

APPLICATION OF NANOFE TO REACTIVE GATE 1b IN THE HLUK SITE, SE MORAVIA

APLIKACE NANOFE DO REAKTIVNÍ BRÁNY 1b NA LOKALITĚ HLUK

Patrik Kabátník

AQUATEST a.s., Geologická 4, 152 00 Praha, divize Brno, e-mail: kabatnik@aquatest.cz

Abstract:

In the frame of specific research project, the long-term monitoring of the reactive gate 1b on the industrial area near the Hluk city, SE Moravia is performed. Also the observations of nanoFe application influence to reduction ability of the reactive gate and the influence to chemical and physical parameters of groundwater and reactive gate efficiency are realized.

The significant changes of physical and chemical parameters of groundwater and changes of chlorinated hydrocarbons concentration were detected on gate after pressure application of nanoFe and water mixture (30 kg of nanoFe and 1 cubic meter of water). Also the part time increasing of reactive gate 1b efficiency was found out.

Keywords:

NanoFe, application, monitoring, chlorinated hydrocarbons, permeable reactive barriers (PRB), efficiency.

Úvod

V rámci výzkumného úkolu financovaného Ministerstvem průmyslu a obchodu TANDEM č. FT-TA 3077 probíhá dlouhodobý monitoring reaktivní brány 1 b na lokalitě Hluk. Součástí projektu je pilotní pokus ověření vlivu aplikace nanoFe na redukční schopnost existující reaktivní brány. Pro tyto účely byla vybrána reaktivní brána 1b na lokalitě Hluk, která je součástí sanačního systému (podzemní těsnicí stěny s reaktivními branami) na lokalitě již od roku 2002. Aktivní část reaktivní brány 1b (PRB 1b) má rozměry 1,6x2,8x10 m, jádro brány tvoří litinové třísky.

Účelem reaktivních bran na lokalitě Hluk je dočištění zbytkové kontaminace podzemní vody chlorovanými uhlovodíky, které opouštějí areál závodu. Celý systém je tvořen 4 ks podzemních těsnicích stěn a osmi reaktivními bránami.

