



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Ústav pro nanomateriály, pokročilé
technologie a inovace

KOMBINOVANÁ METODA NZVI S ELEKTROCHEMICKOU PODPOROU PRO IN-SITU SANACI CHLOROVANÝCH ETYLENŮ

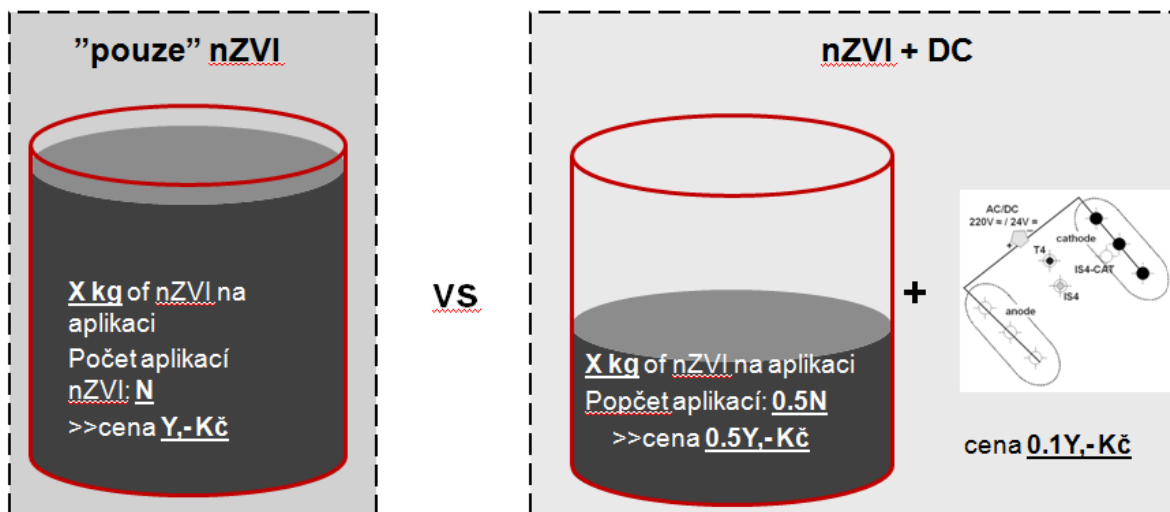
J. Nosek, T. Pluhař, O. Vološčuková, K. Marková

TAČR: TF02000064

„Nanomateriály pro sanace kontaminovaných vod“

Pilotní test - konfigurace

- Kombinovaný přístup:
 - I: nZVI + DC
 - II: podpora biologických procesů
- **nZVI + DC:**
 - patent 304152 (vlastník MEGA a.s., TUL) >> vyšší efektivita nZVI



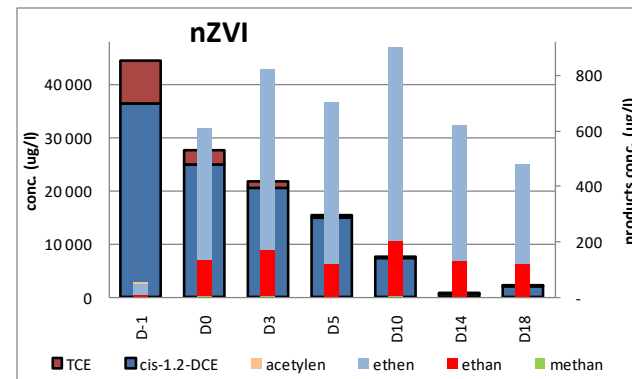
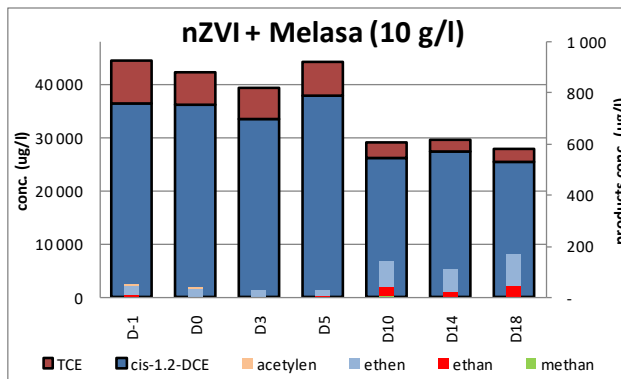
Stejná reaktivita

2krát delší čas aktivity
(úspora 40%)

- nZVI **STAR DC** (NANO IRON s.r.o.) optimalizovaný pro použití s DC (10 m²/g, 95% Fe⁰, cena 60 % nZVI STAR)

Pilotní test - konfigurace

- **využití biologických procesů** (mikrobiální dehalogenace)
 - Ideálně nZVI s biologicky aktivní povrchovou modifikací (CMC, melasa, PAA, ...)
>> ztráta reaktivity (**pasivace nZVI**), minimální bio-efekt



- z pohledu mikroorganismů **nZVI** i **DC** jsou negativní faktory, které vedou k inhibici mikroorganismů (MO)
- v 1. fázi (nZVI + DC) posílení inhibičních procesů
>> povrchová modifikace nZVI **detergentem**
(zlepšení migrace nZVI a kontaktu CIU s nZVI, inhibice přítomných i nežádoucích MO)
- v 2. fázi (spotřeba nZVI + DC off):
>> efektivnější růst žádoucích dehalorespirujících MO

