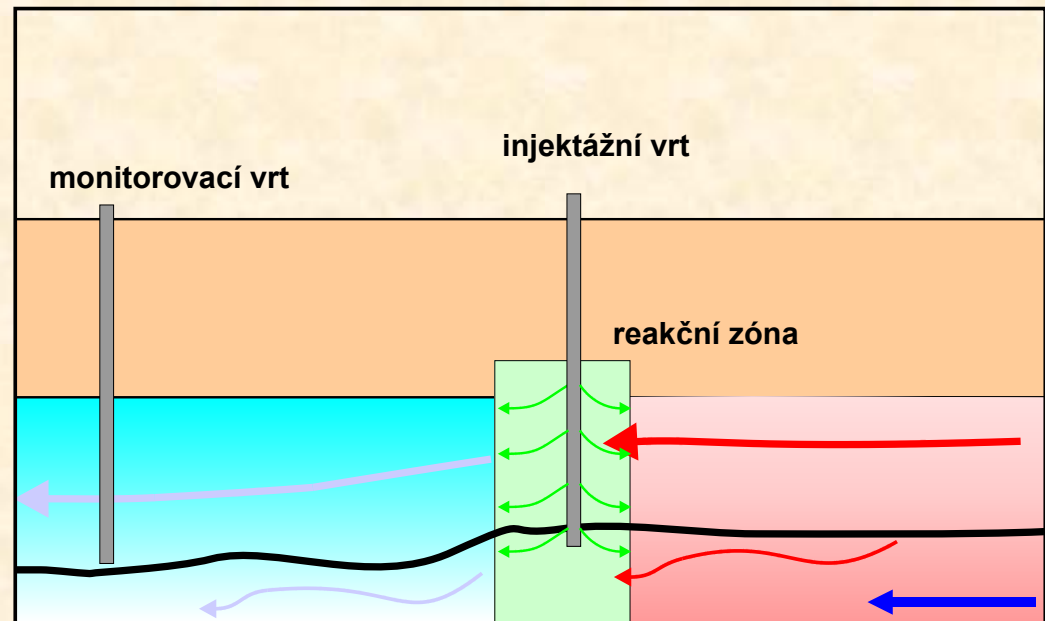


GEOCHEMICKÁ REAKTIVNÍ BARIÉRA PERSPEKTIVNÍ PRVEK IN - SITU SANAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Jaroslav HRABAL

MEGA a.s.



Geochemická bariera

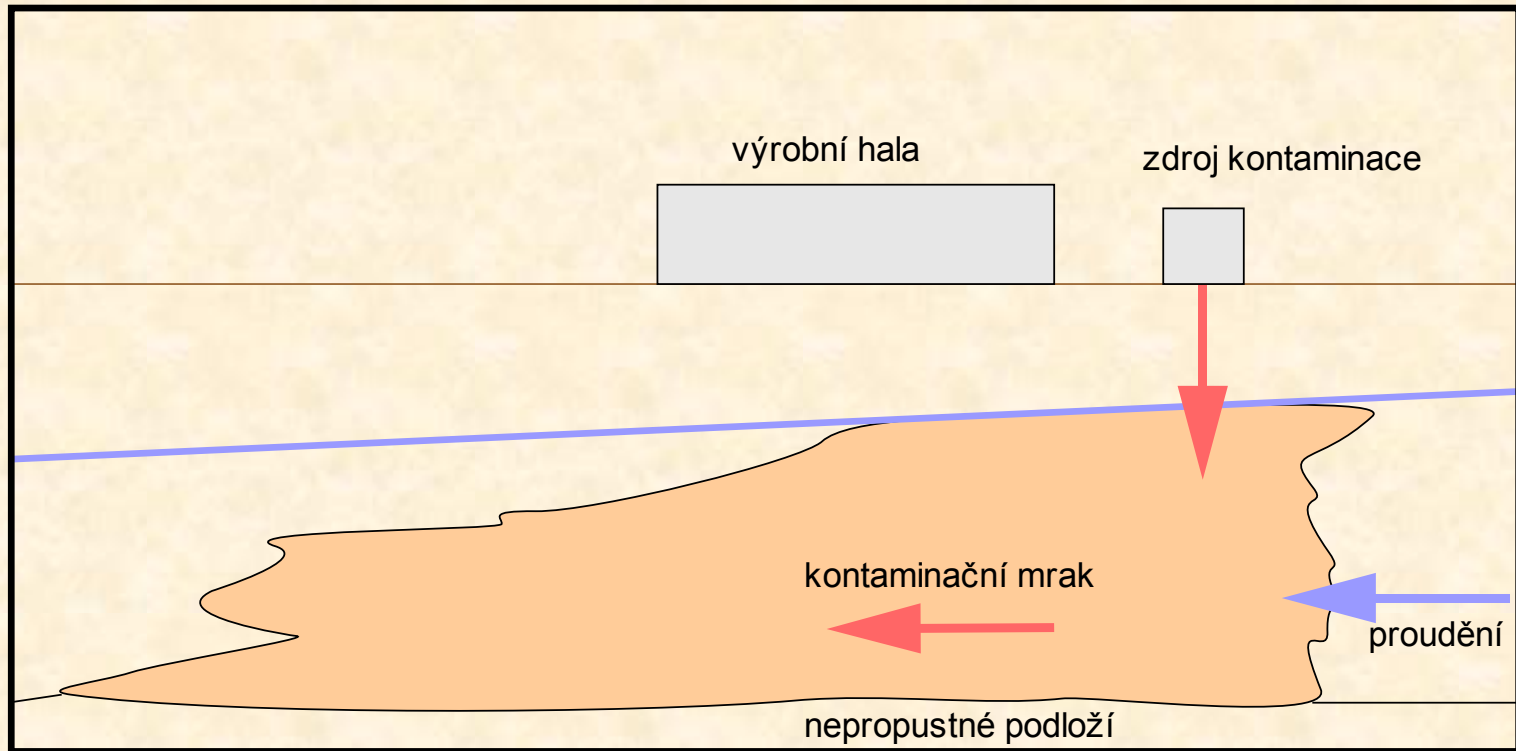
- zóna s odlišnými fyzikálně-chemickými podmínkami
 - (pH, redox-potenciál, sorpční kapacita, biogenní pochody)
- Vyskytuje se relativně běžně v přírodě
 - faciální změny sedimentace
 - vertikální zonalita
- Možno generovat uměle
 - uměle vytvořená linie v horninovém prostředí, kde řízeně probíhají geochemické reakce mezi horninovým prostředím, podzemní vodou a dodávanými reagenty
 - technické řešení je závislé na typu bariery a podmínkách lokality
 - neklade zvýšený hydraulický odpor podzemí vodě