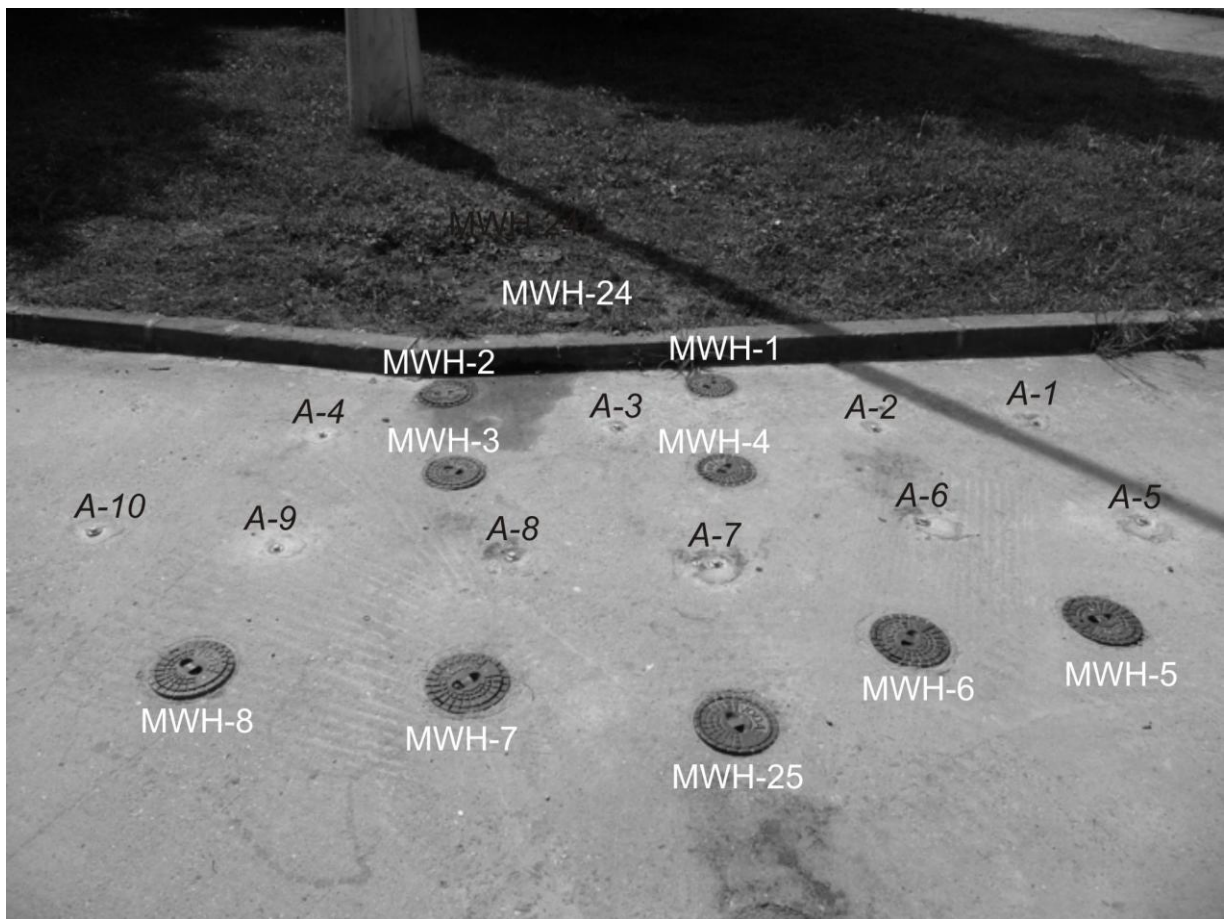
1. Geologické poměry na lokalitě

Lokalita je situována v údolní nivě říčky Okluky, předkvartérní formace jsou tvořeny pískovci a jílovcí flyšového pásma magurské skupiny příkrovů v hloubce od 4,0 do 6,0 m pod terénem. Kvartérní formace jsou zastoupeny jílovitými hlínami, jíly a štěrky, kolektor je vyvinut v písčítých a jílovitých štěrčích o mocnosti od 1,5 m do 3,5 m. Hladina podzemní vody kolísá v úrovni od 0,9 do 3,5 m pod terénem.

Generelní směr proudění podzemní vody na lokalitě je od JZ k SV, tj. v případě reaktivní brány 1b přibližně od objektu MWH-24A k objektu MWH-25A (viz obr. 1).

2. Aplikace nanoFe

Aplikaci nanoFe do PRB 1b na lokalitě Hluk předcházelo vybudování 10 ks aplikačních sond o Ø 32 mm. Umístění aplikačních sond, označených A-1 až A-10 je znázorněno na obrázku č. 1. Sondy jsou hluboké 5,0 m a jsou vystrojeny polypropylenovou trubkou o Ø 32 mm s kruhovou perforací Ø 2 mm umístěnou v metráži 2,5 – 4,4 m p.t., dno je opatřeno ocelovou zátkou. Jednotlivé sondy byly obsypány do hloubky 2,3 m p.t. tříděným štěrskem frakce 2-4 mm, v horní části byla provedena cementace trubičkou do úrovně terénu.



Obr. 1 Umístění jednotlivých aplikačních sond v tělese PRB 1b (označeny černě)



Obr. 2 Aplikace nanoFe do tělesa PRB 1b

Samotný zásak byl proveden dne 15.4.2009 se začátkem v 11:20 hod. a ukončením cca ve 14:00 hod. V nádobě o objemu 1 m³ bylo umístěno 30 kg nanočástic NANOFER 25S a doplněno vodou. Při neustálém promíchávání byla vzniklá směs postupně aplikována do jednotlivých vrtů v objemu cca 100 l/vrt. Zasakování postupovalo následovně: A5, A1, A6, A2, A7, A3, A8, A4, A9 a A10, přičemž průměrná doba zásaku směsi do jednoho vrtu činila 5,4 minuty. Rychlost aplikace směsi byla regulována kulovým ventilem. Na obrázku č. 2 je zobrazeno míchací zařízení a čerpadlo určené k tlakové injektáži infiltrační směsi při aplikaci do vrtu A5.

