

NOVÉ PERSPEKTIVY SANACÍ V PROSTŘEDÍ PETROCHEMICKÉHO PRŮMYSLU

Karel Waska
Jiří Kamas
Karel Horák
Vlastimil Píštěk
Boris Bodác

- Sanační práce v podmínkách (petro)chemické výroby zhusta vyžadují kombinace běžných a inovativních postupů => ekonomické balancování vstupních nákladů a požadovaných výstupních parametrů.
- Podmínkou pro realizaci takových postupů je podrobná znalost lokality, potřebné laboratorní zázemí a zkušenosti z řízení *in situ* remediačních procesů přímo na lokalitě.

1. Úvod: Petrochemické areály = Past vedle pasti?!

1. ISCO versus VFRL versus PAL

2. ISCO s aktivací elektrickým proudem

3. Kombinovaná aplikace MFČ a PDS

4. Závěr: Optimizmu nezbyvá, naděje neumírá.

NÁSTRAHY PETROCHEMICKÝCH AREÁLŮ

- Antropogenní zásahy v geologickém podloží:
 - odstranění přirozených izolátorů při zakládání staveb
 - heterogenita antropogenních navážek
 - pohřbené konstrukce (historická zástavba, staré technologie)
 - podzemní inženýrské sítě
- Komplikované pracovní – povrchové podmínky:
 - neustálá petrochemická produkce (výrobní technologie, zásobní nádrže, budovy, nadzemní sítě)
- Přísná opatření BOZP
- Pestrost znečišťujících látek (organické i anorganické)



Google Earth

GEOLOGIE:

- Nепropustnou bází kvartérního kolektoru tvoří terciární jíly, o mocnosti desítek až stovek metrů, ukloněné k JZ.
- Kvartérní pokryv představují fluviální a deluviofluviální sedimenty (jíly, písky, štěrkopísky) a navážky.

HYDROGEOLOGIE:

- Mělký kvartérní kolektor podzemní vody s proměnlivou průlinovou propustností, hladina podzemní vody je volná (místa polonapjatá).
- Hodnoty K pro kvartérní kolektor kolísají od $< 10^{-8}$ m/s po 10^{-4} m/s (horniny nepatrně až dosti silně propustné; Jetel, 1973).
- Proudění podzemní vody míří vesměs k JZ.
- Lokální erozní bází je Bílý potok a řeka Bílina (primární recipienty znečištění).

1. Úvod: Petrochemické areály = Past vedle pasti?!

1. ISCO versus VFRL versus PAL

2. ISCO s aktivací elektrickým proudem

3. Kombinovaná aplikace MFČ a PDS

4. Závěr: Optimizmu nezbyvá, naděje neumírá.

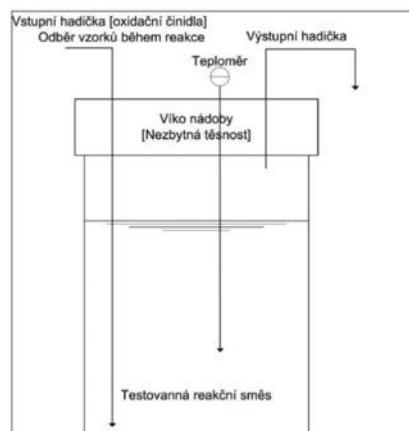
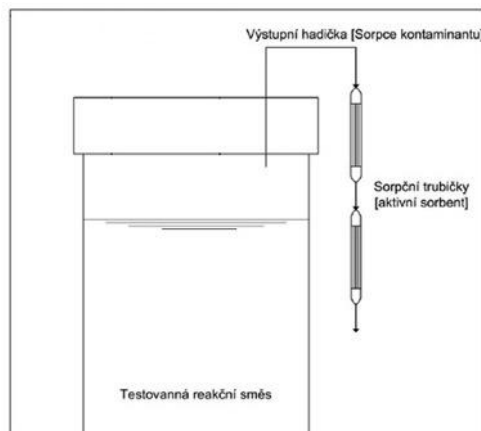
LABORATORNÍ A SEMI-PILOTNÍ TESTY

- KM11, KM5, KM7b
- Znečištění s převahou aromátů
- Příležitostný výskyt VFRL
- => intenzifikace sanačních procesů
- Bezpečnost interakce?!
- PDS ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) nebo MFČ (H_2O_2) v reakci s LNAPL's (ter. vzorek), PAL (REO-801) a pevnou maticí
- Sledováno: kinetika rozkladu ox., vývoj teploty, plynů, bilance VFRL a její mobilizace z pevné matrice
- Ověření v semi-pilotním měřítku



METODIKA – laboratoř:

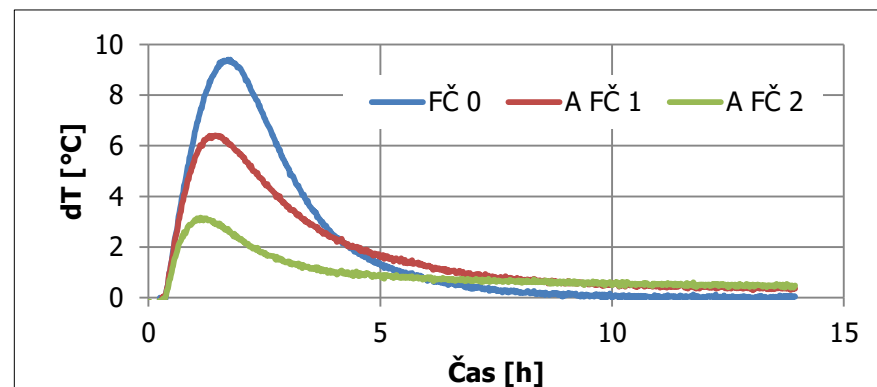
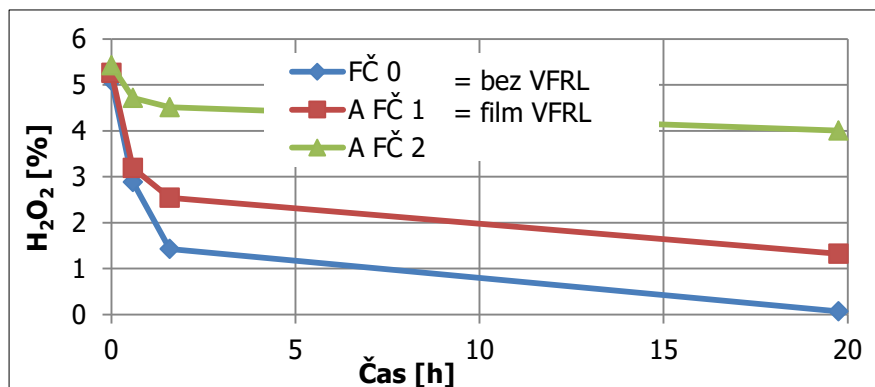
- Reprezentativní vzorky zemin, vod i VFRL
- Testovány PDS, FČ a MFČ
 - Bezpečnost, průběh reakce, bilance a mobilizace VFRL, spotřeba ox.
- Dva typy reaktorů:
 1. Analýza polutantů (voda, plyn)
 2. FCh parametry, kinetika rozkladu ox.
- Koncentrace $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i H_2O_2 :
 - Jodometrická titrace v přebytku KI



VÝSLEDKY – laboratoř: bezpečnost a kinetika

- PDS: standardní reakční FCh podmínky, pozvolný úbytek ox.
 - přítomnost a mocnost fáze nemá významný vliv na kinetiku reakce
- FČ: zpomalení reakce s rostoucím množstvím VFRL
- MFČ: zpomalení reakce s rostoucím množstvím VFRL

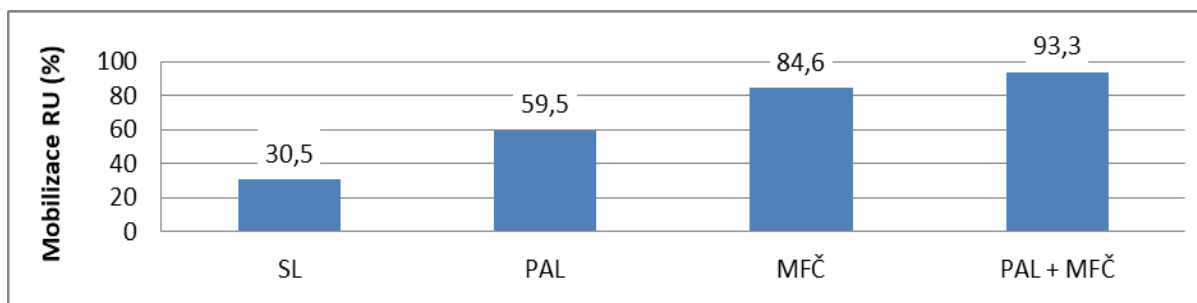
PASIVACE!



