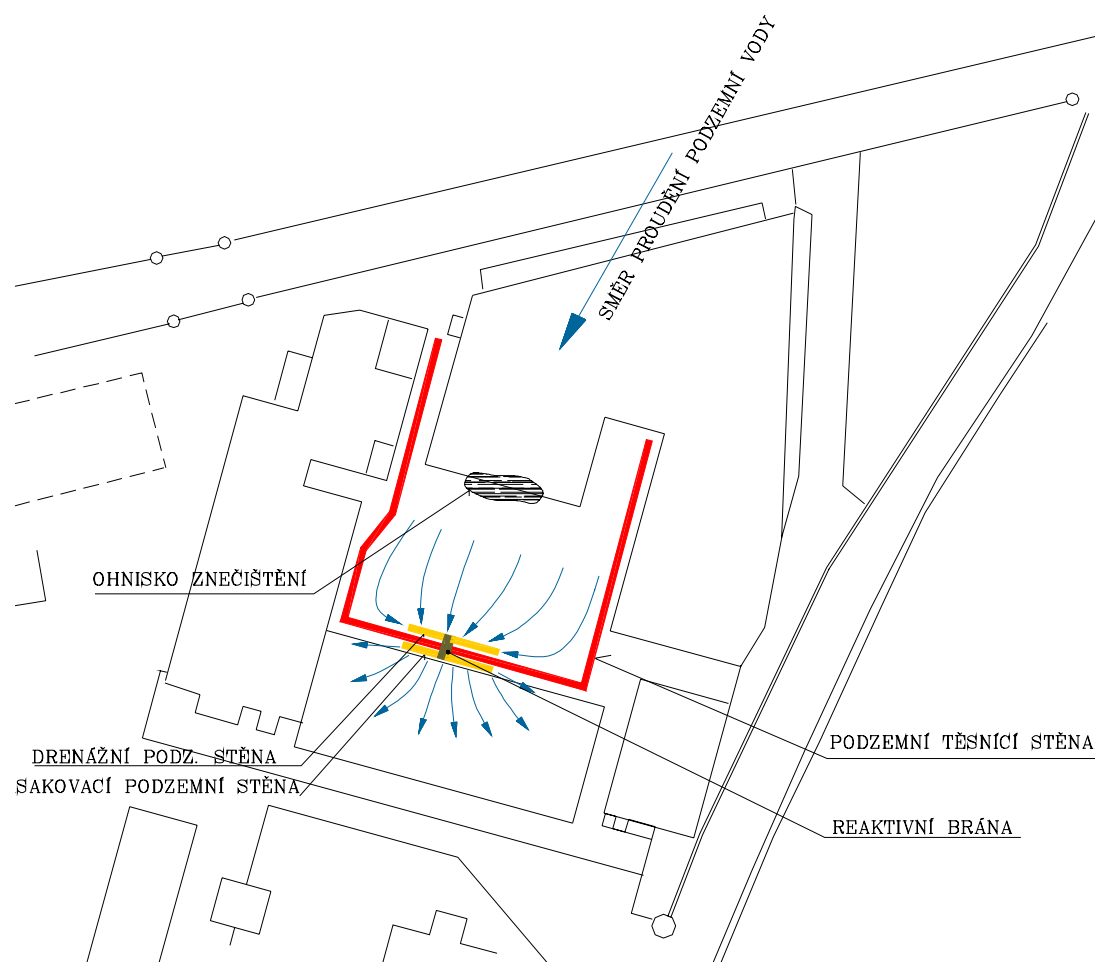
Monitoring funkce reakční brány



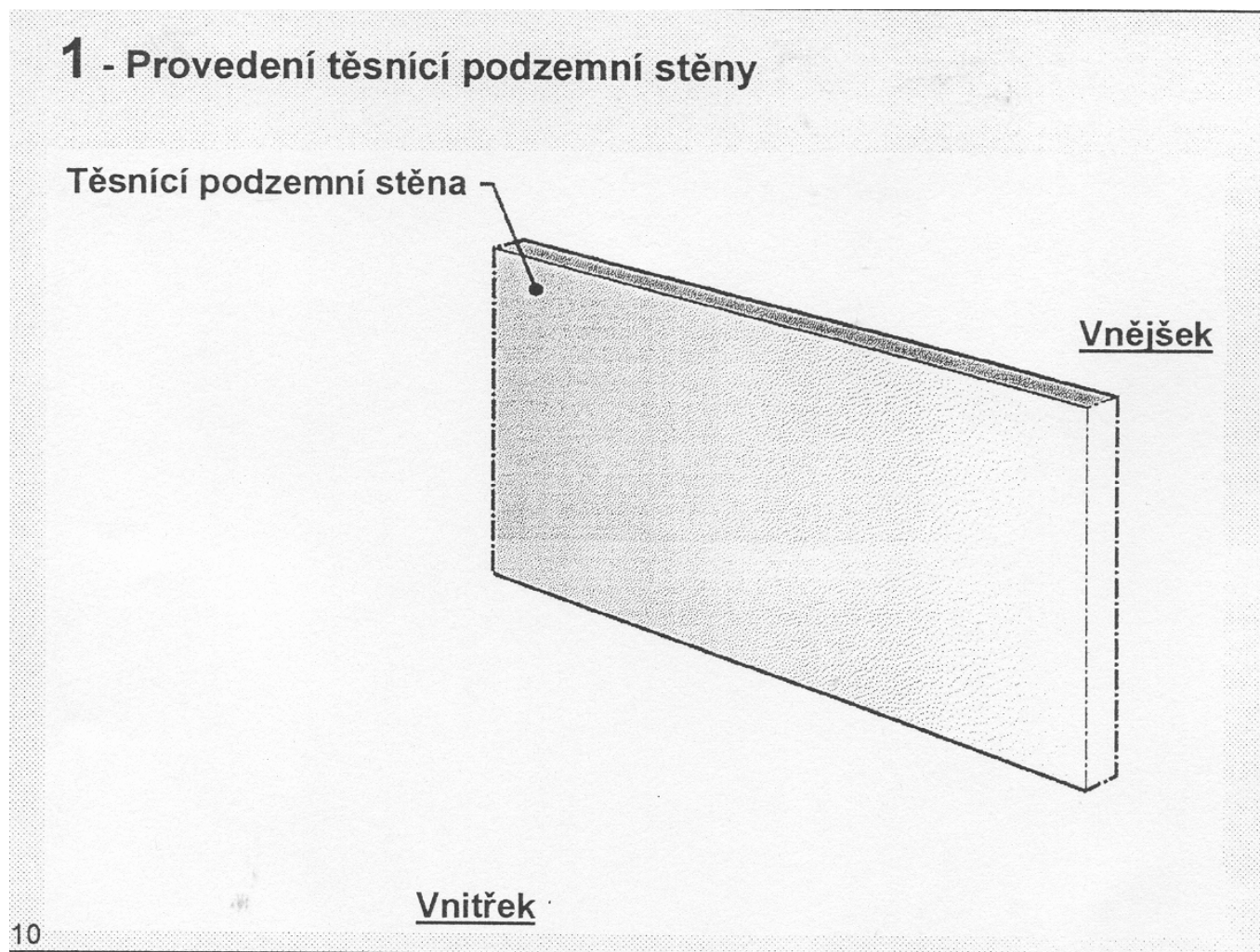
Pozorovací vrty

- 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, podtečů nebo přetečení těsnicí stěny
- E) Kontrola obtékání těsnicí stěny