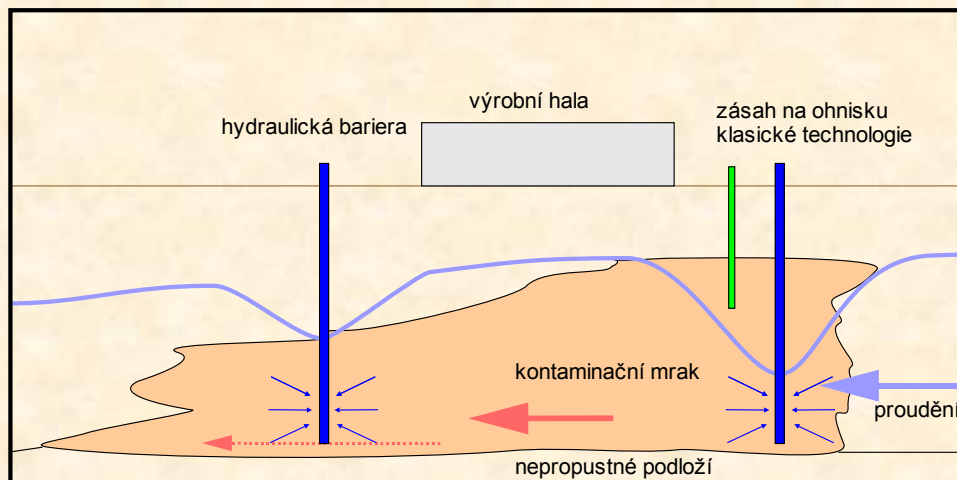
Možnosti použití geochemické bariery

Modelové kontaminované území bez sanačních opatření

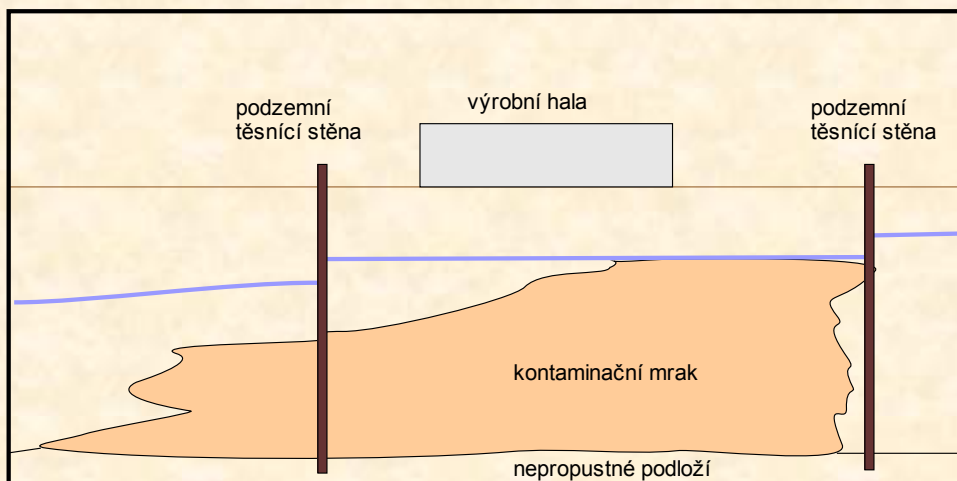


„Konvenční“ metody sanace

Sanace metodou sanačního čerpání

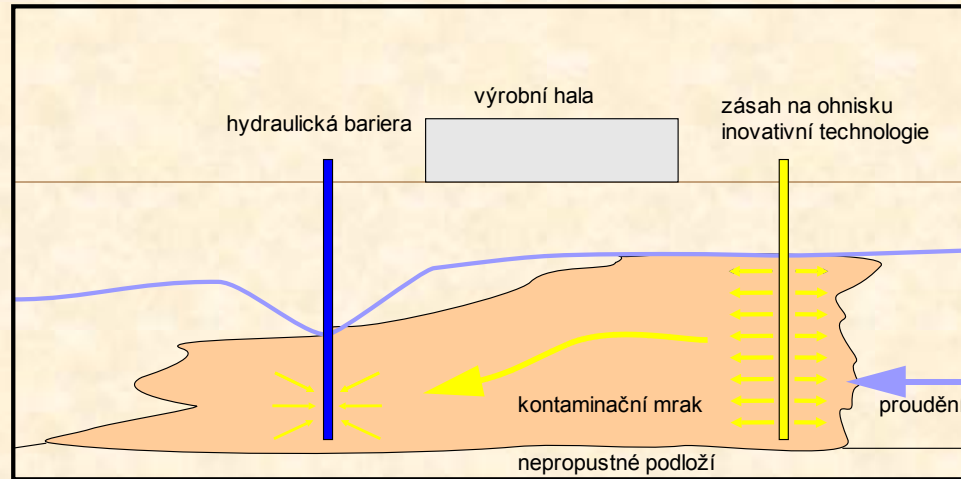


Sanace metodou enkapsulace

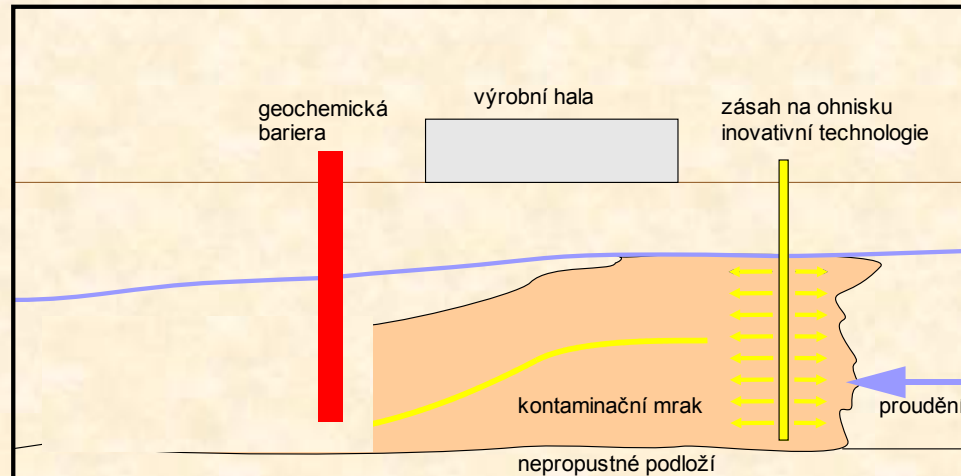


„Inovativní“ metody sanace

Sanace kombinací in-situ metod a sanačního čerpání



Sanace za využití geochemické reaktivní bariéry



Možnosti použití geochemické bariery

Geochemické procesy je možno nasadit na látky charakteristické:

1. Změnou migračních schopností v závislosti na jejich valenčním stavu (kovy)
2. Chemickou modifikací (organické látky, např. CIE)
3. Koprecipitací při srážení minerálních fází

