

Úvod

ISCO

MFČ

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr

# Bezpečnost a řízení ISCO v prostředí aktivního petrochemického provozu

Karel Waska

Sanační Technologie, 2015

ISCO

MFC

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr

- Jiří Kamas
- Petr Beneš
- Karel Horák
- Miroslav Minařík
- Vlastimil Píštěk

# *In situ* chemická oxidace

## ISCO

MFC

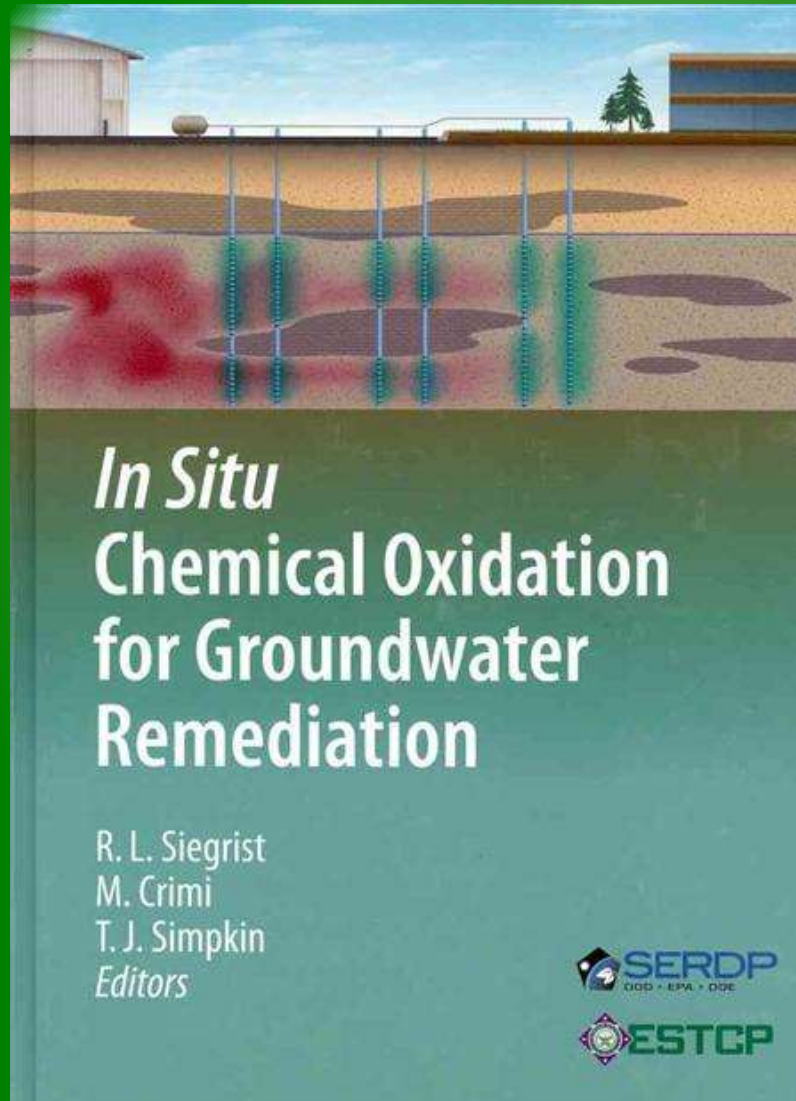
Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr



Siegrist, R. L.,  
Crimi, M., Simpkin,  
T. J.: *In Situ*  
Chemical Oxidation  
for Groundwater  
Remediation,  
Springer 2011,  
ISBN: 978-1-4419-  
7825-7

## ISCO

MFC

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr

### **Cena:**

Často cenově nejvýhodnější alternativa

### **Čas:**

Přináší rychlé výsledky, obvykle v rozmezí týdnů až měsíců po aplikaci

### **Účinnost:**

Velmi široké spektrum cílových kontaminantů

### **Rozsah kontaminace:**

Poradí si s velmi širokou škálou koncentrací polutantu včetně těžce postižených lokalit s možnou inhibicí bioremediace

**ISCO**

kontakt/interakce organické kontaminace  
s dostatečně reaktivním akceptorem  
elektronů (ox.) v kolektoru

MFČ

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr

Oxidant	Vzorec	Forma	Aktivace	Reagens
Manganistan*	$\text{KMnO}_4, \text{NaMnO}_4$	Prášek/kapalina	Žádná	$\text{MnO}_4^-$
Peroxid vodíku*	$\text{H}_2\text{O}_2$	Kapalina	Žádná, $\text{Fe}^{\text{II}}$ , $\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{OH}^\ominus$ , $\text{O}_2^\ominus$ , $\text{HO}_2^\ominus$ , $\text{HO}_2^-$
Ozón*	$\text{O}_3$ (vzdušný)	Plyn	Žádná	$\text{O}_3$ , $\text{OH}^\ominus$
Persulfát*	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Prášek	Žádná, $\text{Fe}^{\text{II}}$ , $\text{Fe}^{\text{III}}$ , teplo, $\text{H}_2\text{O}_2$ , vysoké pH	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{SO}_4^\ominus$
Peroxon	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ (vzdušný)	Prášek/kapalina	$\text{O}_3$	$\text{O}_3$ , $\text{OH}^\ominus$
Perkarbonát	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	Prášek	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{OH}^\ominus$
Peroxid vápníku	$\text{CaO}_2$	Prášek	Žádná	$\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{HO}_2^-$