Lokalita Spolchemie

- Více jak 100 let chemické výroby (od r. **1856**) – anorganická chemie, organická barviva, syntetické pryskyřice)
- Dnes výroba syntetických pryskyřic; anorganická chemie (elektrolytická výroba chlóru a vysoce čistého NaOH, KOH, ...)
- >> historicky docházelo ke kontaminaci PV
- **AQUATEST a.s.** se dlouhodobě podílí na sanaci lokality



Pilotní test

Spolchemie M5C - uspořádání



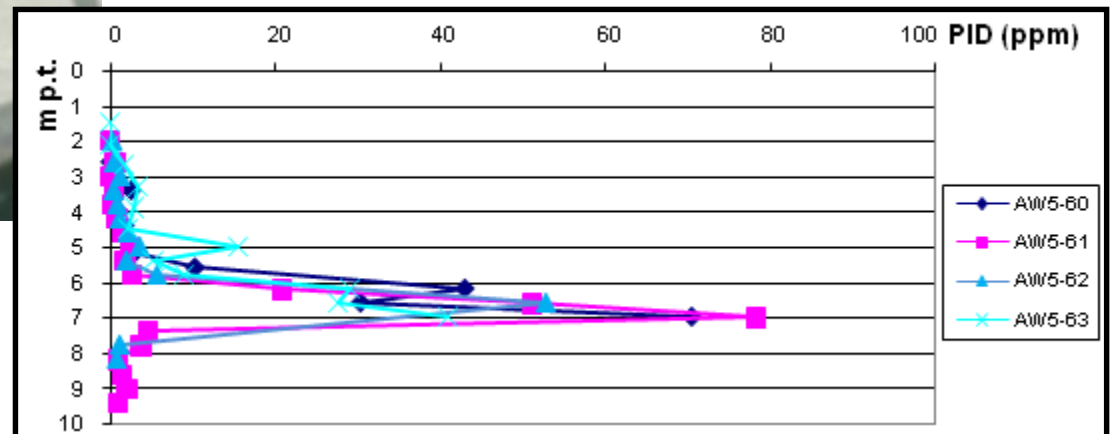
- báze kolektoru 9 m p.t.
- k_f kolektoru v řádu 10^{-4} m/s
- PV: cca 3 m p. t.
- proudění PV: 4,5-6,8 m p. t.

Kontaminace:

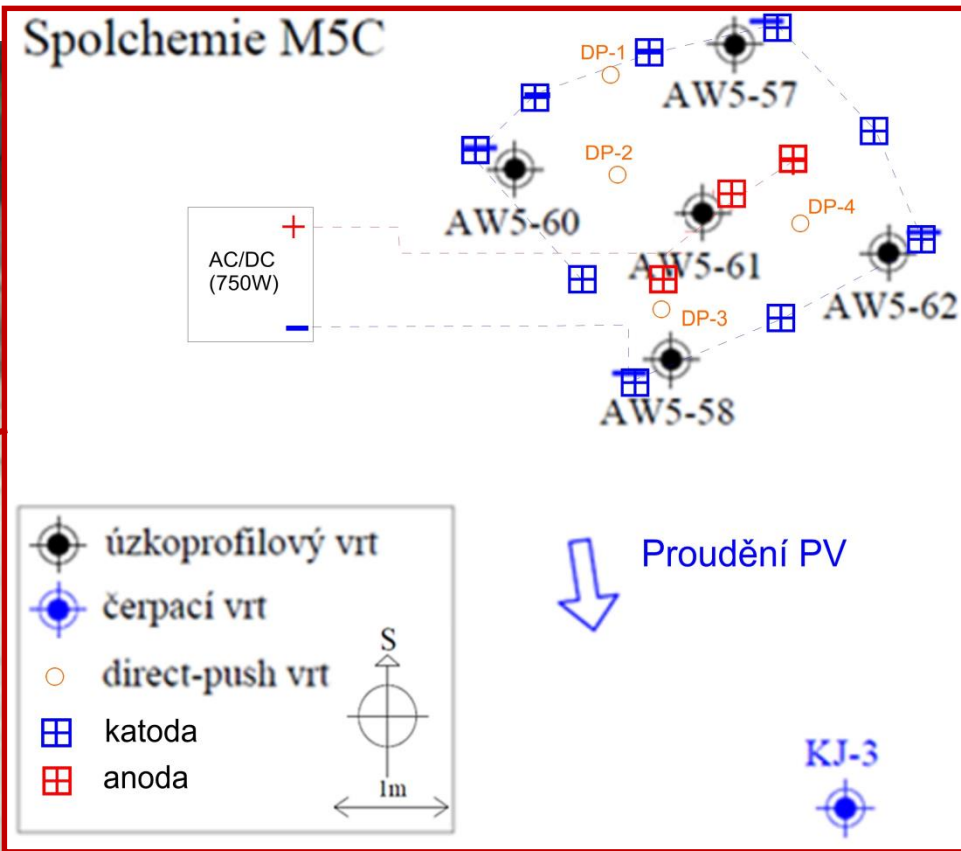
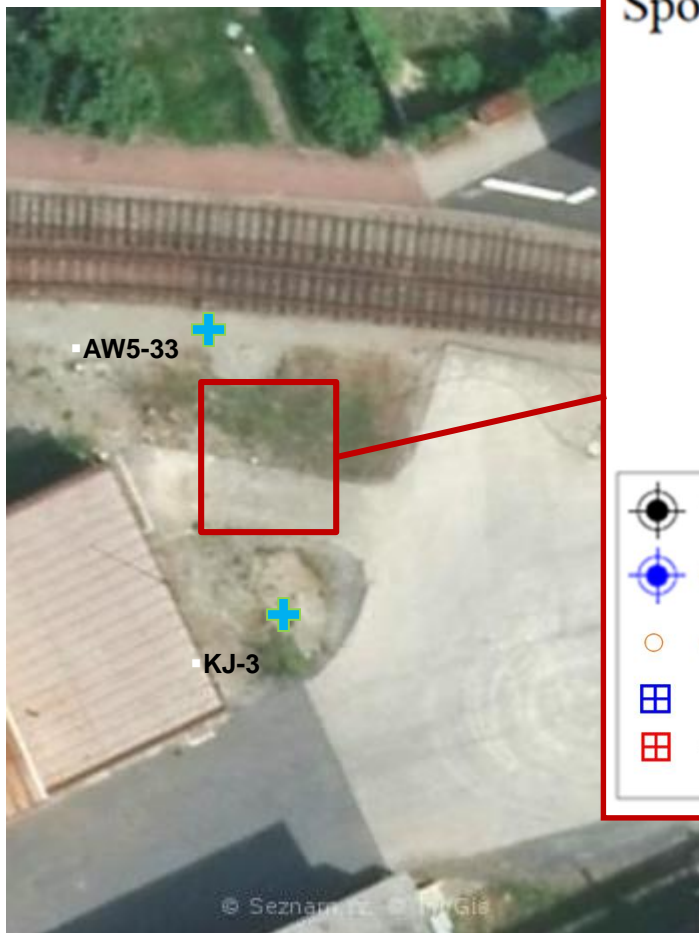
- TCE (55 %) **60-80 mg/l**, 1,2-cis-DCE (40 %) **40-60 mg/l**
- strojní dílny (cca 40 m proti směru PV)