Reakční brána v kombinaci s drenážní stěnou

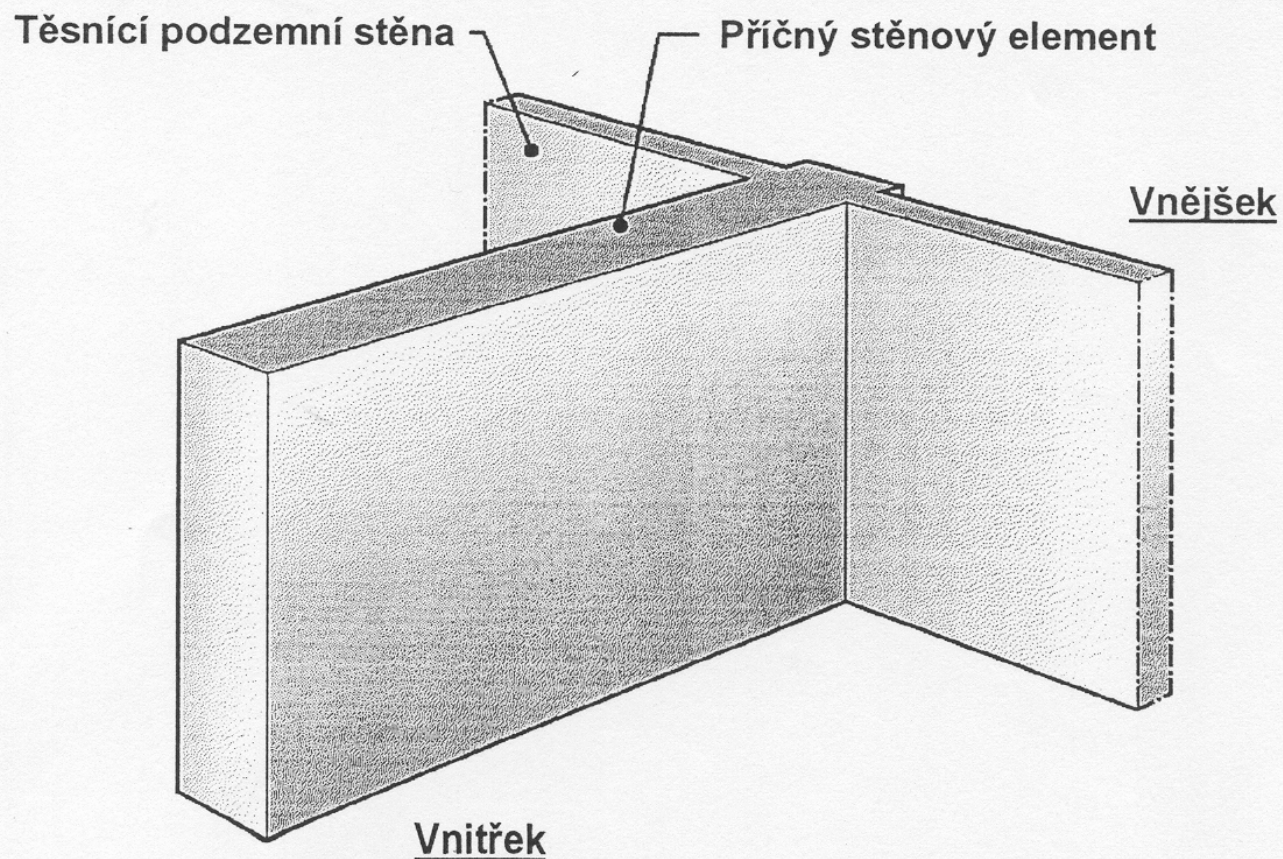


Postup provedení reakční brány