Huling &amp; Pivetz, 2006

\* = nejrozšířenější oxidační činidla



# ISCO

MFČ

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr

Oxidant	Standardní Redukční Potenciál (V)	Reference
Hydroxyl radical ( $\text{OH}^\bullet$ )	2.59	Siegrist et al
Sulfate radical ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ )	2.43	Siegrist et al.
Ozone	2.07	Siegrist et al.
Persulfate anion	2.01	Siegrist et al.
Hydrogen Peroxide	1.78	Siegrist et al.
Permanganate	1.68	Siegrist et al.
Chlorine ( $\text{HOCl}$ )	1.48	CRC (76th Ed)
Oxygen	1.23	CRC (76th Ed)
Oxygen	0.82	Eweis (1998)
Fe (III) reduction	0.77	CRC (76th Ed)
Nitrate reduction	0.36	Eweis (1998)
Sulfate reduction	-0.22	Eweis (1998)
Superoxide ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ )	-0.30	Siegrist et al.
ZVI	-0.45	CRC (76th Ed)

Úvod

ISCO

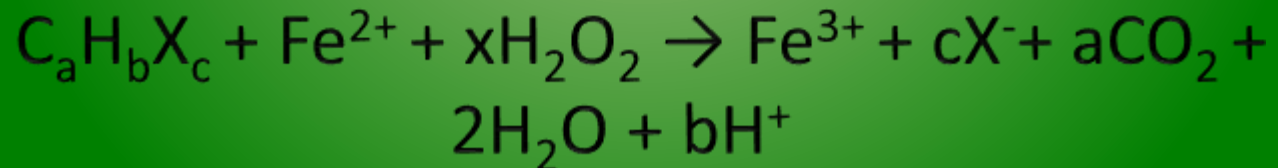
7/25

**MFC**

## Fentonovo činidlo

### Fentonova reakce:

- Popsána v srdečních buňkách savců (\*Ischemická nemoc srdeční)
- Reakce mezi peroxidem vodíku a ionty železa za vzniku radikálů  $\text{OH}^\bullet$



**Exotermní reakce !!!**

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr

Úvod

ISCO

**MFC**

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr

# Proč modifikovat



- Levný, velmi silný oxidant (ROS)
- Základní vlastnost = **NESTABILITA** =>
- Rychlá spotřeba, exotermní rozklad
- Uvolnění vysokého množství  $\text{O}_2$ :
  - 1 litr 5%  $\text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow$  vznik až 20 litrů  $\text{O}_2$
- **STABILIZACE** = důležité know-how:
  - Regulace teploty v reakční zóně
  - Přidání stabilizátorů (fosfáty, cheláty, organické kyseliny = pokřivení pH)