- Dvě reakční etapy: 1. oxidace rozpuštěných BTEX => 2. difuze lehčích RU z VFRL do vody (=> vznik pasivační vrstvy těžších RU na rozhraní)
- Geneze plynů MFČ je nepřímo úměrná koncentraci stabilizující CA
- Aplikace ISCO × VFRL nepředstavuje bezpečnostní riziko

VÝSLEDKY – laboratoř: bilance a mobilizace

- Množství činidla potřebné ke kvantitativní ox. VFRL (totální extrakce):
 - MFČ = 3,7 x stechiometrické množství VFRL
 - PDS = 4,3 x stechiometrické množství VFRL
 - účinnost klesá s počtem C v molekule (C_{10} - C_{40})
- MFČ a PAL+MFČ => uvolnění VFRL ze zrn modelového písku (geneze plynu)
- Při vyšších konc. PAL byl detekován jejich rozklad vlivem ox.



METODIKA – terén:

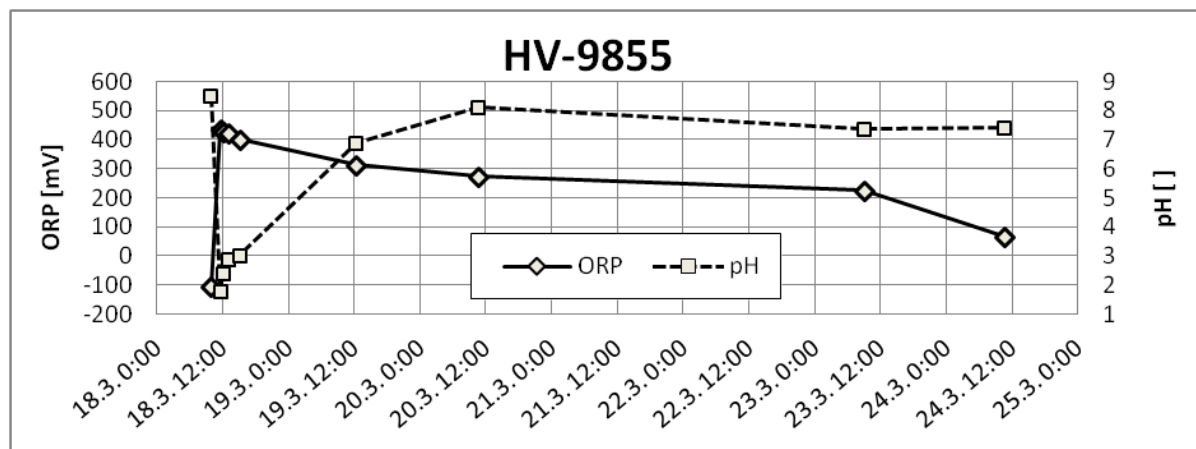
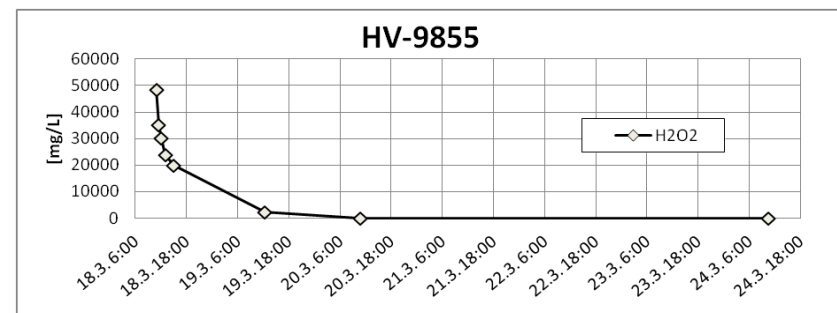
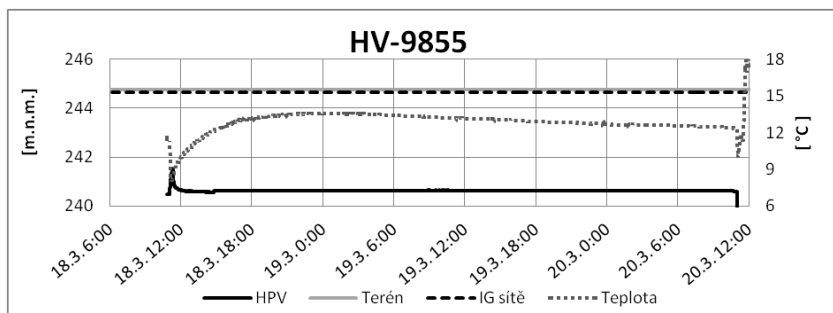
- Aplikace ox. do vrtů s přítomností VFRL v prostoru 3 KM (BTEX, fenoly, RU...)
- Testovány MFČ (5%, v/v) a PDS (1%, w/w) => gravitační zásak
- Monitoring výšky HPV (limit = 1 m pod úrovní IG sítě) a teploty (real-time),
- Měření C_{ox} , FCh parametry a sledováno množství a forma VFRL

OBLAST	VRT	ČINIDLO	SLOŽENÍ
KM-11a-jih	PV-8805	PDS	10 g/l peroxodisíran sodný, aktivace 0,1 mg/l Fe
KM-11a-sever	HV-8864	MFČ	5% H ₂ O ₂ / 0,2 g CA/ 0,1 g FeSO ₄
KM-11b	PV-9803	PDS	10 g/l peroxodisíran sodný, aktivace 0,1 mg/l Fe
KM-11b	HV-9865	MFČ	5% H ₂ O ₂ / 0,2 g CA/ 0,1 g FeSO ₄
KM-5	HV-5660A	PDS	10 g/l peroxodisíran sodný, aktivace 0,1 mg/l Fe
KM-7b	PV-4206	PDS	10 g/l peroxodisíran sodný, aktivace 0,1 mg/l Fe
KM-7b	PV-4206	MFČ	5% H ₂ O ₂ / 0,2 g CA/ 0,1 g FeSO ₄

VÝSLEDKY – terén: bezpečnost a efektivita × VFRL

– HV-9855 – MFČ

- Bezpečnost: $HPV_{MAX} = 3$ m pod IG sítěmi, $\Delta T = +2$ °C
- Efektivita: kinetika rozpadu H_2O_2 – dvě fáze:



VÝSLEDKY – terén: účinnost × VFRL

– HV-9855 – MFČ:

A. Před aplikací: Film VFRL

B. 0,5 h po aplikaci: značné pění s přítomností kapek/kousků VFRL

C. 1 den po aplikaci: mírné pění s nižším množstvím přítomné VFRL

D. 6 dní po aplikaci: bez VFRL



A: 24. 3. 2015, 11:20

B: 24. 3. 2015, 12:29

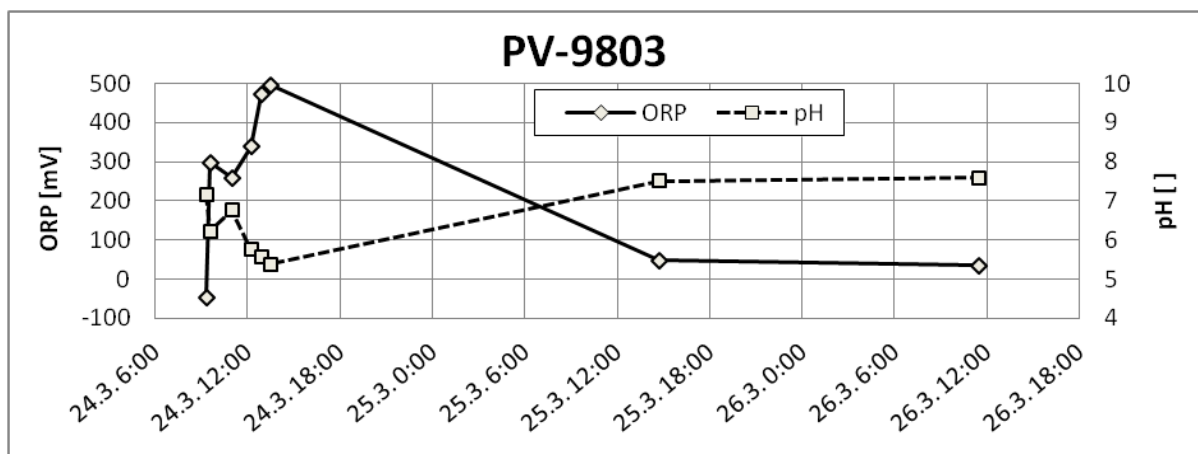
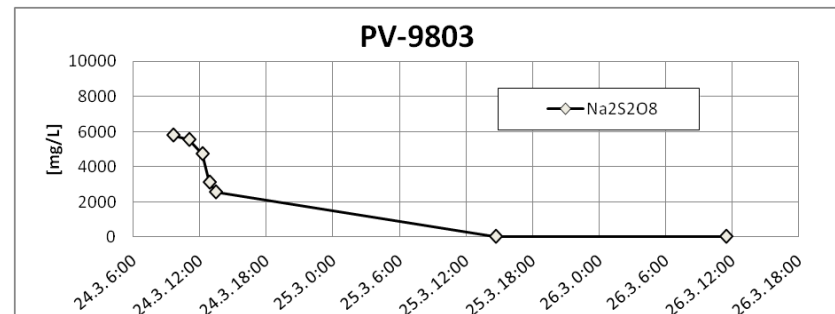
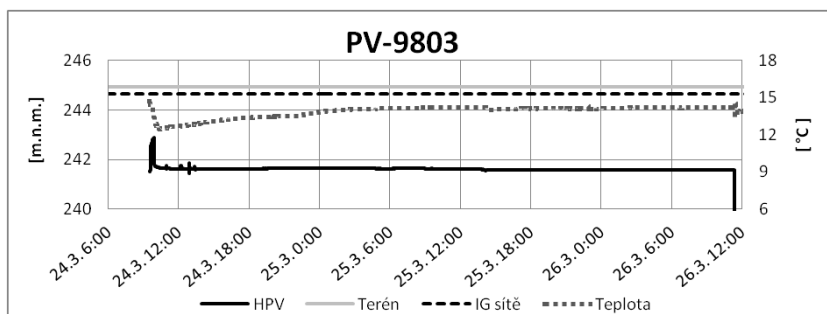
C: 24. 3. 2015, 12:26