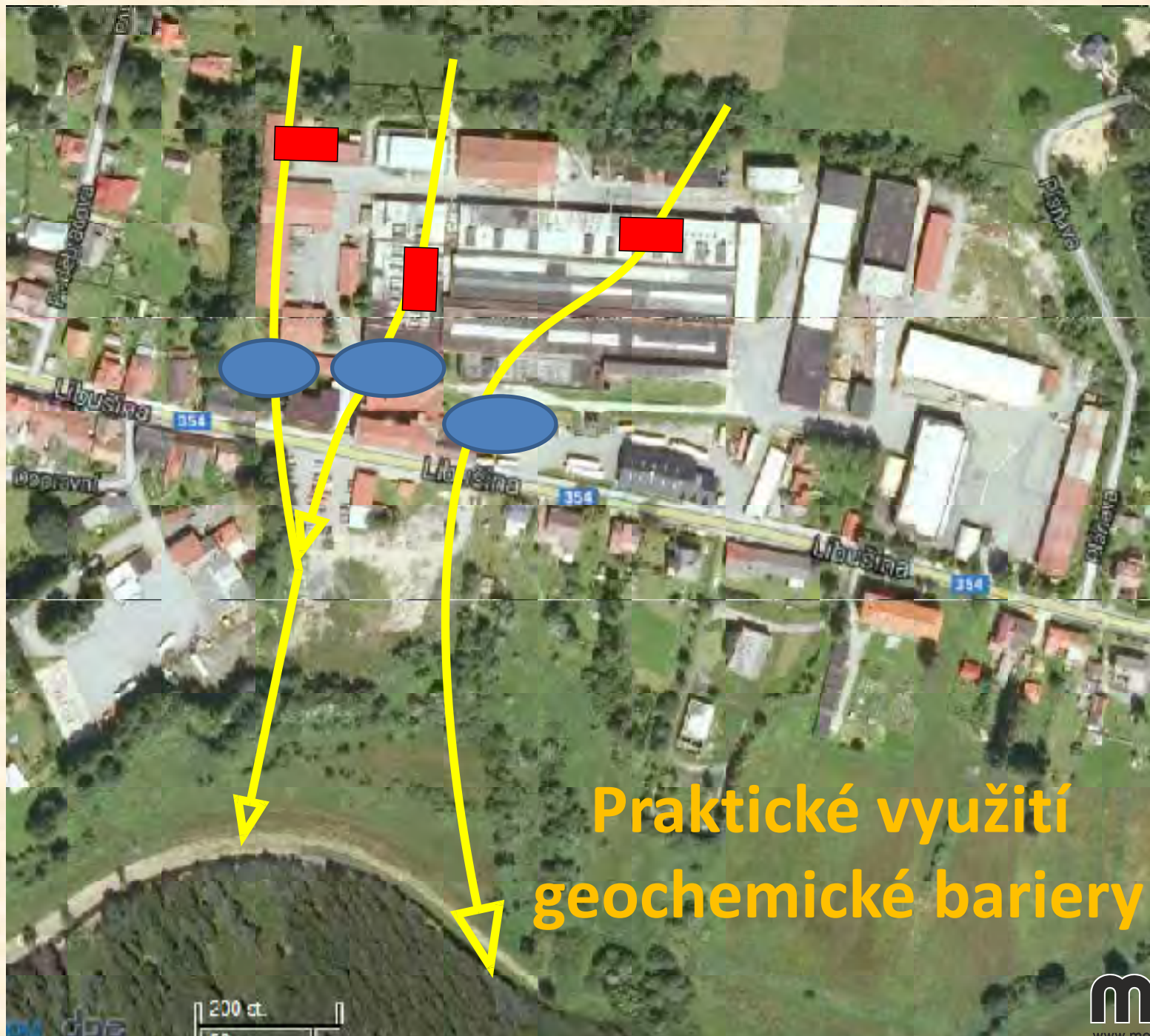
Základní požadavky

1. Podrobná znalost geologických a hydrogeologických poměrů na lokalitě
2. Dostatečné informace o prostorové distribuci kontaminace
3. Dostatečné informace o geochemickém systému lokality
4. Udržení reagentu v definovaném prostoru
5. Zajištění vhodných podmínek pro průběh reakce po dostatečně dlouhou dobu
6. Nutná optimalizace systému pro každou konkrétní lokalitu

Metoda in situ reduktivní dechlorace CIE v difúzních bariérách

Řešení ověřené na lokalitě

- **Využití kombinovaného působení železných částic a stejnosměrného proudu (patentově chráněná metoda)**
 - lepší distribuce částic železa v horninovém prostředí
 - výrazné prodloužení reakční doby v bariéře
 - mnohem efektivnější průběh reduktivní dechlorace CIE
 - prostorová stabilizace reagentu v elektrickém poli
- **Použití nových materiálů**
 - částice nZVI chráněné oxidickou slupkou
 - kompozitní materiály na bázi nanočástic Fe valenčně vázaných na mikročásticích Fe (patentově chráněno)

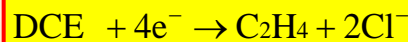
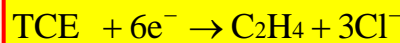
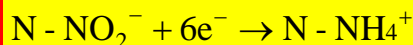
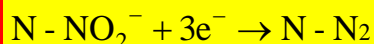
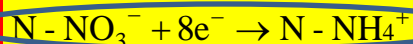
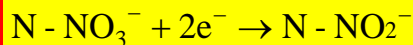
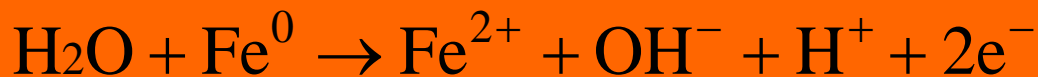


Praktické využití
geochemické bariery

Geochemická podstata procesu

Interakce se zvodní

- reakce s podzemní vodou
- redukce oxidovaných látek
 - kyslík (oxidace Fe^0 a Fe^{2+})
 - dusičnany (redukce, omezeně srážení) - sírany (redukce, srážení s Fe)



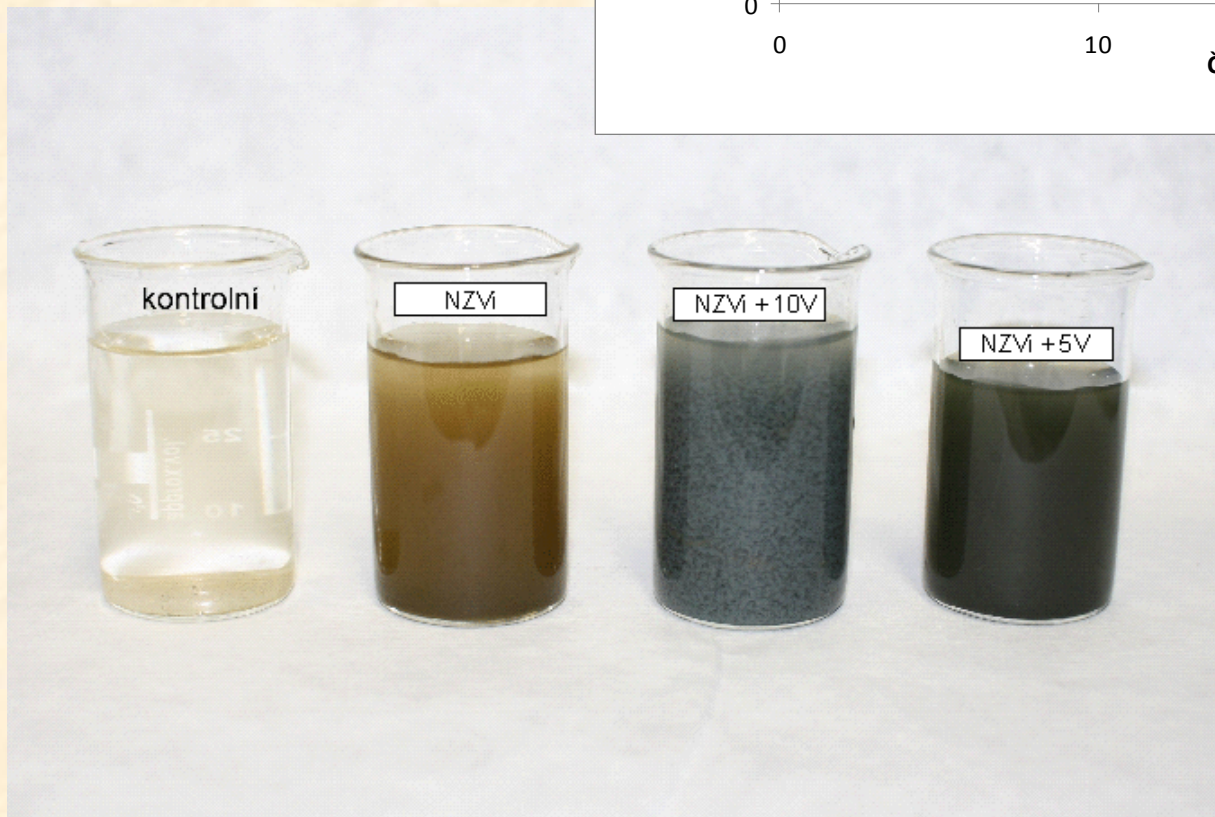
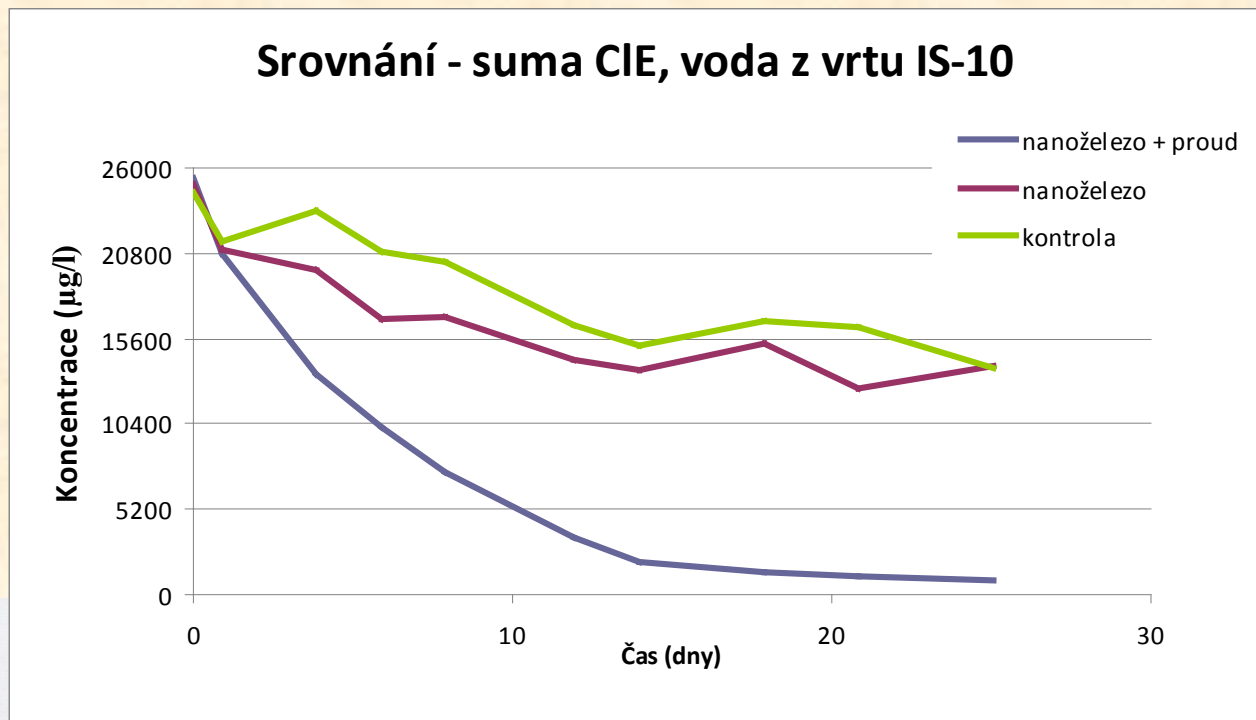
- alifatické chlorované ethyleny
- reakce s kovy (Fe, Mn)



