

dekonta

Vývoj a testování biodegradačních metod sanace znečištění výbušninami

Formální představení projektu

- ✓ 2009-2013 – projekt číslo **FR TI1/237**
- ✓ Finanční podpora ministerstva průmyslu a obchodu ČR



Účastníci: **DEKONTA**, a.s.- hlavní příjemce
ENACON, s.r.o. - spolupříjemce



Cíle a zaměření projektu

- **Biologická redukce nitroaromatických látek podpořená přidavkem organického substrátu**
- ✓ **reálně kontaminovaná lokalita na území EU**
- ✓ **hlavní kontaminant: trinitrotoluen (TNT)**
- ✓ ***TESTY Ex situ*** (laboratorní a čtvrtprovozní měřítko)
- ✓ ***TESTY In situ*** (poloprovozní měřítko)

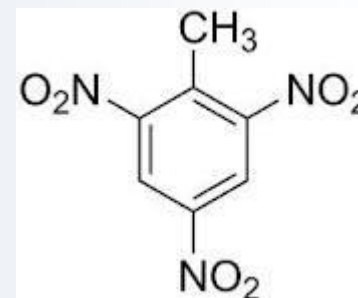
Technologický postup

Vychází z charakteru molekuly TNT

- vysokoenergetické substituenty
- vysoký redukční potenciál



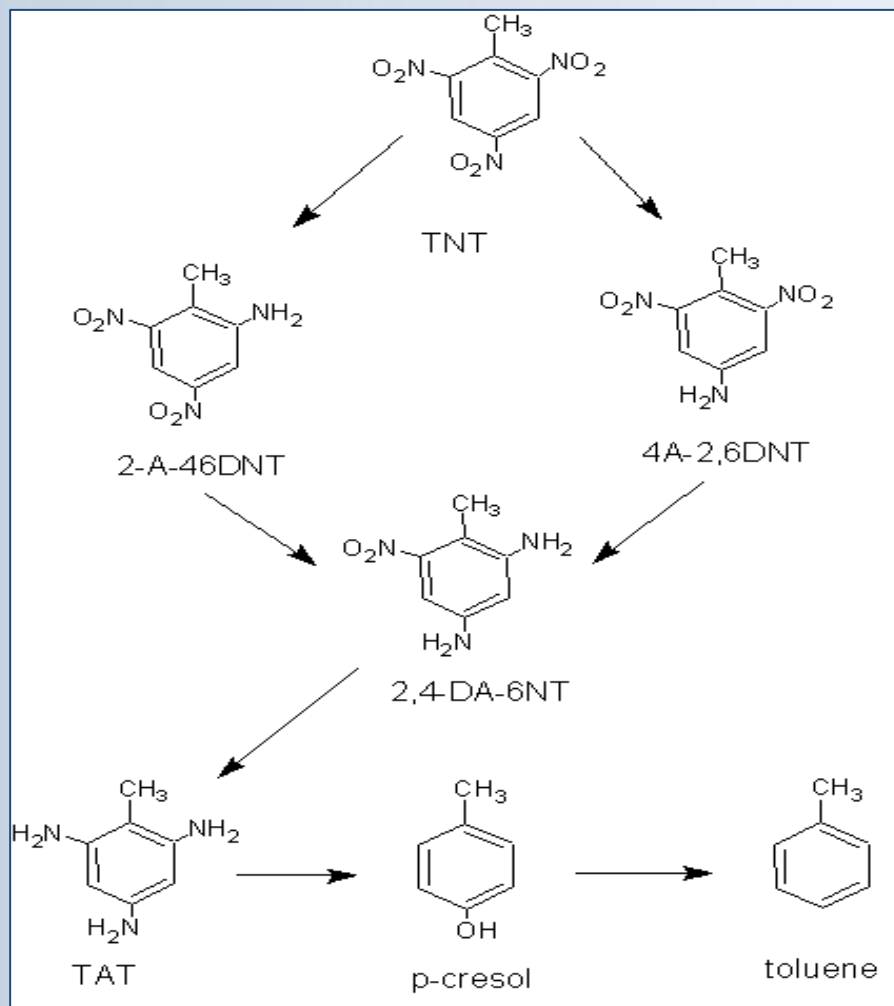
redukční mechanismus



- **anaerobní podmínky** (charakteristické nízkým oxidačně-redukčním potenciálem, nárůstem anaerobních bakterií a síran redukujících bakterií)
- musí být zajištěn dostatečný **přísun fermentačního substrátu** pro produkci rozpuštěného vodíku

Předpoklad: přítomny bakteriální kmeny schopné rozkládat nitroaromatické sloučeniny

Metabolická dráha rozkladu TNT



LEGENDA

TNT

= trinitrotoluen

2-A-4,6DNT

= 2-amino-4,6-dinitrotoluen

4-A-2,6DNT

= 4-amino-2,6-dinitrotoluen

2,4-DA-6NT

= 2,4-diamino-6-nitrotoluen

TAT

= 2,4,6-triaminotoluen

Laboratorní testy

CÍL:

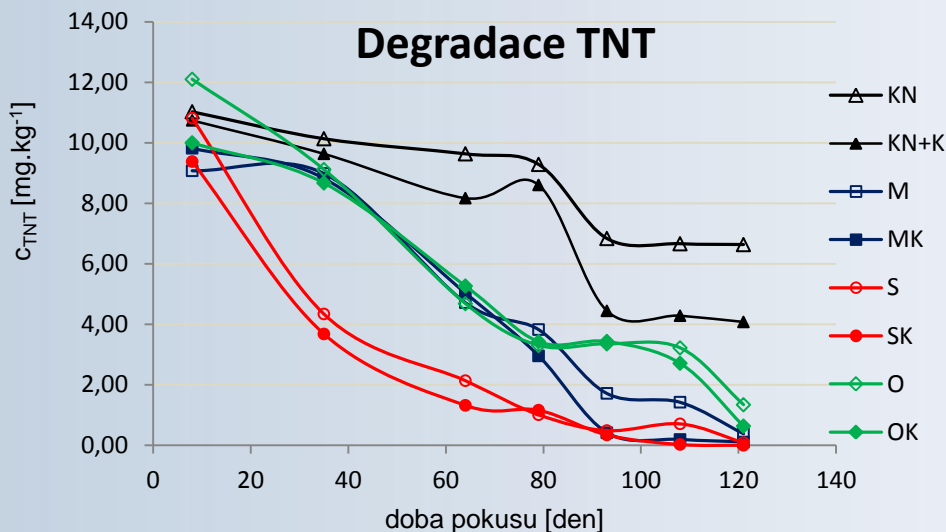
- Ověření vybrané redukční metodiky (snížení ORP, nárůst anaerobních bakterií, míra degradace TNT)
- Výběr nejvhodnějšího organického substrátu
 - syrovátka
 - melasa
 - octan sodný
 - kombinace s anaerobním kalem

