

Centrum environmentálního výzkumu:
Odpadové a oběhové hospodářství
a environmentální bezpečnost



Workshop
**DEKONTAMINAČNÍ
TECHNOLOGIE**
Stávající možnosti a metody
v oblasti sanací
kontaminovaných míst

23. 1. 2025, Ústav pro životní prostředí, PřF UK



T A
Č R

Projekt SS02030008 **Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost (CEVOOH)** je financován se státní podporou Technologické agentury ČR a Ministerstva životního prostředí ČR v rámci **Programu Prostředí pro život**.

ISCO, ISCR, BRD

VLADISLAV KNYTL
Dekonta, a.s.



ISCO – In Situ Chemical Oxidation

ISCR – In Situ Chemical Reduction

BRD – Biological Reductive Dechlorination

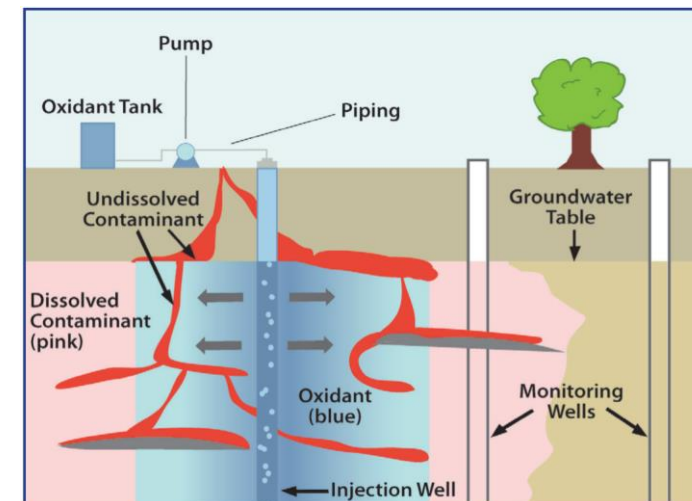
- Sanační technologie používané (*In-situ*) pro odstranění kontaminantů z půdy a podzemních vod
- ISCO a ISCR využívají přímé chemické reakce mezi činidlem a kontaminantem, zatímco BRD využívá a stimuluje biologické procesy

- Podrobný průzkum lokality (HRSC, TRIAD atd.) – nutnost získat co nejpřesnější **koncepční model lokality**
 - Způsob aplikace – zajistit dostatečný kontakt činidla s kontaminantem – distribuce, doba zdržení – **extrémně důležité a často podceňované!**
 - **Laboratorní testy** činidel s kontaminovaným vzorky vod a zemin
 - **Pilotní pokusy** – otestování zda bude zvolená metoda účinná v malém měřítku
- **Kombinace** s dalšími sanačními metodami – sanační čerpání (cirkulace), odtěžba (drény), propařování + i mezi sebou (ISCR + BRD)
 - Převážení **pozitivních** dopadů na ŽP nad **negativními** (hlavně ISCO) – ekotoxikologické testy
- Alespoň částečná míra **flexibility** v průběhu sanace (reakce na průběžné výsledky) – v legislativní a smluvní praxi problematické
 - Robustní **monitoring** – široká škála sledovaných parametry

Postaveno na chemické oxidaci **organických** kontaminantů v horninovém prostředí (in situ) za vzniku netoxických degradačních produktů
– ideálně CO_2 , H_2O a ionty (jako Cl^-)

Rychlá reaktivita, primárně pro zdrojové zóny!

Přímá vs radikálová reakce



Kontaminanty: Organická rozpouštědla, pesticidy, BTEX, PCB, farmaka

Oxidační činidla: Manganistany – sodný, draselný



- přímá oxidace, dříve hodně využívaný, není nutné aktivovat

- nevýhody: horší rozpustnost, nedostatečně účinný (problém s PCE), kolmatace

	<u>volts</u>
F_2	3.0
$\text{OH}^\bullet$	2.7
$\text{SO}_4^\bullet$	2.6
O_3	2.4
$\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	2.1
H_2O_2	1.8
MnO_4^-	1.7
HClO	1.6
Cl_2	1.4
ClO_2	1.4
ClO_4^-	1.3

ISCO – In Situ Chemical Oxidation

Persulfáty – Sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ draselný, vápenatý - radikálová reakce, silný oxidant, relativně levný, dobrá rozpustnost, dnes nejvyužívanější, nutná aktivace (Fe^{II} , $\uparrow\text{pH}$, $\uparrow\text{T}$, H_2O_2 , $\uparrow\text{T}$, elektřina) – stále nové postupy