Úvod

ISCO

MFČ

# Lokalita

Znečištění

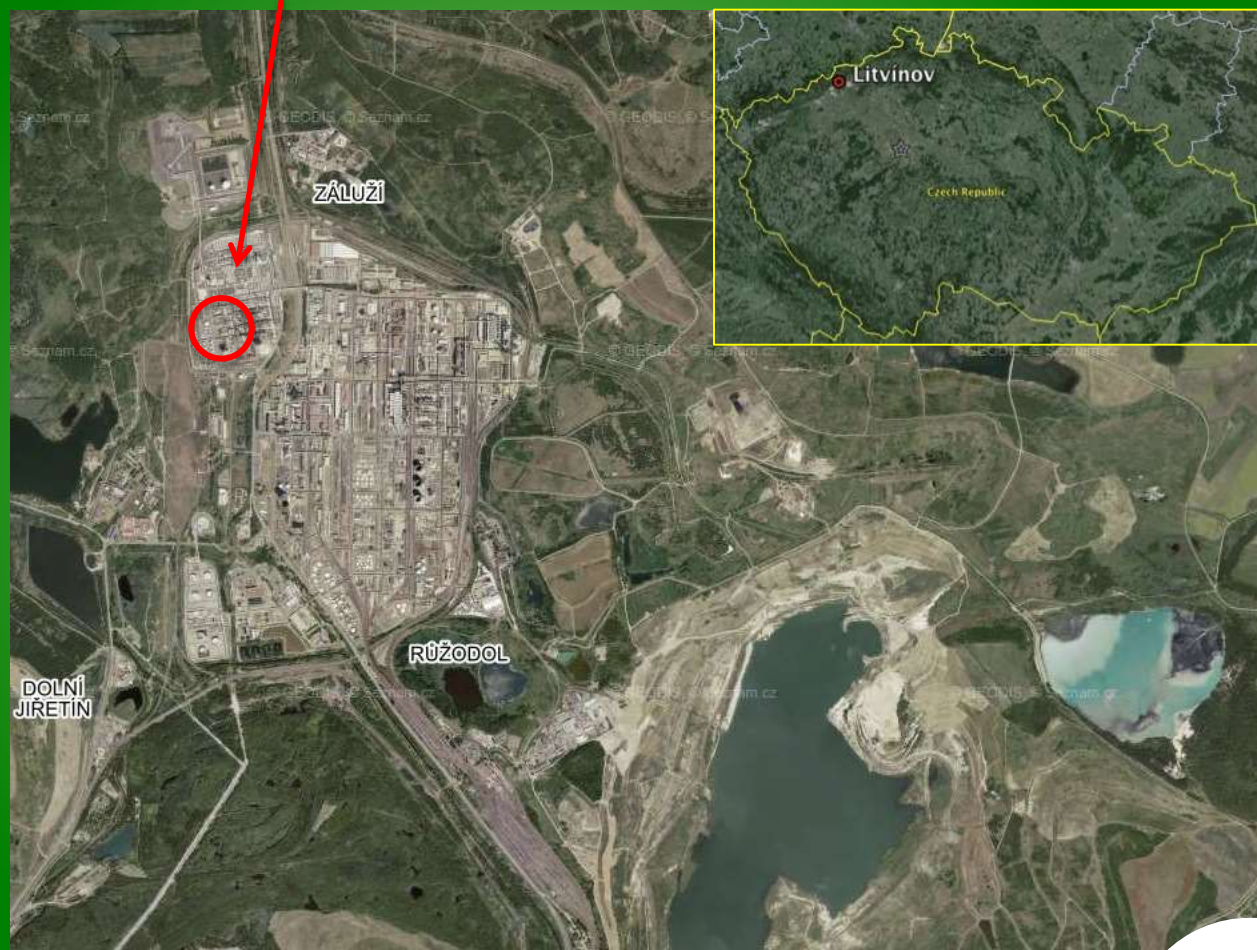
Laboratoř

Pilot

Závěr

9/25

## Blok č. 88



Google Earth

Úvod

ISCO

MFČ

## Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr

# Písčito-štěrkový kolektor

10/25

- $K \approx e^{-5} - e^{-4} \text{ m/s}$
- Mocnost zvodně  $\sim 1,5 \text{ m}$
- Porozita  $n = 0,15$