Sledované parametry:

(F-CH parametry,
nitroaromatické sloučeniny,
TOC, PLFA, ekotoxicita,
síran-redukující bakterie)

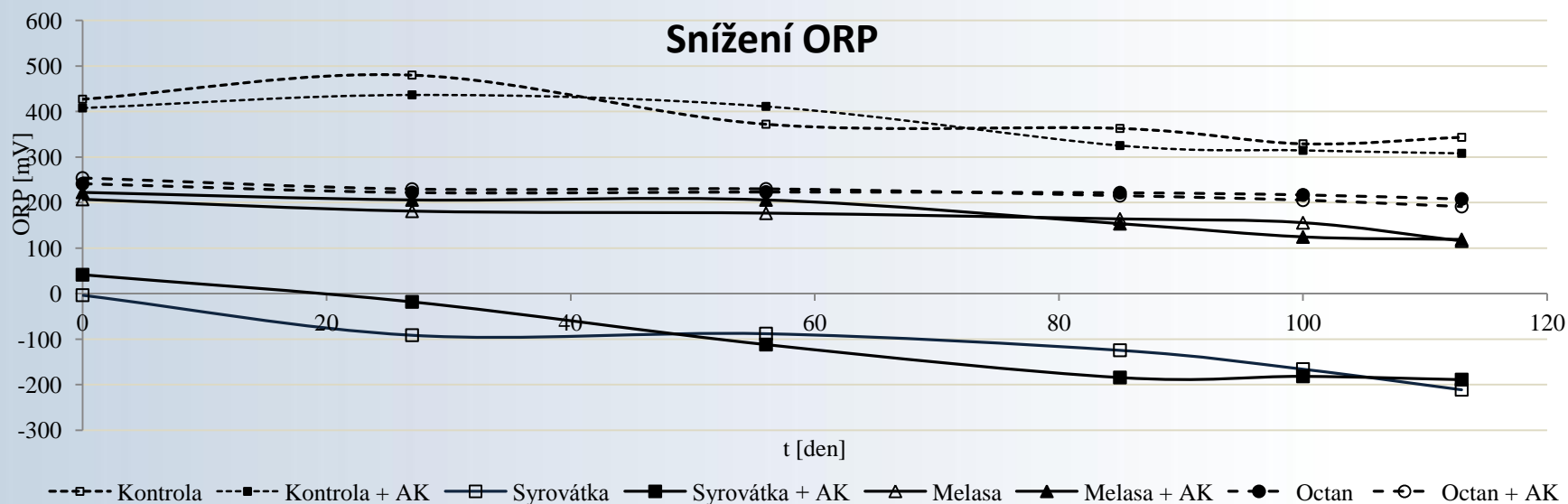


Laboratorní testy - závěr



Syrovátka prokázala:

- nejrychlejší degradaci TNT v zemině
- nejvýraznější pokles ORP ve vodě



Čtvrtprovozní testy

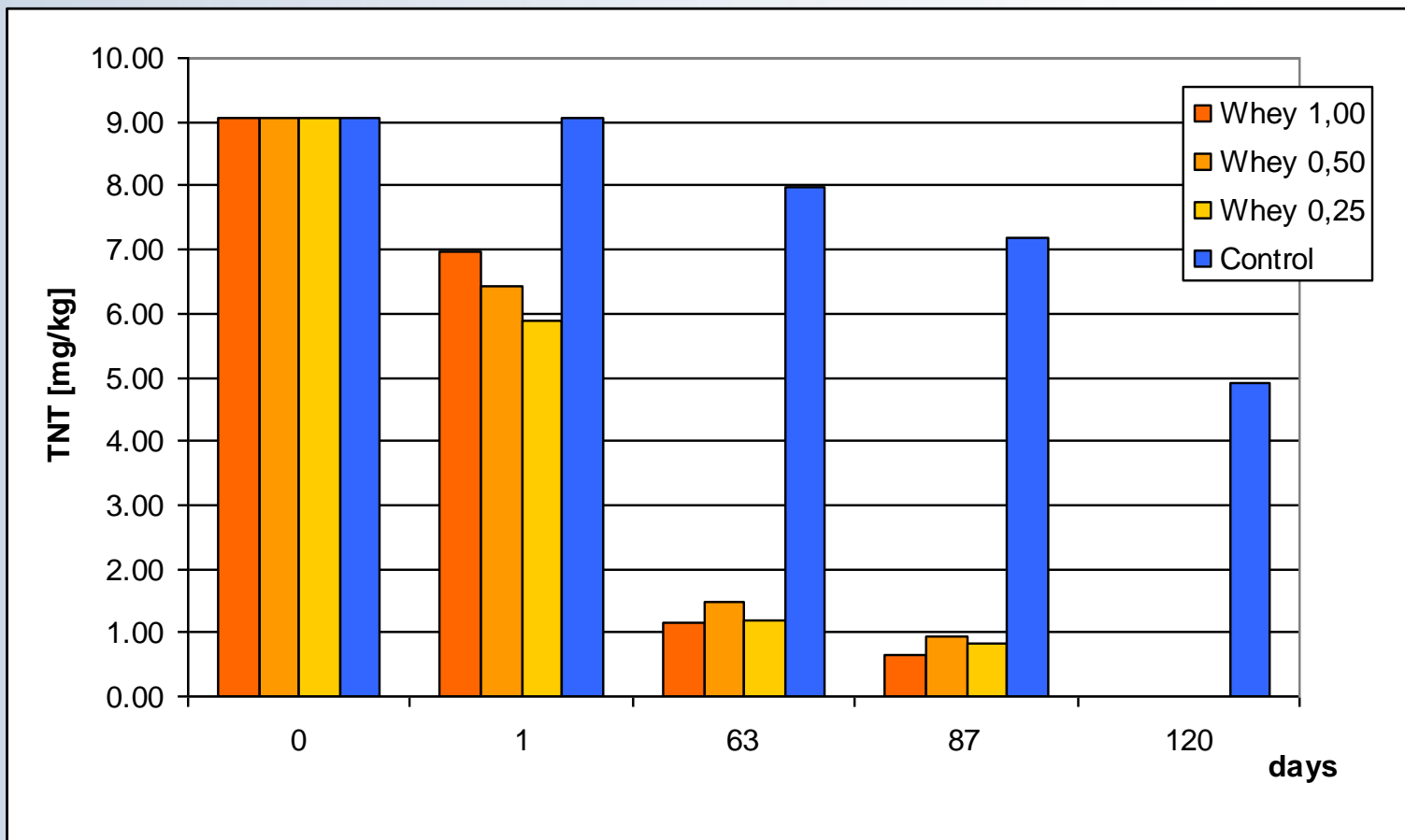
Cíl: scale up laboratorních testů

ZÁVĚRY:

- celkové potvrzení výsledků laboratorních testů
- kompletní degradace TNT i jeho metabolických meziproductů po 120 dnech
- dosažení záporných hodnot ORP
- nárůst anaerobních bakterií
- optimální dávkování syrovátky: hladina TOC ~ 500 mg/l



Koncentrace TNT [mg/kg]



Poloprovodní zkoušky



Poloprovozní zkoušky

- In situ zasakování syrovátky pomocí perforovaných zasakovacích vrtů

Dvě lokality:

- **méně kontaminovaná oblast 1:**

$c_{\text{TNT}}(\text{zemina}) \sim 5 \text{ mg/kg}$,

$c_{\text{TNT}}(\text{voda}) \sim 10 \text{ mg/L}$

- **více kontaminovaná oblast 2:**

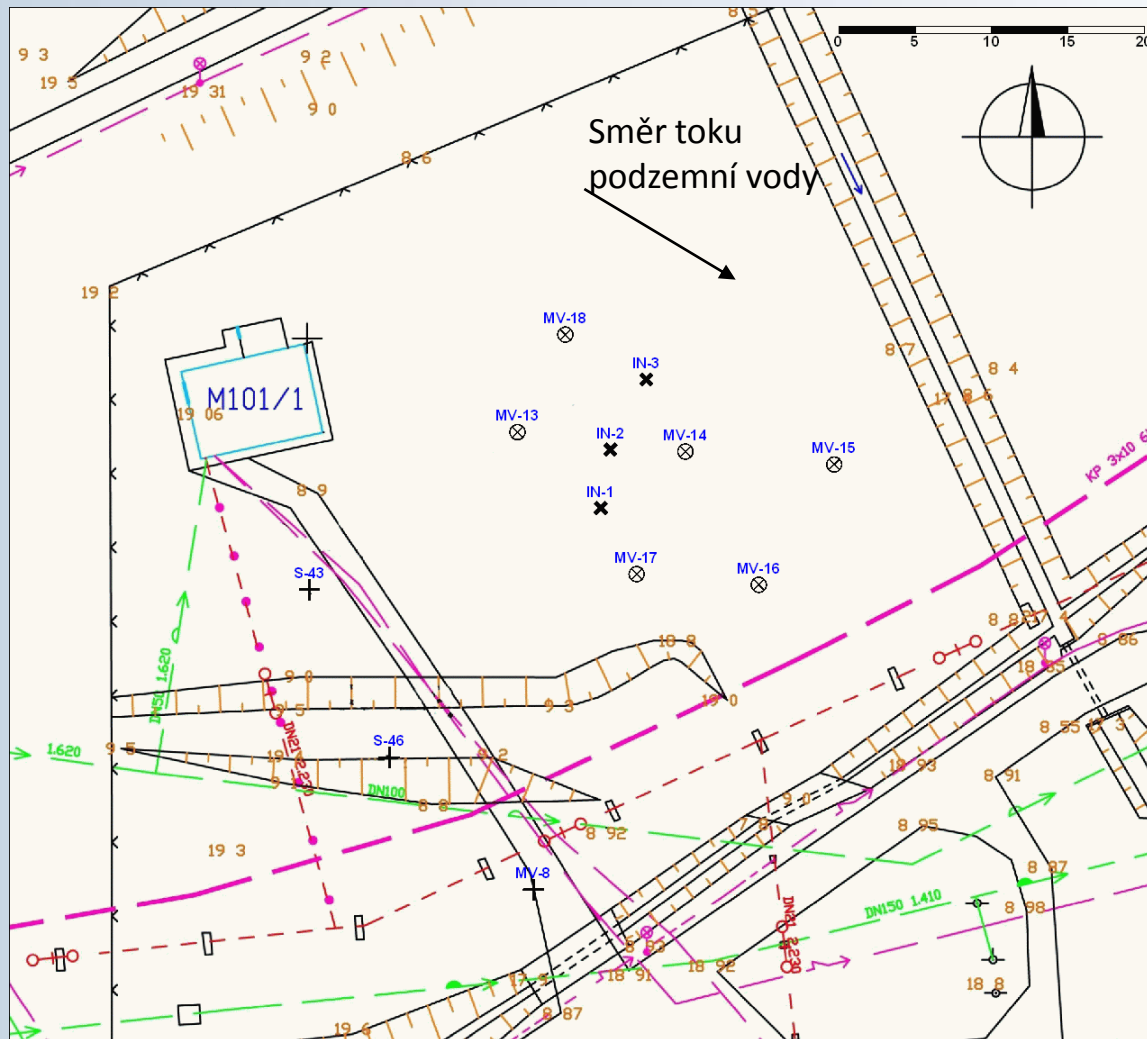
$c_{\text{TNT}}(\text{zemina}) \sim 20\text{--}80 \text{ mg/kg}$,

