

EXPERIENCES WITH PILOT APPLICATION OF COMBINED METHOD LACTATE - NANOIRON

ZKUŠENOSTI S PILOTNÍ APLIKACÍ KOMBINOVANÉ METODY LAKTÁT-NANOŽELEZO

Lenka Lacinová 1), Jaroslav Hrabal 2), Petr Kvapil 3), Miroslav Černík 1,3)

1) TUL, FM., Studentská 2, 460 17 Liberec, e-mail: lenka.lacinova@tul.cz

2) MEGA a.s., Drahohejlova 1452/54, Praha, pracoviště Stráž pod Ralskem

3) AQUATEST a.s. Praha, Geologická 4, 152 00 Praha 5

Abstract:

Microbial dehalogenation supported by organic substrate (lactate) application and chemical reduction using zero valent nanoiron are the most used method for chlorinated ethenes removing from groundwater. The method combined both method was suggested and tested in laboratory. Synergic effect of combination was confirmed and recommendation for site application was formulated.

In previous 3 year was carried out pilot applications of combined method in two sites: Kurivody and Horice. Some results and conclusions are presented in this article.

Keywords:

lactate, zero valent nano iron, combined method, chlorinated ethenes, Kurivody, Horice

Úvod

Pro odstraňování kontaminace chlorovanými uhlovodíky z podzemní vody jsou jak mikrobiální dehalogenace podpořená zásakem laktátu, tak i chemická dehalogenace s použitím nulmocného nanoželeza v praxi často využívané metody. Tyto metody mají však i svá úskalí. Metoda založená na biologické reduktivní dechloraci je rychlá pro odstranění PCE a TCE, dochází však k hromadění 1,2-cis-DCE (dále jen DCE), který vzniká jako meziprodukt reakce. Reduktivní dechlorace za pomoci nulmocného nanoželeza (dále jen nZVI) je účinnou metodou pro odbourávání všech ClU, nevýhodou stále zůstává vyšší cena tohoto činidla.

V minulých letech proto byla navržena a laboratorně testována kombinovaná metoda postupné aplikace kyseliny mléčné a nZVI tak, aby byl využit synergický efekt obou činidel a zároveň bylo možné snížit spotřebu nZVI. Výsledky laboratorních testů se ukázaly jako velmi pozitivní (již byly prezentovány, níže následuje stručné shrnutí), a proto došlo k pilotní aplikaci na lokalitě Hořice a v současné době je modifikace této metody testována na lokalitě Kuřivody.

Shrnutí výsledků laboratorních testů

Pro testování kombinované metody laktát – nZVI byl nejprve proveden in-situ zásak kyseliny mléčné do aplikačního vrtu. Do vrtu byly zasáknuty celkem 2 t kyseliny mléčné ve formě 0,1 – 1% roztoku. Pro batch testy s nanoželezem byly z aplikačního vrtu odebírány vzorky podzemní vody v různém stádiu bioremediačních procesů, konkrétně po 2, 5 a 12 měsících od aplikace kyseliny mléčné, a vzorek podzemní vody s obdobným chemismem a obsahem kontaminace, který však nebyl ovlivněn žádným sanačním zásahem.

Batch testy byly koncipovány jako třepané testy voda-zemina. K vsázce bylo dávkováno nanoželezo tak, aby přírůstek odpovídal 0,5, 1,0 a 3,0 g Fe na 1 litr kontaminované vody. V intervalech 24 hodin, 7 dní, 14 dní, 30 dní byly prováděny odběry kapalného podílu na stanovení obsahu kontaminantů a měření pH a ORP.

- Výhodnější je zasakovat biologický substrát, který nezpůsobí změnu pH (např. místo kyseliny mléčné mléčnan sodný).
- Nízká koncentrace nanoželeza může být dostatečná pro změnu fyzikálně-chemických parametrů, jenom pokud je dostatečný odstup mezi aplikací obou činidel.
- Ve vzorcích po 2 měsících po zásaku kyseliny mléčné dochází ke vzájemné reakci nanoželeza s nezreagovanou kyselinou mléčnou, resp. produkty jejího biologického rozkladu.

