

OPTIMALIZACE CHEMICKY PODPOROVANÝCH METOD IN SITU REDUKTIVNÍ DEHALOGENACE CHLOROVANÝCH ETHYLENŮ.

Jaroslav Hrabal,

MEGA a.s., Drahobejlova 1452/54, 190 00 Praha 9

e-mail: audity@mega.cz

Něco na úvod

- Boj s chlorovanými ethyleny se vede od roku 1991, kdy byly nalezeny první významné ekologické zátěže tohoto typu.
- Na některých lokalitách dosud přetrvává masivní kontaminace složek životního prostředí, především podzemní vody.
- Přibližně před deseti lety se do rukou sanačních geologů v ČR dostala nová zbraň - nanočástice elementárního železa.
- Od té doby jsou prováděny laboratorní experimenty, pilotní pokusy, když to dostatek finančních prostředků umožní i provozní nasazení. Výsledkem je obvykle konstatování, že to funguje a nebo také ne.

Geochemická podstata procesu reduktivní dechlorace CIE

Chemicky podporovaná reduktivní dechlorace CIE je ve své podstatě substituce atomů chloru protony, přičemž jsou spotřebovávány elektrony podle rovnice:

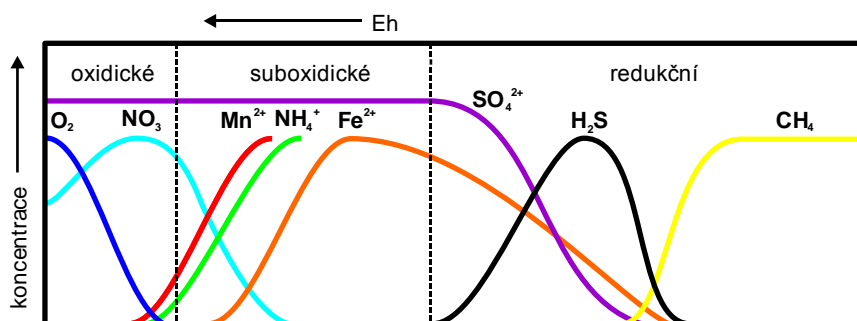


Pokud zajistíme v horninovém prostředí vhodné podmínky, tedy nadbytek protonů a elektronů, je možno očekávat nastartování požadovaného děje:

1. Použití nZVI – elektrony oxidací Fe, protony rozkladem vody.
2. Mikrobiální rozklad organických substrátů – donor elektronů i vodíku.
3. Použití stejnosměrného proudu - donor elektronů i vodíku.

proces reduktivní dechlorace CIE lze považovat za chemickou reakci

Geochemická podstata procesu reduktivních změn ve zvodni



Obecná posloupnost chemicky a mikrobiálně asistovaných redukčních reakcí:

O_2 – oxidace Fe nebo oxidační dýchání (uvolňuje H^+)

$NO_3^- \rightarrow NH_4^+$ nebo NO_2^- (rozpuštěné)

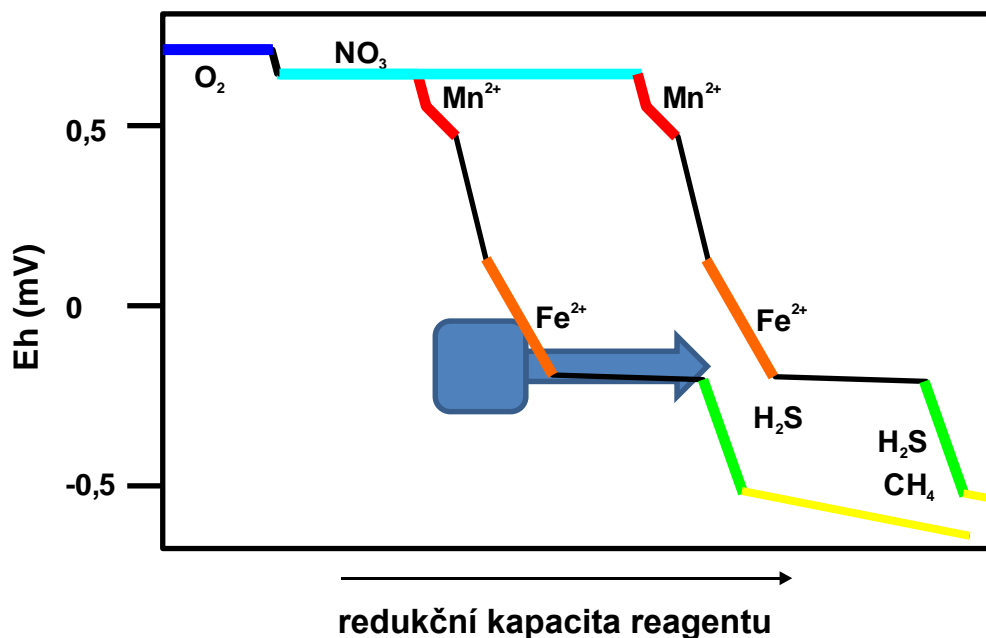
$MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$ (nerozpuštěné \rightarrow rozpustné)