D: 24. 3. 2015, 10:32

VÝSLEDKY – terén: bezpečnost a efektivita × VFRL

– PV-9803 – PDS

- Bezpečnost: bez rizik
- Efektivita: kinetika rozpadu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – dvě fáze:



VÝSLEDKY – terén: účinnost × VFRL

– PV-9803 – PDS:

- A. Před aplikací: 2 mm vrstva VFRL
- B. 1 h po aplikaci: mírné pění (plyn = dceřiné produkty)
- C. 2,5 h po aplikaci: intenzivní pění (souhlasně s ORP a kinetikou)
- D. 2 dny po aplikaci: úbytek bublin, oxidantu i VFRL



A: 18. 3. 2015, 11:20



B: 18. 3. 2015, 12:29



C: 19. 3. 2015, 12:26



D: 26. 3. 2015, 10:32

DISKUZE:

1. Z bezpečnostního hlediska má aplikace MFČ (5-10 %, v/v) i PDS (1-5%, w/w) při simultánním monitoringu a řízení procesu bezproblémový průběh.
2. Fyzikálně-chemický charakter oxidačních reakcí působí agitaci VFRLsorbované na pevné složce prostředí, čímž dochází k její mobilizaci pro odčerpání z vrtů.
3. Pro fyzickou desorpci polutantu je zapotřebí vyššího množství zvoleného činidla.

1. Úvod: Petrochemické areály = Past vedle pasti?!

1. ISCO versus VFRL versus PAL

2. ISCO s aktivací elektrickým proudem

3. Kombinovaná aplikace MFČ a PDS

4. Závěr: Optimizmu nezbyvá, naděje neumírá.

Elektrogeochemické procesy je možno nasadit v podstatě na dva základní typy kontaminantů:

- Látky, u kterých lze chemickými ději změnit jejich vlastnosti (redukce kovů a jejich vysrážení z podzemní vody)
- Látky, které lze v redukčních podmínkách rozložit nebo chemicky upravit (typickým příkladem je reduktivní dehalogenace ClE, popřípadě dechlorace jiných ClU)

Stejněsměrné elektrické pole lze využít i k dalším možným aplikacím, kde je možno využít transferu elektronů nebo změnu ORP a pH v horninovém prostředí (např. aktivace PDS)

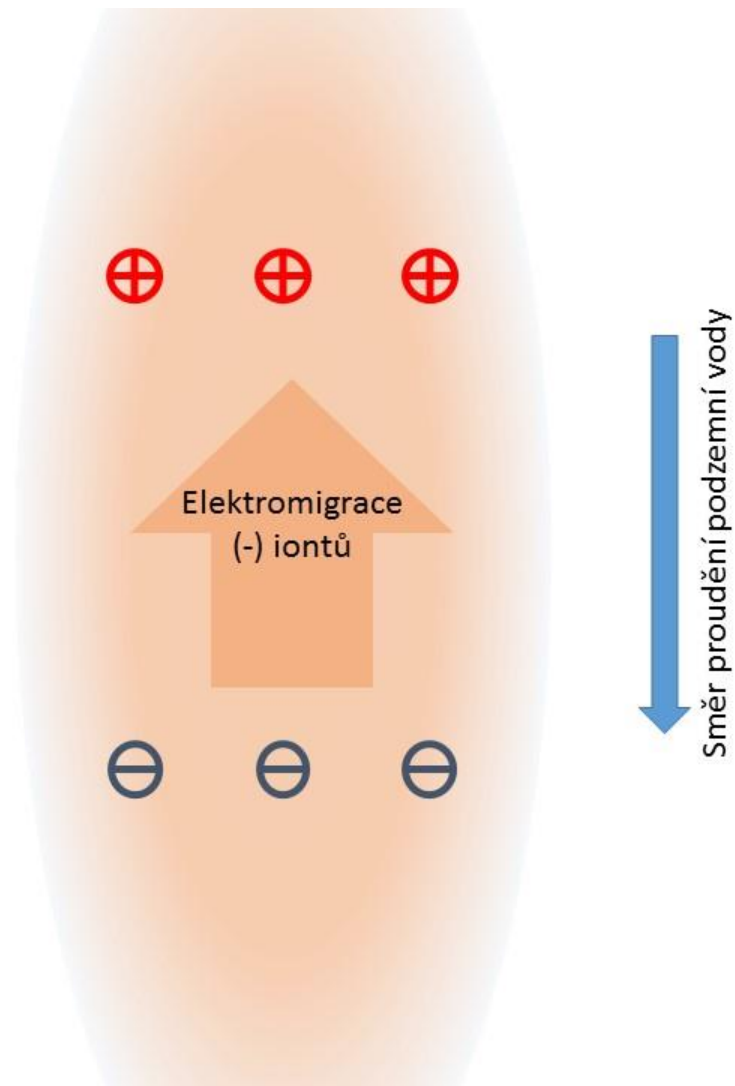
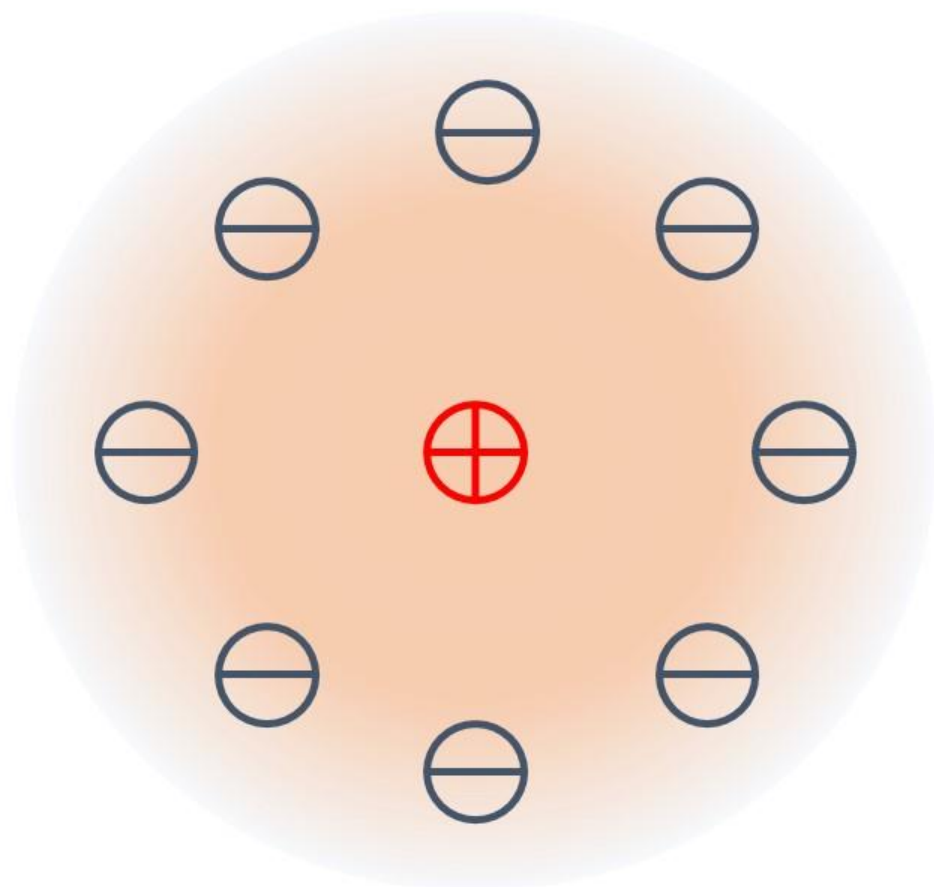
- LIMITACE: materiál elektrod ~~Hg~~, ~~Pb~~, ~~Cd~~, Ocel (~~Cr~~, ~~Mo~~), ~~Pt~~