3. Monitoring aplikace nanoFe

Před samotným provedením zásaku byly odebrány vzorky podzemní vody, změřeny fyzikálně-chemické parametry podzemní vody a proveden záměr hladiny podzemní vody. Po aplikaci následoval monitoring podzemních vod s periodou měření v 1., 2., 3., 5., 7., 10., 14. a 21. dni a následně po čtrnáctidenních intervalech.

K odběru vzorků podzemní vody je na lokalitě Hluk používáno peristaltické čerpadlo. Výkon čerpadla je nastaven s ohledem na požadavek co nejmenšího ovlivnění okolí čerpaného horizontu na hodnotu 1 ml/35 sec. Po každém odběru vzorku podzemní vody jsou přírodní hadičky čerpadla dekontaminovány čistou vodou.

V rámci sledování účinnosti reaktivní brány 1b byly ve stanovených intervalech v období 1/2009 až 8/2009 odebrány zonální vzorky podzemní vody z monitorovacích objektů reaktivní brány pro stanovení obsahu Cl-U a anorganických složek podzemní vody. Během odběru podzemní vody byly měřeny přístrojem WTW Multi340i se sondami TetraCon 325, SenTix 41-3 a SenTix ORP fyzikálně-chemické parametry podzemní vody a zaměřeny úrovně hladiny podzemní vody v hlavních monitorovacích objektech elektrokontaktním hladinoměrem G-10. Umístění jednotlivých monitorovacích objektů MWH-24A, MWH-24, MWH-1, MWH-2, MWH-3, MWH-4, MWH-5, MWH-6, MWH-7, MWH-8, MWH-25 a MWH-25A ukazuje obr. č. 1. Výsledky monitoringu reaktivní brány 1b jsou shrnuty v následujících tabulkách č. 1 a 2.

Tabulka č. 1 Hodnoty pH měřené v reaktivní bráně 1b ve sledovaném období 31.3.2009-17.8.2009

objekt	31.3.09	15.4.09	16.4.09	17.4.09	18.4.09	20.4.09	22.4.09	25.4.09	29.4.09	6.5.09	13.5.09	27.5.09	10.6.09	29.6.09	13.7.09	3.8.09	17.8.09
MWH - 24a 2,5m	7,68	7,28	7,21	7,14	7,18	7,1	7,01	7,2	7,4	7,54	7,18	7,26	7,18	7,2	7,2	7,2	7,02
MWH - 24a 4,0m	7,56	7,23	7,15	7,1	7,02	7,05	6,88	6,83	7,36	7,44	7,05	7,15	7,18	7,16	7,15	7,22	7,05
MWH - 24 2,5m	7,59	7,2	7,12	7,1	7,01	7,06	6,9	6,88	7,38	7,5	7,16	7,16	7,18	7,17	7,15	7,18	7,1
MWH - 24 4,0m	7,6	7,2	7,13	7,08	6,97	7,05	6,83	6,94	7,33	7,47	7,12	7,16	7,2	7,19	7,12	7,18	7,07
MWH-1 3,0m	8,14	7,85	7,82	7,68	7,42	7,6	7,28	7,42	7,93	7,95	7,79	7,56	7,64	7,63	7,62	7,61	7,46
MWH-2 3,0m	8,31	8,06	8,14	7,96	7,52	7,73	7,33	7,8	8,06	8,33	8	8,09	8,33	8,28	8,24	8,1	7,92
MWH-3 3,0m	8,85	9,54	9,58	9,71	9,7	9,56	8,81	10,01	10,72	10,92	10,52	10,12	9,85	9,15	9,42	9,46	9,4
MWH-4 2,5m	9,13	8,8	9,35	9,3	9,26	9,02	8,8	9,66	9,88	9,97	9,55	9,75	9,56	9,29	9,12	9,14	9,18
MWH-4 4,0m	9,16	8,76	9,16	9,5	9,24	9,11	8,41	9,52	10,01	10,06	9,8	9,54	9,37	9,2	9,38	9,45	9,41
MWH-5 3,0m	10,51	9,89	9,91	9,8	9,4	9,57	9,02	9,47	10,13	10,3	9,88	9,85	9,98	9,98	9,78	9,91	9,8
MWH-6 3,0m	10,68	9,96	9,81	9,75	9,18	9,47	8,85	9,53	10,05	10,6	9,96	10,06	10,09	10,17	10,12	10,13	10,01
MWH - 25 2,5m	8,86	8,54	9,05	9,02	8,78	8,89	8,3	8,96	9,6	9,74	9,24	8,98	8,47	8,06	8,22	7,94	8,34
MWH - 25 4,0m	9,06	8,64	8,96	9,17	9,05	9,28	8,66	9,3	9,55	9,6	8,94	8,76	8,19	8,1	8,28	8,22	8,28
MWH - 25a 2,5m	11,05	10,14	10,12	10,05	9,61	9,79	9,15	9,9	10,61	10,8	10,42	9,92	9,81	10,37	10,4	9,69	10,28
MWH - 25a 4,0m	10,85	10,11	9,99	9,96	9,39	9,67	8,93	10,03	10,55	10,69	10,32	10,35	10,46	10,56	10,55	10,56	10,24
MWH-7 3,0m	11,01	10,27	10,29	10,05	9,6	9,47	8,96	9,86	10,52	10,66	10,36	10,18	10,21	10,35	10,28	10,32	10,18
MWH-8 4,0m	10,34	10,12	10,3	10,33	10,12	10,03	9,5	10,62	11,22	11,43	10,98	11,21	11,07	10,67	10,86	11,01	10,96