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe^{2+}$ (nerozpuštěné \rightarrow rozpustné)

$SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$ (obě rozpustné formy)

$CH_2O \rightarrow CH_3OH$ (jen některé mikroorganismy)

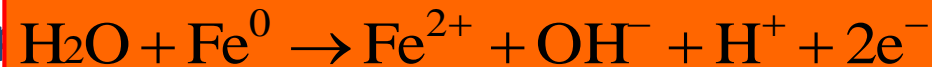
CO_2 nebo $CH_2O \rightarrow CH_4$ (fermentace)



Aplikace reagentu neznamená jen pokus o eliminaci CIE, ale zásah do celého geochemického systému horninového prostředí.

Interakce nZVI se zvodní a konkurenční reakce

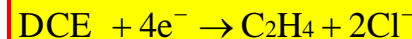
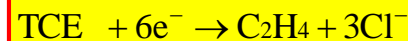
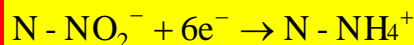
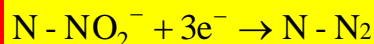
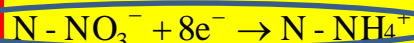
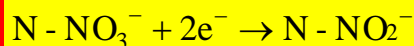
- reakce nZVI s podzemní vodou –



- redukce oxidovaných látek

- kyslík (oxidace Fe^0 a Fe^{2+}) – produkovaný elektrony

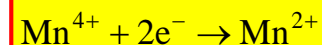
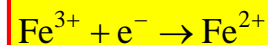
- dusičnany (redukce, srážení) – spotřebovávají protony a elektrony



- sírany (redukce, srážení s Fe)



- reakce s kovy (Fe, Mn)



- alifatické chlorované ethyleny – spotřebovávají protony a elektrony

- karbonátový systém – stabilizuje geochemický systém (regulace pH)

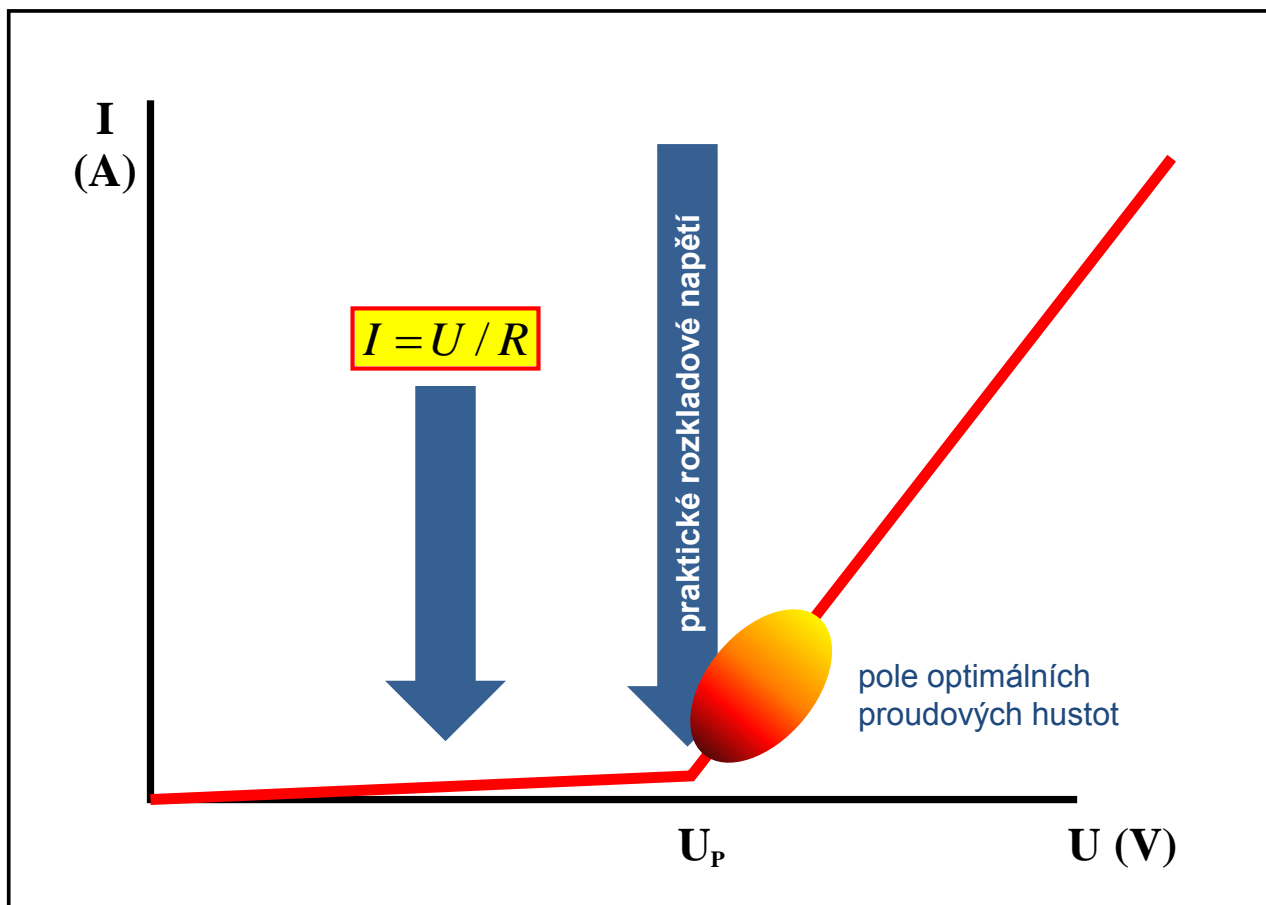
Srážení minerálů – kalcit, siderit, goehtit, magnetit, atd.