=> ŽELEZO

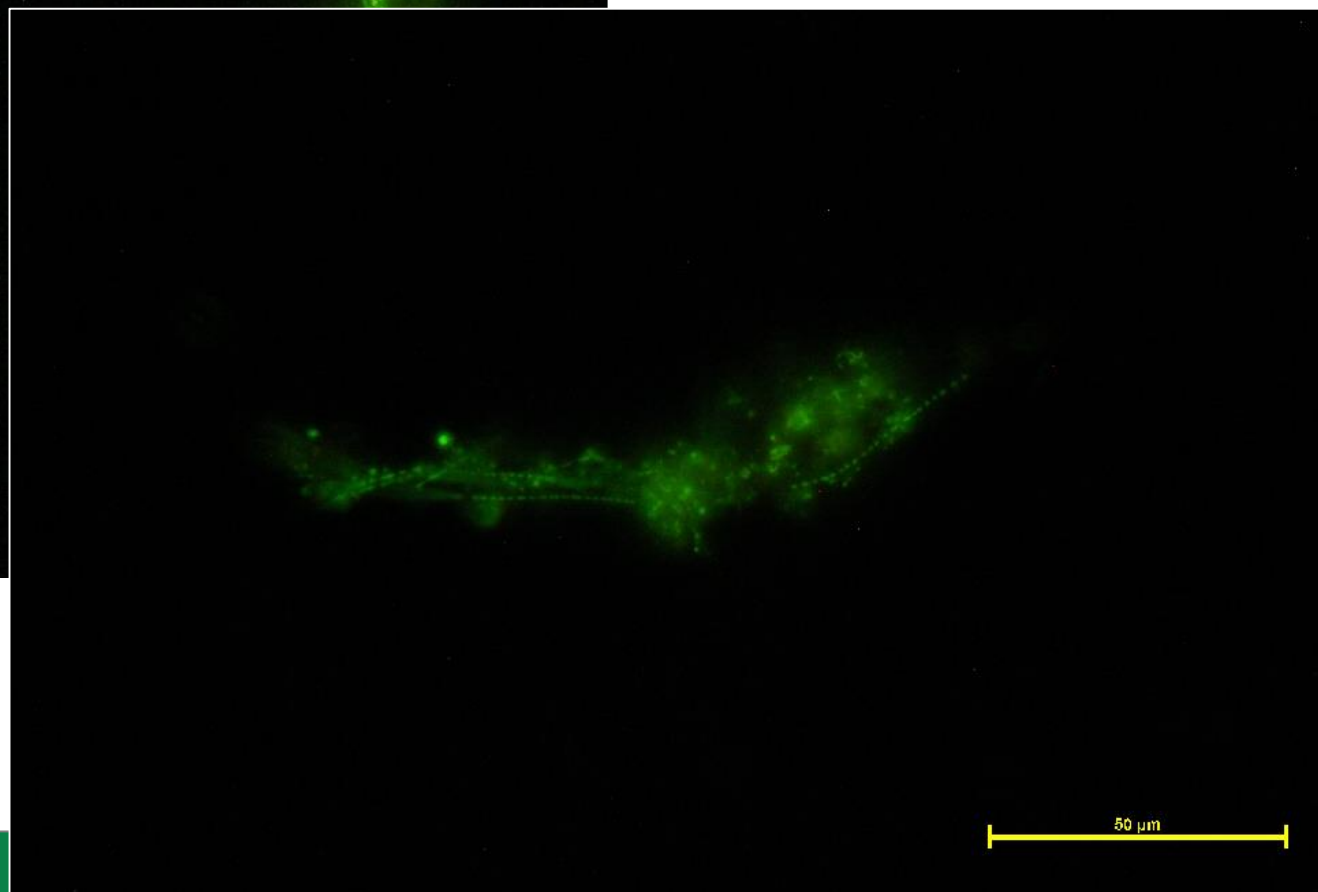
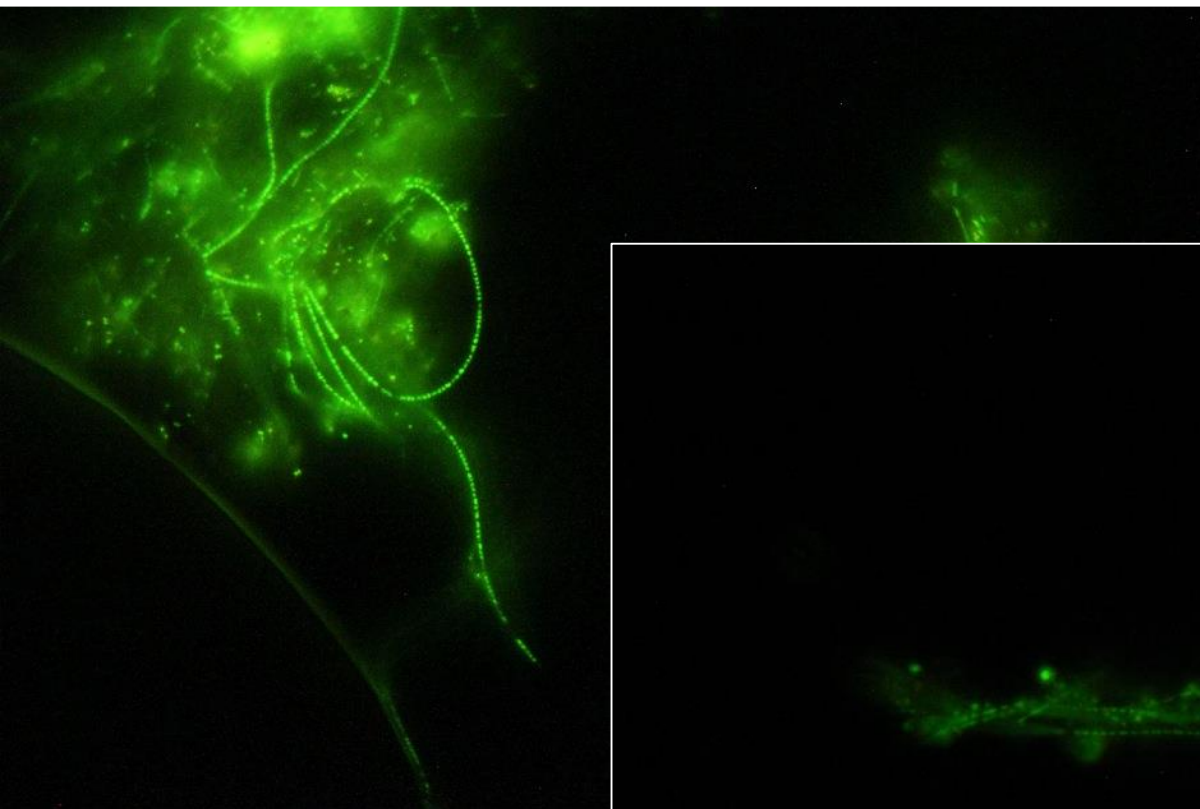
- Synergický efekt elektrického proudu, oxidačního či redukčního činidla a bioty
- Transfer (výměna) elektronu:
 - Elektron ze zásuvky je vždy řádově levnější než z chemické reakce oxidantu
- Možnosti využití efektu elektromigrace =>
- Efektivní v hydrogeologicky složitých podmínkách