$c_{\text{TNT}}(\text{voda}) \sim 40\text{--}20 \text{ mg/L}$



zásak roztoku syrovátky

Poloprovozní zkoušky – lokalita 1



20 x 20 m

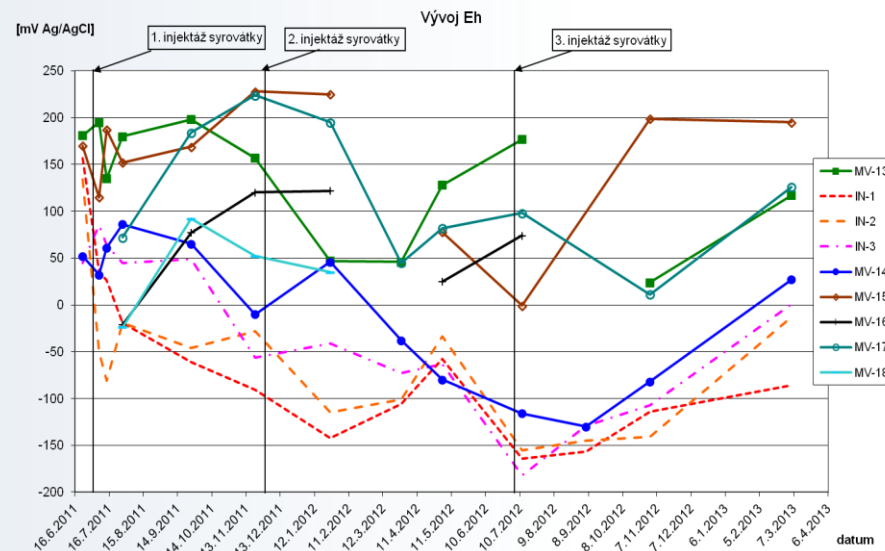
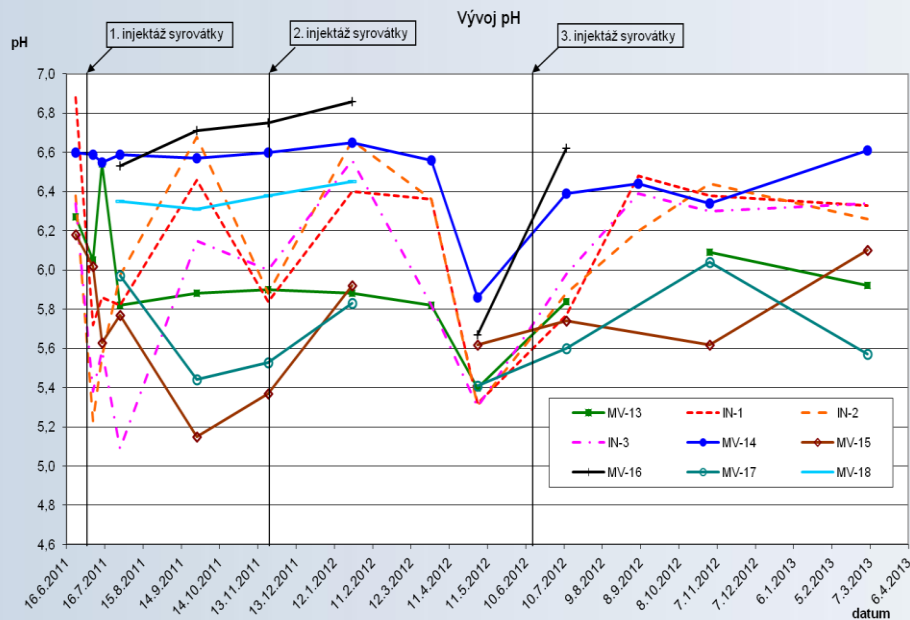
Období zkoušky:
06/2011-03/2013

Injektáž 30% roztoku
syrovátky: celkem 4x po
1,6 m³

monitoring: 1 a 3
měsíce po zásaku
syrovátky

⊗ *monitorovací vrt*
x *injekční vrt*

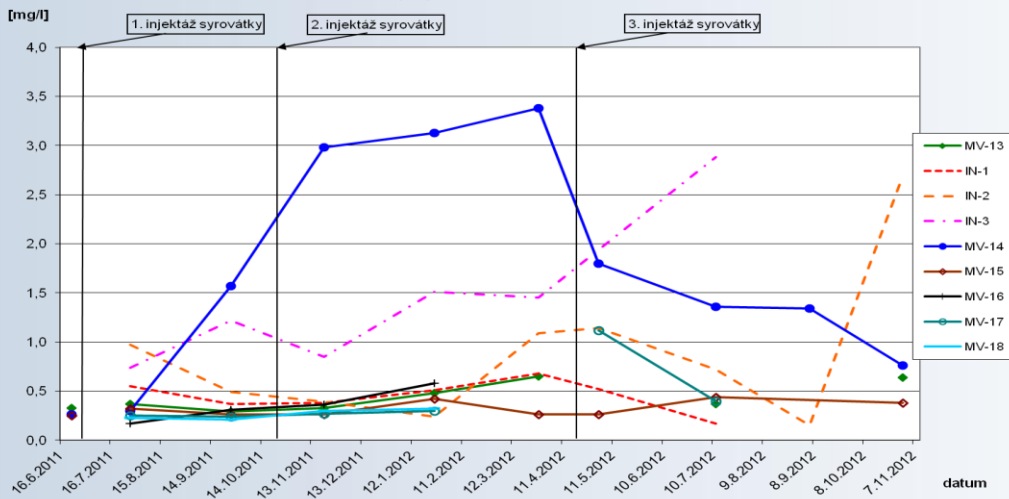
Poloprovozní zkoušky 1 - vývoj pH a ORP



Provozní zkoušky 1

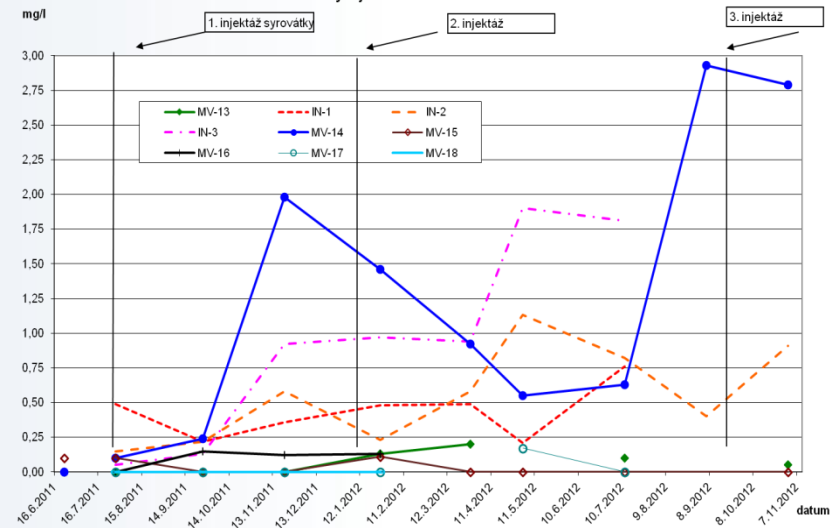
Analýza kontaminantů a vývoj rozkladných produktů