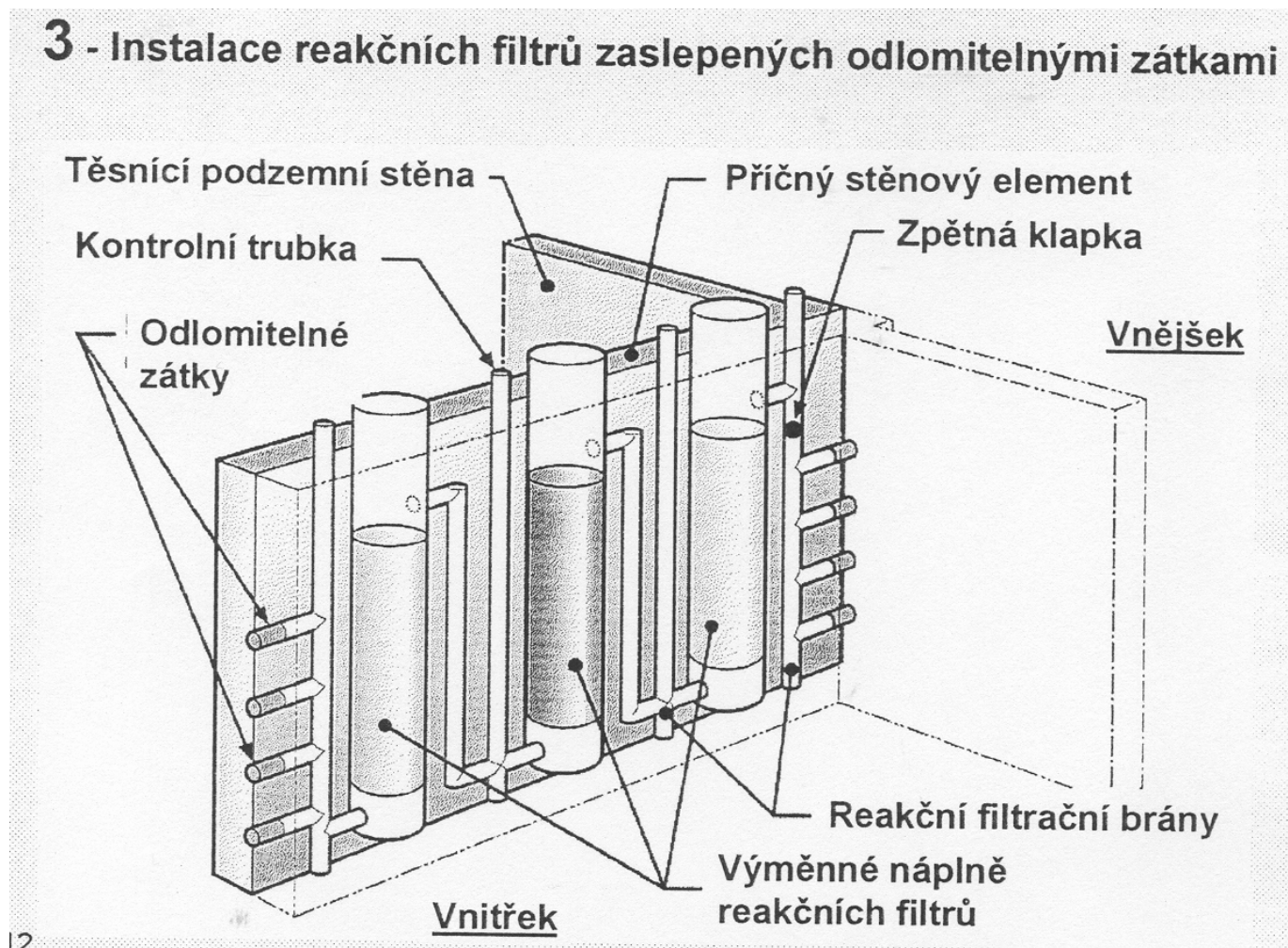


Postup provedení reakční brány

2 - Provedení příčného krátkého stěnového elementu