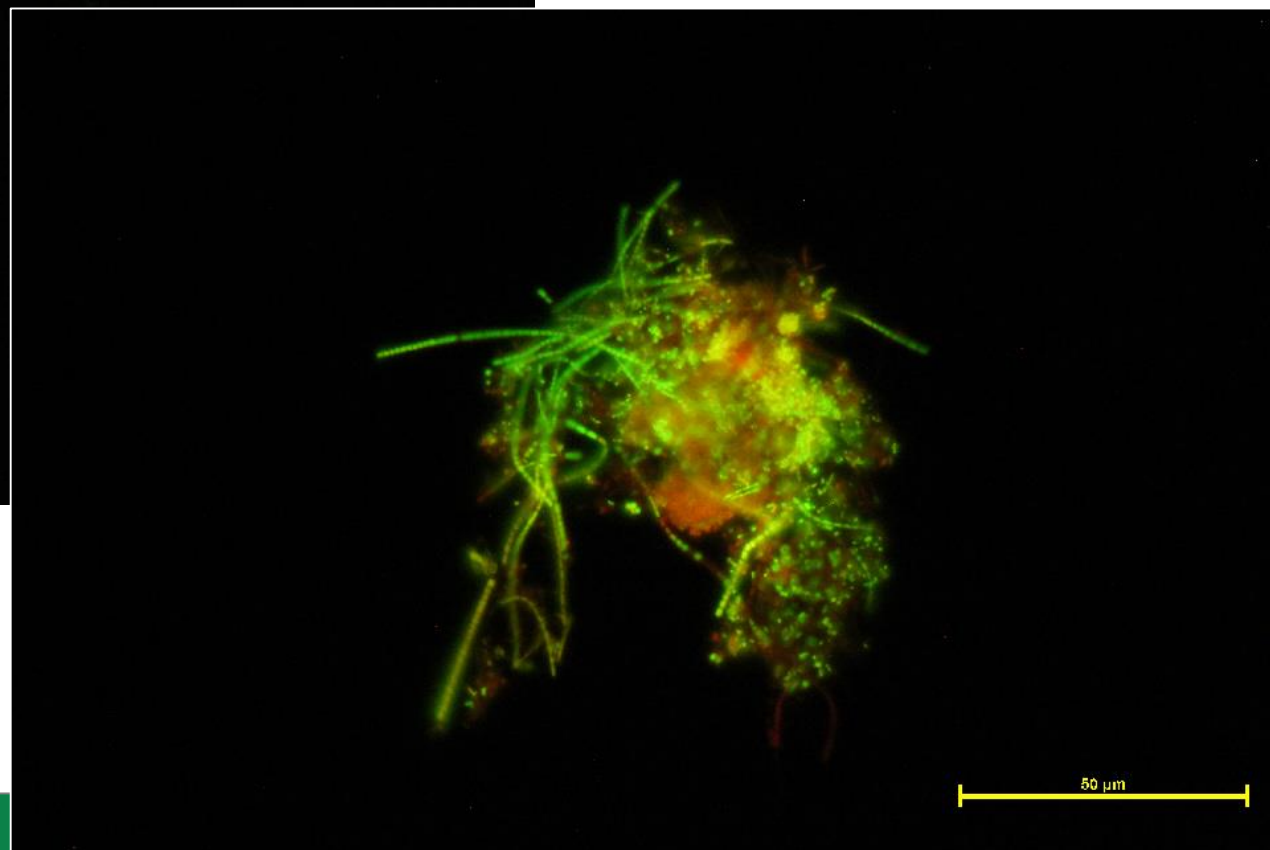
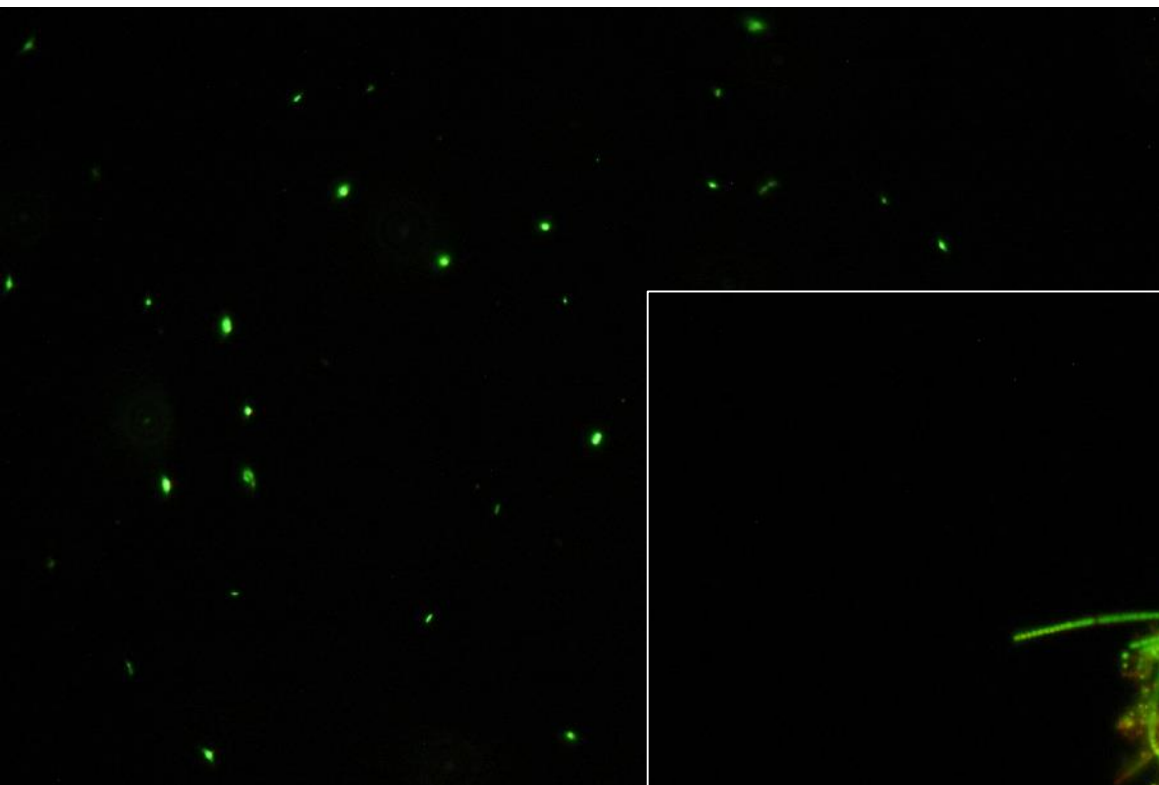
EFEKT ELEKTROMIGRACE



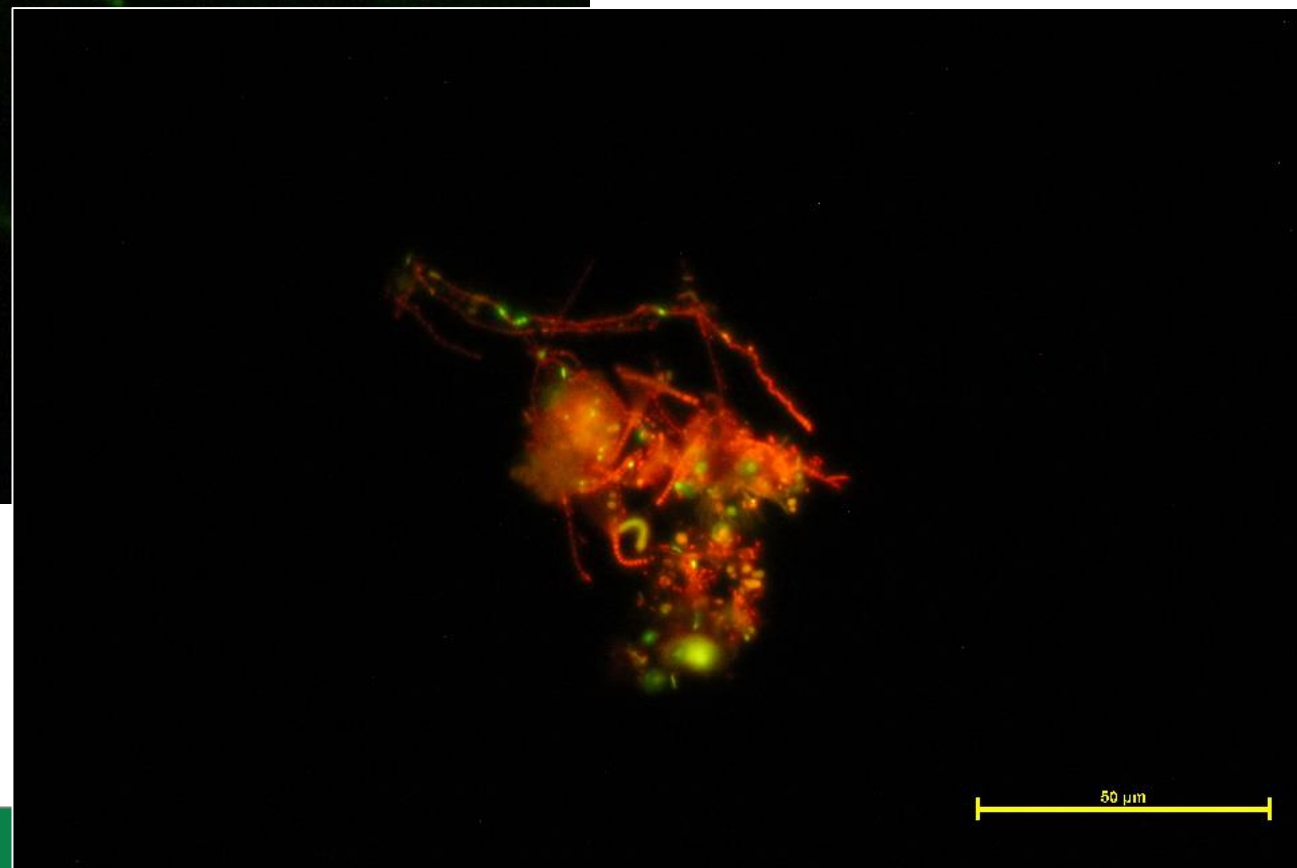
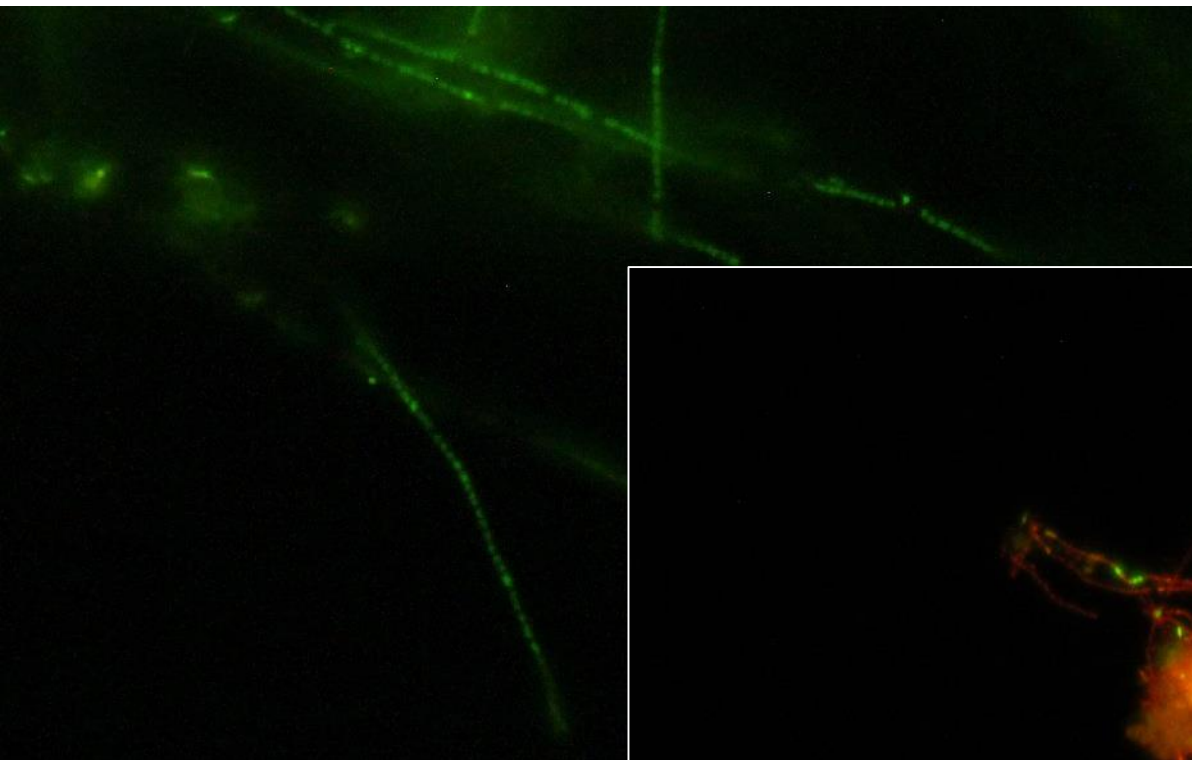
- BIOTA – pozitivní varianta
- PDS + DC