Vývoj hodnot pH měřených v průběhu monitoringu aplikace nanoFe v reaktivní bráně 1b vykazuje výrazné změny. Těsně po aplikaci (dne 15.4.2009) lze sledovat výrazný pokles pH téměř ve všech monitorovacích objektech trvající v závislosti na umístění monitorovacího objektu ve směru proudění podzemní vody až do 22.4. respektive 25.4.2009. Později dochází u většiny objektů k návratu k původním hodnotám, případně mírně zvýšeným. V objektech MWH-3, MWH-4, MWH-7 a MWH-8 byl vývoj pH pravděpodobně komplikován makroskopickým výskytem nanoFe a jeho přímou reakcí s kontaminací, případně jinými složkami podzemní vody.

Tabulka č. 2 Hodnoty Eh měřené v reaktivní bráně 1b ve sledovaném období 31.3.2009-17.8.2009

objekt	31.3.09	15.4.09	16.4.09	17.4.09	18.4.09	20.4.09	22.4.09	25.4.09	29.4.09	6.5.09	13.5.09	27.5.09	10.6.09	29.6.09	13.7.09	3.8.09	17.8.09
MWH - 24a 2,5m	411	404	398	362	353	346	303	320	326	338	358	366	323	372	343	332	313
MWH - 24a 4,0m	381	408	396	333	363	350	315	317	324	323	358	363	303	293	321	311	306
MWH - 24 2,5m	373	407	381	363	359	362	322	296	319	340	356	337	332	299	307	303	341
MWH - 24 4,0m	383	415	367	323	355	358	333	330	333	338	351	362	322	286	308	308	319
MWH-1 3,0m	129	132	8	133	122	83	78	148	103	195	83	123	128	43	75	103	103
MWH-2 3,0m	68	23	9	103	63	65	68	78	92	145	49	15	-18	8	15	15	18
MWH-3 3,0m	253	283	-337	-317	-357	-359	-352	-322	-337	-357	-287	-262	-212	-141	29	21	73
MWH-4 2,5m	283	233	-297	-339	-337	-283	-321	-309	-377	-301	-272	-52	-77	-55	15	83	103
MWH-4 4,0m	63	143	-337	-355	-342	-327	-365	-282	-374	-307	-282	-27	-97	-117	-57	15	-27
MWH-5 3,0m	143	129	-88	106	67	103	28	63	73	43	53	15	-47	-79	-51	-12	-7
MWH-6 3,0m	128	93	-47	129	93	113	63	93	83	25	60	28	-72	-92	-49	-25	-17
MWH - 25 2,5m	220	188	53	203	160	165	118	108	103	37	53	23	14	13	-17	-15	-17
MWH - 25 4,0m	192	167	63	143	81	73	55	93	73	34	23	-42	-15	-21	-32	-37	-57
MWH - 25a 2,5m	93	123	22	103	66	88	-27	-77	-147	-141	-77	-122	-51	-77	-82	-50	-97
MWH - 25a 4,0m	91	98	13	97	68	68	-47	-85	-117	-132	-67	-157	-177	-97	-65	-25	-27
MWH-7 3,0m	73	88	33	13	-142	-192	-237	-217	-207	-177	-127	-186	-157	-117	-75	-7	-17
MWH-8 4,0m	132	83	-343	-357	-387	-335	-366	-347	-362	-337	-312	-337	-313	-277	-287	-257	-237