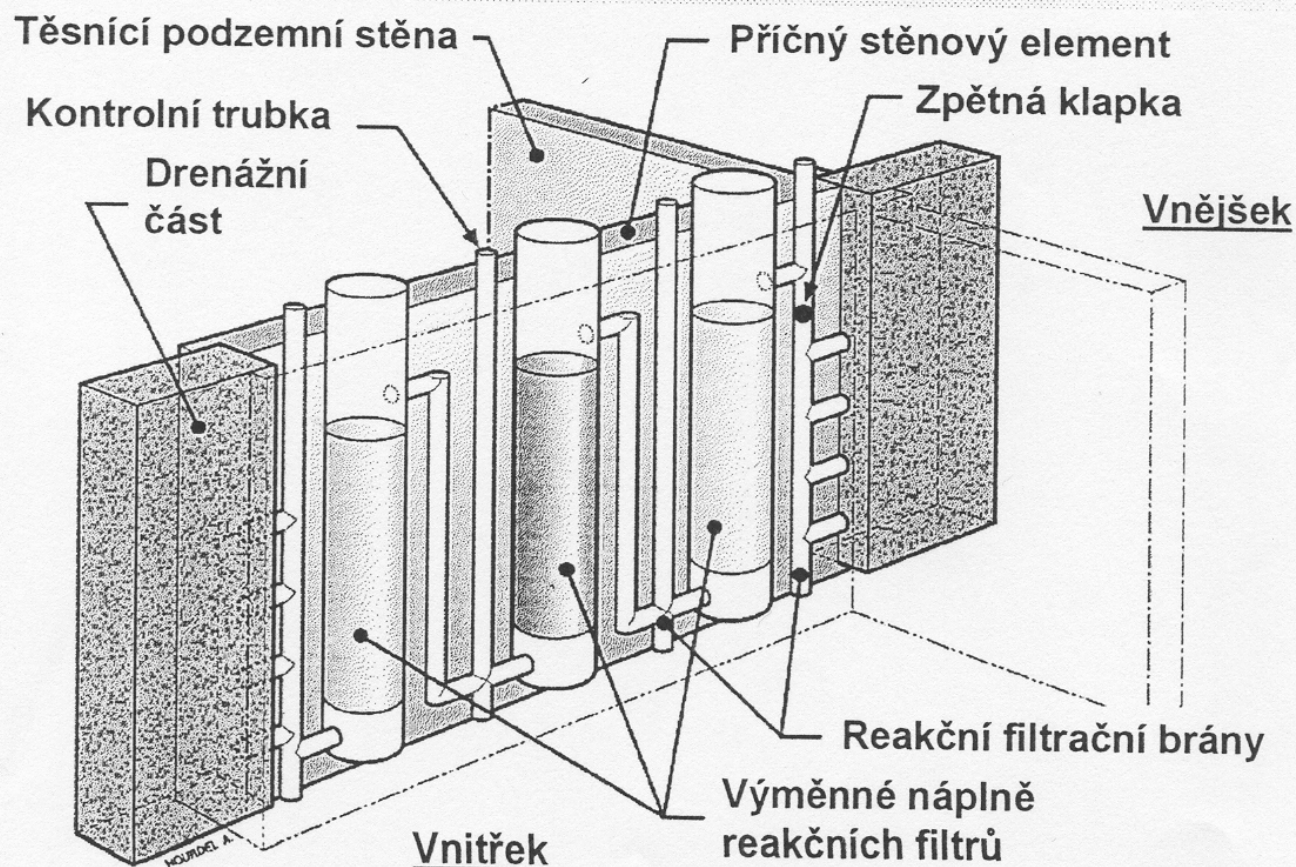


Postup provedení reakční brány

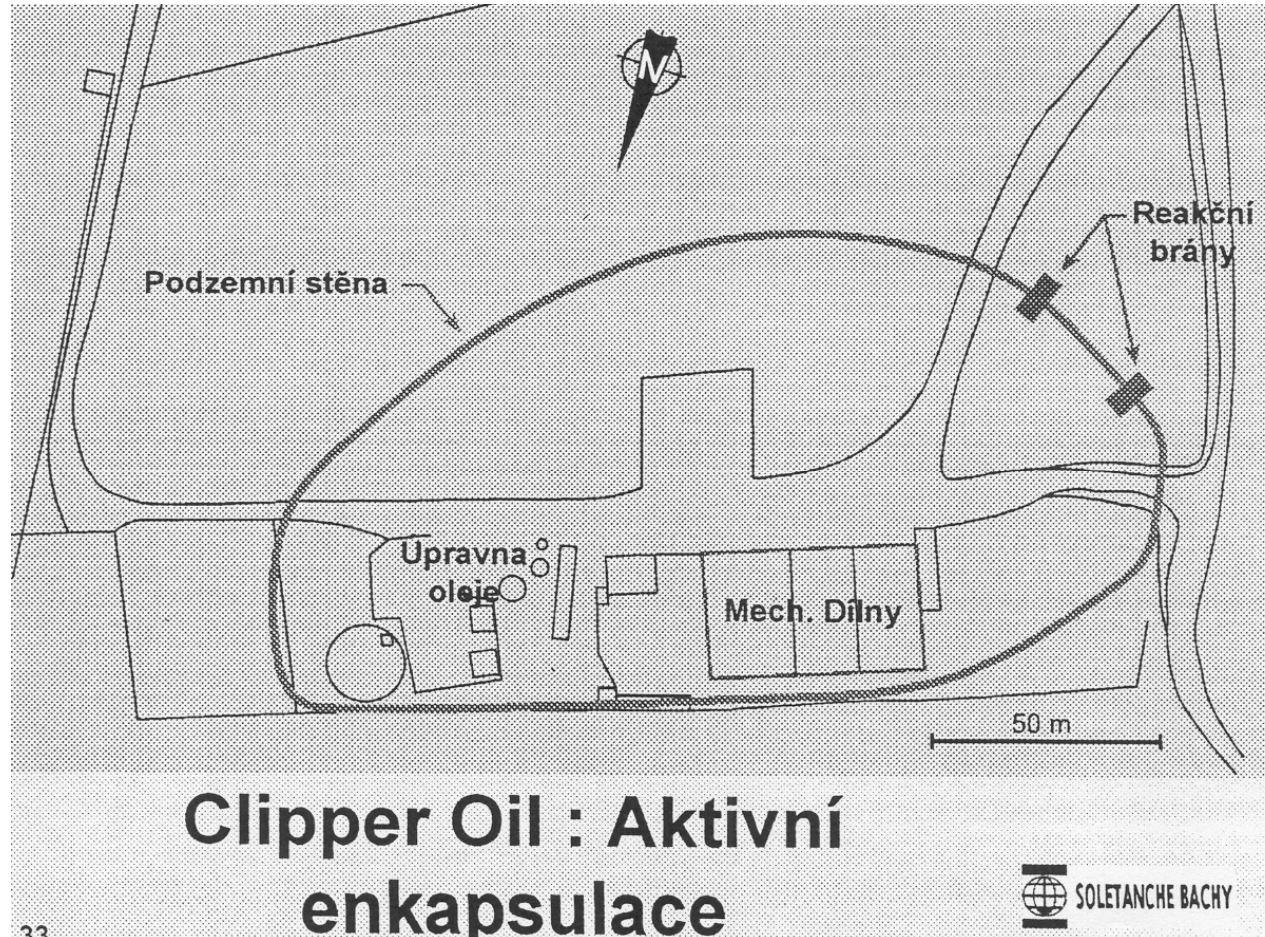


Postup provedení reakční brány