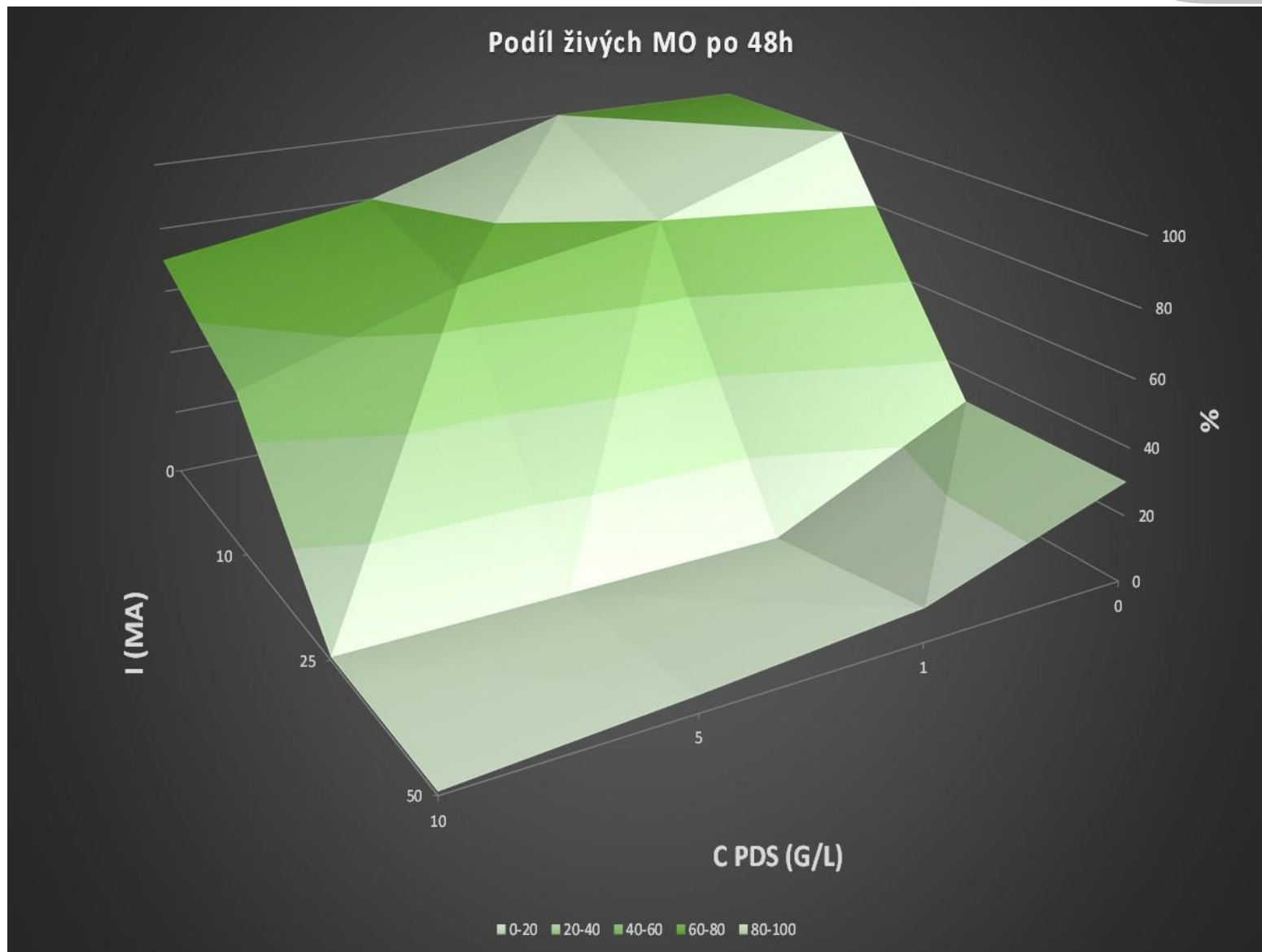
- BIOTA – mezní varianta
- PDS + DC



- BIOTA – negativní varianta
- PDS + DC



BIOTA – Výsledná matice kritických parametrů



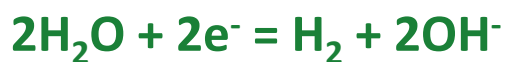
CHEMISMUS REDOXNÍCH PROCESŮ

- Velké množství reakcí
- Rozdílný katodový a anodový prostor
- Obtížná identifikace meziproductů – analytika radikálů

KATODA (-)

Redukce

Fe⁰ se vylučuje na elektrodě



ANODA (+)