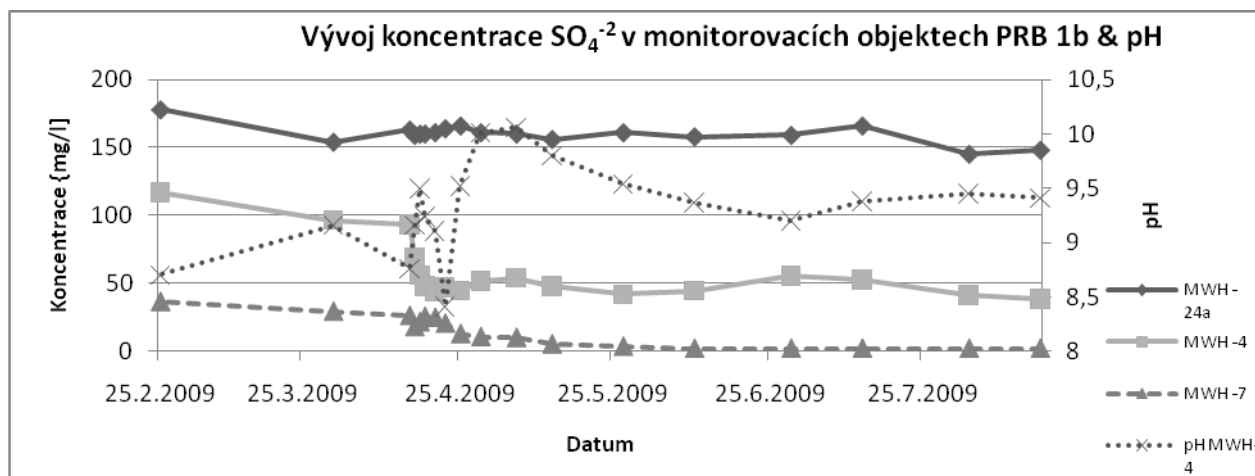
V případě Eh je časový vývoj zcela jednoznačný. Po aplikaci nanoFe (15.4.2009) došlo u všech sledovaných objektů k poklesu hodnot, a to včetně objektů umístěných v nátokové hraně brány 1b (MWH-24A a MWH-24). Významný pokles měřených hodnot Eh byl zaznamenán v objektech MWH-3, MWH-4, MWH-7 a MWH-8, což opět odpovídá makroskopicky zjištěné přítomnosti nanoFe v odebraných vzorcích podzemní vody. Vzhledem k pokračujícímu sběru dat lze předběžně vyhodnotit měřená data pouze orientačně. Nicméně je patrné, že v nátokové oblasti brány (objekty MWH-24A, MWH-24 a částečně MWH-1 a MWH-2) došlo aplikací nanoFe k poklesu původních hodnot Eh s dočasným ustálením v průměru o 60-80 mV. V oblasti max. dosahu aplikované směsi nanoFe (objekty MWH-3 a MWH-4) je patrný výrazný pokles hodnot Eh, kdy z původního oxidačního prostředí s hodnotami cca +200 až +300 mV systém rychle přechází do redukčního prostředí s maximem na hodnotě -300 až -350 mV. Redukční prostředí v této zóně postupně vyznívá a přechází v období posledních měření do anoxického prostředí.