Možnosti optimalizace nasazení částic nulmocného železa

- Využití nZVI k sanaci podzemních vod je reálné v podstatě dvěma základními způsoby.
 - aplikací do centrálních částí ohniska a eliminovat tak zdroj kontaminace
 - geochemickou bariérou zabraňující odtoku kontaminace mimo chráněnou oblast
 - plošné využití nZVI k likvidaci dispergované kontaminace naráží na ekonomická omezení.
- Hlavní důvodem optimalizace nasazení nZVI je snížení finanční náročnosti technologie a tím umožnění jejího masovějšího rozšíření
 - výrobní cenu nZVI nelze významně snížit
 - snížení aplikačních dávek
 - prodloužení doby aktivního působení reagentu v horninovém prostředí.
 - změna designu používaných materiálů
 - snížení ceny
 - nastavení speciálních vlastností

Elektrochemická podpora redukčních procesů

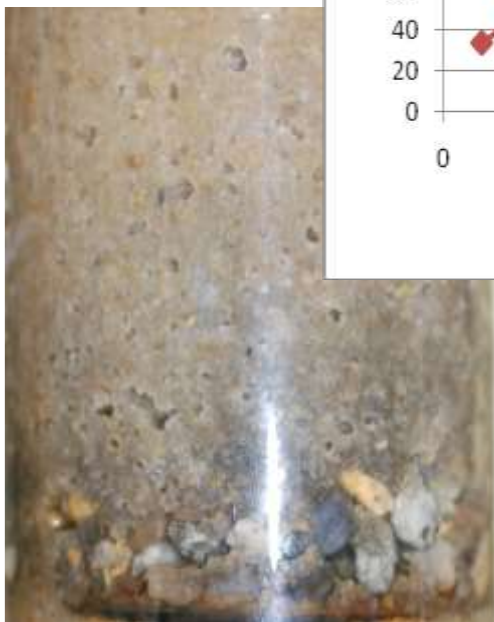
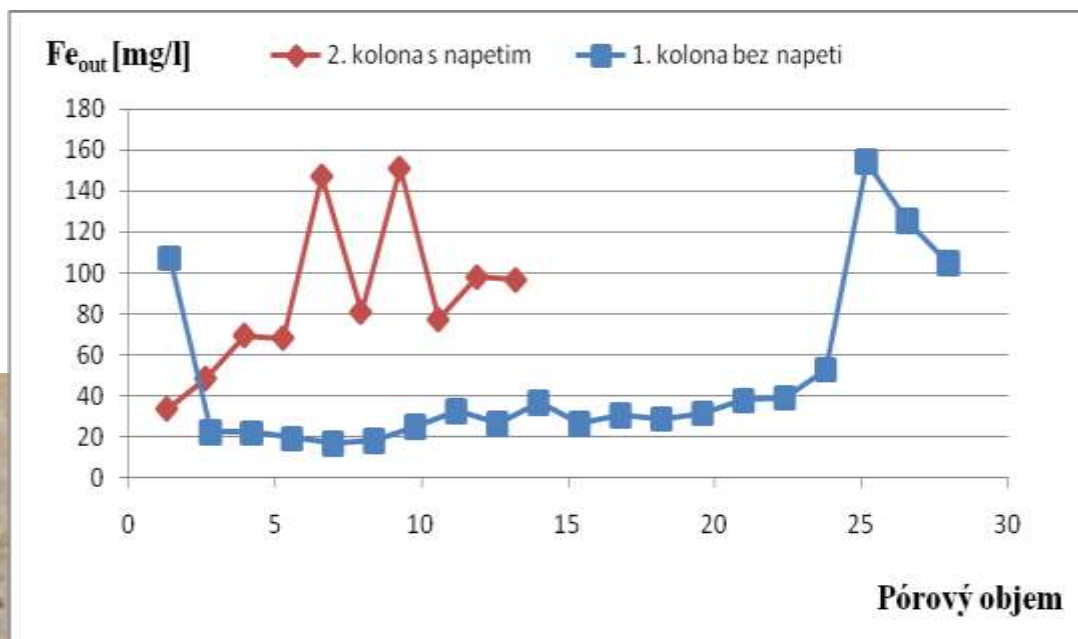
Závislost napětí na proudu