Srážení minerálů – kalcit, siderit

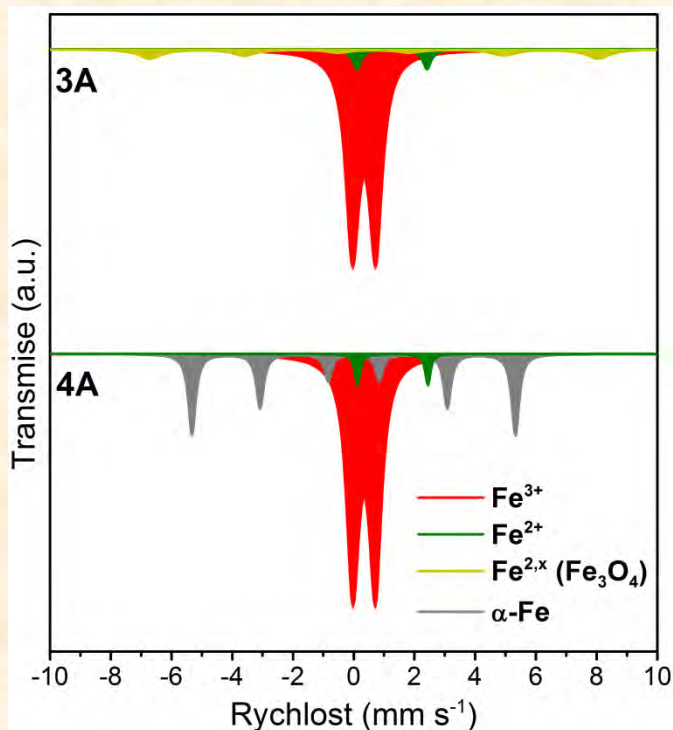
Interakce s horninovou maticí - složité interakce

Aktivace nZVI stejnoseměrným proudem



Koncentrace nZVI 0,3 g/l

Mossbauerova spektra materiálu z vrtů DBC10 (3A) a DBC4 (4A)



3A

DOUBLET (1), 79.0 %

Fe(III)

AMPLITUDE, 76515.5220, ISOMER SHIFT, 0.3438

Q. SPLITTING, 0.7627, LINE WIDTH, 0.5321

DOUBLET (2), 5.0 %

Fe(II)

AMPLITUDE, 7780.1700, ISOMER SHIFT, 1.2581

Q. SPLITTING, 2.3062, LINE WIDTH, 0.3325

MAGNETIC (1), 12.5 %

Fe^{2,x} Magnetite

AMPLITUDE, 1203.2077, ISOMER SHIFT, 0.6702

MAGN. FIELD [T], 45.9270, LINE WIDTH, 0.8893

4A

DOUBLET (1), 68.1 %

Fe(III)

AMPLITUDE, 38921.1527, ISOMER SHIFT, 0.3440

Q. SPLITTING, 0.7413, LINE WIDTH, 0.4991

DOUBLET (2), 3.9 %

Fe(II)

AMPLITUDE, 5365.1739 (0.20000), ISOMER SHIFT, 1.2822

Q. SPLITTING, 2.3191, LINE WIDTH, 0.2053

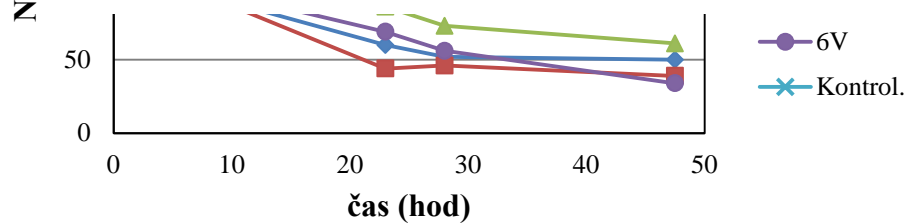
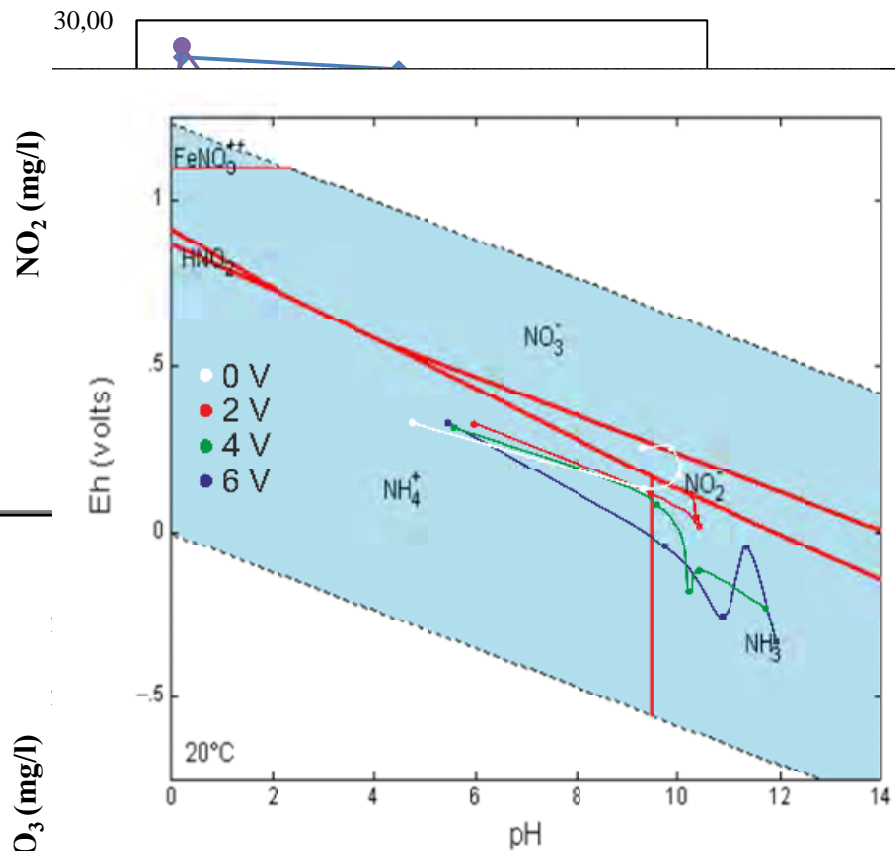
MAGNETIC (1), 28.1 %