## Pole A

- $530 \text{ m}^2$
- $V \sim 120 \text{ m}^3$



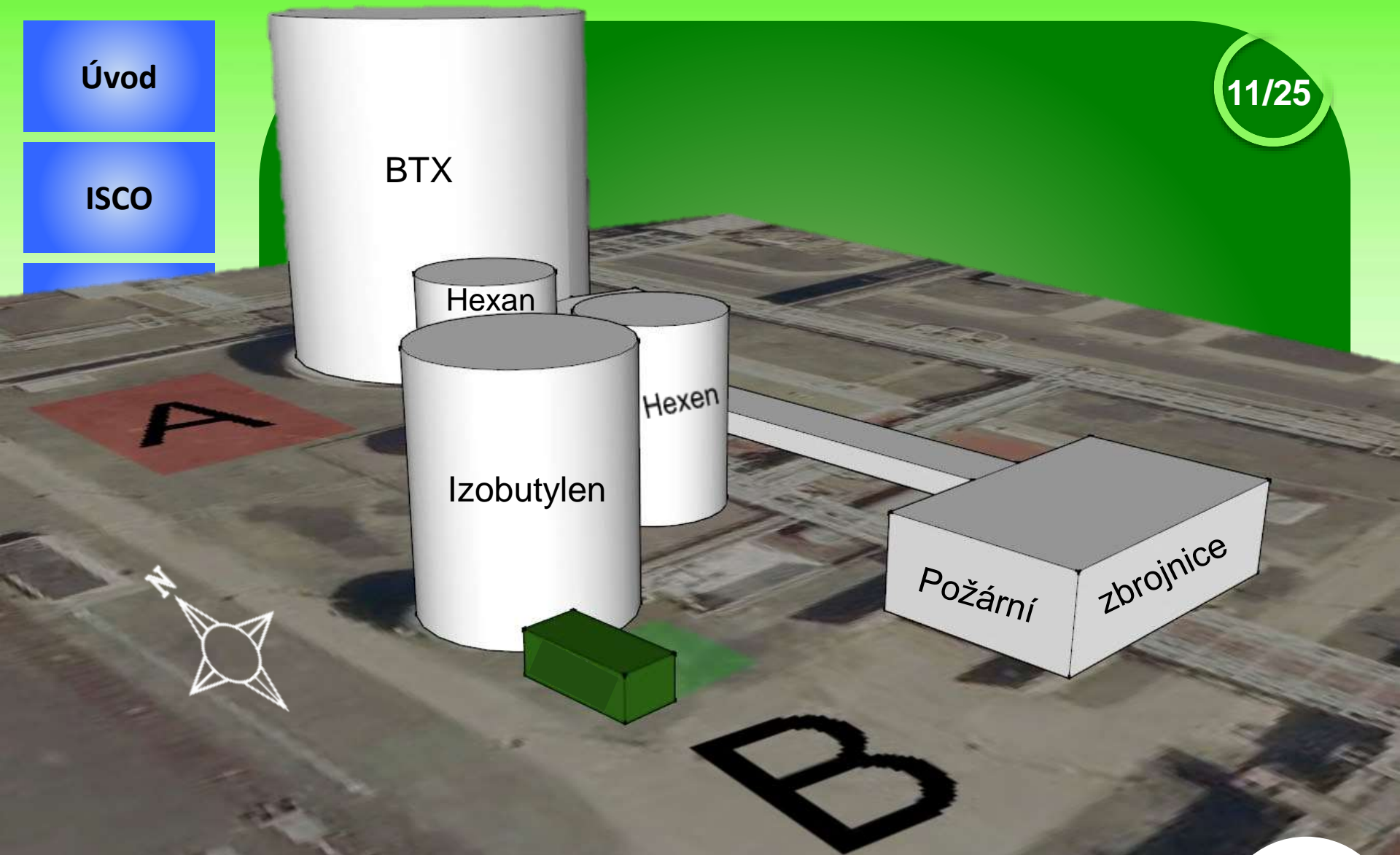
Google Earth



Úvod

ISCO

11/25



Závěr

Google Earth

Úvod

ISCO

MFC

## Lokalita

Znečištění

Laboratoř

Pilot

Závěr

12/25

## Primární cíle pilotního testu:

1. Ověření funkčnosti a použitelnosti technologie,
2. snížení úrovně kontaminace,
3. dodržení přísných bezpečnostních podmínek a
4. optimalizace metod řízení oxidačních procesů přímo na lokalitě (on site *real time* monitoring).

## Sledované rizikové faktory:

1. Exotermní průběh,
2. korozivnost aplikovaného (pH  $\geq$  4,5 a HPV pod úrovní rozvodů inženýrských sítí) a
3. geneze TOL jako dceřiných produktů.

Úvod

ISCO

MFČ

Lokalita

**Znečištění**

Laboratoř

Pilot

Závěr

13/2

5

Široká škála průmyslových provozů

- Ethylenová jednotka => kontaminanty:
  - BTEX, Naftalen, (frakce C<sub>10</sub>)

Vývoj HV-8857:

KONT.	Benzen[ $\mu\text{g/l}$ ]	Naftalen[ $\mu\text{g/l}$ ]	NEL[mg/l]
RK	400	1700	bez VFRL
SC	2500	2500	20
2004	-	-	fáze
2006	125 000	<0,5	>200
2013*	10 300	162	13,2

\*(před aplikací)



Úvod

ISCO

MFČ

Lokalita

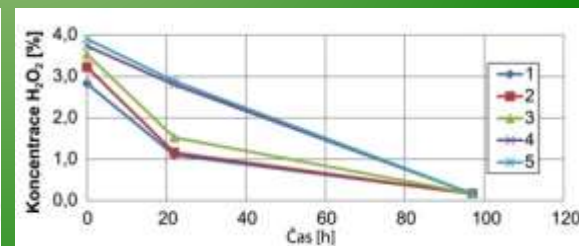
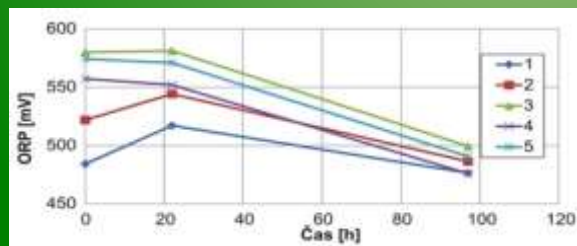
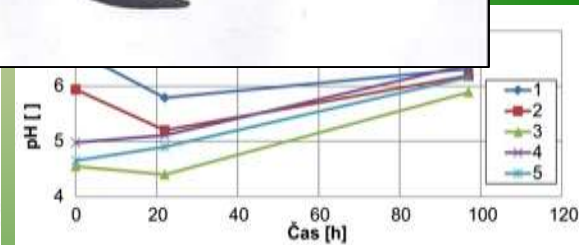
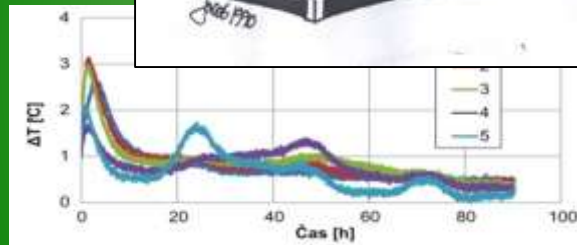
Znečištění

Testov



ta 14/25

o 4°C



Laboratoř

Pilot

Závěr

Možnost realizace následného biologického dočištění





Úvod

ISCO

MFČ

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

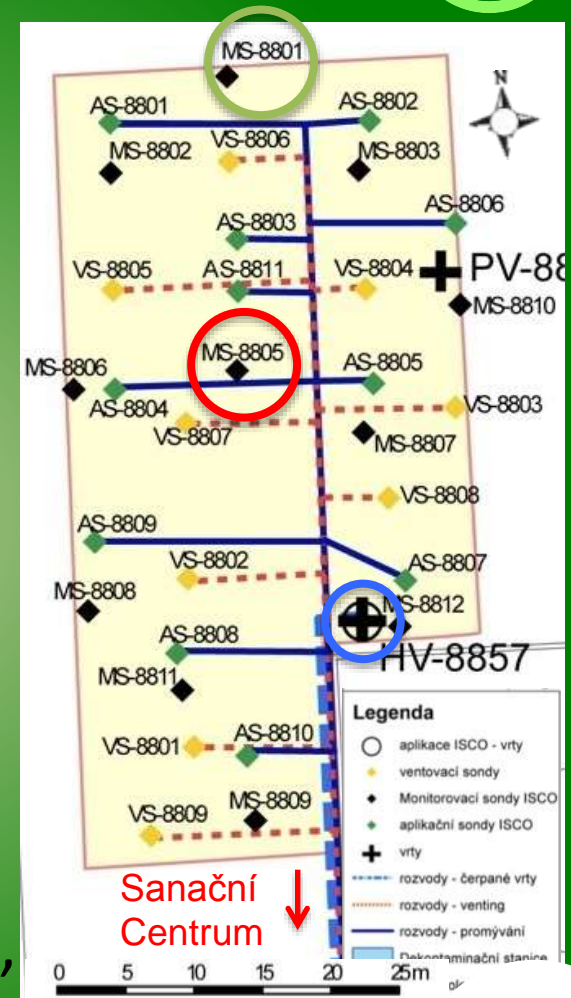
**Pilot**

Závěr

12.11.2013 – 28.1.2014:

16/25

- 7 etap
- 77 m<sup>3</sup> (5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): plošně i bodově
- Čerpání p.v. mezi aplikacemi (po odeznění reakcí) =>
- Čištění pomocí AU, recyklace (dyn. stav zvodně)
- Čerpání půdního vzduchu =>
- Čištění pomocí AU
- *In situ* real-time monitoring: HPV, teplota, EC
- On-site monitoring: Fyz-Chem, konc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TOL



Úvod

ISCO

MFC

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

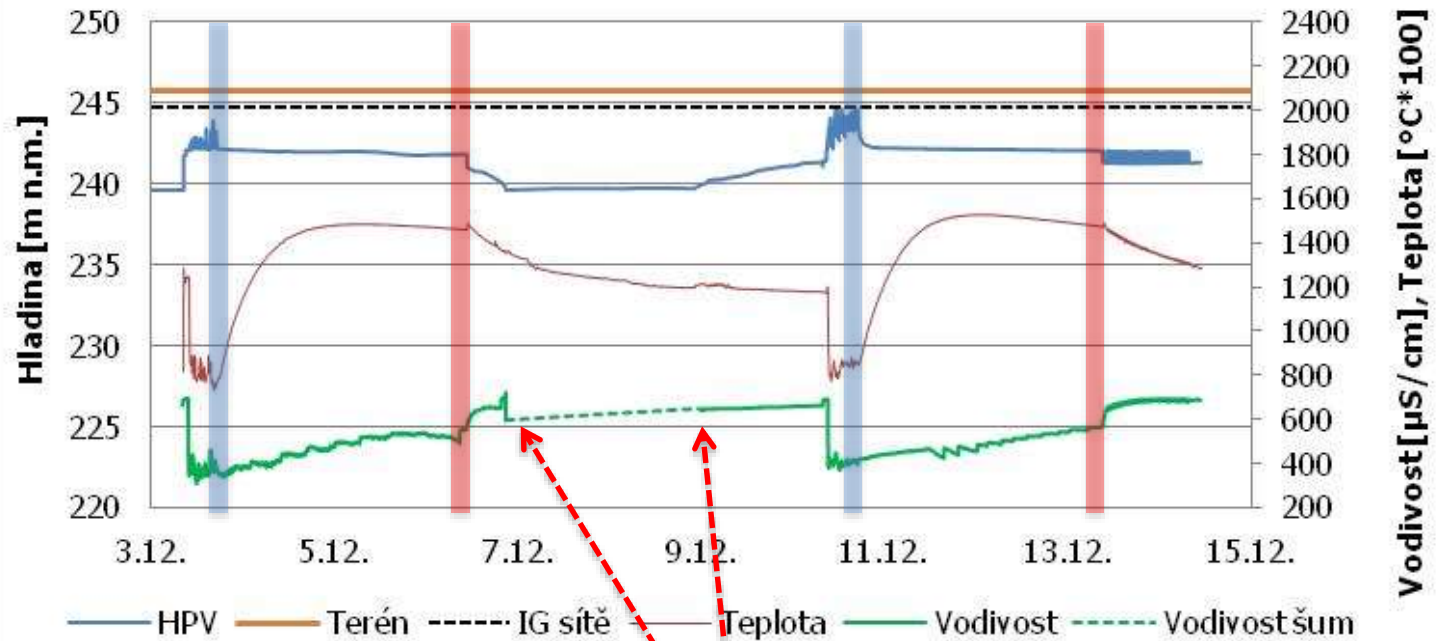
**Pilot**

Závěr

# Teplota a HPV – Bezpečnost

17/25

## Záznam aplikace MFC do vrtu HV-8857



Vyčerpání  
vrtu

Zásak  
MFC

Čerpání  
p.v.