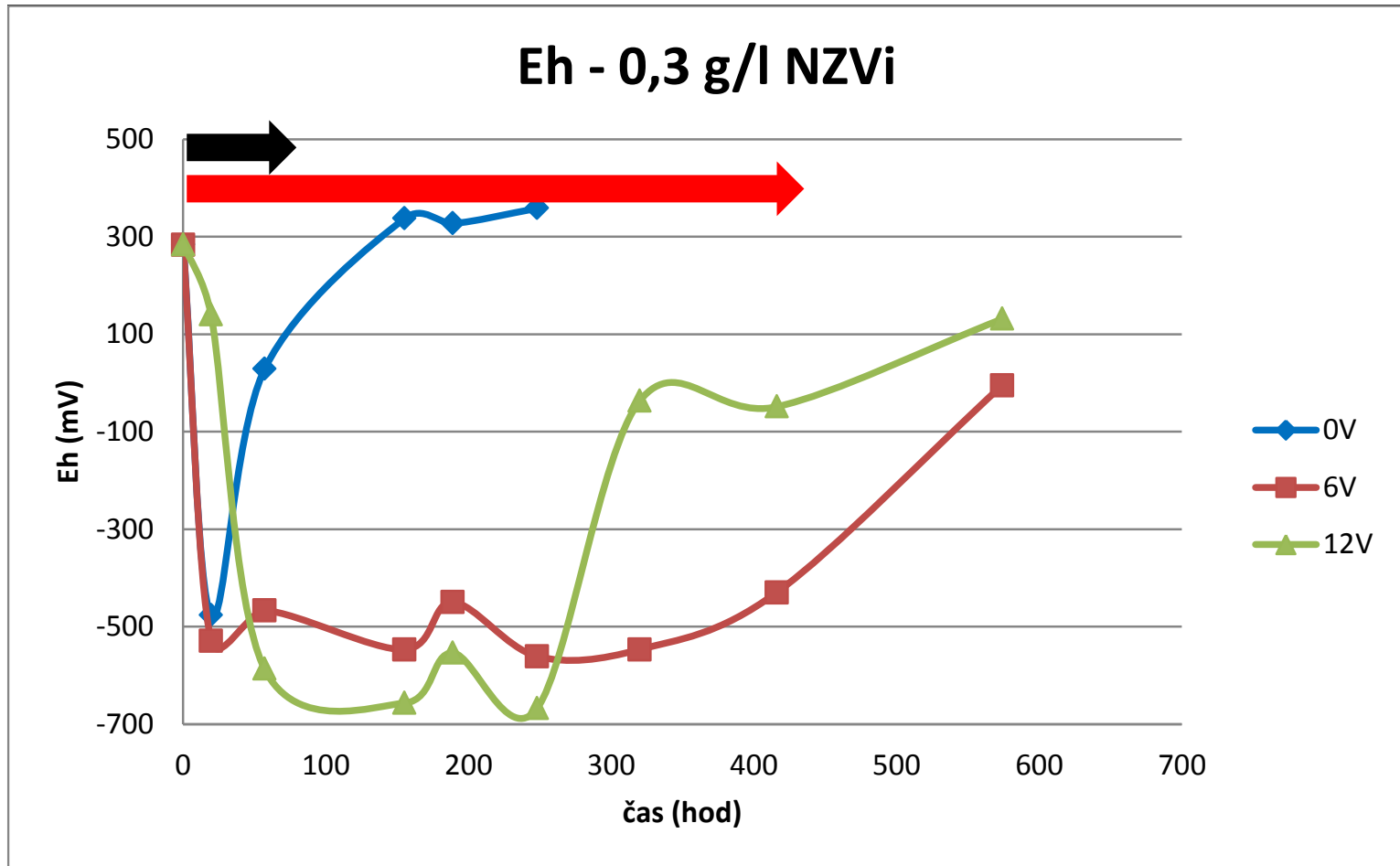
Vliv elektrického pole na průběh redukčních procesů

- **zlepšení migračních schopností částic**
 - omezení agregace částic
 - pohyb částic v elektrickém poli
- **snížení potřebné dávky Fe**
 - dle laboratorních experimentů až na 20%
 - ověřeno minimálně 50%
- **prodloužení reakční doby Fe**
 - dle laboratorních experimentů až 10x