Oxidace

Fe⁰ se rozpouští

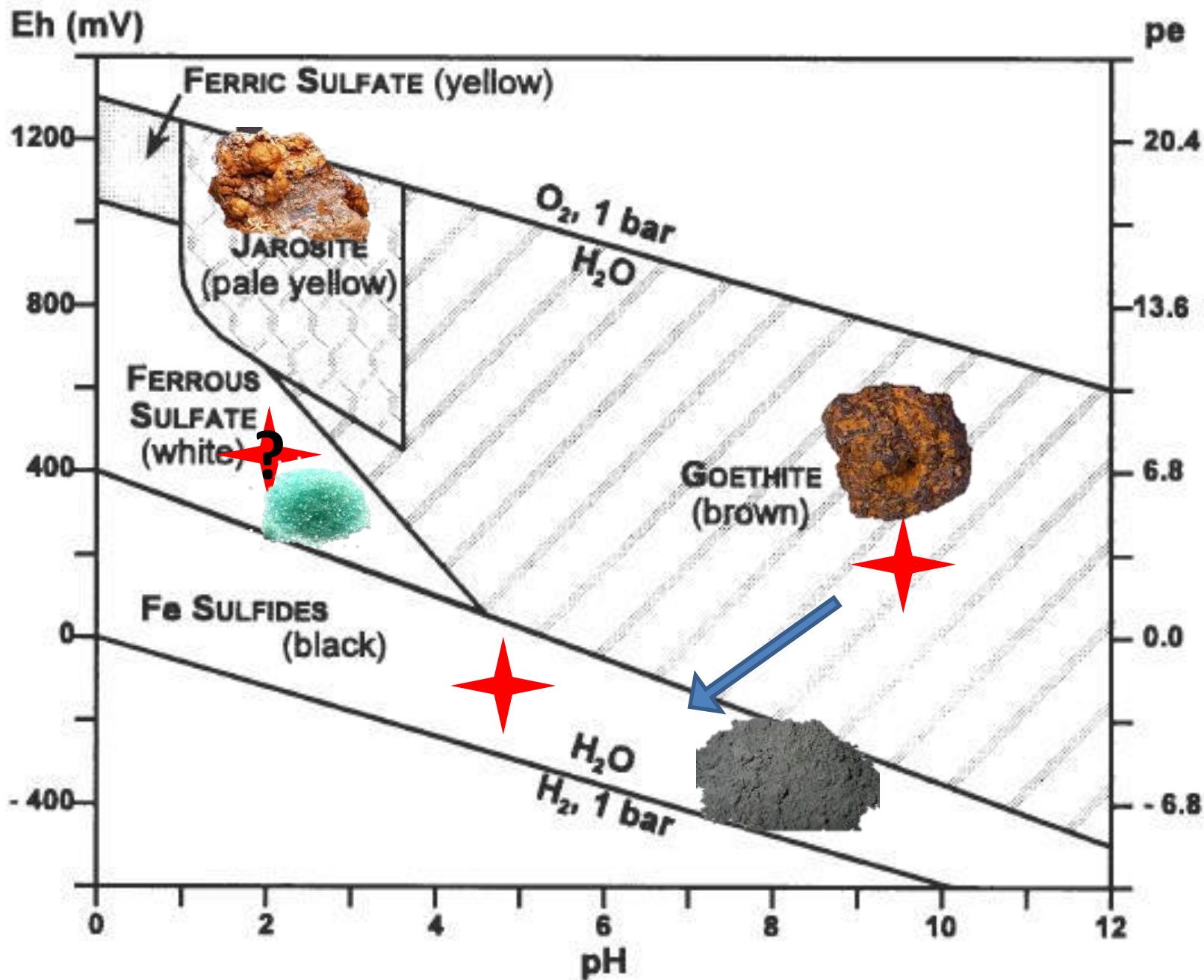


Biofilm na KATODĚ (-)



Opotřebení ANODY (+)





Vzniklé redukční podmínky – selekce konsorcií.
Anaerobní biodegradace polutantů



- KM5

- PODMÍNKY:

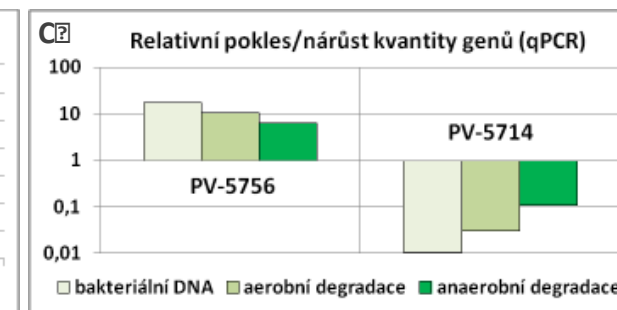
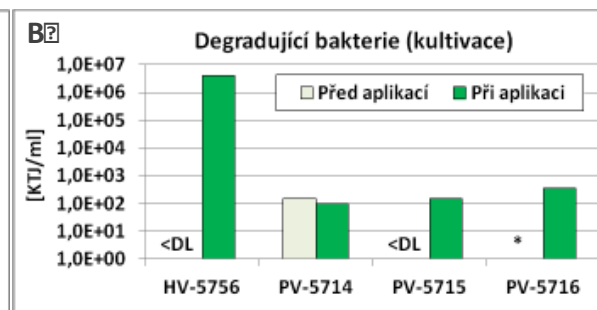
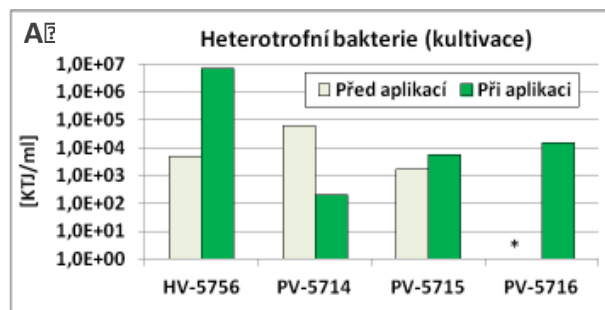
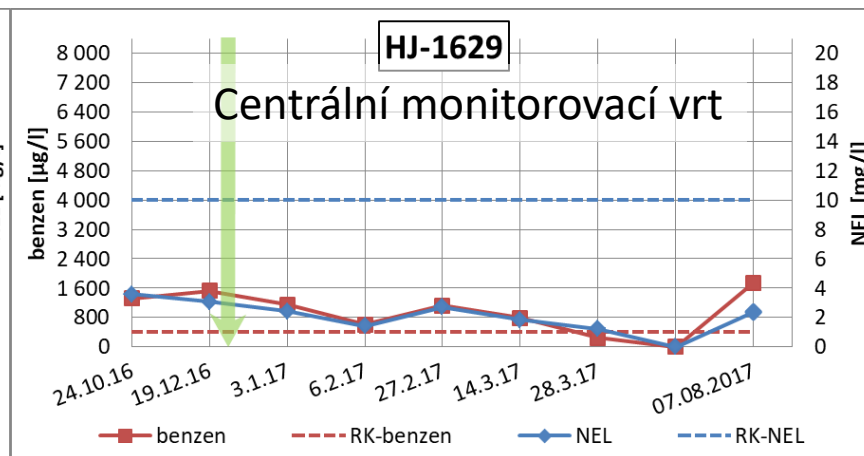
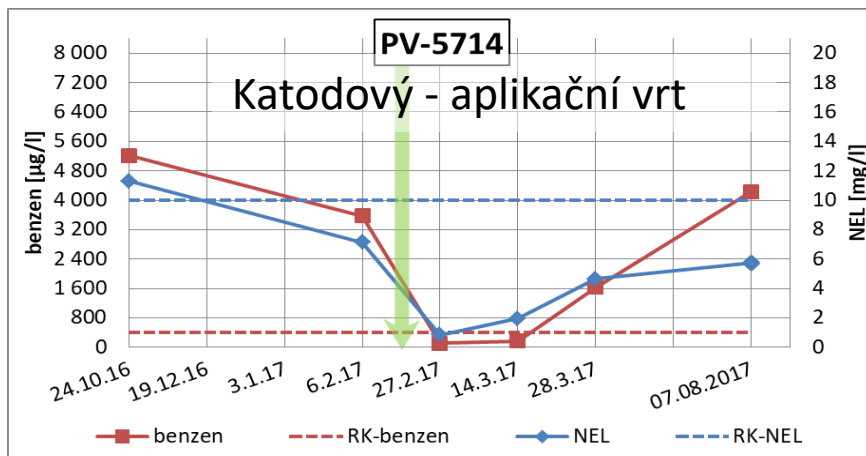
- Geologické podmínky: antropogenní navážky (suti a pohřbené konstrukce) s relativně nízkou propustností ($K \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ m/s)
- Kvartérní zvrstvení 6-7 m p.t. izolována terciérodními jíly a silty.
- Kontaminace tvořena převážně BTEX.
- Oblast aktivního petrochemického provozu s podmínkami EX-1 (OSHA standard 1910.399).

- METODIKA:

- Monitoring HPV, FCh parametrů, C_{OX} a odběru elektrického proudu
- Sledování reakce mikrobiálního oživení (tradiční i molekulární metody)

- **KM5**

- **VÝSLEDKY:**



Vliv aplikací PDS aktivovaného el. pole na mikrobiální prostředí: kultivace (A, B) – počty kolonie-tvořících jednotek v jednotce objemu; PCR (C) – relativní četnost genů při aplikaci vůči jejich četnosti před aplikací technologie; <DL – podmezí detekce; * – neměřeno.

DISKUZE:

- Výsledky aktivace PDS el. proudem dokládají použitelnost této technologie v reálném prostředí:
 - V mimořádně bezpečnostně náročných podmínkách zóny EX-1
 - V geologicky anizotropním prostředí antropogenních navážek.
 - Technicky nenáročné řešení, které výrazně lépe aktivuje zasakovaný oxidant (Fe^{2+} uvolňované železnými anodami) a napomáhá řízené migraci Fe^{2+} v ošetřovaném prostoru tzv. efektem elektromigrace.
 - Vliv metody na místní mikrobiální společenstva není destruktivní.

1. Úvod: Petrochemické areály = Past vedle pasti?!