- **ECO-MIP**: analýza vrtných jader

>> CIU převážně 5-7 m p. t. (direct-push)



Spolchemie M5C - uspořádání



Aplikace nZVI

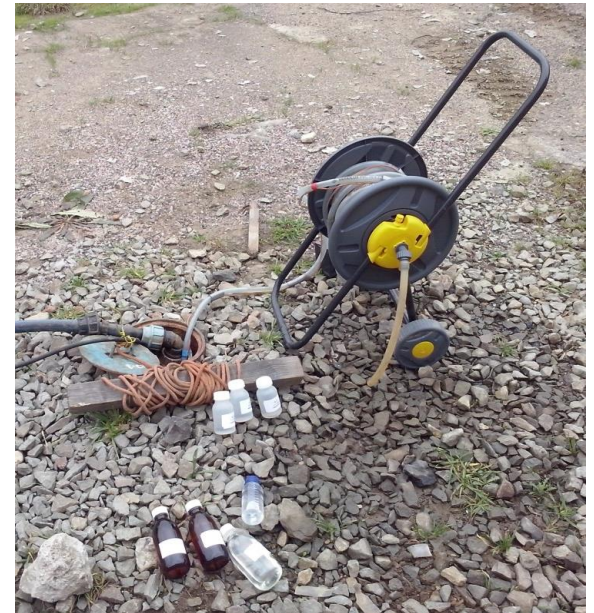
60 kg STAR DC, 1 kg detergentu

1 kg LiCl, 20 m³ vody

	Direct-push sondy				Tlaková injektáž		
	DP-1	DP-2	DP-3	DP-4	AW5-57	AW5-60	AW5-61
5 m	2	1,7	1,5	1,5	3,3	3,3	2,3
6 m	0,8	0,8	0,6	0,6			
7 m	0,5	0,5	0,3	0,3			

Spolchemie M5C - monitoring

- Celkem 8 monitorovacích kol (2 před-aplikační)
- Analýzy: fyz.-chem., základní chemismus, CIU, produkty dechlorace (AQ)
+ vzorky na real-time PCR (TUL)
- Odběry po ustálení fyz.-chem. parametrů



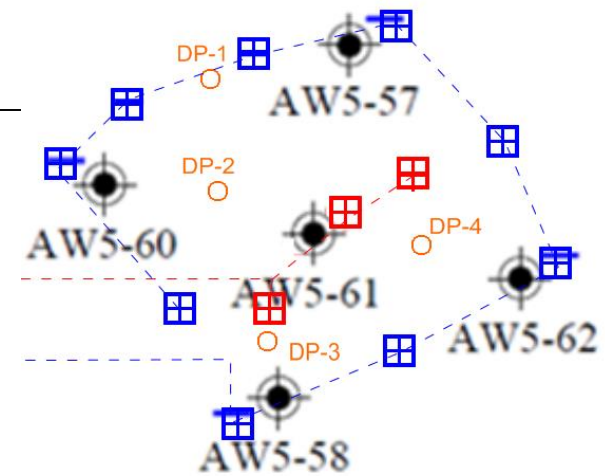
Spolchemie M5C – fyz.chem.