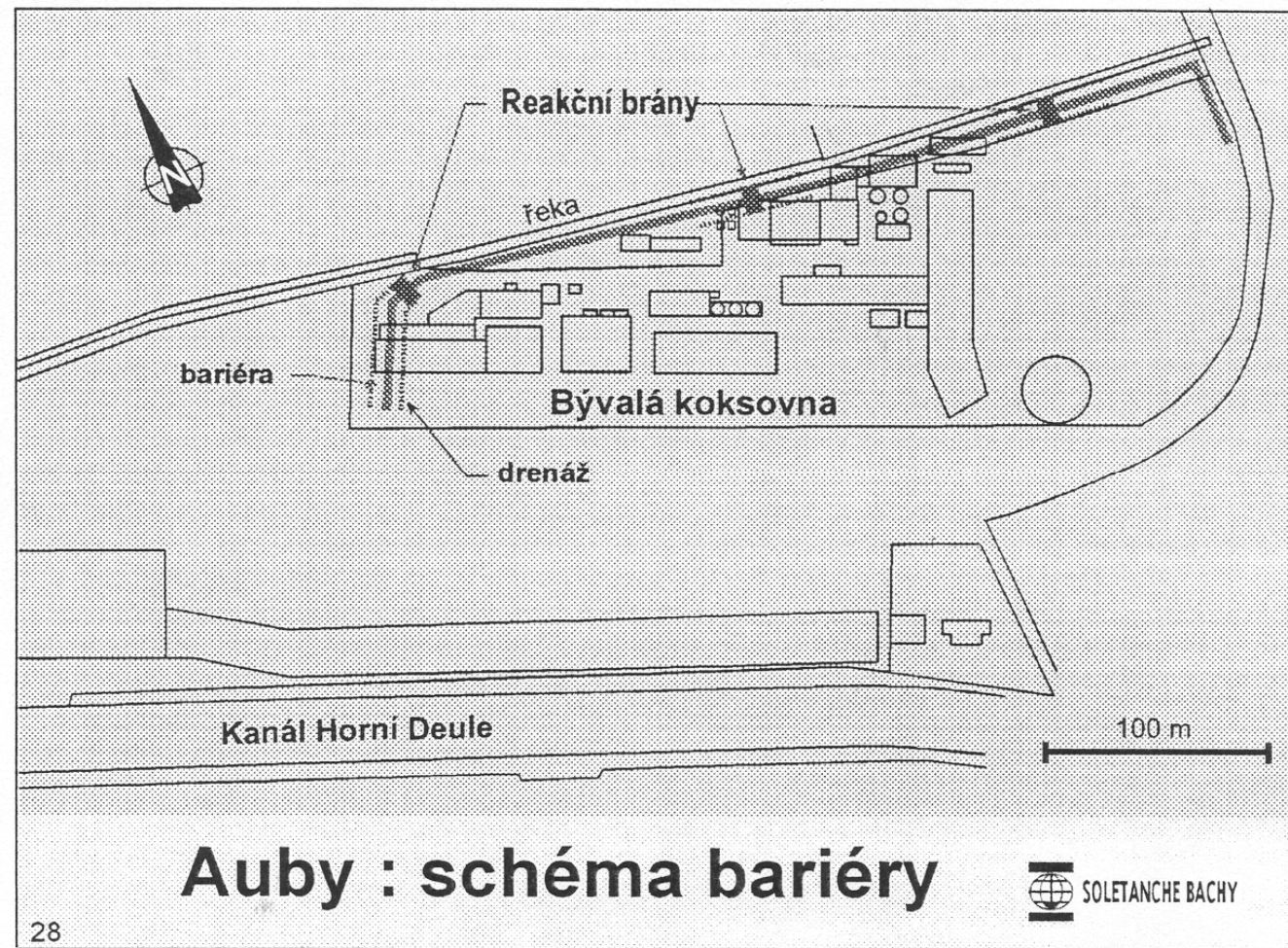
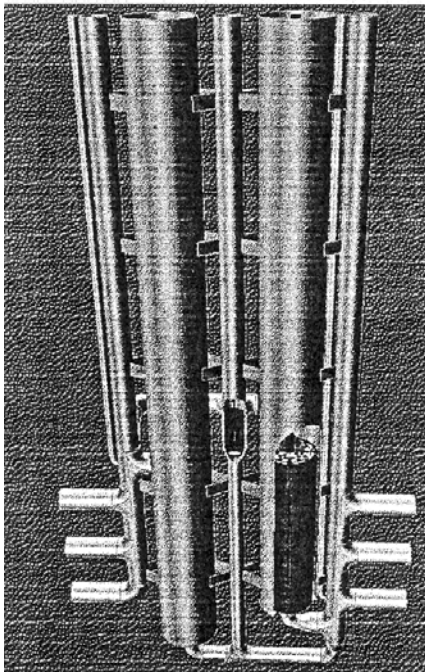
4 - Provedení drenážních částí