1. ISCO versus VFRL versus PAL

2. ISCO s aktivací elektrickým proudem

3. Kombinovaná aplikace MFČ a PDS

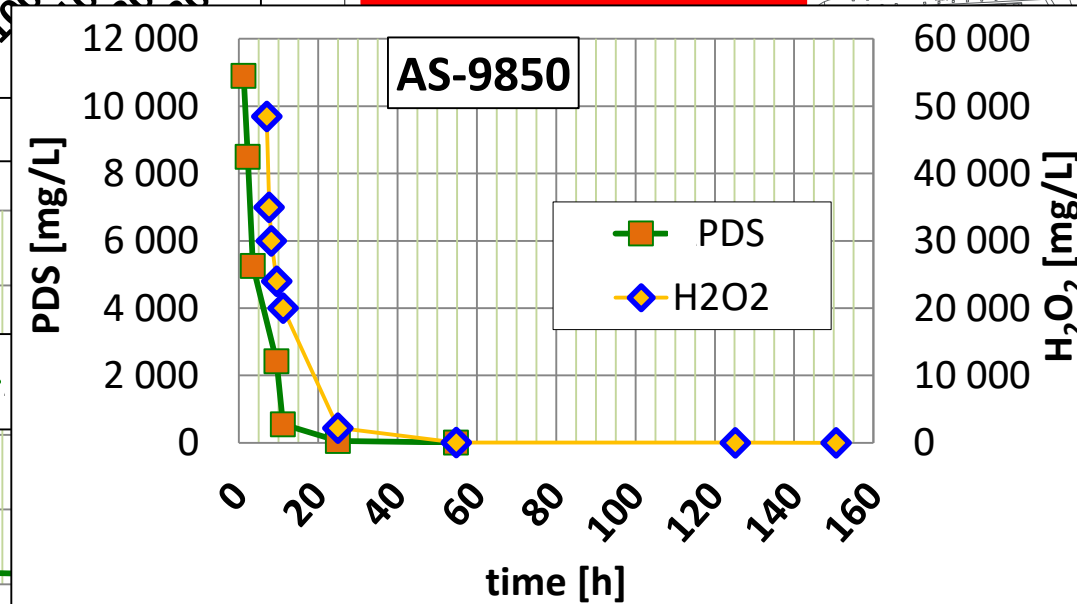
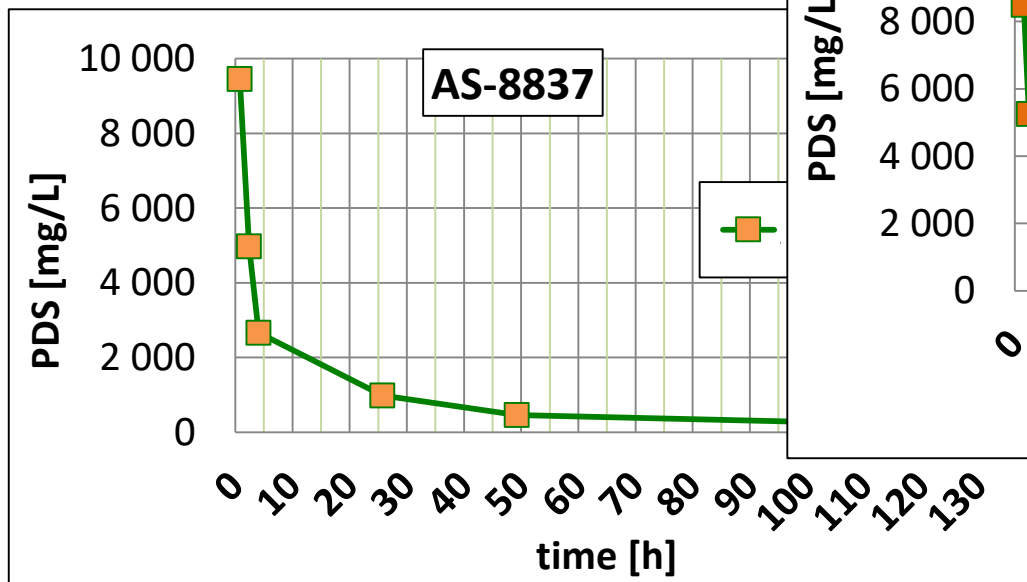
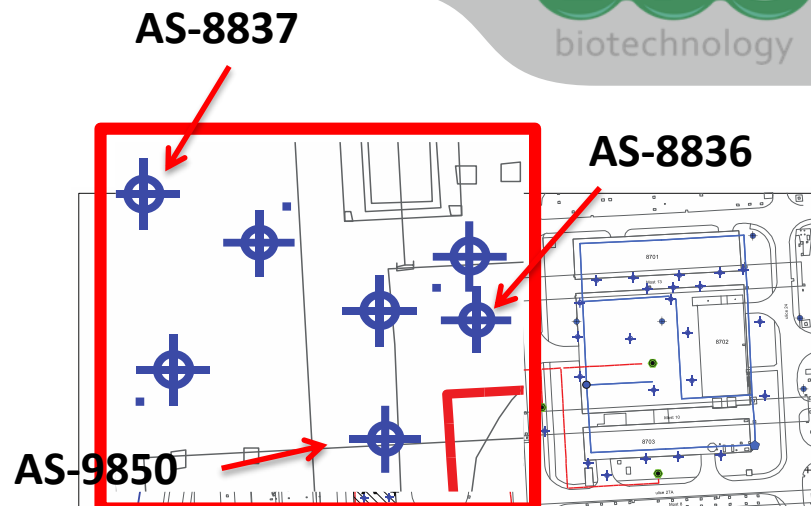
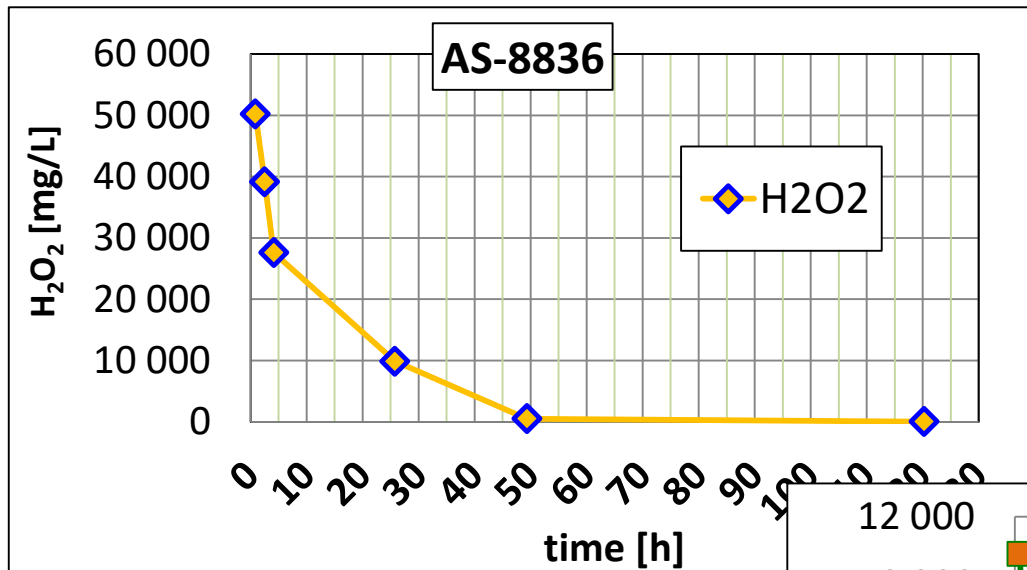
4. Závěr: Optimizmu nezbyvá, naděje neumírá.

KM11

- požadavek maximálního urychlení prací
- MFČ => rychlá reakce s exotermními projevy
 - celkovou dobu aplikace prodlužuje rychlost vsakování závislá především na dvou faktorech:
 1. propustnost horninového prostředí ($K \approx 10^{-5} - 10^{-4}$ m/s, $n \approx 0,15 - 0,25$)
 2. množství uhlíku (RU i balastní C = např. karbonáty) ve zvodni => množství vznikajícího plynu (O_2 , VOCs)
 - Vznikající bubliny kolmatují pórový prostor => snížení hltnosti vrtu

ŘEŠENÍ = kombinovaná aplikace činidel:

1. zásak PDS (bez nadměrné tvorby plynu) => odstranění uhlíkatých látek z bezprostředního okolí aplikačního objektu,
2. zásak MFČ do širšího okolí



DISKUZE:

- Významně rychlejší úbytek obou oxidačních reagens \leq vzájemná interakce oxidantů \Rightarrow ještě vyšší účinnosti reakce.
- Siegrist *et al.* (2011): Jedním z možných aktivátorů radikálové reakce PDS je H_2O_2 .
- Doznívající oxidační reakce zbytkového PDS je pomocí následné aplikace MFČ dodatečně aktivována \Rightarrow zvýšení účinnosti.

1. ISCO versus VFRL versus PAL
 2. ISCO s aktivací elektrickým proudem
 3. Kombinovaná aplikace MFČ a PDS
- Sanační práce v podmínkách (petro)chemické výroby zhusta vyžadují kombinace běžných a inovativních postupů => ekonomické balancování vstupních nákladů a požadovaných výstupních parametrů (sanační limity, čas, kvalita, trvalost výsledků).
 - Podmínkou pro realizaci takových postupů je podrobná znalost lokality, potřebné laboratorní zázemí a zkušenosti z řízení *in situ* remediačních procesů přímo na lokalitě.

Modifikovaný test kombinace FČ a PDS...



Děkuji za pozornost.