AW 5-33 nátok do polygonu

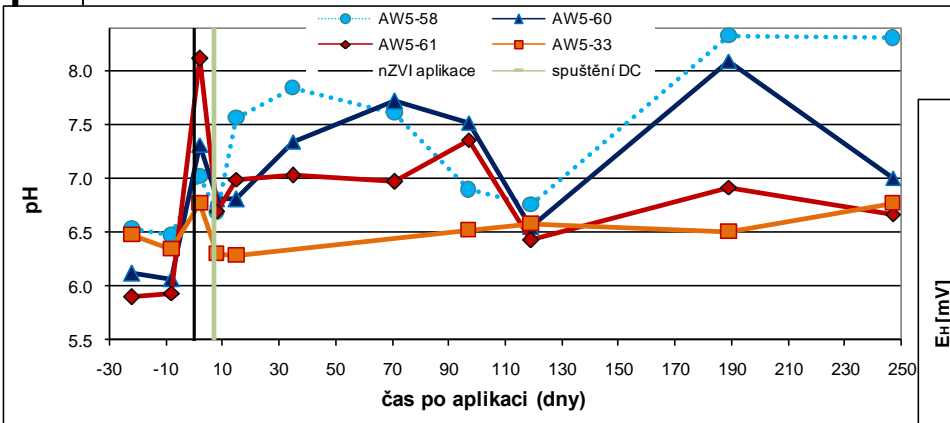
AW 5-60 vrt s nZVI v blízkosti katody

AW 5-61 vrt s nZVI v blízkosti anody

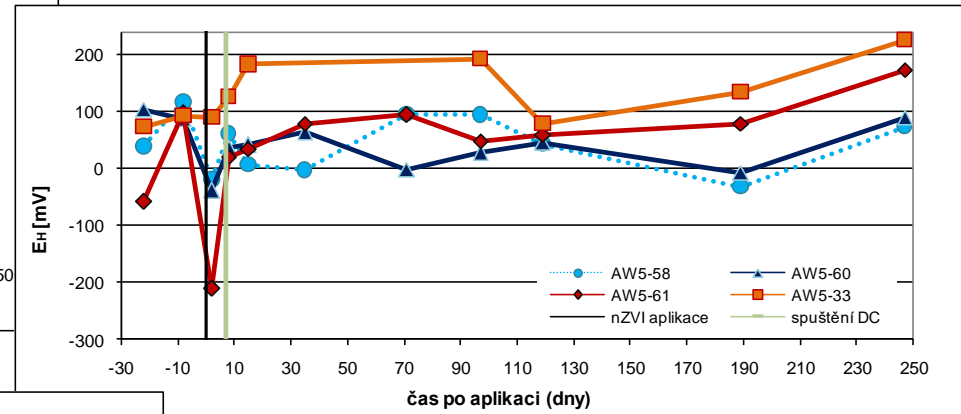
AW 5-58 neošetřený vrt odtok z polygonu



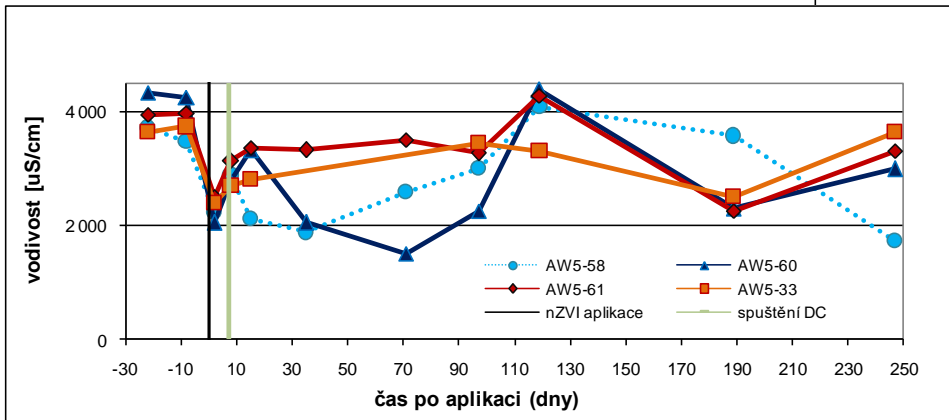
pH



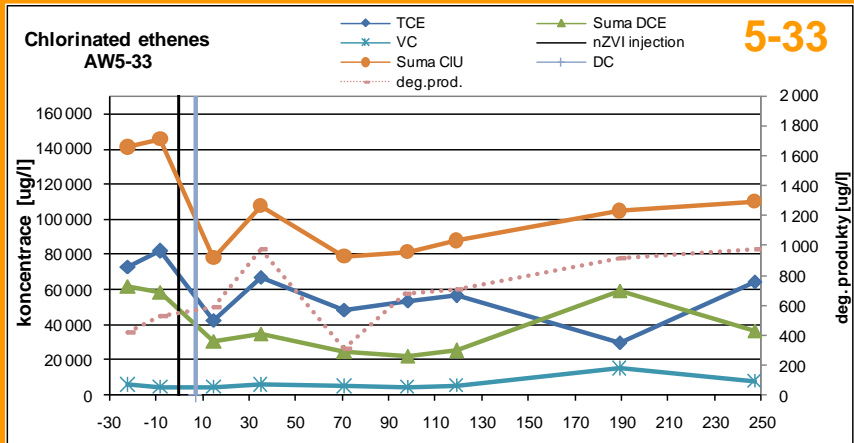
Eh



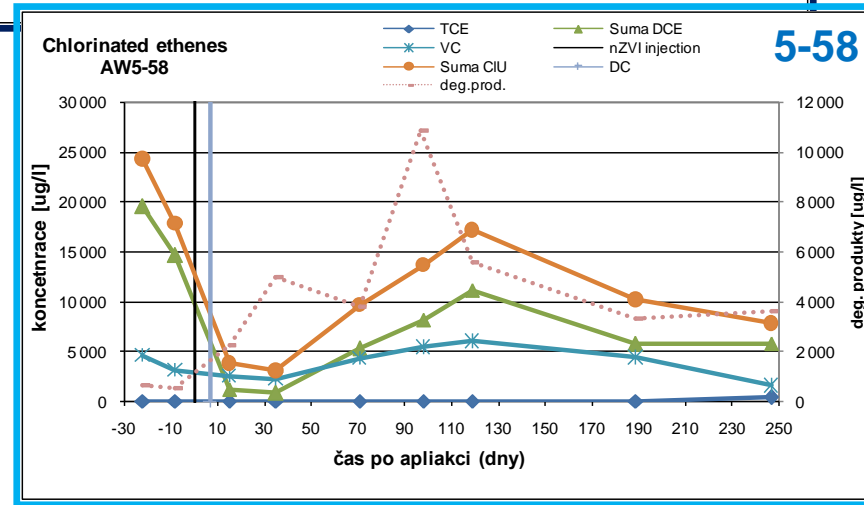