Úvod

ISCO

MFČ

Lokalita

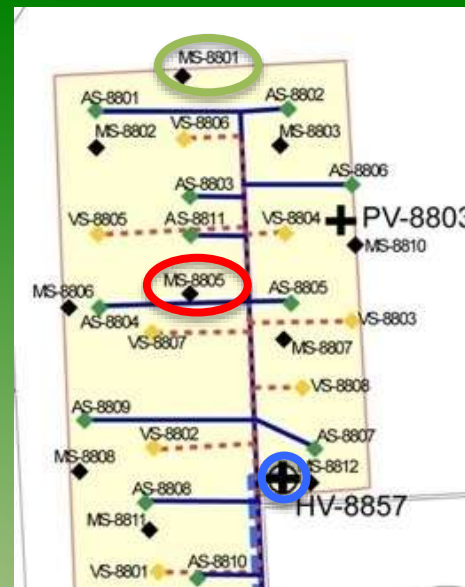
Znečištění

Laboratoř

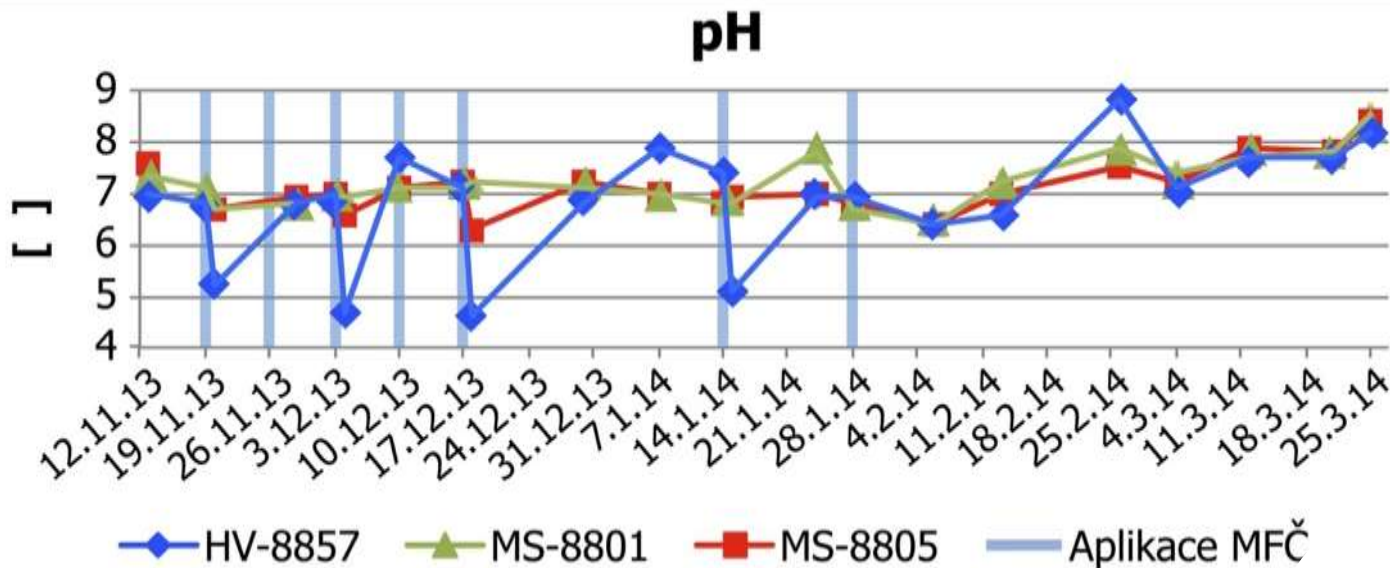
**Pilot**

Závěr

# pH – Bezpečnost



18/25





Úvod

ISCO

MFČ

Lokalita

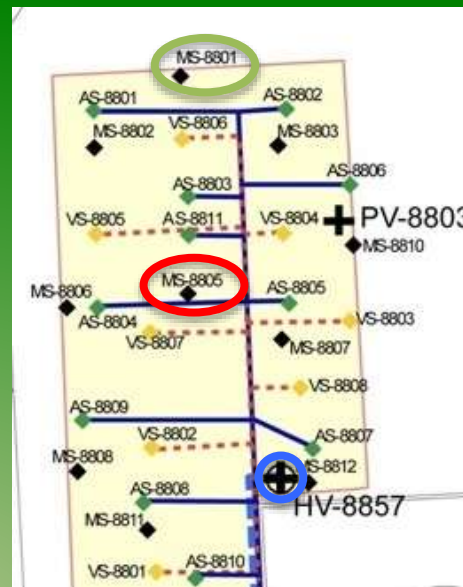
Znečištění

Laboratoř

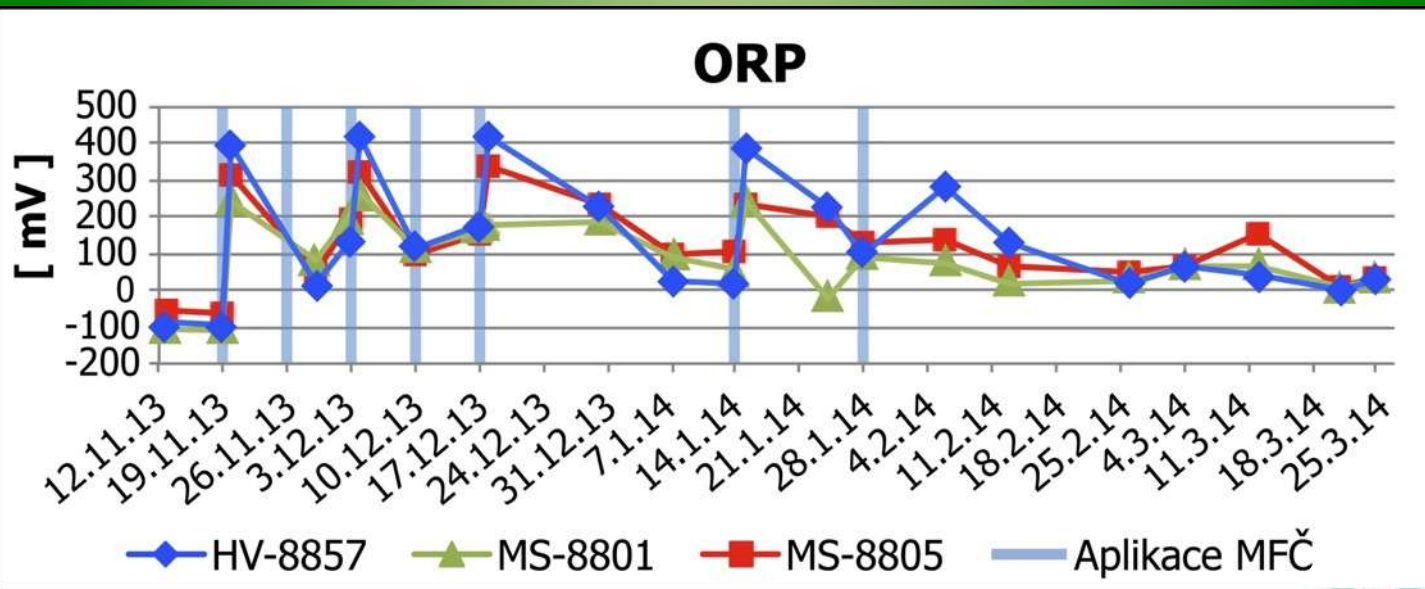
**Pilot**

Závěr

# ORP – Účinnost



19/25



Paralelně s parametrem DO

Úvod

ISCO

MFČ

Lokalita

Znečištění

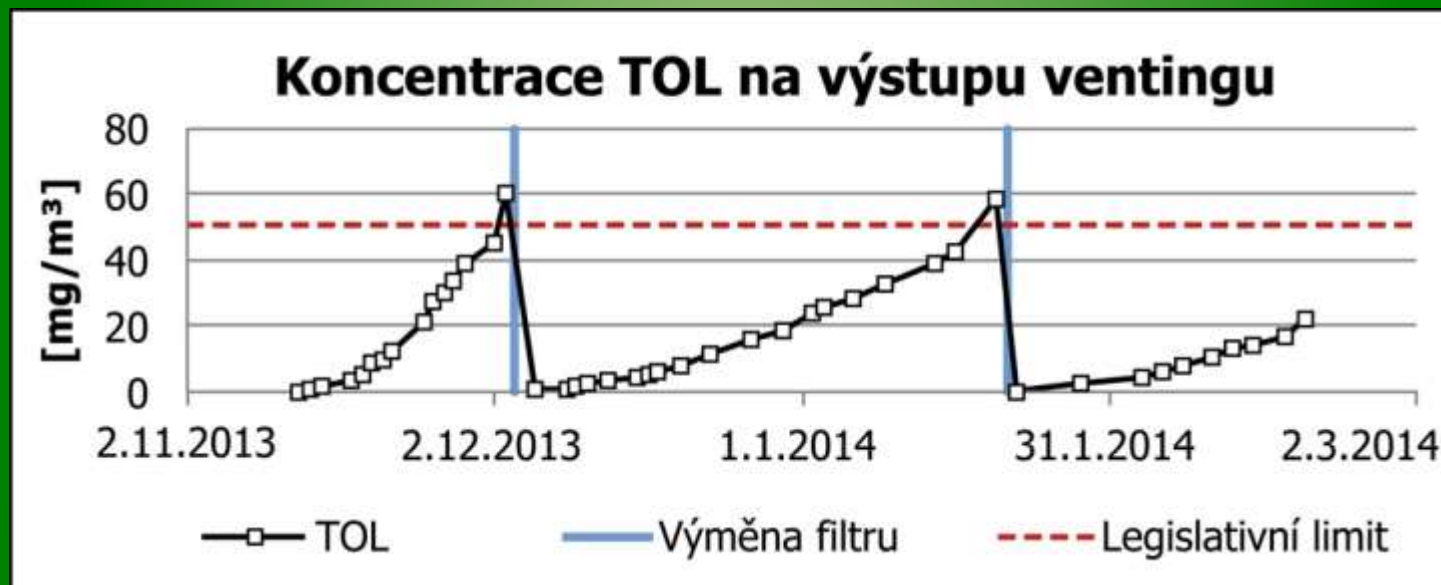
Laboratoř

**Pilot**

Závěr

20/25

## TOL – Bezpečnost



Úvod

ISCO

MFČ

Lokalita

Znečištění

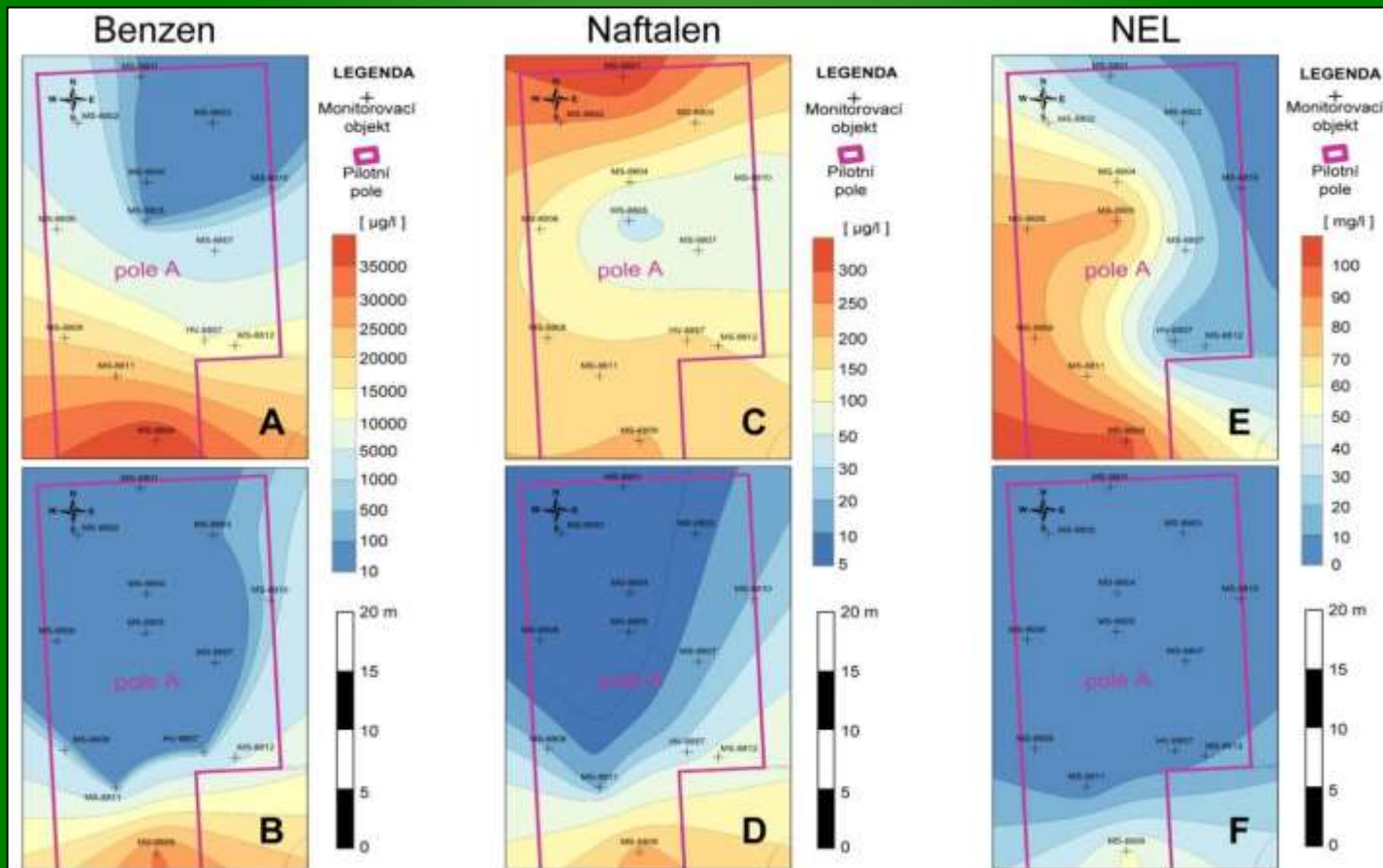
Laboratoř

**Pilot**

Závěr

# Destrukce kontaminantu

21/25



*Před – listopad 2013: A, C, E  