Vývoj koncentrace 4A26DNT



datum

Vývoj koncentrace 24DA6NT



datum

Poloprovozní zkoušky 1

- stanovení nižších organických kyselin, jako rozkladných produktů kvašení syrovátky mléčnými bakteriemi

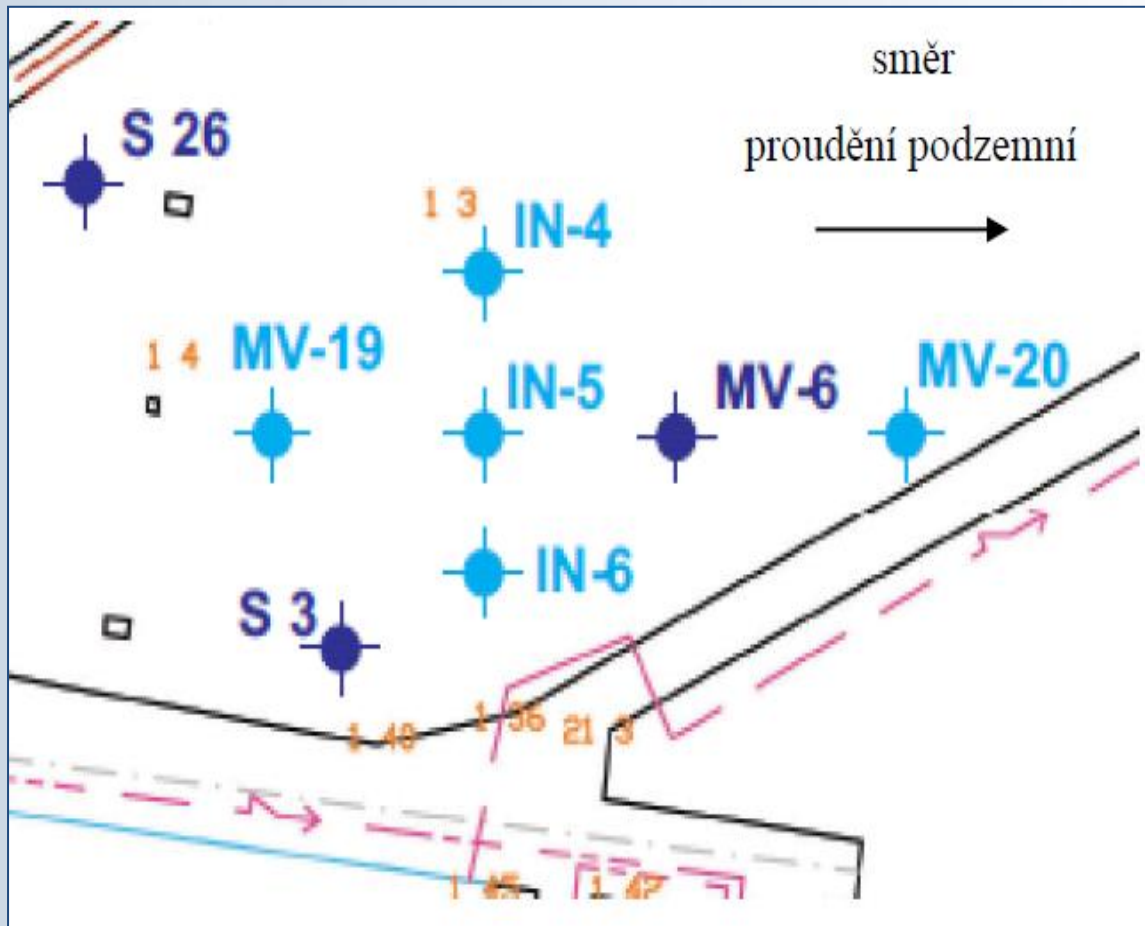
| | IN-2 [mg/l] | | | | MV-14 [mg/l] | | | |
|---------|------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 5. kolo | 6. kolo | 7. kolo | 9. kolo | 5. kolo | 6. kolo | 7. kolo | 9. kolo |
| toringu | 1 týden před injeztáží | 1 měsíc po injeztáží | 3 měsíce po injeztáží | 7 měsíců po injeztáží | 1 týden před injeztáží | 1 měsíc po injeztáží | 3 měsíce po injeztáží | 7 měsíců po injeztáží |
| m | 28.3.2012 | 3.5.2012 | 12.7.2012 | 1.11.2012 | 28.3.2012 | 3.5.2012 | 12.7.2012 | 1.11.2012 |
| octová | 0,6 | 342 | 734 | 27,6 | 22,2 | 27,2 | 44,8 | 73,9 |
| onová | <0,5 | 10 | 227 | 6,21 | <0,5 | <0,5 | 0,56 | 0,56 |
| náselná | <0,5 | 136 | 253 | 1,68 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| mléčná | <0,5 | 1380 | 40,4 | 0,5 | <0,5 | 0,63 | 1,65 | 0,77 |
| | 6,36 | 5,31 | 5,88 | 6,44 | 6,56 | 5,86 | 6,39 | 6,34 |



ZÁVĚRY

- Současné uspořádání poloprovozní zkoušky dosáhlo ustáleného stavu
 - anoxická zóna ovlivněná fermentací syrovátky se dále nerozšiřuje
 - veškeré TNT natékající do anoxické zóny je degradováno
- Navrhovaná technologie byla ověřena v poloprovozním měřítku