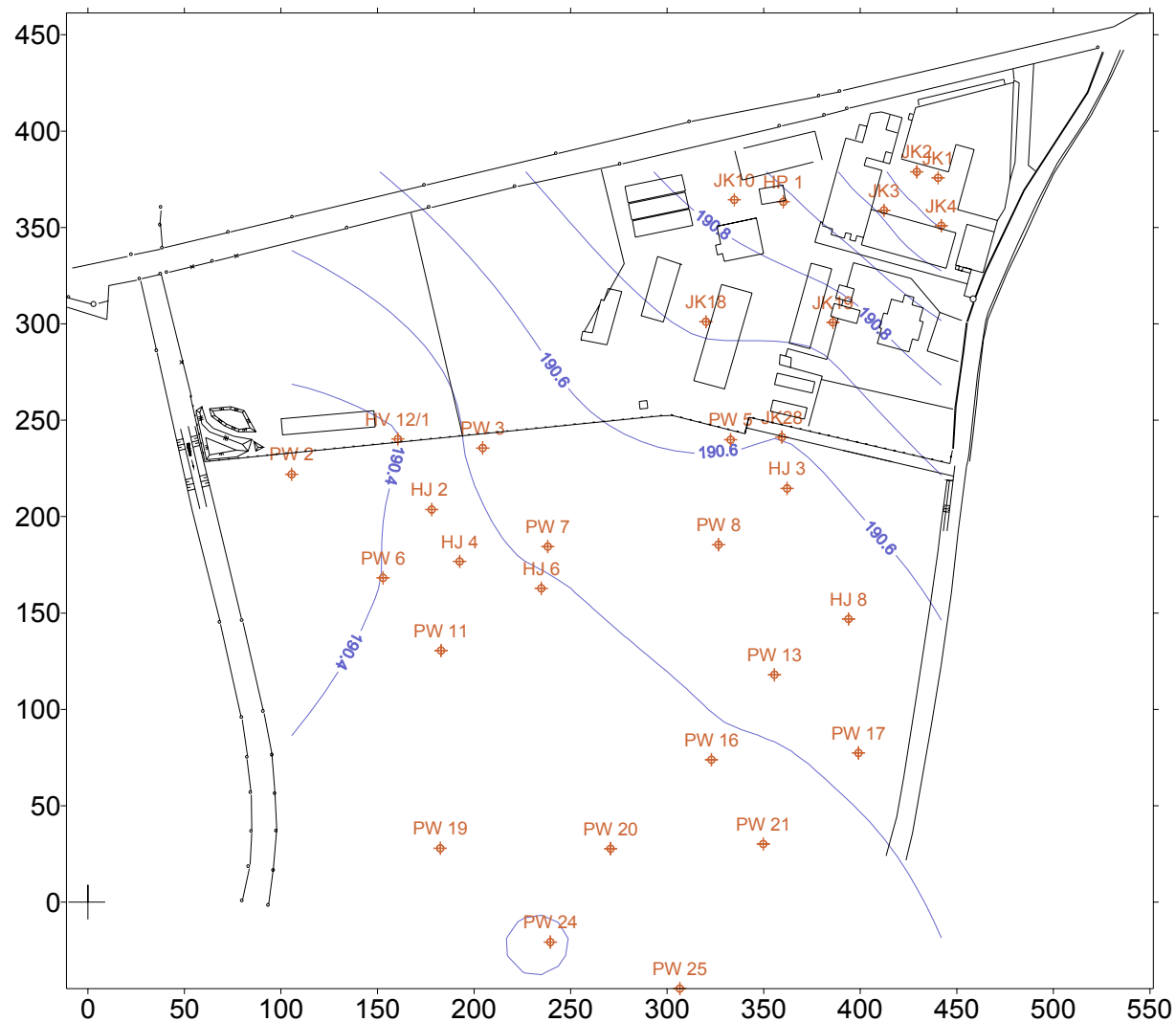
Příklady použití



Příklady použití

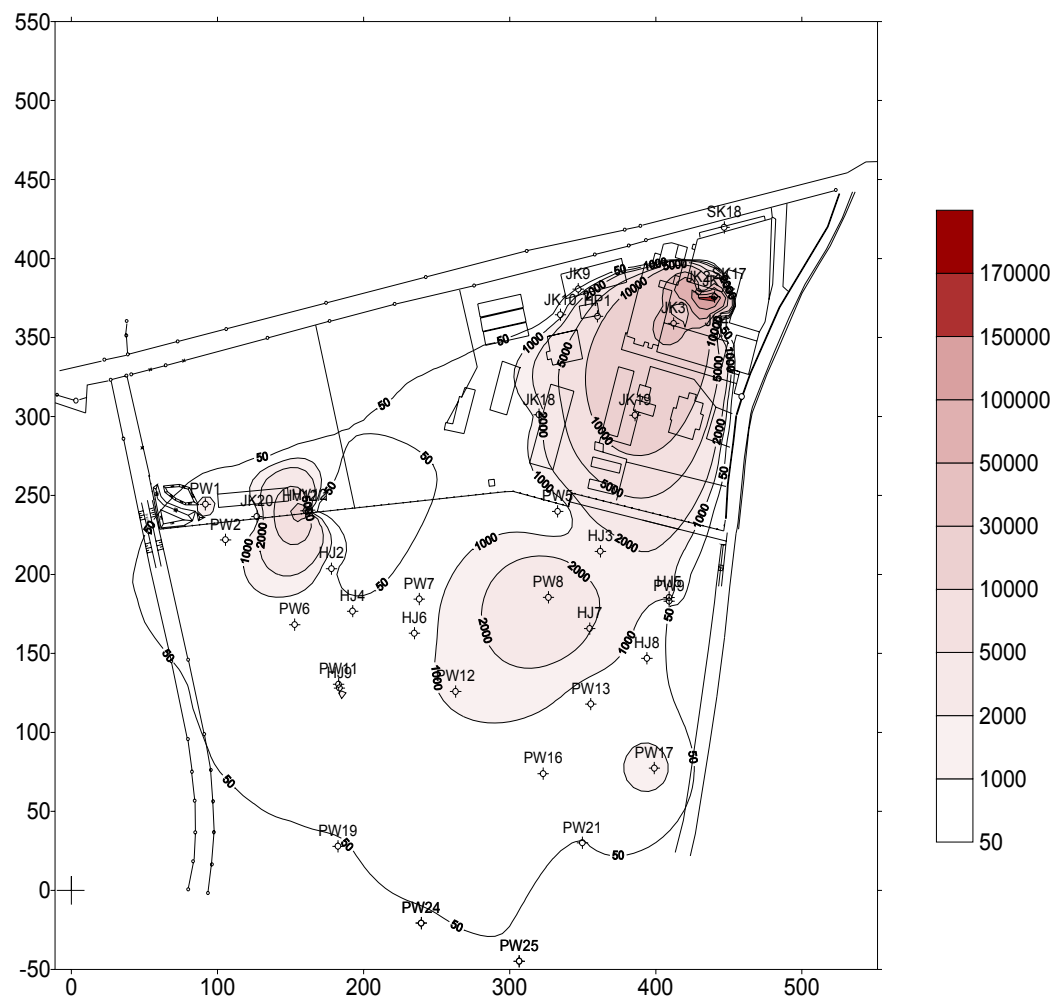


PŘÍKLAD návrhu reakční brány



PŘÍKLAD návrhu reakční brány

Koncentrace CIU v
podzemní vodě
stav r.1998 ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