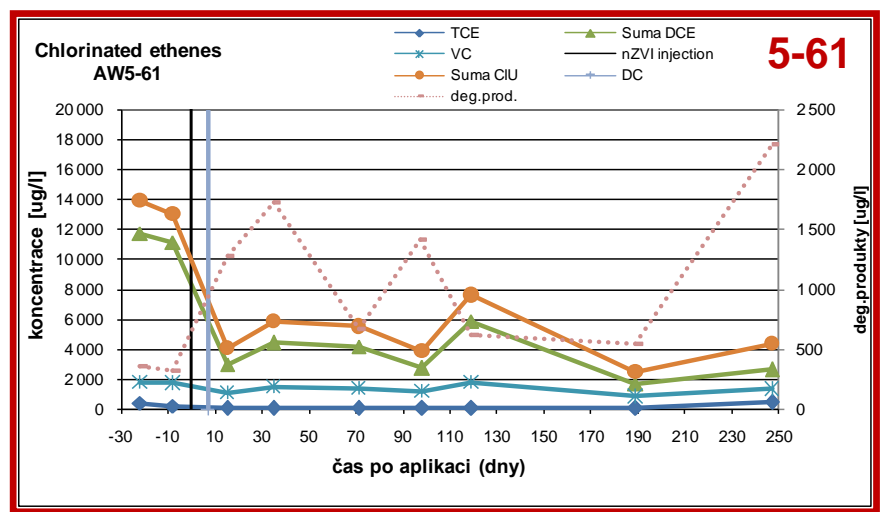
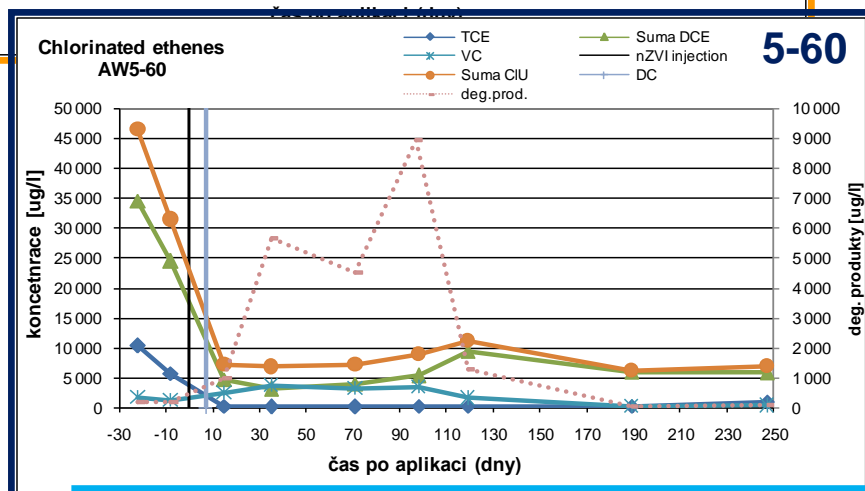
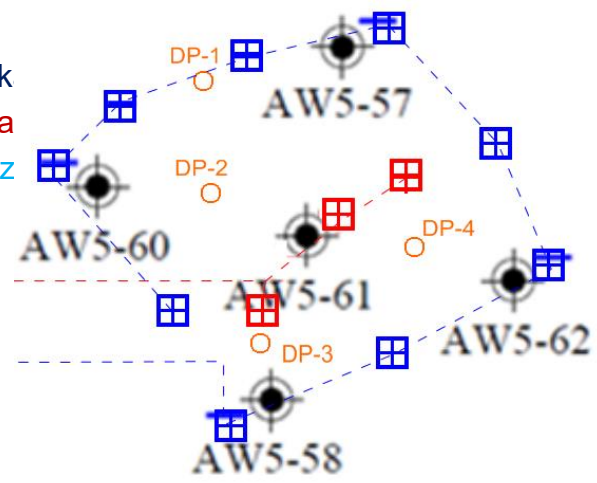
vodivost



- pokles Eh na vrtech (o 200 mV)
- růst pH (katoda)
- pokles vodivosti (redukce SO_4^{2-})



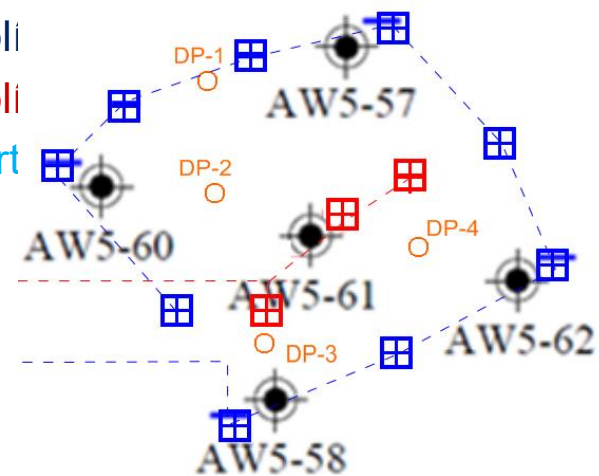
AW 5-33 nátok do polygonu
 AW 5-60 vrt s nZVI v blízkosti k
 AW 5-61 vrt s nZVI v blízkosti a
 AW 5-58 neošetřený vrt odtok z