Zlepšení migračních schopností částic



Prodloužení reakční doby



Snížení aplikačních dávek

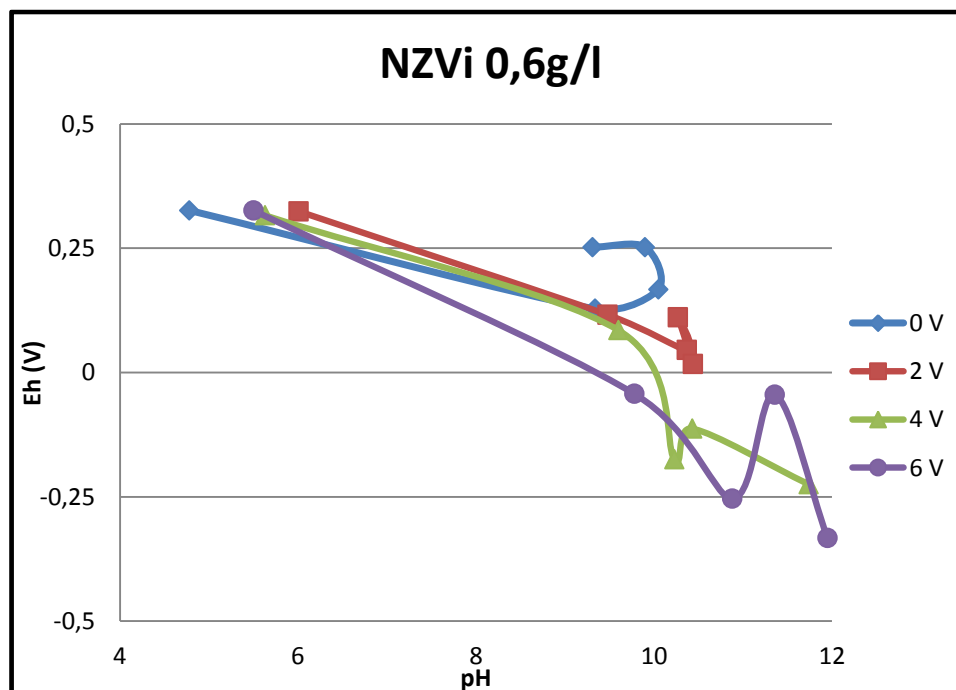


Vliv dusíku na průběh dehalogenace CIE

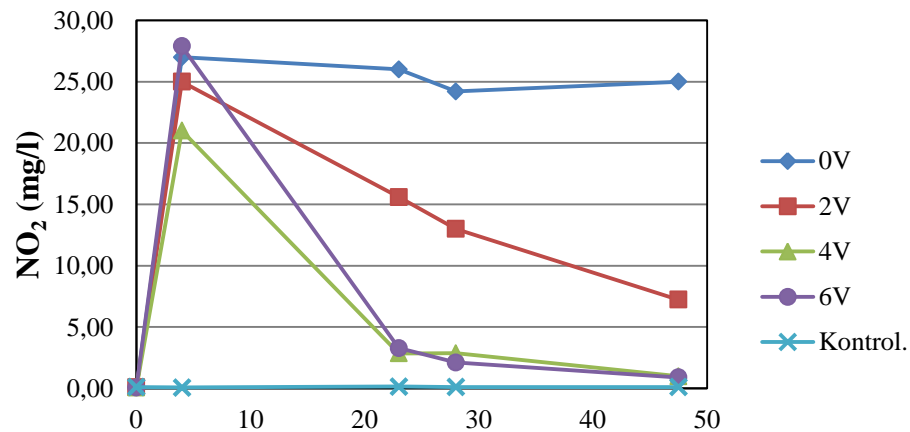
Obecné předpoklady

- poměrně rychlá kinetika redukce dusičnanů
- absence minerálních fází (převaha redukce nad srážením – NH_4 -jarosit)
- variabilní průběh vzhledem k vývoji pole stability plynného dusíku
- možnost redukce dusičnanů na dusitany
- rychlý pokles Eh vede k prioritní redukci na amonné ionty, popř. amoniak
- zvýšené obsahy v podzemní vodě vedou k významnému zvýšení spotřeby Fe