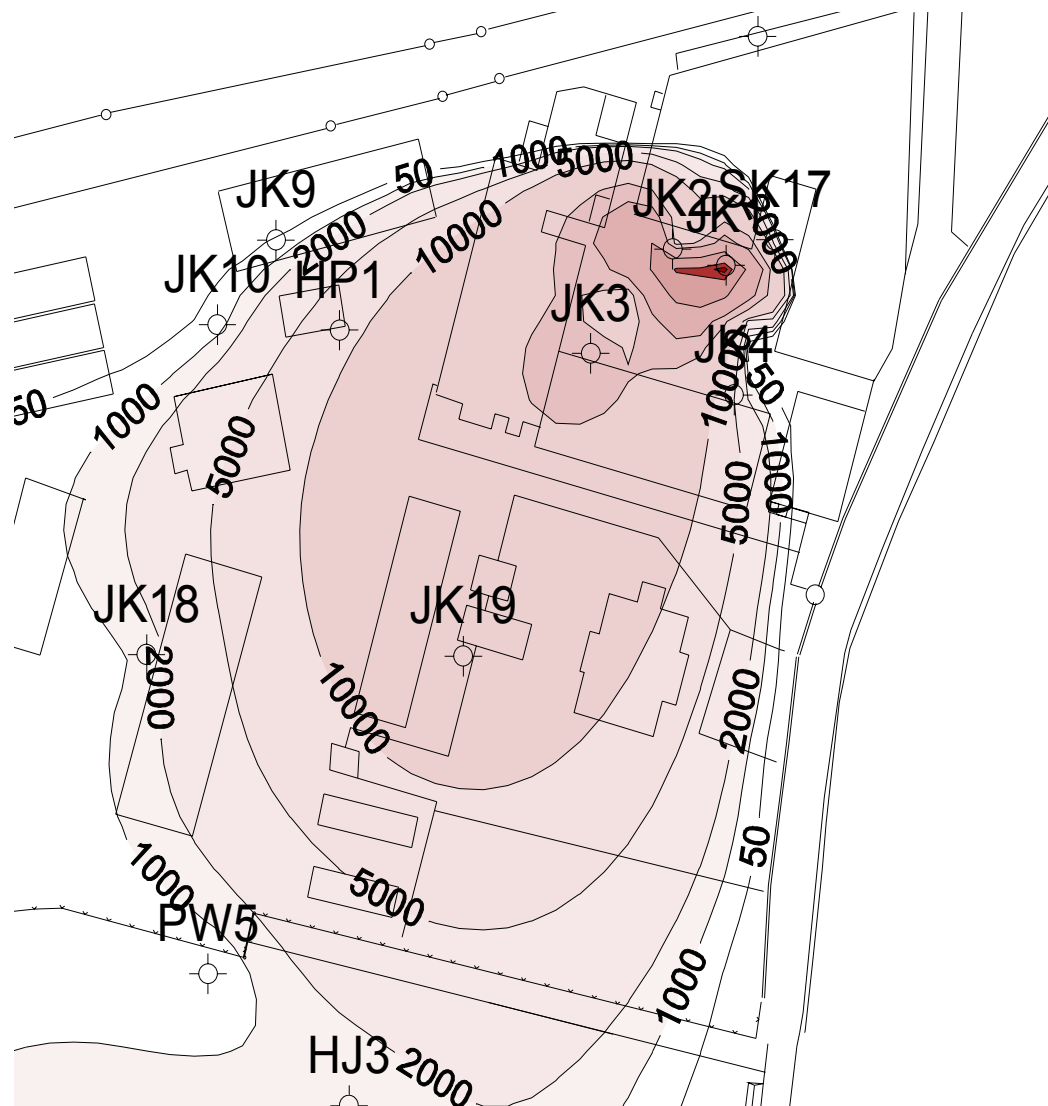


Příklad návrhu reakční brány

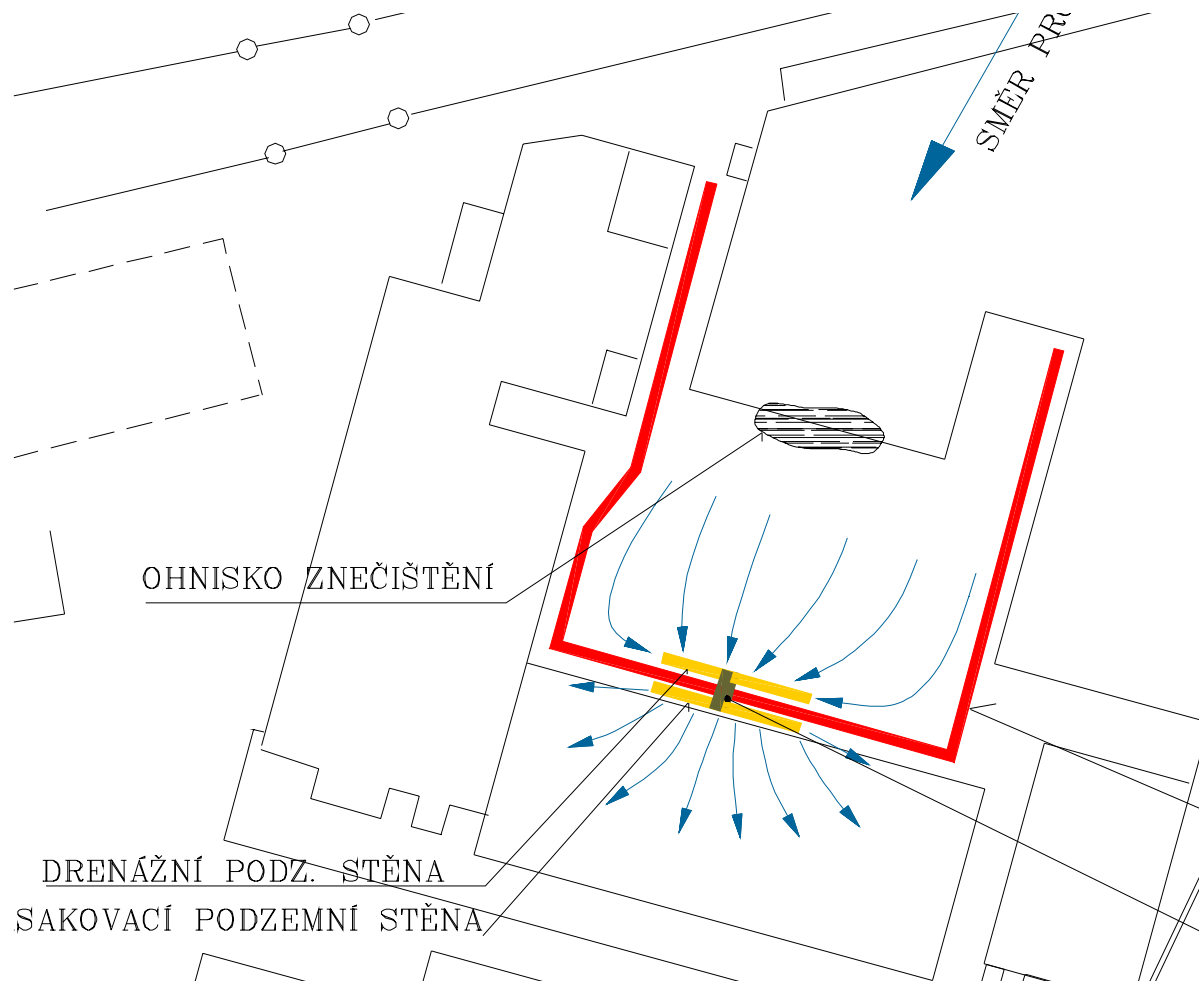
(podrobnosti uvedeny při přednášce)