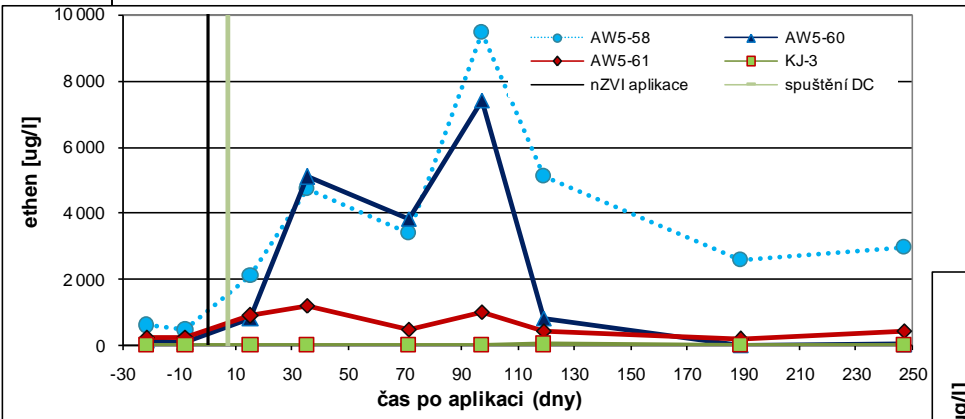
- redukce TCE již na nátoku do polygonu
- DCE degraduje v celém polygonu
- nárůst produktů dechlorace

Spolchemie M5C

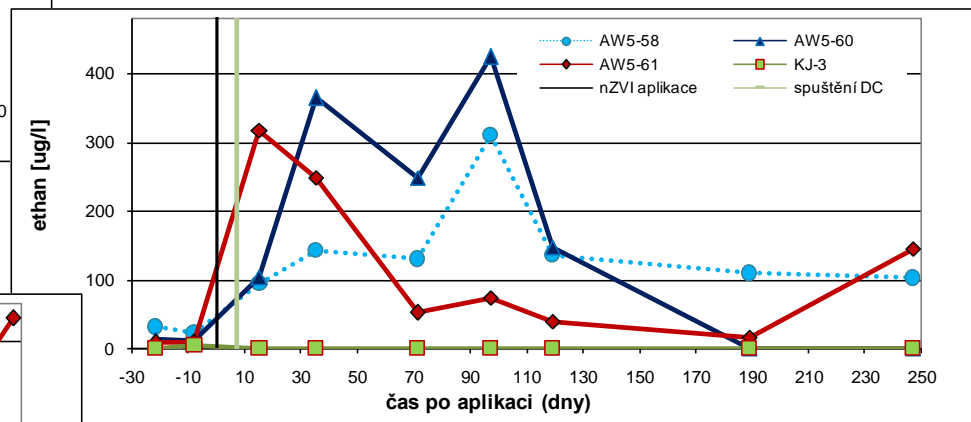
AW 5-60 vrt s nZVI v bli
AW 5-61 vrt s nZVI v bli
AW 5-58 neošetřený vrt
KJ-3 odtok z lokality