Po – leden 2014: B, D, F*

Úvod

ISCO

MFČ

Lokalita

Znečištění

Laboratoř

*Pilot*

Závěr

22/25

## Destrukce kontaminantu

### Vývoj HV-8857:

KONT.	Benzen[ $\mu\text{g/l}$ ]	Naftalen[ $\mu\text{g/l}$ ]	NEL[mg/l]
RK	400	1700	bez VFRL
SC	2500	2500	20
2004	-	-	fáze
2006	125 000	<0,5	>200
2013*	10 300	162	13,2
2014	404	36,8	2,87



## Cíle pilotu

- ✓ 1. Ověření funkčnosti a použitelnosti technologie,
- ✓ 2. snížení úrovně kontaminace,
- ✓ 3. dodržení bezpečnostních podmínek a
- ✓ 4. optimalizace metod řízení oxidačních procesů přímo na lokalitě (on site *real time* monitoring).

## Rizikové faktory:

- 1. exotermní průběh => nárůst do 5°C
- 2. Korozivnost => pH > 4,5 a HPV pod IG sítěmi
- 3. geneze TOL => pokles koncentrací s časem



Úvod

Lokalita

Znečištění

Chemie

Laboratoř

Pilot  
pole A

Pilot  
pole B

# Funkčnost pilotu

24/25

- Čerpáním 550 m<sup>3</sup> p.v., odstraněno cca:
  - 4 kg benzenu
  - 10 kg NEL
  - 0,75 kg naftalenu
- Venting 163 392 m<sup>3</sup> půdního vzduchu, odstraněno cca: 130 kg TOL
- Funkčnost filtru AU závislá na intenzitě ox. reakcí
- Nárůst trvanlivosti a dosahu MFČ v prostředí
- Využití ORP (či rozp. O<sub>2</sub>) a konc. TOL pro nasměrování bodové aplikace MFČ
- Podpora přirozené atenuace => potenciál pro anaerobní (síranovou) biodegradaci

## Závěr

Úvod

Lokalita

Znečištění

Chemie

Laboratoř

Pilot  
pole A

Pilot  
pole B

# Spokojený Fenton...

25/25

**Závěr**