- nevýhody: zasolení prostředí, snížení pH (mobilizace TK), agresivní k TZ

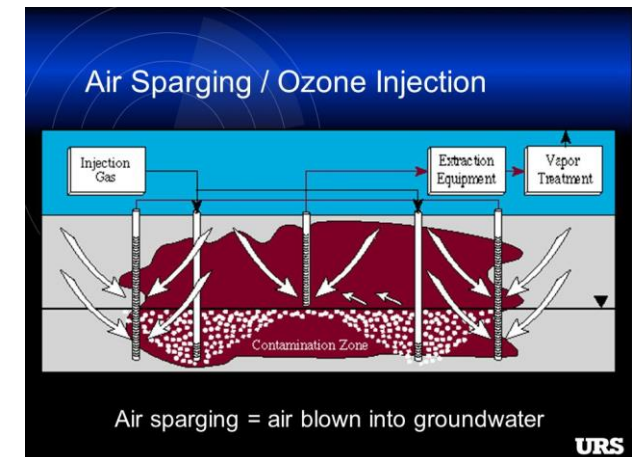
Fenton - ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) – radikálová reakce, silné činidlo, relativně levné, vysoká teplota reakce (mobilizace - venting)

- nevýhody: bouřlivá reakce, problematická aktivace, náročná aplikace

Peroxid vápenatý (CaO_2) – výhoda pomalého uvolňování kyslíku – kombinace s biologií

Peruhličitan sodný – kombinace s fentonem

Ozon – air sparging



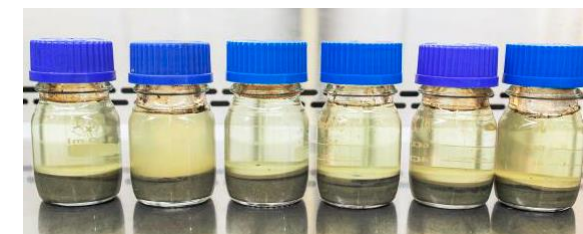
Způsoby aplikace:

vystrojené vrty/sondy, direct-push, aplikační drény,
hydraulické štěpení, soil mixing, reaktivní bariéry, slow release



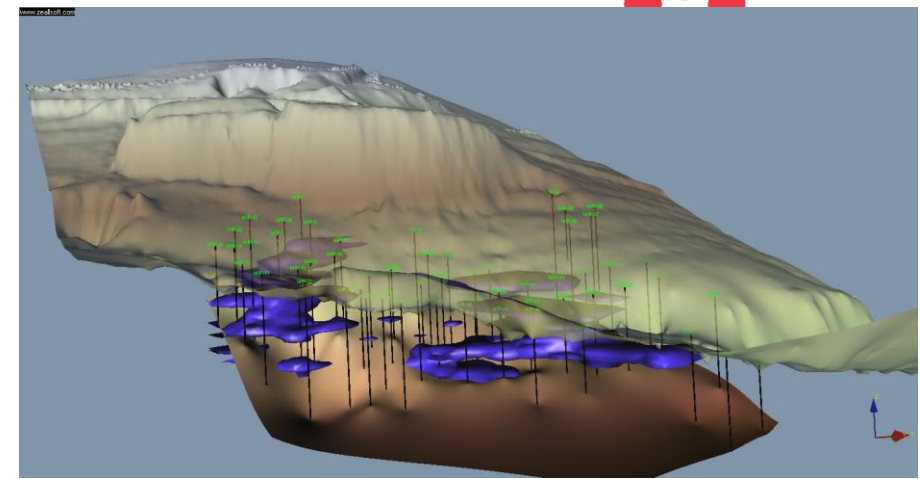
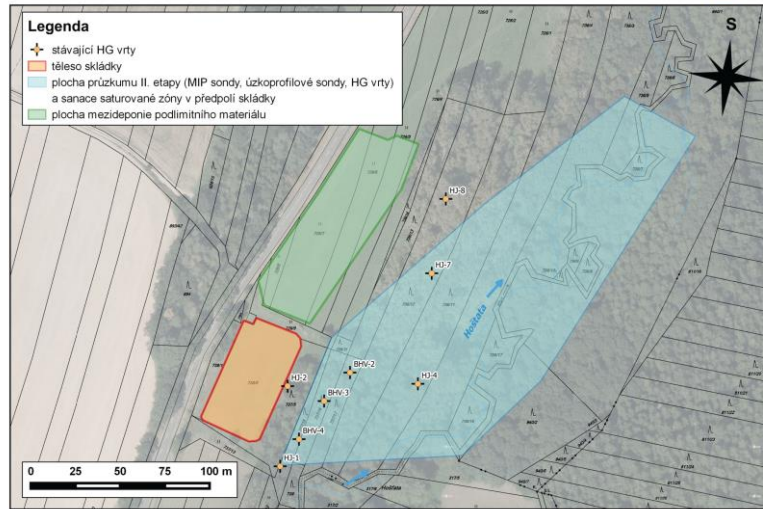
Klíčové body:

- laboratorní testy – NOD/SOD
- tvorba toxických meziproductů – neproběhnutí chemických reakcí do konce
- vhodný způsob aktivace oxidačních činidel
- sledování chemismu podzemních vod a fyz. chem. parametrů + ekotoxikologické testy, nežádoucí mobilizace kovů atd.



Příloha 3 - Situace území sanace saturované zóny, MIP průzkumu, nových HG vrtů

dekonta



Lokalita Březinka

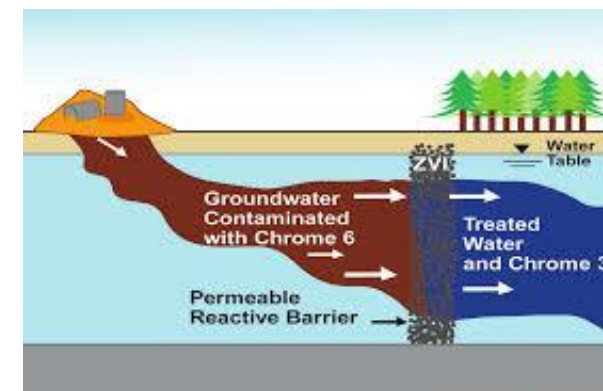
Kontaminace: chloroform, 1-2 dichlorethan, BTEX

Sanace: - odtěžba, přetěsnění, aplikace ISCO pod skládku, aplikace ISCO do kontaminačního mraku – pesulfát s peroxidem vápenatým – direct push + aplikace do drenu





Postaveno na chemické redukci **organických a anorganických** kontaminantů v horninovém prostředí (in situ) za vzniku jejich redukovaných forem, které bývají netoxické a méně mobilní (např. ethen a acetylen z CLE, oxyhydroxidy Cr^{III} z Cr^{VI} a podobně)



Pomalejší reaktivita, dlouhodobý horizont, bližší přírodě, častá kombinace s BRD

Kontaminanty: Organická rozpouštědla, kovy (Cr), pesticidy

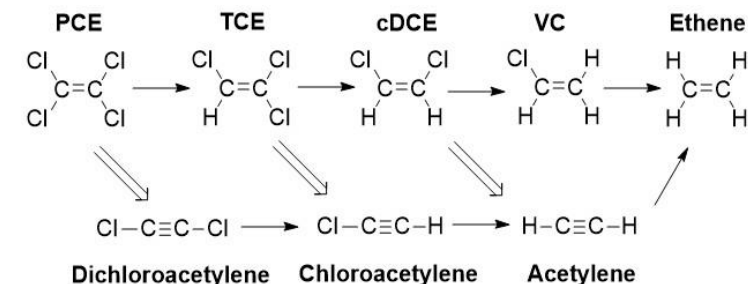
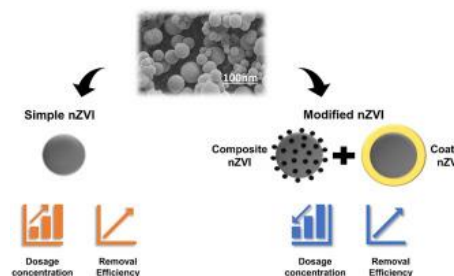
Redukční činidla: Materiály na bázi Fe^0 – reaktivita stoupá s povrchem – široká škála produktů –

špony, litina, makroželezo - levné (reakt. bariéry)

mZVI – injektážní aplikace, štěpení

nZVI – nevyšší povrch reaktivita, drahé,
na vzduchu nestálé, nejlepších migrace

Sulfidované Fe – zvýšení aktivity + další produkty a kompozity





Materiály na bázi síry

Polysulfidy – např. polysulfid vápenatý – silné redukční činidlo, ale toxické s velmi vysokým pH a v kyselém pH uvolňující H_2S