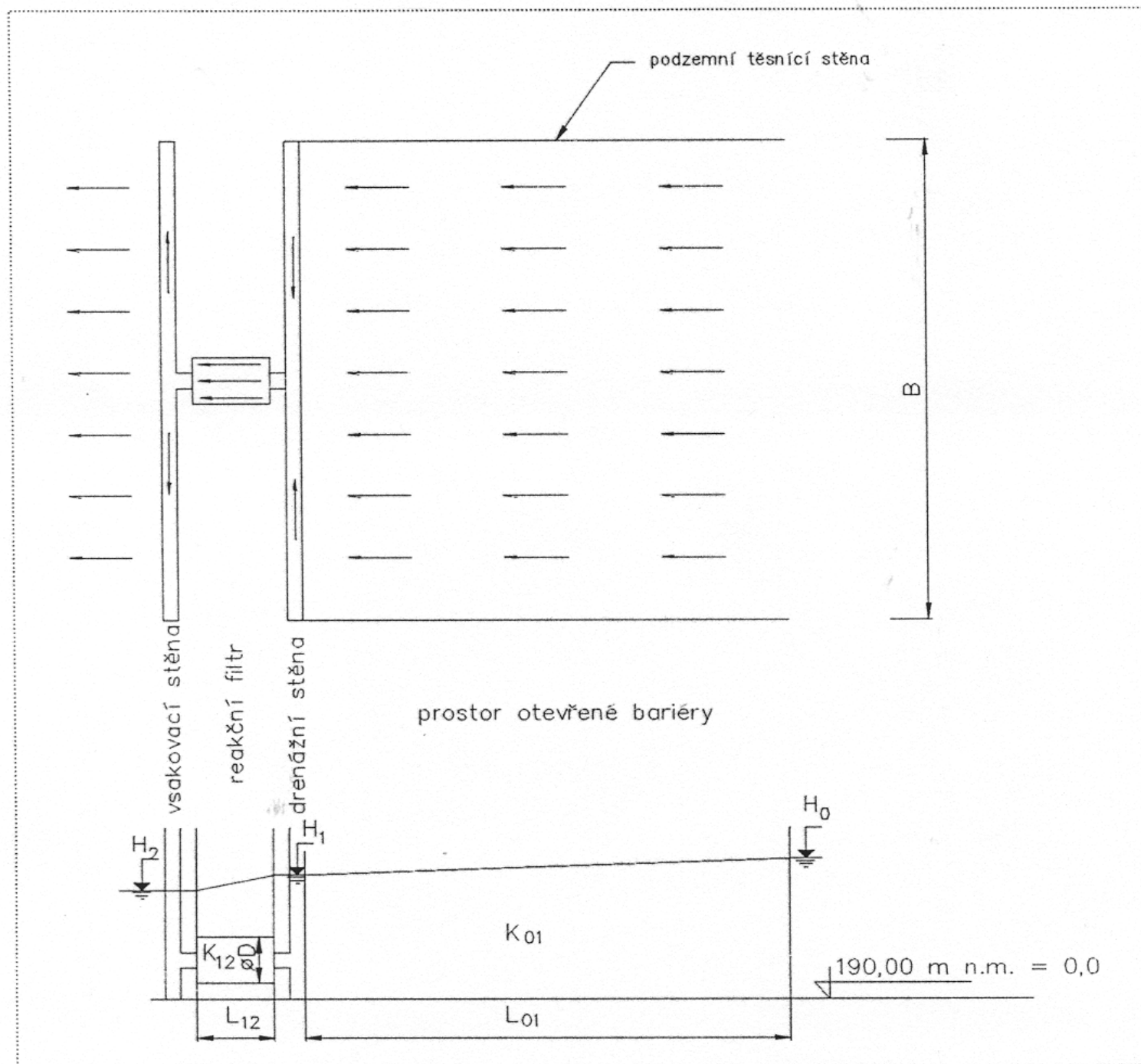
Koncentrace ClU v podzemní vodě stav r.1998 ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Detail situace odmašťovny



Příklad návrhu reakční brány





Literatura

Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions (PRB-4, February 2005)

<http://www.itrcweb.org/gd.asp>

Center for Groundwater Research Department of Environmental and Biomolecular
Systems OGI School of Science & Engineering Oregon Health & Science University

<http://cgr.ese.ogi.edu/iron/#pubs>

Permeable reactive barriers installation profiles

<http://www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/profile.cfm?mid=30>

Aplikace propustných reakčních bariér pro sanaci kontaminovaných podzemních vod
,Jirásko D. http://www.cgts.cz/2e_journal_documents/jirasko.pdf

Expertní systém MŽP [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPJGF6UXVK5](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPJGF6UXVK5)