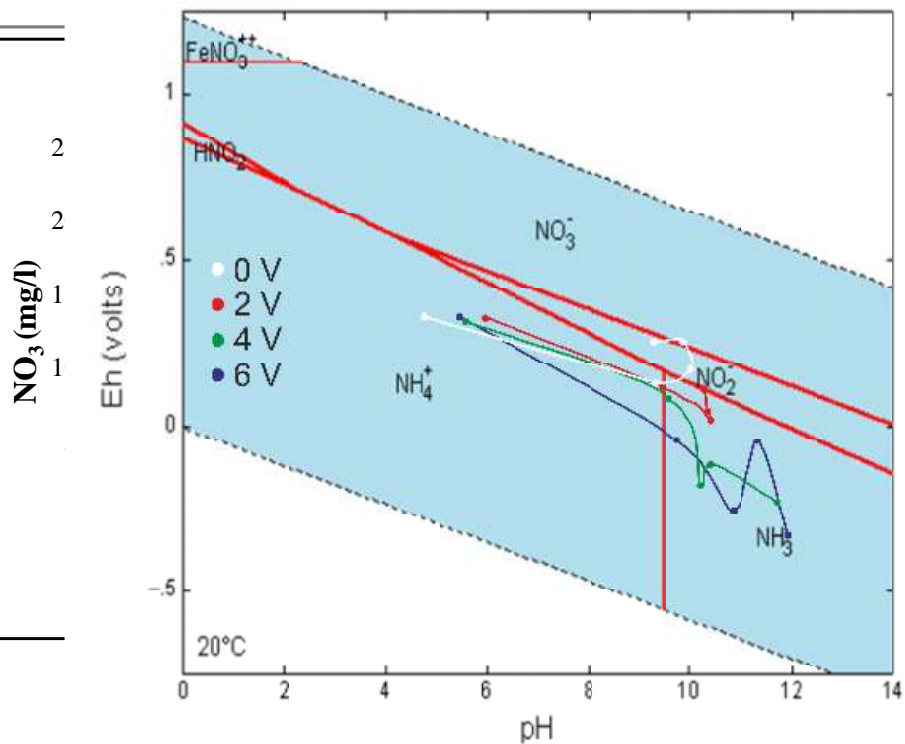
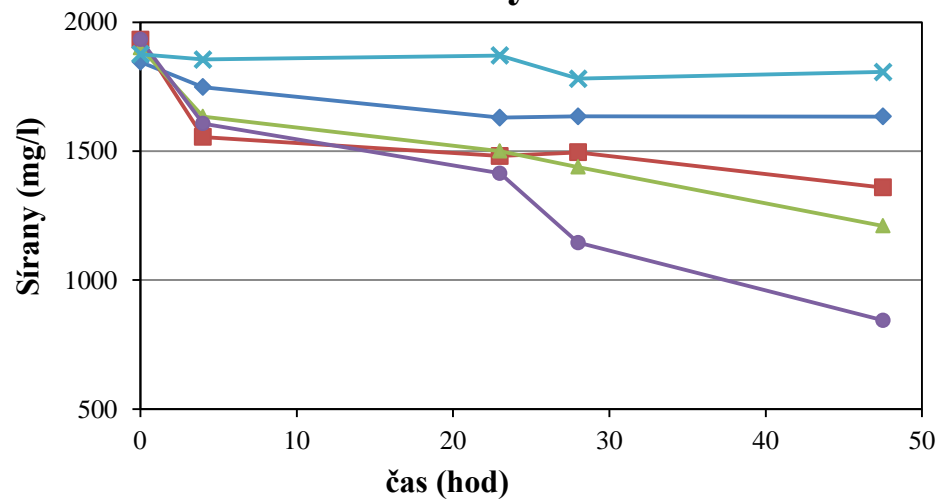
Výsledky pokusu – 200 mg/l NO_3 , 1700 mg/l SO_4 , 0,6 g/l nZVI, krok mezi odběry cca 10 hod