α-Fe

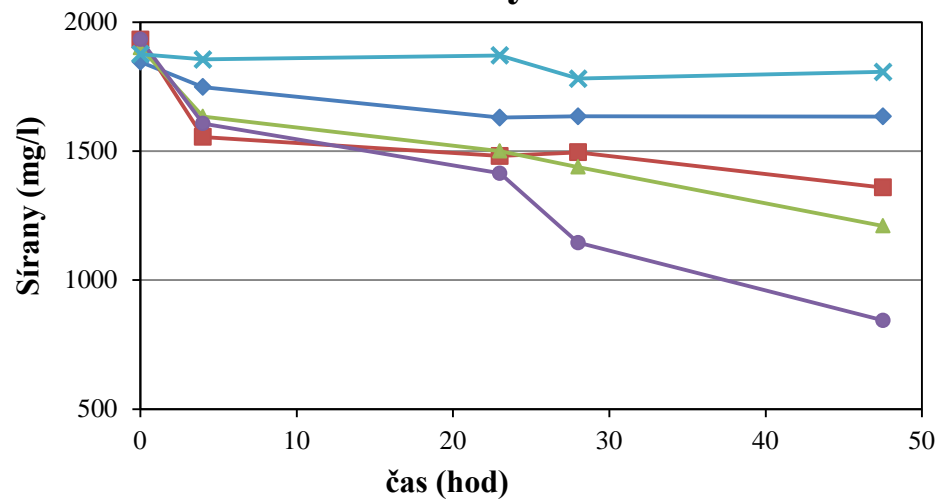
AMPLITUDE, 4634.6072, ISOMER SHIFT, 0.0009

MAGN. FIELD [T], 33.1103, LINE WIDTH, 0.2881 (0.00001)

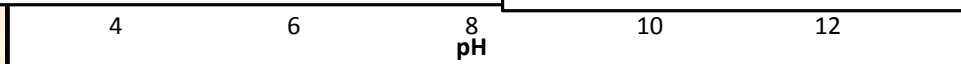
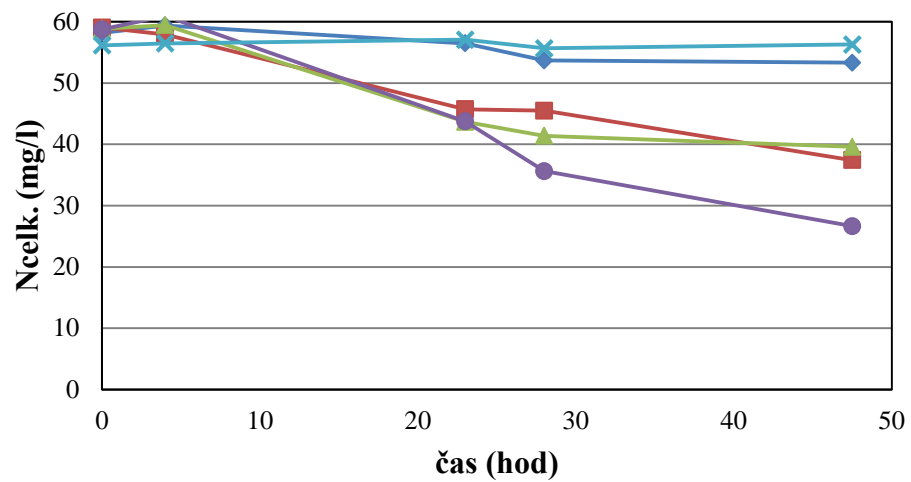
NO₂

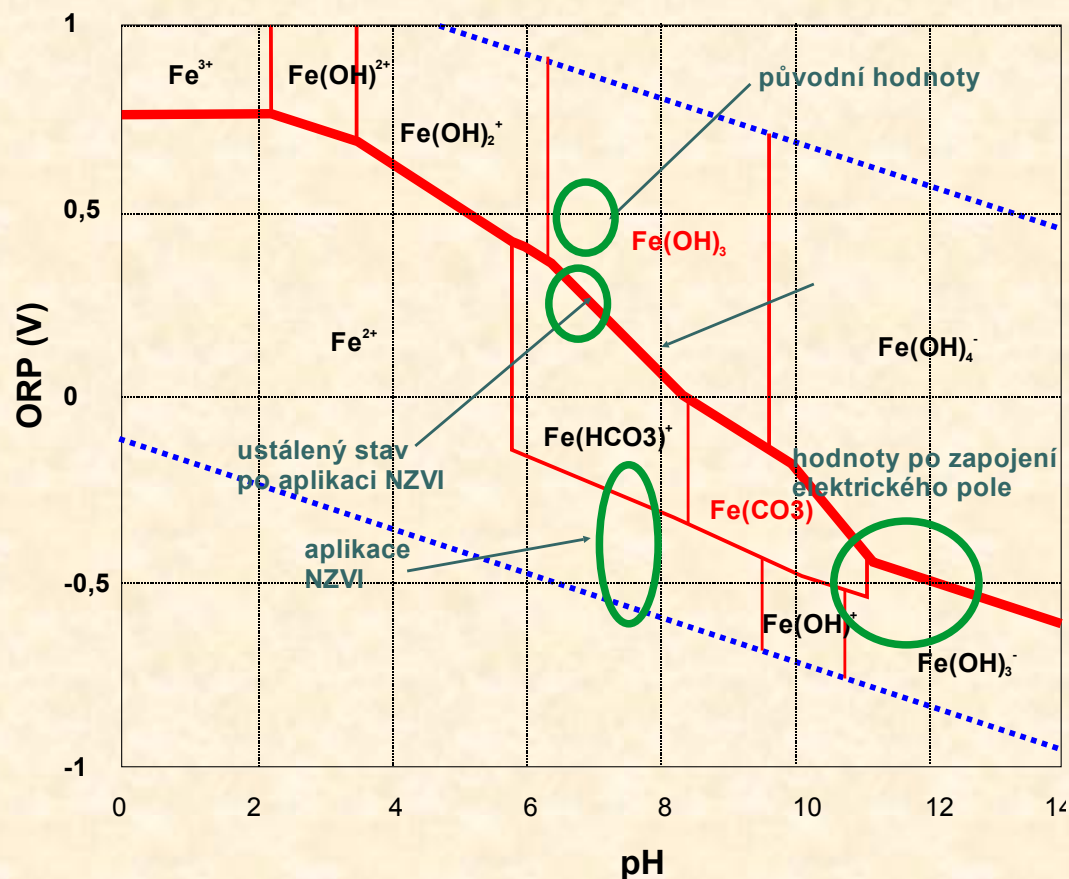


Sírany



N_{celk.}





Elektrochemická redukce probíhá nejen na katodě, ale i v části elektrického pole

- E - proces – dodání elektronu
 - přímý transfer z katody
 - nepřímý transfer z elektroreduktivně aktivovaných materiálů
- C - proces - chemické reakce aktivované látky (hydrogenace CIE)