Sulfidy

Dithioničitan sodný $Na_2S_2O_4$

Thiosíran sodný $Na_2S_2O_3$

Zelená skalice $Fe_2SO_4 \cdot xH_2O$ – často užívané

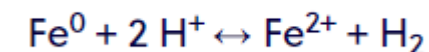
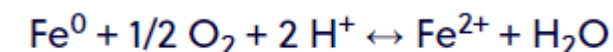
Biogeochemické přístupy – kombinace Fe, síranů a org. substrátu

- Equation 1: $CRS (Fe^{2+}) + \text{anaerobic groundwater} \rightarrow FeS + FeS_2 + Fe_xO_y + Fe_xO_y(OH)_z$
- Equation 2: $\text{Reduced iron minerals} + PCE \rightarrow \text{ethene} + \text{ethane} + \text{iron chlorides}$

Další komerční produkty:

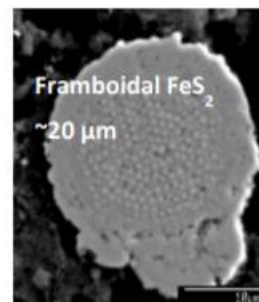


nZVI = nanoscale Zero-Valent Iron
Populární především v ČR, protože ho vyrábí Česká firma Nanoiron



EHC® Reagent

Daramend® Reagent

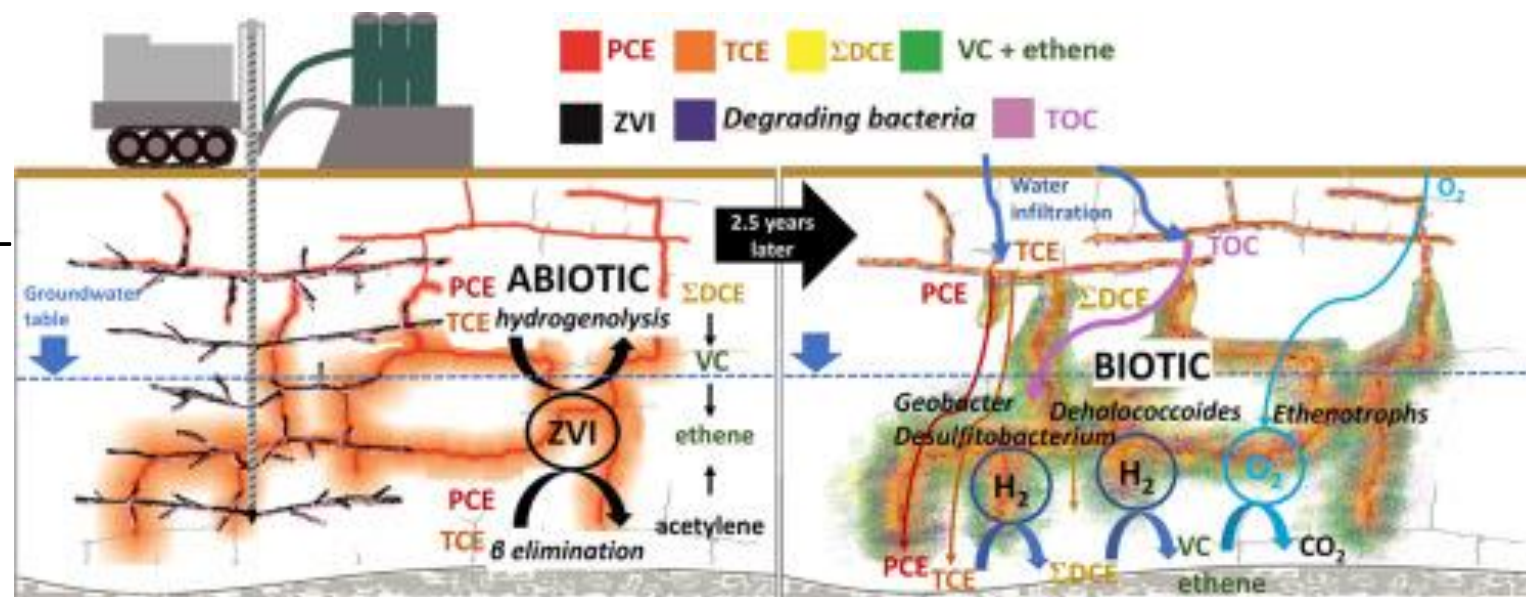


	Particle Size (μm)	Surface Area (m^2/kg)
Micro-Scale ZVI	50-250	~5-30
Framboidal Pyrite	20	~10
FeS Coatings	3	~80
Euhedral Pyrite	1	>200