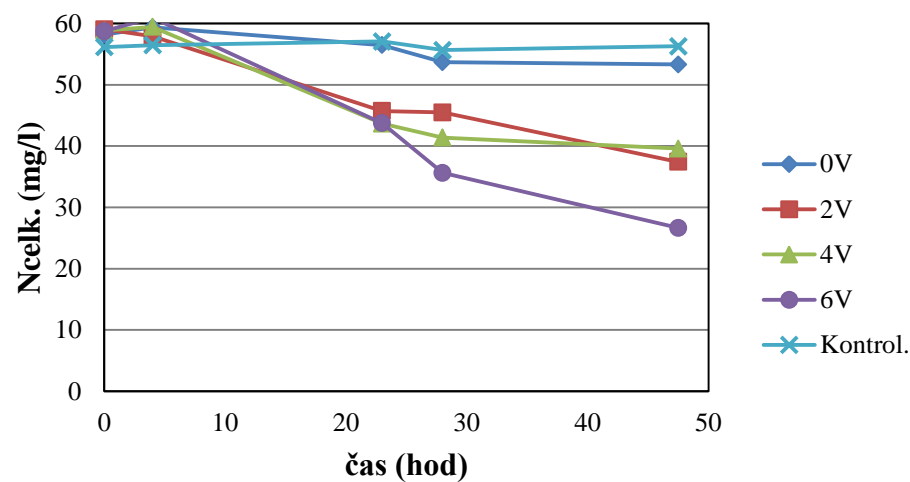
NO₂



Sírany

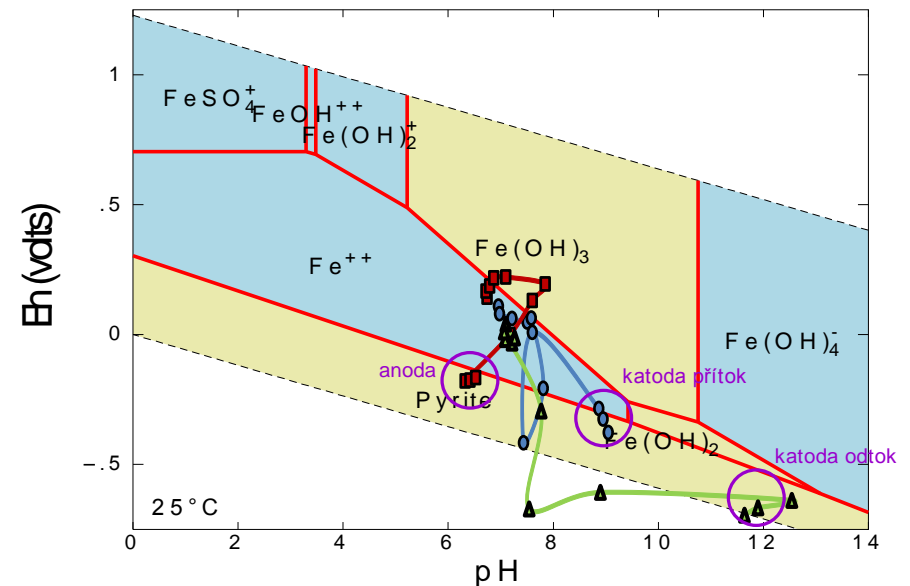
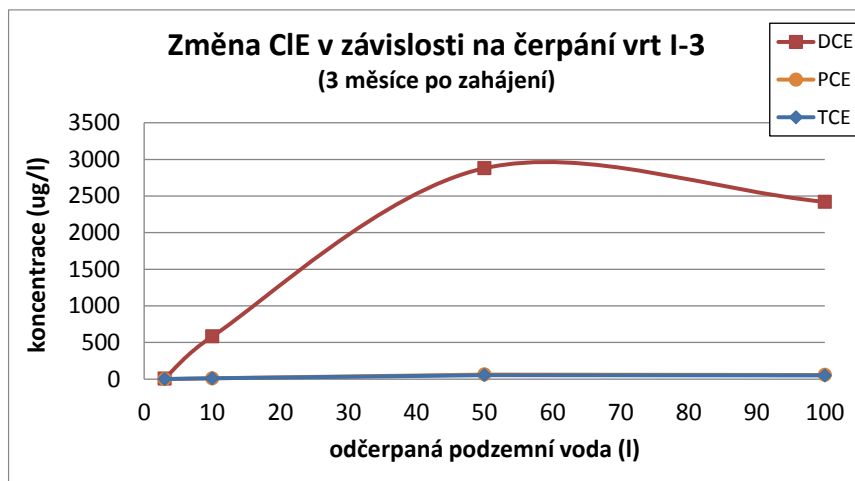
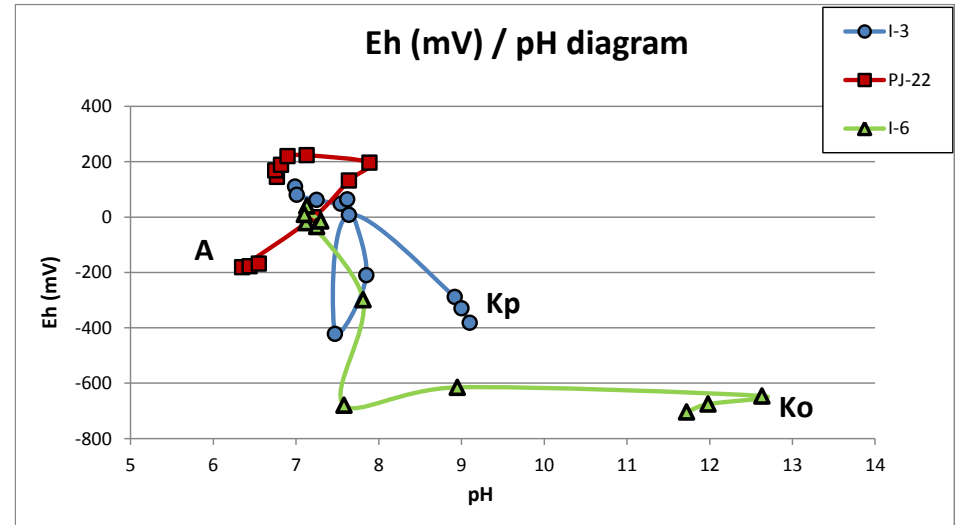
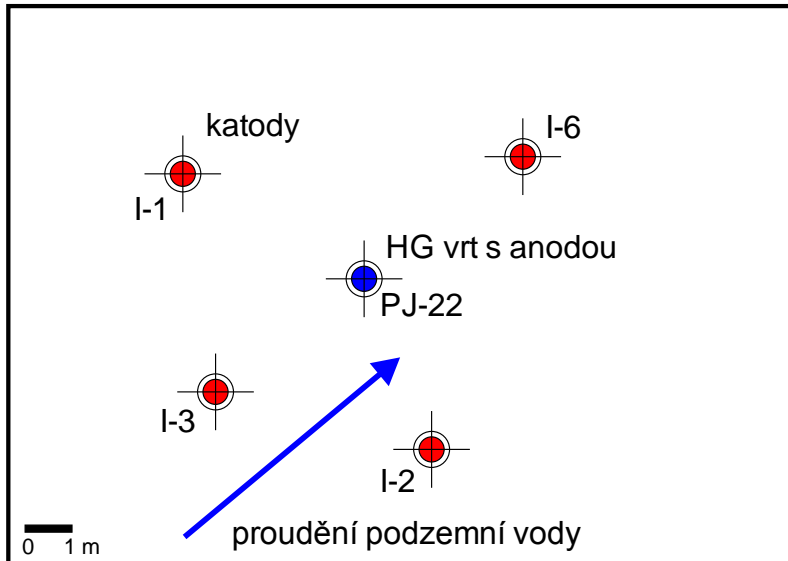