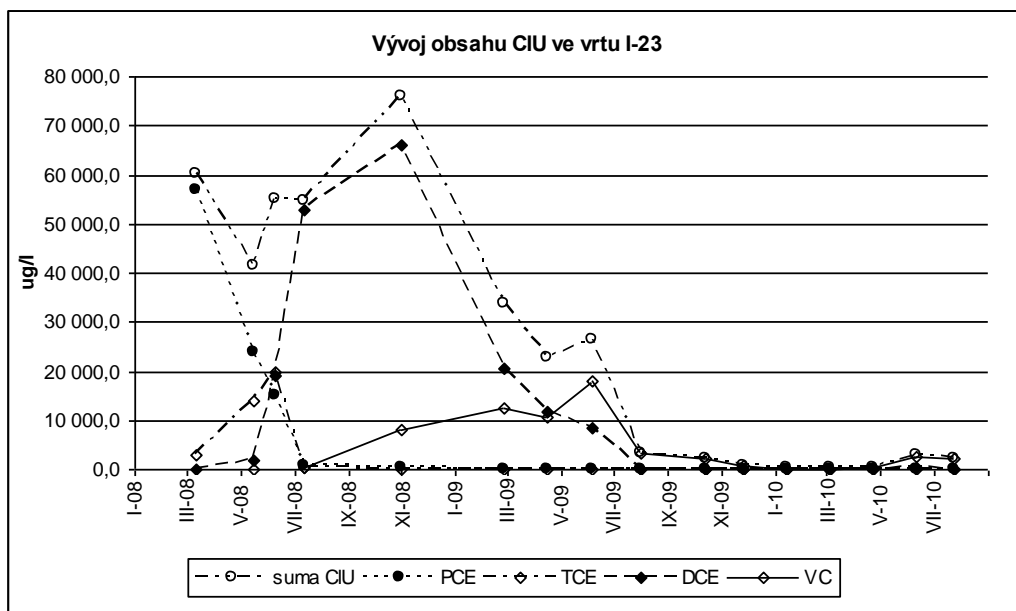
- Při testech s vodou odebranou po 5 měsících od zásaku kyseliny mléčné byla dosažena maximální účinnost aplikace nanoželeza. Ve vodě je již spotřebován substrát a biologické procesy jsou plně „rozběhnuté“. Nulmocné nanoželezo je využito pouze na redukci CIU.

Pilotní aplikace v Hořicích

Lokalita Hořice v Podkrkonoší má poměrně komplikovanou geologickou stavbu a velmi omezenou propustnost hornin. Kontaminaci tvoří chlorované etheny s převládajícím PCE. Koncentrace CIU v podzemní vodě se pohybovala před sanací až v řádu 10 mg/l. Plošně je kontaminace omezena na celkem 5 ohnisek, horizontálně zasahuje do kvartérní i turonske zvodně. Po standardních laboratorních testech (nanoželezo a kyselina mléčná) byla navržena pilotní aplikace na 2 ohniscích – v jednom byl aplikován laktát sodný, ve druhém nulmocné nanoželezo. S odstupem cca 6 měsíců byla na celé lokalitě zahájena provozní sanace již pouze s nulmocným nanoželezem.

Na výsledcích monitoringu v ohnisku, kde došlo k postupné aplikaci obou činidel – tj. k použití tzv. *kombinované metody* - je možné velmi dobře dokumentovat pozitiva této metody.

V tomto ohnisku byl v dubnu 2008 do vystrojených vrtů aplikován laktát sodný. Po aplikaci laktátu došlo u vrtů v kvartérní zvodni k výraznému poklesu PCE za současného nárůstu 1,2-cis-DCE, suma CIU se výrazně nemění. V říjnu 2008 bylo metodou „direct push“ v ohnisku aplikováno nanoželezo. Po zásaku koncentrace DCE postupně klesá, dochází k dočasnému nárůstu koncentrace VC. Po cca 1 roce od aplikace nanoželeza zůstává koncentrace CIU na svém minimu (viz obr. 1). Méně výrazně, přesto prokazatelně byla ovlivněna i turonska zvodně.



Obr. 1 Příklad vývoje koncentrace CIU v kvartérním vrtu na ohnisku

Pilotní aplikace v Kuřívodech

Na lokalitě Kuřívody byla započata porovnávací zkouška kombinované metody, která spočívá v tom, že do jednoho vrtu je zásaknuto nejprve nanoželezo, poté bude následovat aplikace laktátu, a v dalším vrtu bude nejprve aplikován laktát a poté nanoželezo, poslední vrt je srovnávací bez aplikace činidel. Vrtů jsou v jedné oblasti, nedochází však k jejich vzájemnému ovlivnění. V současné době probíhá na obou vrtech zásak druhého činidla.

Na lokalitě bylo prováděno také monitorování rozvoje aerobní a anaerobní mikroflóry jak po zásaku nanoželeza, tak po zásaku laktátu. (Výsledky budou komentovány v prezentaci.)

Závěr

První pilotní aplikace kombinované metody potvrdila trendy a závěry získané při laboratorním testování. Při prvním kroku – aplikaci laktátu dojde k nastolení redukčních podmínek ve větším dosahu od aplikačních vrtů a k redukci výšechlorovaných ethenů. Následné působení nanoželeza je již zaměřeno na odstranění zejména DCE, nanoželezo již nevstupuje do konkurenčních reakcí s přirozenými složkami prostředí a při dodržení optimálního odstupu ani s laktátem a/nebo produkty jeho rozkladu. To umožňuje minimalizovat spotřebu tohoto činidla a tím zlevnit celý proces sanace.

Poděkování

Příspěvek vznikl za finanční pomoci MŠMT v rámci výzkumného projektu 1M0554.

Použitá literatura

- [1] U.S.EPA *Reductive Dehalogenation of Organic Contaminants in Soil and Ground Water*, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA /540/4-90/054, 1991
- [2] U.S.EPA *Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Application*, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 542-R-00-008, 2000
- [3] Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst, MŽP, 2007