V odtokové části reaktivní brány (objekty MWH-5, MWH-6, MWH-25 a MWH-25A) je vliv aplikace nanoFe méně zřetelný a začíná se projevovat až v období po 22.4.2009, kdy měřené hodnoty postupně klesají a přecházejí do redukčních parametrů.

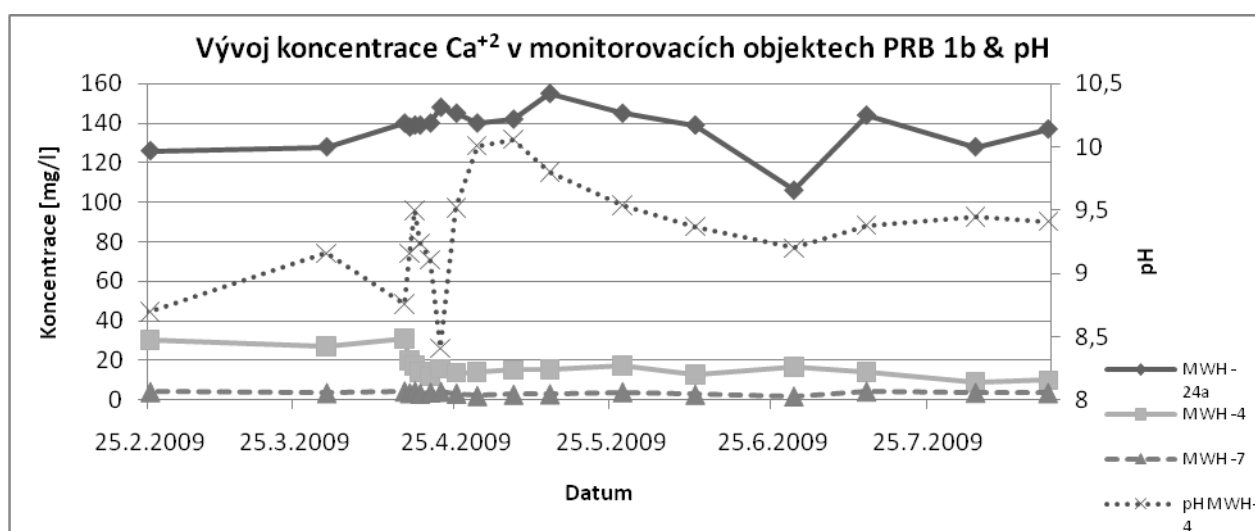
Vývoj Eh v objektu MWH-7 je velmi podobný jako v případě objektů MWH-3 a MWH-4, pouze max. hodnoty redoxpotenciálu jsou menší.

Zvláštní vývoj Eh byl zaznamenán v objektu MWH-8. V tomto objektu došlo po aplikaci velmi rychle k přechodu do redukčního prostředí, které setrvává nejdéle. Tento objekt vykazoval nejdélší makroskopickou přítomnost nanoFe, přičemž předchozí karotážní a stopovací měření potvrdilo nízkou rychlost proudění podzemní vody přes tento objekt.

I v případě sledování vývoje rozpuštěných anorganických složek podzemní vody je vliv aplikace nanoFe patrný. Nejmarkantněji se změna ve vývoji koncentrace projevila v případě iontů SO_4^{-2} a Ca^{+2} (viz grafy č. 1 a 2). V obou grafech je patrný výrazný pokles koncentrací sledovaných iontů po aplikaci nanoFe, tj. po 15.4.2009. V obou případech jsou vstupní koncentrace charakterizovány hodnotami v objektu MWH-24A a pohybem přes těleso reaktivní brány dochází k výraznému poklesu směrem do centrální části brány (objekt MWH-4). Na výstupu z reaktivní brány (objekt MWH-7) jsou koncentrace již velmi nízké a pouze v případě SO_4^{-2} je sledovatelný vliv nanoFe i v této části brány. Pro upřesnění jsou v obou grafech vyneseny i hodnoty pH pro objekt MWH-4, upřesňující fáze změny stability jednotlivých iontů.