N_{celk.}



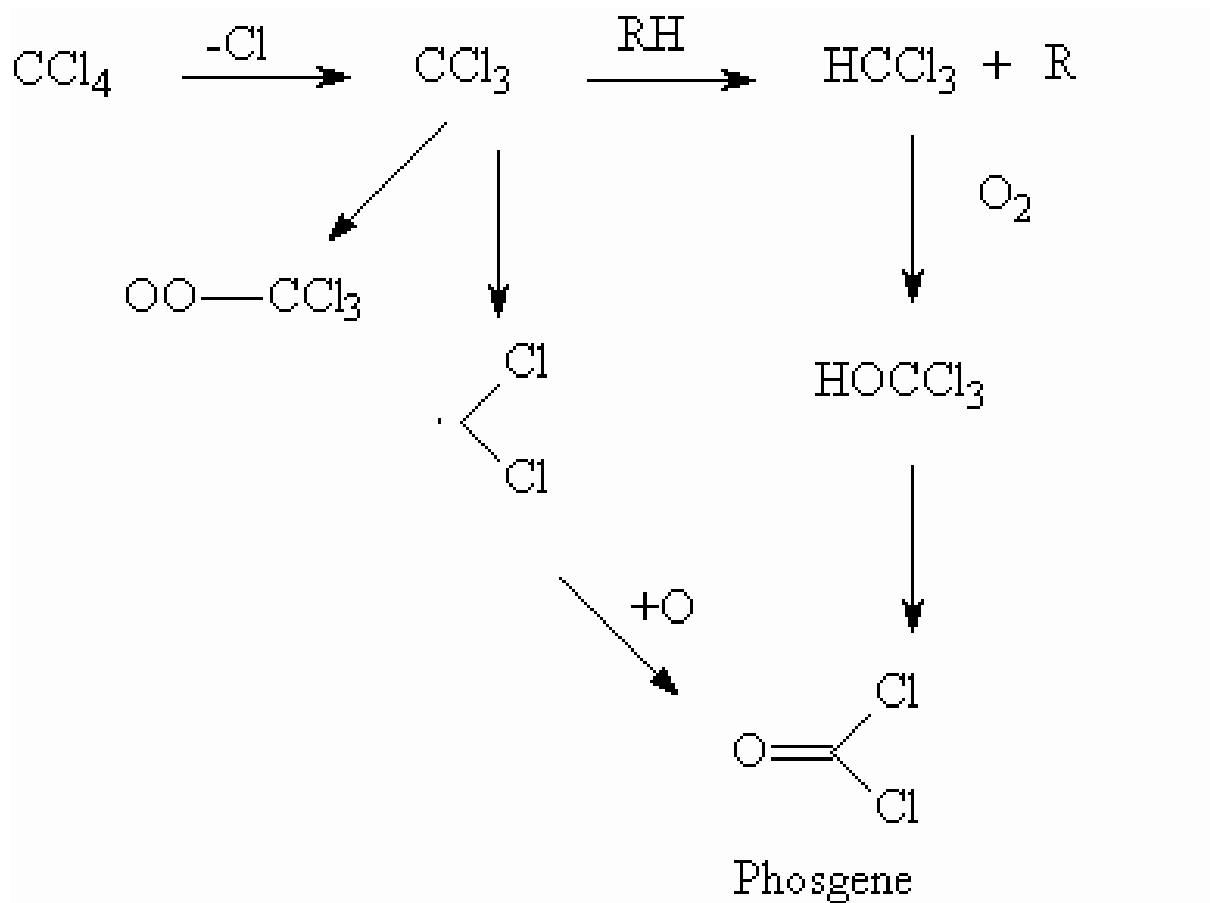
Elektroredukcce bez použití nZVI

Pokusný polygon



Závěr

- Kontaminace CIE by měla být přednostně řešena reduktivními metodami



Závěr

- **Kontaminace CIE by měla být přednostně řešena reduktivními metodami**
- **Mikrobiologicky asistovaná reduktivní dechlorace mobilizuje DCE a generuje vyšší koncentrace VC**
- **Chemicky podporovaná redukce na bázi nZVI je finančně náročná**

Použití stejnosměrného pole pro intenzifikaci reduktivní dechlorace se jeví jako perspektivní metoda sanace, kterou lze:

- urychlit dobu nutnou pro průběh reduktivní dechlorace
- významně snížit dávku nZVI a to až na 1/3 běžně používaných dávek
- prodloužit dobu aktivního působení nZVI v kolektoru
- provozně významné je urychlení transportu částic v elektrickém poli a zajištění homogenní distribuce nZVI v požadovaném prostoru potlačením agregace částic
- vhodným uspořádáním elektrod lze urychlit migraci nebo naopak stabilizovat částice v předem zvoleném místě.

Metoda je patentována, vlastníkem patentu je MEGA a.s. a TUL