Poloprovozní zkoušky 2



20 x 20 m

Období zkoušky: 05/2012-0/2013

Injektáž 30-50% roztoku syrovátky

poslední aplikace společně s pufrem $\text{Ca}(\text{OH})_2$

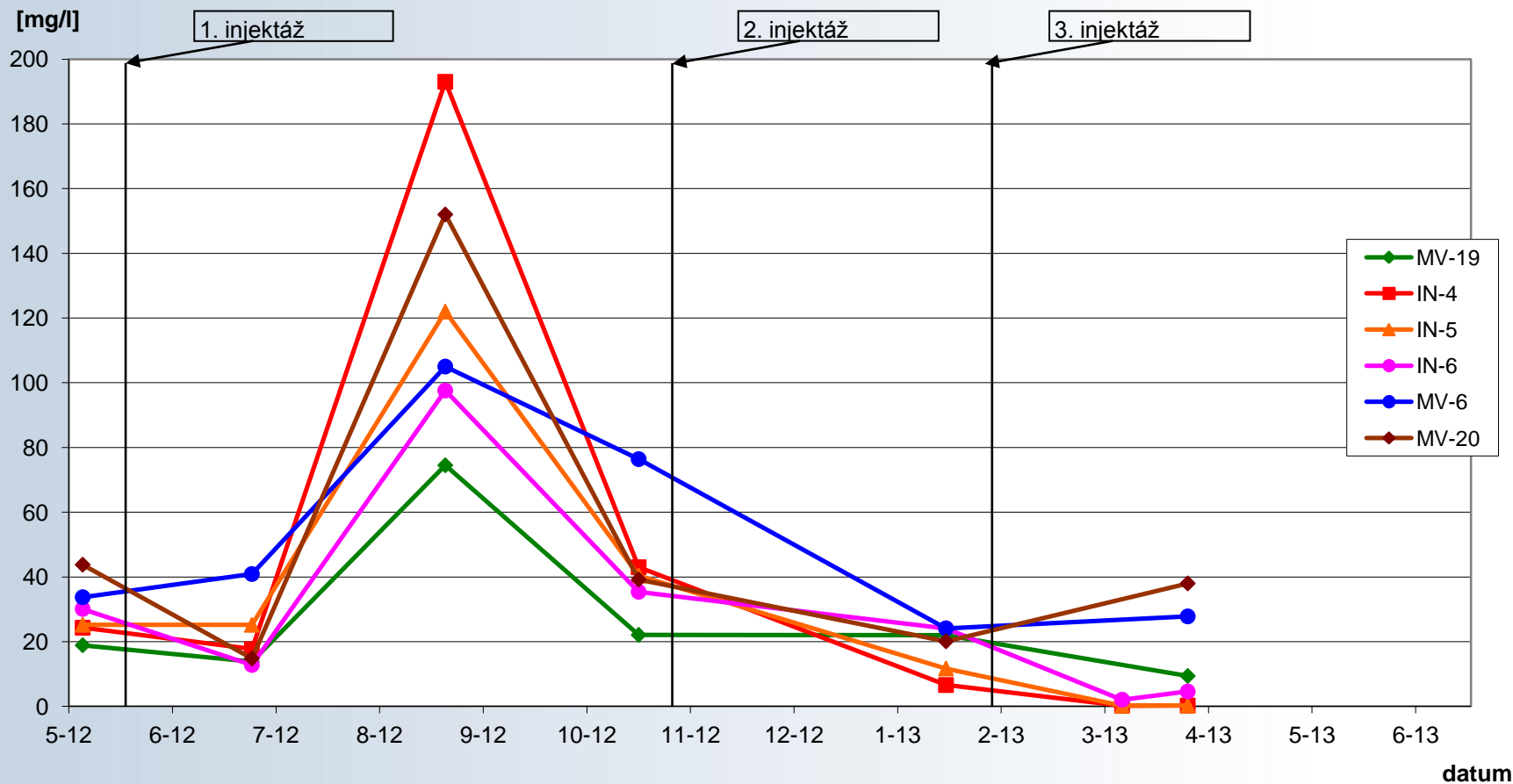
dávkování: 0,8-1,6 m³

monitoring: 1 a 3 měsíce po zásaku syrovátky

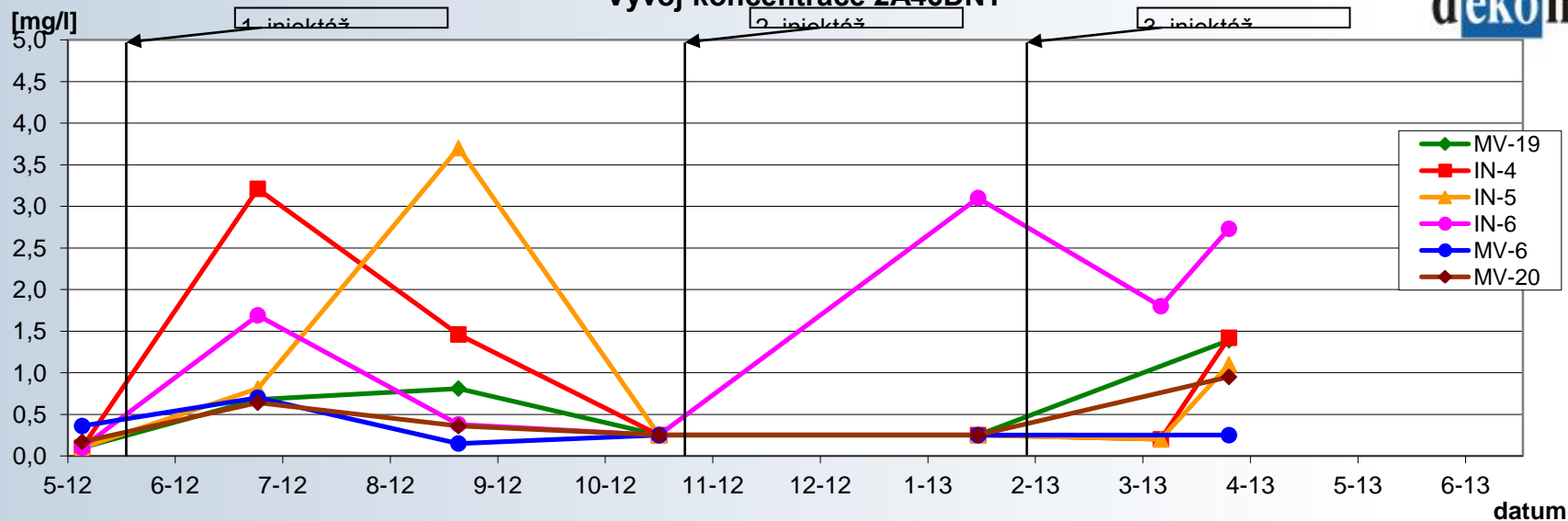
MV monitorovací vrt
IN injektážní vrt,
 vrty S3 a S26 nejsou v poloprovozu používány