Dimenzování difúzní bariery

Základní parametry pro výpočet

- Rychlost proudění podzemní vody
- Minimální doba zdržení pro průběh dechlorace
- Koncentrace oxidovaných látek v podzemní vodě (dusičnany, kyslík, sírany)
- Koncentrace a typ CIE

Mezivýpočty

- Rychlost obměny pórového objemu v bariere
- Rychlost pasivace reakční náplně
- Reakce nZVI s vodou – základní nejistota při výpočtech

Výstupy

- Optimální vzdálenosti injektážních vrtů
- Dávkování reakční náplně
- Doba životnosti bariery

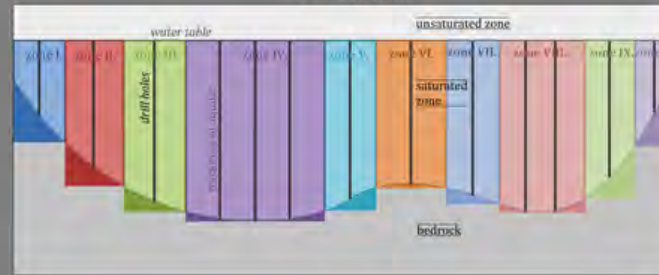
Ve vývoji softwarový nástroj pro dimenzování bariery

HOME

ORIENTATION VALUES OF POROSITY AND HYDRAULIC CONDUCTIVITY

Material	Total Porosity (%)		Effective Porosity (%)		Hydraulic conductivity (m/s)
	Range	Arithmetic Mean	Range	Arithmetic Mean	
Sedimentary material					
Sandstone (fine)	0.14-0.49	0.34	0.12-0.41	0.21	$3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
Sandstone (medium)	0.21-0.41	0.32	0.11-0.33	0.19	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Sand (fine)	0.22-0.23	0.43	0.11-0.40	0.22	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
Sand (medium)	-	-	0.16-0.44	0.32	$3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
Sand (coarse)	0.26-0.46	0.39	0.18-0.42	0.30	$3 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$
Gravel (fine)	0.25-0.38	0.34	0.12-0.40	0.26	-
Gravel (medium)	-	-	0.17-0.44	0.24	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
Gravel (coarse)	0.24-0.26	0.38	0.12-0.35	0.21	-
Silt	0.24-0.21	0.45	0.11-0.29	0.20	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$
Clay	0.24-0.27	0.42	0.01-0.18	0.05	$1 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-7}$
Limestone	0.07-0.22	0.20	-0.03	0.14	$1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-7}$
Wind-blown material					
Loess	-	-	0.14-0.22	0.18	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$
Yellow sand	-	-	0.22-0.47	0.38	-
Tuff	-	-	0.02-0.47	0.21	-
Non-sedimentary rocks					
Weathered granite	0.24-0.27	0.45	-	-	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
Weathered gabbro	0.42-0.45	0.43	-	-	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
Basalt	0.02-0.22	0.17	-	-	$2 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-7}$
Miscellaneous rocks					
Crude	0.04-0.49	0.28	0.22-0.22	0.21	-
References	Meyer and Nass (1997); D. J. Domenico and R. W. Hyatt (1990)				

DESIGN OF dPRB



CALCULATIONS FOR dPRB HOMOGENITY

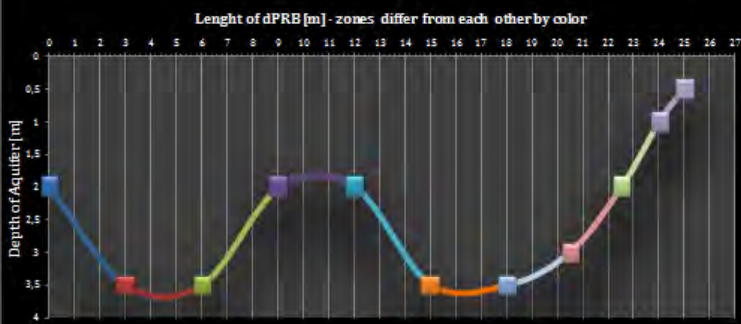
Length of dPRB zone [m]	Thickness of contaminated aquifer [m]	Distance between dPRB holes [m]	Effective porosity	Volume of suspension into one zone [m ³]	Number of dPRB holes	Volume of suspension into one dPRB [m ³]	Type of Fe	Concentration of Fe [g/L]	Concentration of DOC contamination [g/L]	Concentration of DO (dissolved oxygen) [mg/L]	Concentration of nitrate [NO ₃ ⁻] [mg/L]	Ave pH and Eh data available?	pH after application	Whether application (m ³ vs. day)	Concentration of sulphates [SO ₄ ²⁻] [mg/L]	Hydraulic conductivity	Flow area [m ²]	Volume of applied suspension [m ³]	Hydraulic gradient	Time of dPRB reserve [days]	Time of water retention to dPRB [days]
2.00	2.00	1.00	0.20	2.82	2	0.94	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	2	1000	1000.0	1000.0	NO	7.0	1000.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	22.6	25
2.00	2.00	2.00	0.20	0.97	2	0.99	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	2	10000	4.0	21.0	YES	7.9	240	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	54.1	29
2.00	2.00	1.00	0.20	2.82	2	0.94	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	2	20000	4.0	20	YES	7.9	210	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	15.8	25
2.00	2.00	1.00	0.20	0.97	2	0.99	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	2	20000	2.0	7.0	NO	7.0	400	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	24.5	25
2.00	2.00	1.00	0.20	4.24	2	2.42	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	10	20000	4.0	13.0	YES	4.2	49.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	30.7	25	
2.00	2.00	1.00	0.20	4.24	2	2.42	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	6.5	27000	2.0	24.0	YES	7.4	400	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	31.6	25	
2.00	2.00	2.00	0.20	0.97	2	0.99	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	6.5	20000	5.0	42.0	YES	7.0	240.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	26.0	25	
2.00	2.00	2.00	0.20	2.54	1	2.54	Composite nanoZincOxide (ZNO)-PESSIMISTIC	4.74	10000	2.0	12.0	YES	7.4	400.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	44.0	25	
1.00	1.00	1.00	0.20	0.74	1	0.74	Composite nanoZincOxide (ZNO)-PESSIMISTIC	3	4000	6.0	22.0	NO	7.0	400.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	27.6	25	
1.00	1.00	1.00	0.20	0.19	1	0.19	Composite nanoZincOxide (ZNO)-PESSIMISTIC	2	1000	6.0	24.0	YES	8.6	400.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	12.1	25	
23.00	0.00	1.00	0.20	24.92	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Do you want to know more about amount of Dissolved Oxygen (DO)?
 Maximum amount of DO [mg/L]
 Temperature [°C]
 8 7.50