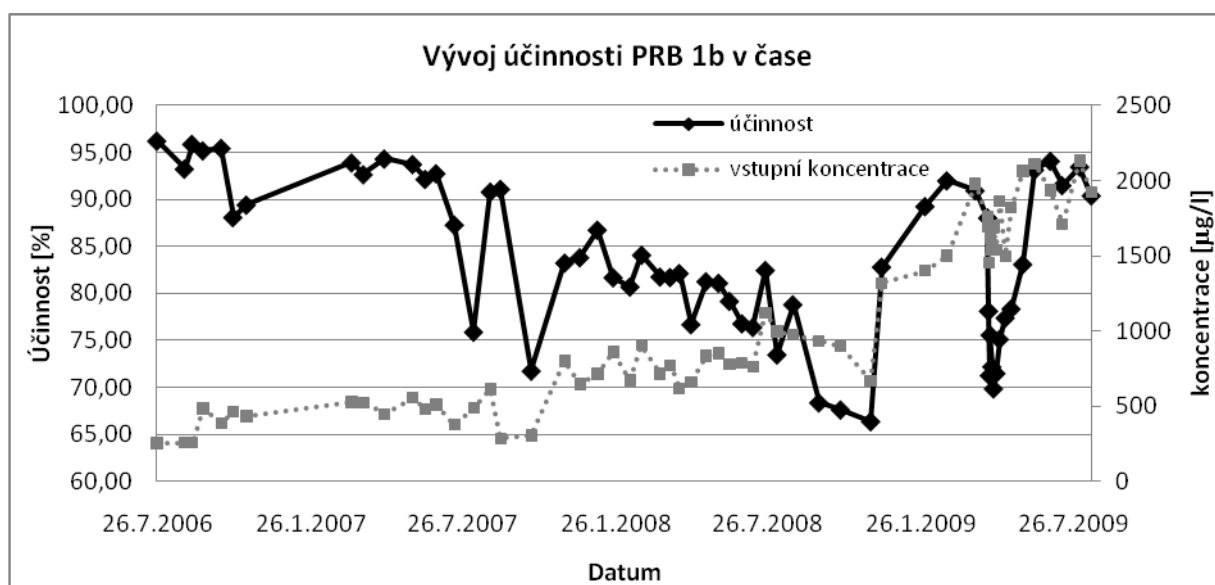


Graf č. 1 Vývoj koncentrace SO_4^{-2} v monitorovacích objektech reaktivní brány 1b