Poloprovozní zkoušky 2

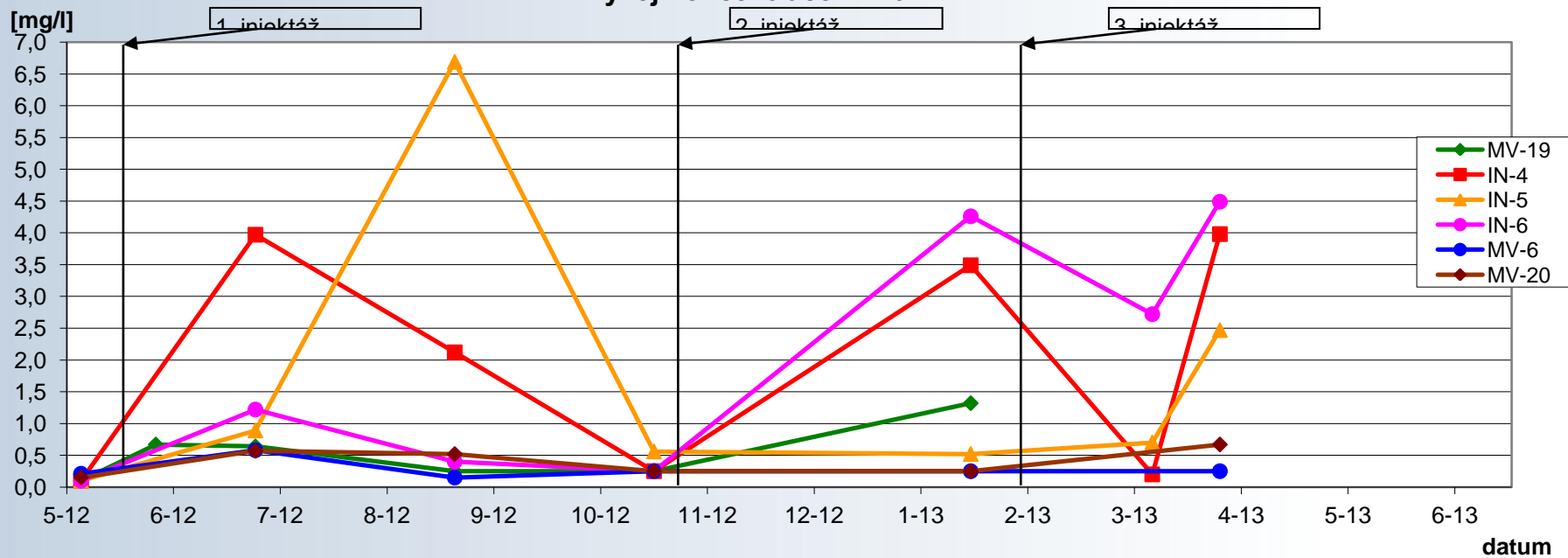
Vývoj koncentrace TNT



Vývoj koncentrace 2A46DNT

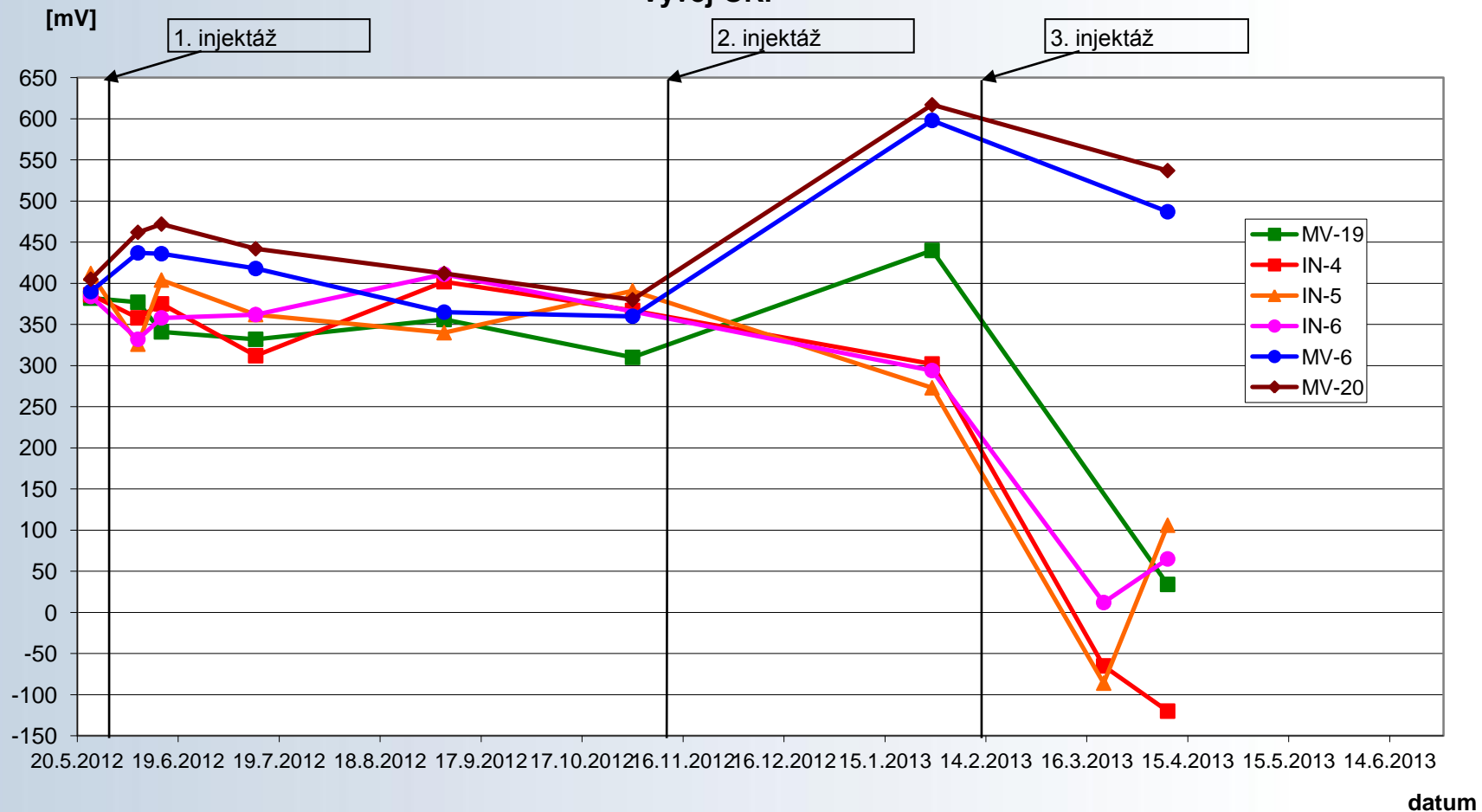


Vývoj koncentrace 4A26DNT

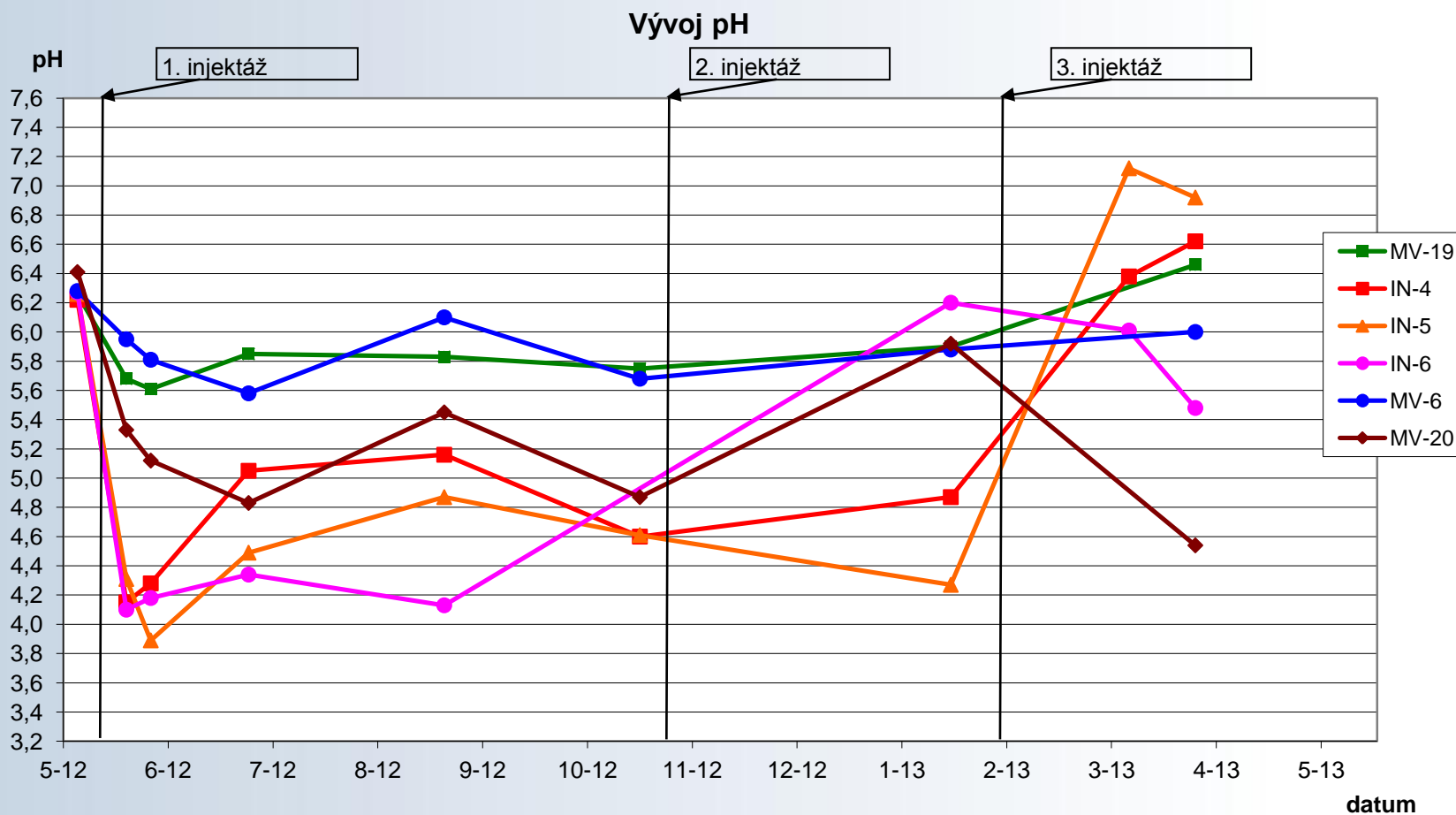


Poloprovozní zkoušky 2

Vývoj ORP



Poloprovozní zkoušky 2





ZÁVĚRY

- Po 3. injektáži syrovátky společně s pufovacím roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se podařilo navodit redukční prostředí, které má za následek snížení TNT v injektážních vrtech se současným nárůstem rozkladných produktů.
- Byl potlačen vznik nízkého pH, který inhiboval fermentační aktivitu.
- Navrhovaná technologie byla ověřena i pro více kontaminovanou zeminu.

Závěr prezentace

- Sledem laboratorních a čtvrtprovozních testů s daným kontaminovaným materiálem se podařilo navrhnout účinnou technologii *in situ*, která byla prakticky vyzkoušena na dvou lokalitách v rámci poloprovozních testů
- Použitý substrát stimuluje biologický rozklad nitroaromatických látek i v prostředí s koncentrací (>20 mg/l)
- Dotace substrátu je limitována mírou snížení pH po zásaku do kontaminované zvodně, která je však potlačena přidáním pufru do zasakovaného roztoku
- Optimální koncentrace substrátu vyjádřena obsahem TOC v podzemní vodě: 90 až 350 mg/l
- Je vhodné sledovat momentální stav fermentace aplikovaného substrátu obsahy organických kyselin poskytujících H₂ při jejich rozkladu

Poděkování

- ✓ Ministerstvo průmyslu a obchodu
- ✓ ENACON: Pokorný , Němeček



Další účastníci:

Microbiological institute AVČR, AQUATEST, ALS Czech Republic, GEOBE, EUROFINFS