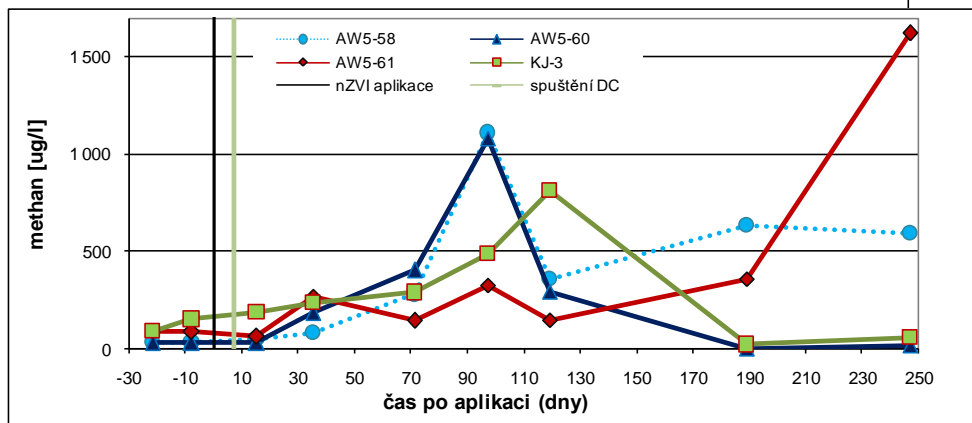
ethen



ethan



methan



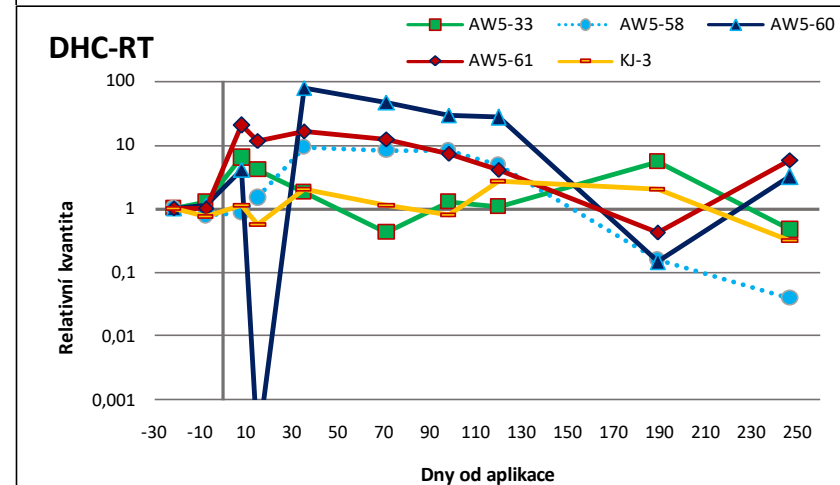
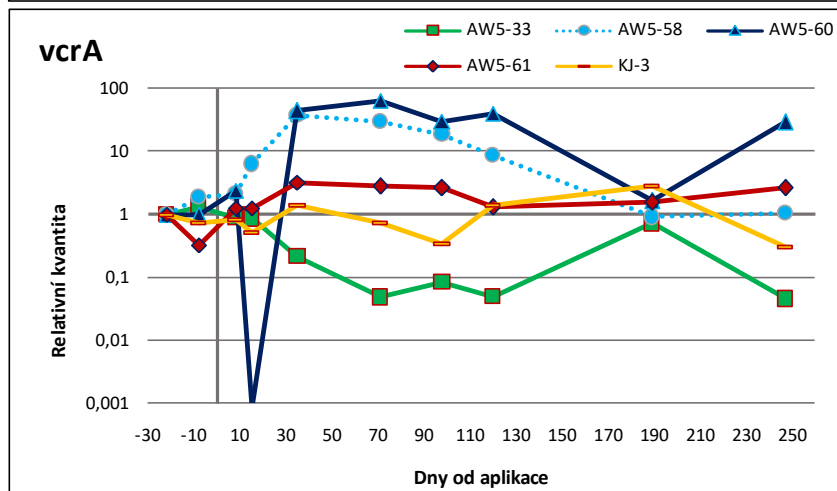
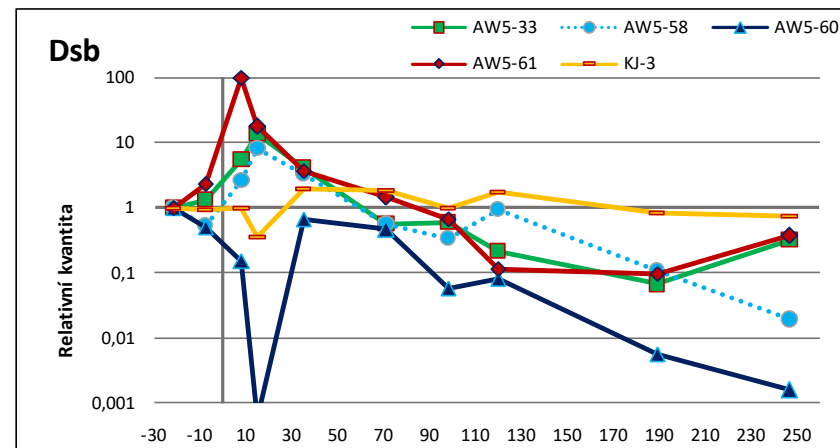
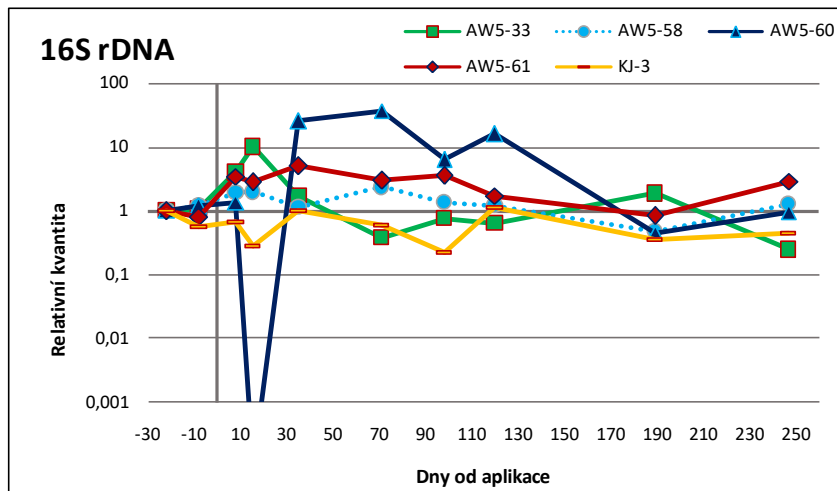
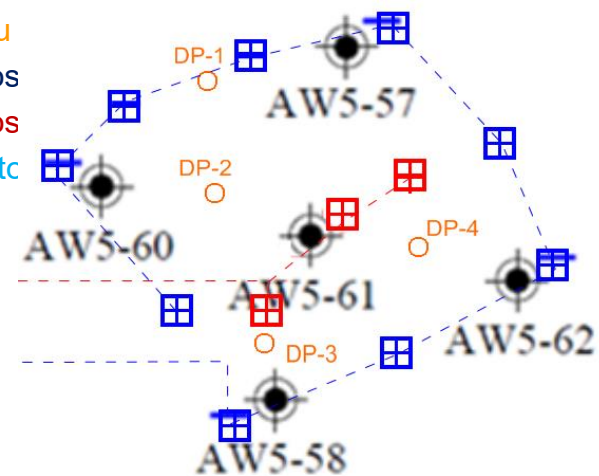
- až 10.000 ug/l ethenu
- po spotřebování nZVI roste methan (růst MO – převážně v blízkosti anody)