RECOMMENDATIONS ABOUT TIME OF dPRB RENEWAL

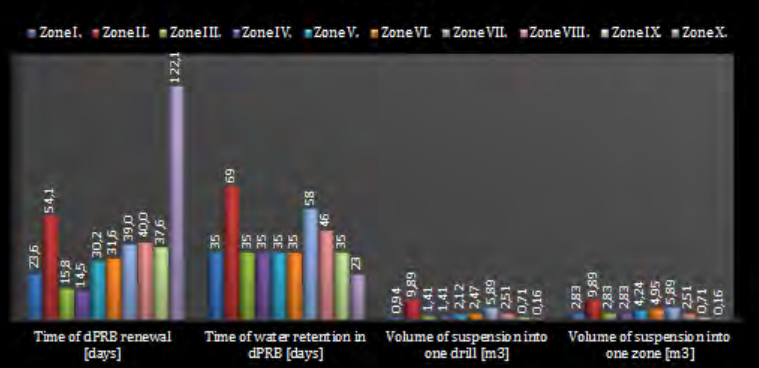
Length of dPRB zone [m]	Thickness of contaminated aquifer [m]	Distance between dPRB holes [m]	Effective porosity	Volume of suspension into one zone [m ³]	Number of dPRB holes	Volume of suspension into one dPRB [m ³]	Type of Fe	Concentration of Fe [g/L]	Concentration of DOC contamination [g/L]	Concentration of DO (dissolved oxygen) [mg/L]	Concentration of nitrate [NO ₃ ⁻] [mg/L]	Ave pH and Eh data available?	pH after application	Whether application (m ³ vs. day)	Concentration of sulphates [SO ₄ ²⁻] [mg/L]	Hydraulic conductivity	Flow area [m ²]	Volume of applied suspension [m ³]	Hydraulic gradient	Time of dPRB reserve [days]	Time of water retention to dPRB [days]
2.00	2.00	1.00	0.20	2.82	2	0.94	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	2	1000	1000.0	1000.0	NO	7.0	1000.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	22.6	25
2.00	2.00	2.00	0.20	0.97	2	0.99	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	2	10000	4.0	21.0	YES	7.9	240	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	54.1	29
2.00	2.00	1.00	0.20	2.82	2	0.94	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	2	20000	4.0	20	YES	7.9	210	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	15.8	25
2.00	2.00	1.00	0.20	0.97	2	0.99	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	2	20000	2.0	7.0	NO	7.0	400	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	24.5	25
2.00	2.00	1.00	0.20	4.24	2	2.42	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	10	20000	4.0	13.0	YES	4.2	49.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	30.7	25
2.00	2.00	1.00	0.20	4.24	2	2.42	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	6.5	27000	2.0	24.0	YES	7.4	400	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	31.6	25
2.00	2.00	2.00	0.20	0.97	2	0.99	Composite nanoZincOxide (ZNO)-OPTIMISTIC	6.5	20000	5.0	42.0	YES	7.0	240.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	26.0	25
2.00	2.00	2.00	0.20	2.54	1	2.54	Composite nanoZincOxide (ZNO)-PESSIMISTIC	4.74	10000	2.0	12.0	YES	7.4	400.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	44.0	25
1.00	1.00	1.00	0.20	0.74	1	0.74	Composite nanoZincOxide (ZNO)-PESSIMISTIC	3	4000	6.0	22.0	NO	7.0	400.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	27.6	25
1.00	1.00	1.00	0.20	0.19	1	0.19	Composite nanoZincOxide (ZNO)-PESSIMISTIC	2	1000	6.0	24.0	YES	8.6	400.0	1.00E-06	0.00	0.00	0.00	0.00	12.1	25

PROFILE of dPRB



Save a profile as png

GRAPH of RESULTS



Save a graph as png

CALCULATIONS FOR dPRB HOMOGENITY

RECOMMEDATIONS

	Lenght of dPRB zone [m]	Thickness of contaminated aquifer [m]	Distance between drill holes [m]	Effective porosity	Volume of suspension into one zone [m ³]	Number of drill holes	Volume of suspension into one drill [m ³]	Type of Fe	Concentration of Fe [g/L]	Concentration of CHC contamination [µg/L]	Concentration of DO (dissolved oxygen) [mg/L]	Concentration of nitrates (NO ₃) [mg/L]	A
Zone I.	3,00	2,00	1,00	0,30	2,83	3	0,94	Composite nano@micro nZVI - OPTIMISTIC	2	1000	100,0	1000,0	
Zone II.	3,00	3,50	3,00	0,20	9,89	1	9,89	Composite nano@micro nZVI - OPTIMISTIC	3	10000	4,0	21,0	
Zone III.	3,00	2,00	1,50	0,20	2,83	2	1,41	Composite nano@micro nZVI - OPTIMISTIC	3,5	20000	4,0	8,0	
Zone IV.	3,00	2,00	1,50	0,20	2,83	2	1,41	Composite nano@micro nZVI - OPTIMISTIC	4	25000	5,0	7,0	
Zone V.	3,00	3,00	1,50	0,20	4,24	2	2,12	Composite nano@micro nZVI - OPTIMISTIC	10	30000	4,0	13,0	
Zone VI.	3,00	3,50	1,50	0,20	4,95	2	2,47	Composite nano@micro nZVI - OPTIMISTIC	9,5	27000	3,0	56,0	
Zone VII.	2,50	3,00	2,50	0,20	5,89	1	5,89	Composite nano@micro nZVI - OPTIMISTIC	6,5	25000	5,0	42,0	
Zone VIII.	2,00	2,00	2,00	0,20	2,51	1	2,51	Composite nano@micro nZVI - PESSIMISTIC	4,75	10000	5,0	12,0	
Zone IX.	1,50	1,00	1,50	0,20	0,71	1	0,71	Composite nano@micro nZVI - PESSIMISTIC	3	5000	6,0	23,0	
Zone X.	1,00	0,50	1,00	0,20	0,16	1	0,16	Composite nano@micro nZVI - PESSIMISTIC	3	1000	6,0	24,0	
Total	25,00				36,82	16							

Do you want to know maximum amount of

Temperature [°C]	Maximum amount of DO [mg/L]
8	9,56

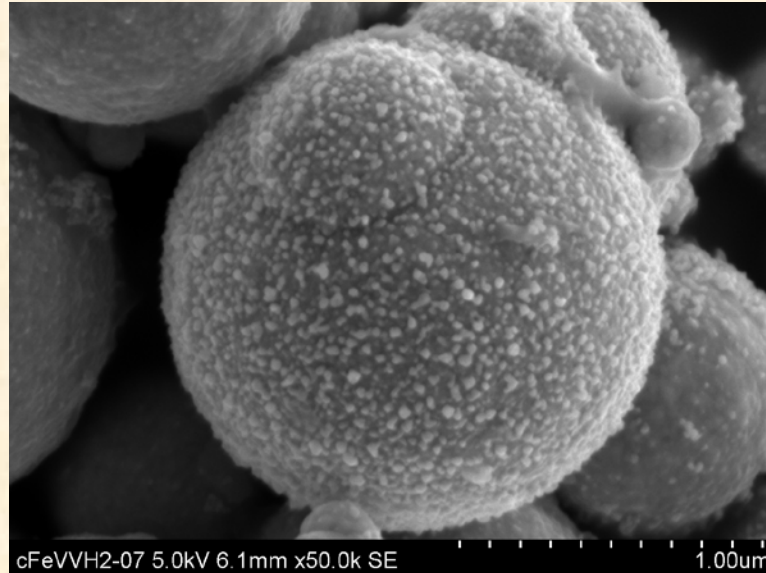
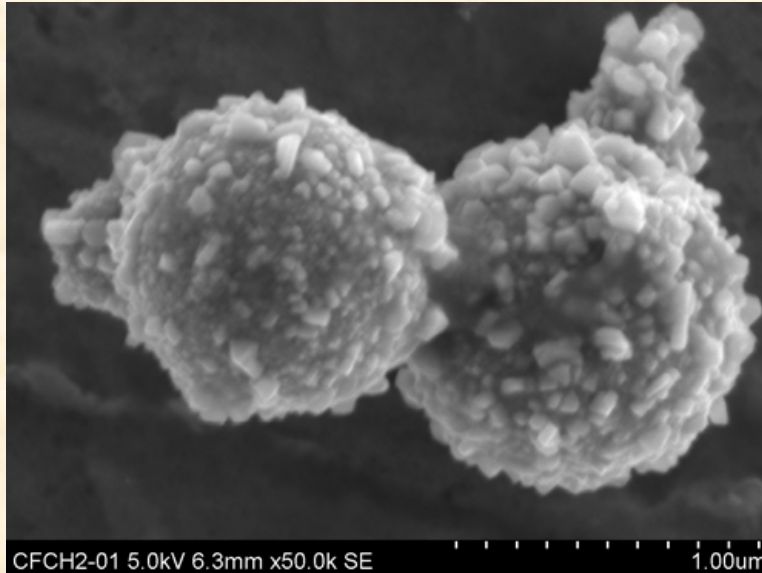
RECOMMEDATIONS ABOUT TIME OF dPRB RENEWAL