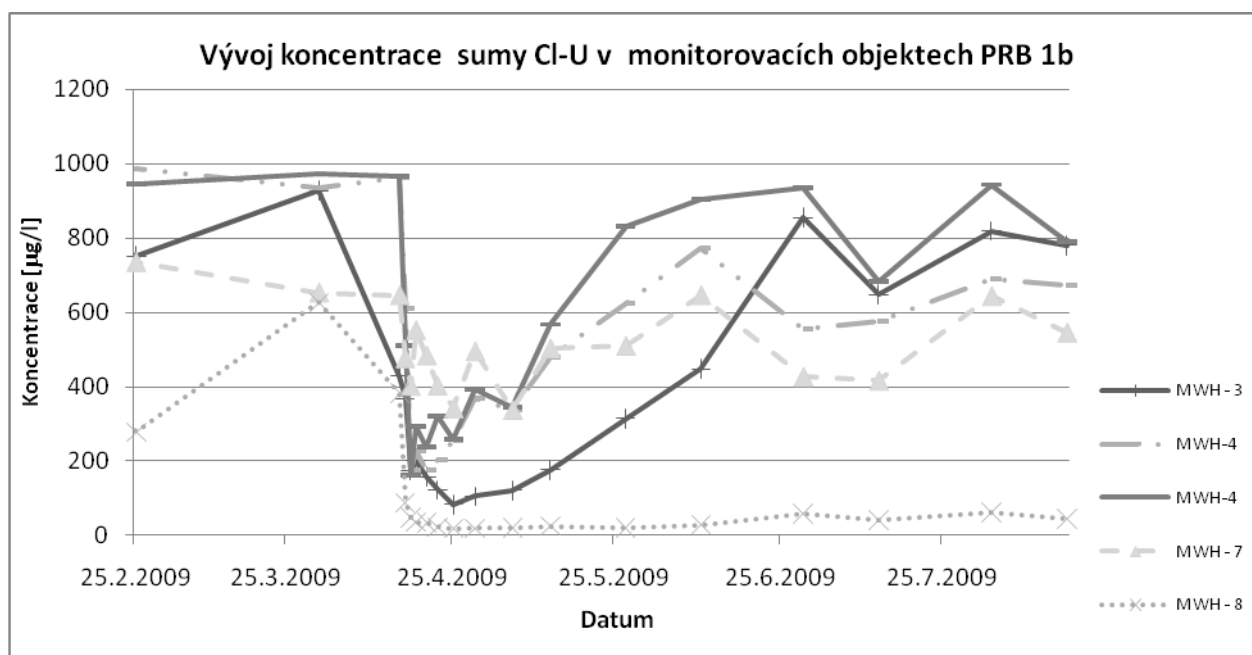
Graf č. 2 Vývoj koncentrace Ca^{+2} v monitorovacích objektech reaktivní brány 1b

Vliv aplikace nanoFe na celkovou účinnost reaktivní brány 1b je diskutabilní. Bezprostředně po aplikaci došlo k výraznému poklesu celkové účinnosti až do 24.2.2009, přičemž postupně se účinnost výrazně zvyšuje (viz graf 3). Problém při vyhodnocení účinnosti reaktivní brány je pravděpodobně způsoben nerovnoměrným a nedostatečným rozptýlením nanoFe v tělese reaktivní brány, dále došlo aplikací 1 m³ infiltrační směsi pravděpodobně k uvedení původně stabilního systému do krátkodobé nerovnováhy, a v neposlední řadě je dán také tradičním způsobem vyhodnocení účinnosti reaktivní brány vycházejícím z porovnání koncentrací sumy Cl-U v objektech MWH-24A a MWH-25. Na druhou stranu byly během odběru vzorků podzemní vody zaznamenány výrazné změny fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody v tělese reaktivní prostředí brány 1b.



Graf č. 3 Vývoj účinnosti reaktivní brány 1b v čase & vývoj vstupní koncentrace sumy Cl-U

Vyhodnocením vývoje koncentrace Cl-U v jednotlivých monitorovacích objektech je však patrný výrazný vliv aplikace nanoFe na snížení celkové koncentrace Cl-U v podzemní vodě (viz graf 4). Nejmarkantněji se pokles projevil právě v objektech s makroskopickým obsahem nanoFe v odebíraných vzorcích (viz graf 4). Nicméně i v dalších objektech je pokles koncentrací obsahu Cl-U patrný a sledovatelný v čase.



Graf č. 4 Vývoj koncentrace sumy Cl-U v monitorovacích objektech PRB 1b

6. Závěr

V rámci výzkumného úkolu TANDEM č. FT-TA 3077 byl proveden dne 15.4.2009 zásak nanoFe do reaktivní brány 1b na lokalitě Hluk. Vyhodnocením monitoringu pilotního pokusu bylo zjištěno, že aplikací nanoFe do tělesa reaktivní brány došlo k výrazným změnám v parametrech pH, Eh, v obsahu rozpuštěných anorganických složek podzemní vody a v neposlední řadě byl sledován výrazný pokles koncentrací Cl-U ve významné části monitorovacích objektů.

Z dosud zjištěných a zpracovaných dat lze konstatovat, že pilotní pokus aplikace nanoFe do tělesa reaktivní brány 1b potvrdil výraznou reaktivitu a schopnost nanoFe podpořit stávající redukční procesy probíhající v reaktivní bráně 1b.