Spolchemie M5C

Real-time PCR

- nZVI + katoda >> pokles MO
- nZVI + anoda >> bez poklesu MO
- pouze DC >> bez poklesu MO

AW 5-33 nátok do polygonu
AW 5-60 vrt s nZVI v blízkos
AW 5-61 vrt s nZVI v blízkos
AW 5-58 neošetřený vrt odtc
KJ-3 odtok z lokality

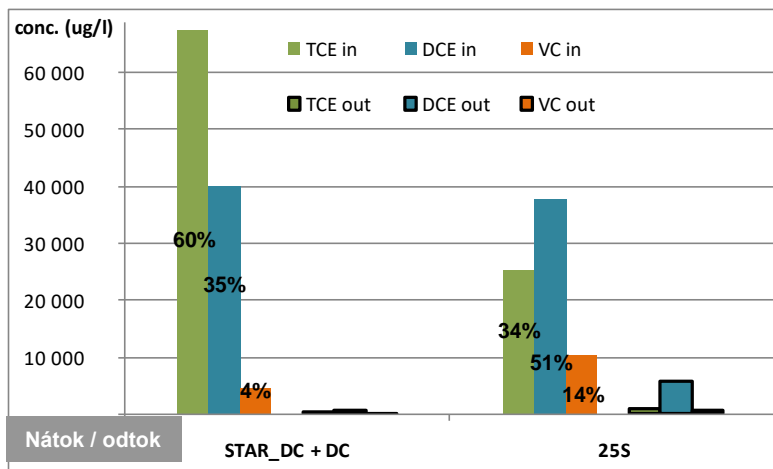


Spolchemie M5C – real time PCR

- Ve vrtech s nZVI v blízkosti katod pokles všech sledovaných markerů
>> nZVI (+ DC) toxický účinek na MO
- Ve vrtu AW5-61 (s nZVI) v blízkosti nZVI není patrný pokles MO
>> anodové procesy pravděpodobně kompenzují toxicitu nZVI
- Ve vrtech bez nZVI v blízkosti katod prakticky bez poklesu MO
>> v reálném průtočném systému na lokalitě není samotné DC inhibiční faktor pro MO
- Ve vrtech s nZVI: rychlý pokles MO >> během 1 měsíce návrat MO na původní hodnoty a výše (uvolnění nik eko-systému, využití zdrojů >> nárůst kvantity MO).

Ekonomické porovnání

- r. 2014 pilotní test **NANOFER 25S** (pyroforické nZVI)



Poklesy CIU po 100 dnech

STAR_DC	VC	DCE	TCE	Ethen	Ethen (ug/l)
AW5-57	103%	44%	0%	2 449 %	3 870
AW5-58	175%	56%	31%	2 034 %	10 880
AW5-60	284%	22%	3%	6 509 %	7 420
AW5-61	68%	24%	3%	439 %	1 010
AW5-62	77%	39%	16%	291 %	425
	142%	37%	11%	2 340 %	4 721

- různé hydro-geologické poměry
- variabilita CIU (koncentrace, zastoupení, ...)
- >> účinnost hodnocena dle konc. **ethenu**

25S	VC	DCE	TCE	Ethen	Ethen (ug/l)
AW5-50	57%	25%	2%	1 102 %	2 710
AW5-52	370%	130%	70%	1 270 %	4 090
AW5-53	185%	193%	202%	475 %	116
AW5-54	103%	120%	179%	127 %	67
AW5-56	32%	63%	66%	50 %	220
AW5-57	588%	209%	177%	3 926 %	6 400
AW5-58	241%	132%	153%	1 393 %	4 640
	225%	125%	121%	1 190 %	2 606

Poklesy CIU po 100 dnech

Ekonomické porovnání

- r. 2014 pilotní test **NANOFER 25S** (pyroforické nZVI)

	STAR_DC + DC	NANOFER 25S
Q materiálu	60 kg	40 kg
Cena materiálu	0.9 X	X
Cena technologie	0.2 X + 0.2 X	0.2 X
Cena celkem	1.3 X	1.2 X
Odstraněný CIU (po 100 dnech)	1.8 Y	Y
Doba aktivity	200 dní +	100 dní



Direct push + DC

Porovnání průměrného nárůstu koncentrací ethenu ve všech vrtech polygonu

STAR DC + DC: po 100 dnech více jak **1,8x** více odstraněné kontaminace
>> dalších více jak **100 dní** aktivní nZVI + bio-fáze

Závěr

- Stála dotace polygonu ze zdroje během pilotního testu (55% TCE, 40% DCE)
- Více jak 3 měsíční aktivní fáze aplikovaného nZVI **STAR DC** následovaná zvýšenou aktivitou MO
- Vysoké poklesy koncentrací CIU:
 - TCE: pod sanační limit
 - DCE: více jak 75% pokles po celou dobu monitoringu
- Z pohledu MO:
 - Pouze přechodný negativní efekt
 - Celkově došlo k zachování a mírnému nárůstu kvantity MO
- Vysoká účinnost kombinované metody „**STAR DC + detergent + DC**“ již po 100 dnech cca **2× více odstraněných CIU** + další aktivní **nZVI / bio-fáze**.
- Pouze o **10 % vyšší náklady** oproti nZVI při **2× vyšší reaktivitě a 2× delší aktivní době**.



Děkuji za pozornost