Concentration of CHC contamination [µg/L]	Concentration of DO (dissolved oxygen) [mg/L]	Concentration of nitrates (NO ₃) [mg/L]	Are pH and Eh data available ?	pH after application	Eh after application [mV vs. SHE]	Concentration of sulphates (SO ₄ ²⁻) [mg/L]	Hydraulic conductivity	Flow area [m ²]	Volume of applied suspension [m ³]	Hydraulic gradient	Time of dPRB renewal [days]	Time of water retention in dPRB [days]
1000	100,0	1000,0	NO	7,5	-400,0	1000,0	2,00E-06	6	3	0,05	23,6	35
10000	4,0	21,0	YES	7,6	56,0	15,0	2,00E-06	10,5	10	0,05	54,1	69
20000	4,0	8,0	YES	7,3	21,0	9,0	2,00E-06	6	3	0,05	15,8	35
25000	5,0	7,0	NO	7,5	-400,0	42,0	2,00E-06	6	3	0,05	14,5	35
30000	4,0	13,0	YES	6,2	-49,0	10000,0	2,00E-06	9	4	0,05	30,2	35
27000	3,0	56,0	YES	7,5	-400,0	20,0	2,00E-06	10,5	5	0,05	31,6	35
25000	5,0	42,0	YES	9,0	-250,0	39,0	2,00E-06	7,5	6	0,05	39,0	58
10000	5,0	12,0	YES	7,5	-400,0	42,0	2,00E-06	4	3	0,05	40,0	46
5000	6,0	23,0	NO	7,5	-400,0	125,0	2,00E-06	1,5	1	0,05	37,6	35
1000	6,0	24,0	YES	8,6	6,0	1000,0	2,00E-06	0,5	0	0,05	122,1	23

Do you want to know maximum amount of Dissolved Oxygen (DO)?

Temperature [°C]	Maximum amount of DO [mg/L]
8	9,56

Kompozitní materiál



- **Reaktivita materiálu je závislá na velikosti částic**
- **Kovalentně vázané částice – nedojde k separaci při aplikaci**
- **Možnost ošetření oxidickou, organickou nebo kombinovanou slupkou**
- **Kombinací mikročástic a nanočástic lze dosáhnout optimálního rozvoje redukční zóny**
- **Použitím stejnosměrného proudu lze výrazně oddálit pasivaci částic**

Pár slov na závěr

Sanace in situ chemickými technologiemi jsou plnohodnotnou alternativou dosud používaných in-situ extrakčních sanačních metod.

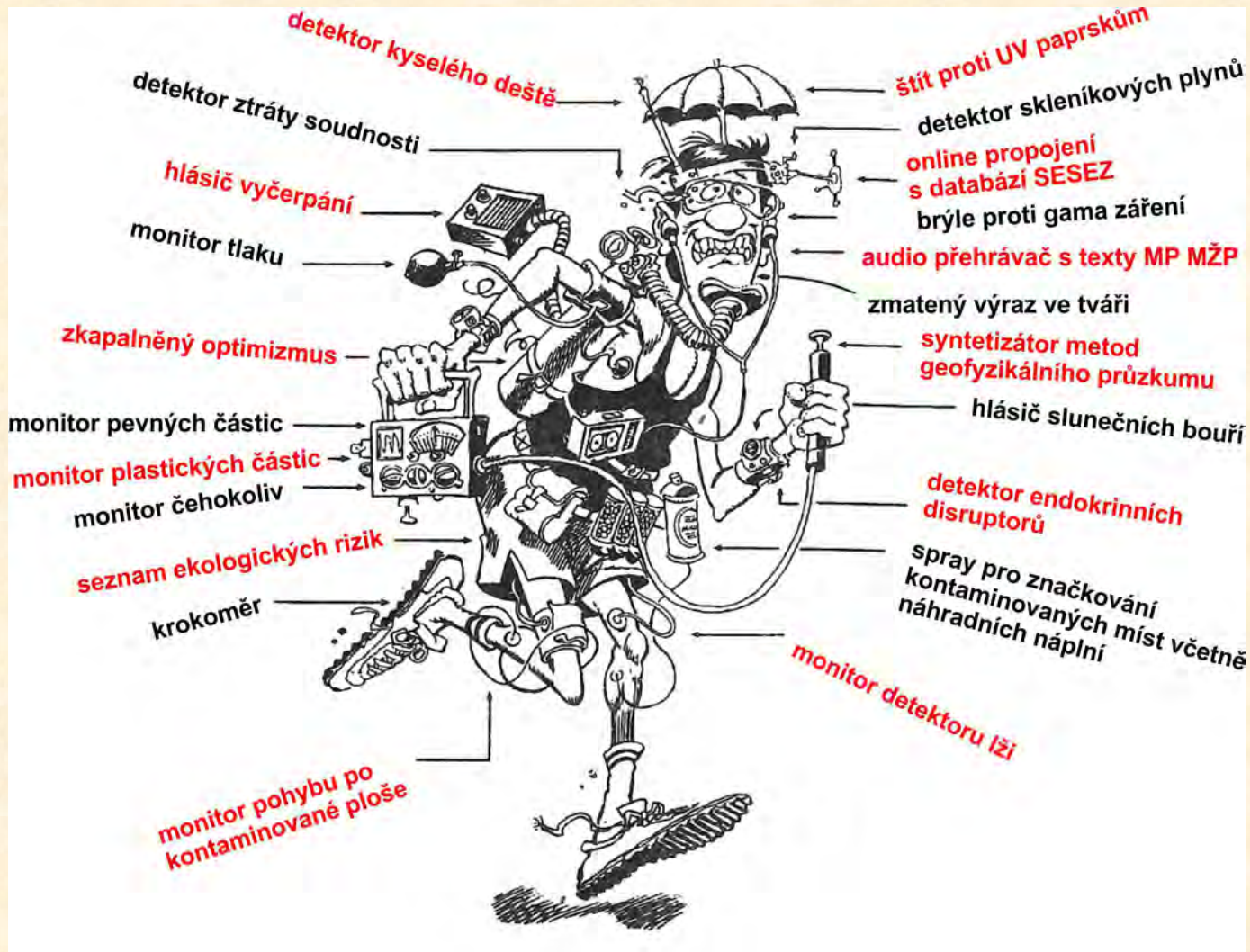
Koexistence klasických metod a chemicky podporovaných technologií je obvykle neslučitelná.

Geochemická bariera může nahradit funkci hydraulické ochrany lokality.

Projektování a řízení sanace je náročnější na množství a kvalitu informací o dané lokalitě. Zásadní je podrobný geologický a hydrogeologický rozbor, na jehož základě je nutno postavit strategii sanace.

Z hlediska funkčnosti a bezpečnosti provozu je možno konstatovat vyšší spolehlivost, jelikož bariera není citlivá k provozním vlivům.

Vývoj nových typů reakčních náplní na bázi kombinace různě velkých částic nulmocného železa nastavených přímo na konkrétní podmínky jednotlivých lokalit může přinést další zefektivnění technologie geochemických barrier, zvláště při jejich aktivaci a stabilizaci stejnosměrným proudem.



Tato práce je realizována za podpory MPO České republiky, v rámci výzkumného projektu „Vývoj a použití difúzních reaktivních bariér na bázi mikroFe a nanoFe pro sanace“ č. FR-TI3/622 a za podpory TA ČR v rámci výzkumného projektu „Použití elektrického pole k sanaci lokalit kontaminovaných organickými látkami“ č. TA01021304.