Způsoby aplikace: vystrojené vrty/sondy, direct-push, aplikační drény, hydraulické štěpení, soil mixing, reaktivní bariéry

Klíčové body:

- redukce kontaminantu za vzniku méně toxického/mobilního produktu
- přirozené složky horninového prostředí s redukčním činidlem příliš nereagovaly (dusičnany, sírany, vysoké konc. O_2 apod.)
- laboratorní reduktivní testy
- dostatečná distribuce a účinnost činidla – u materiálu na bázi Fe obzvláště důležité!



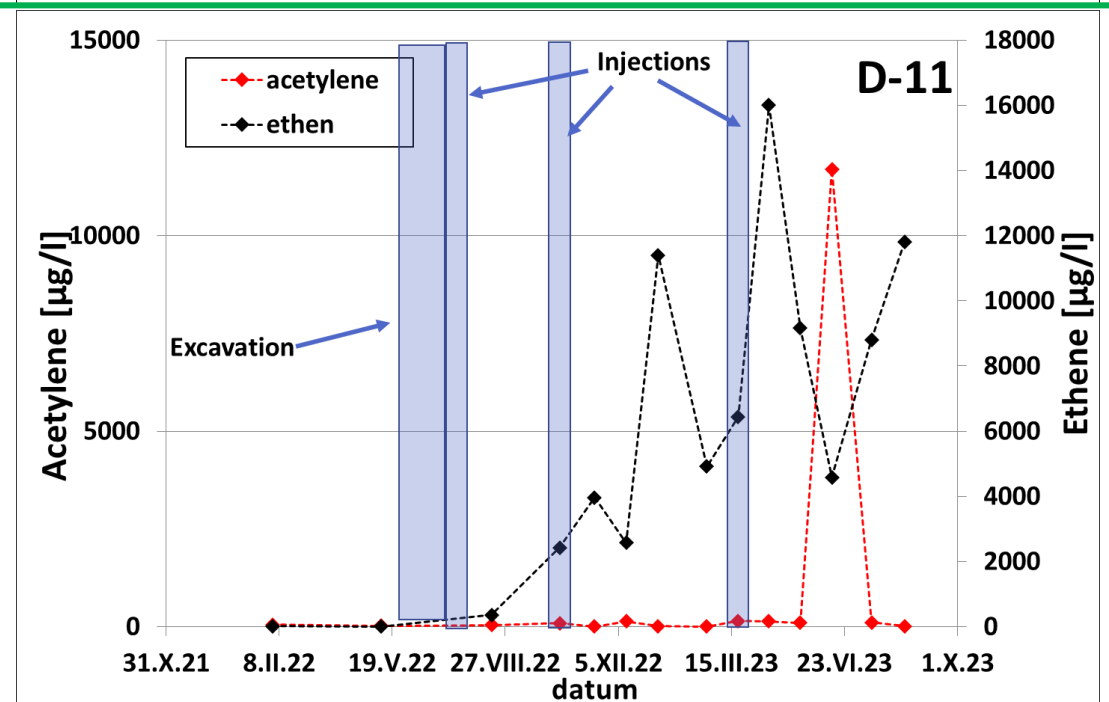
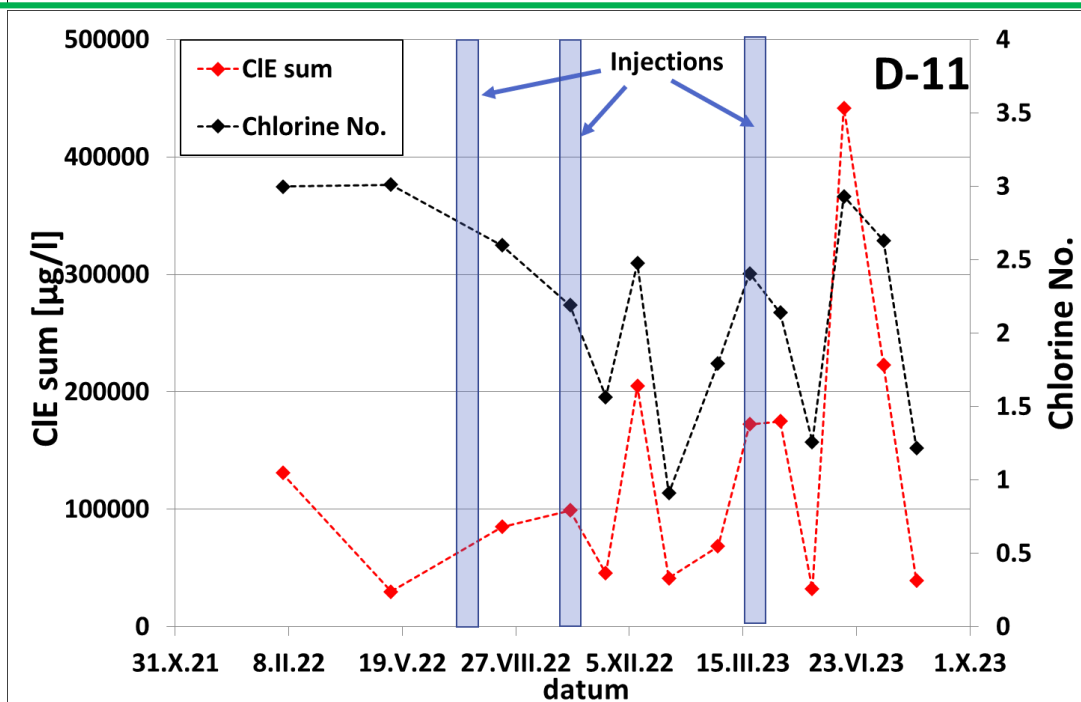
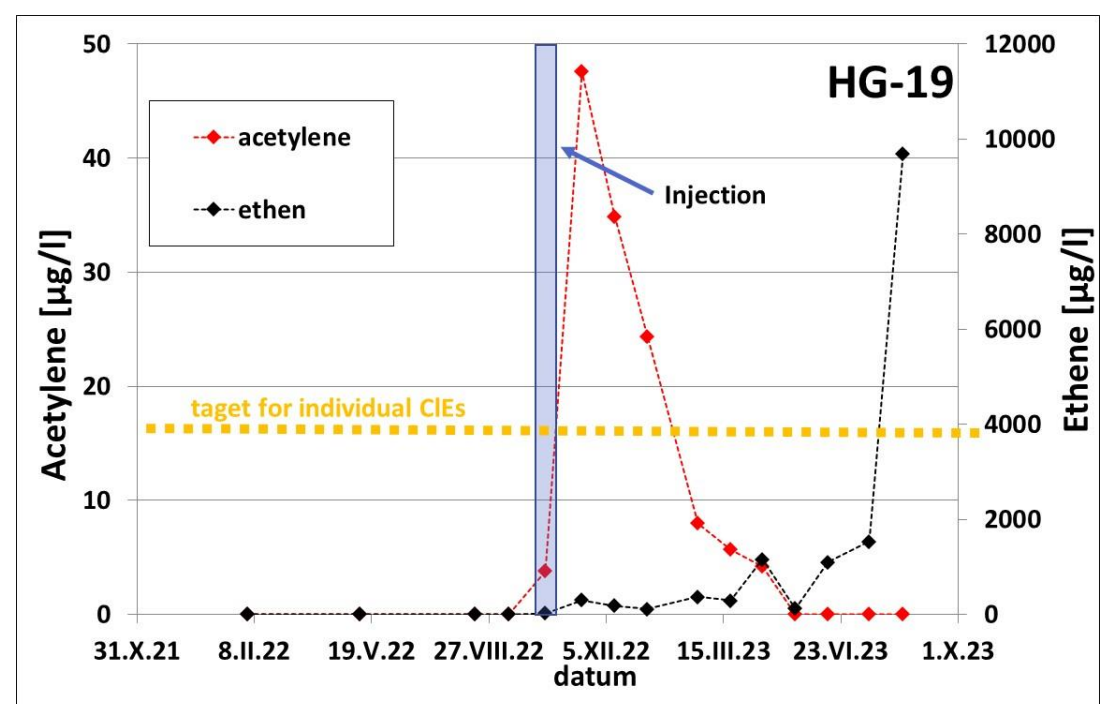
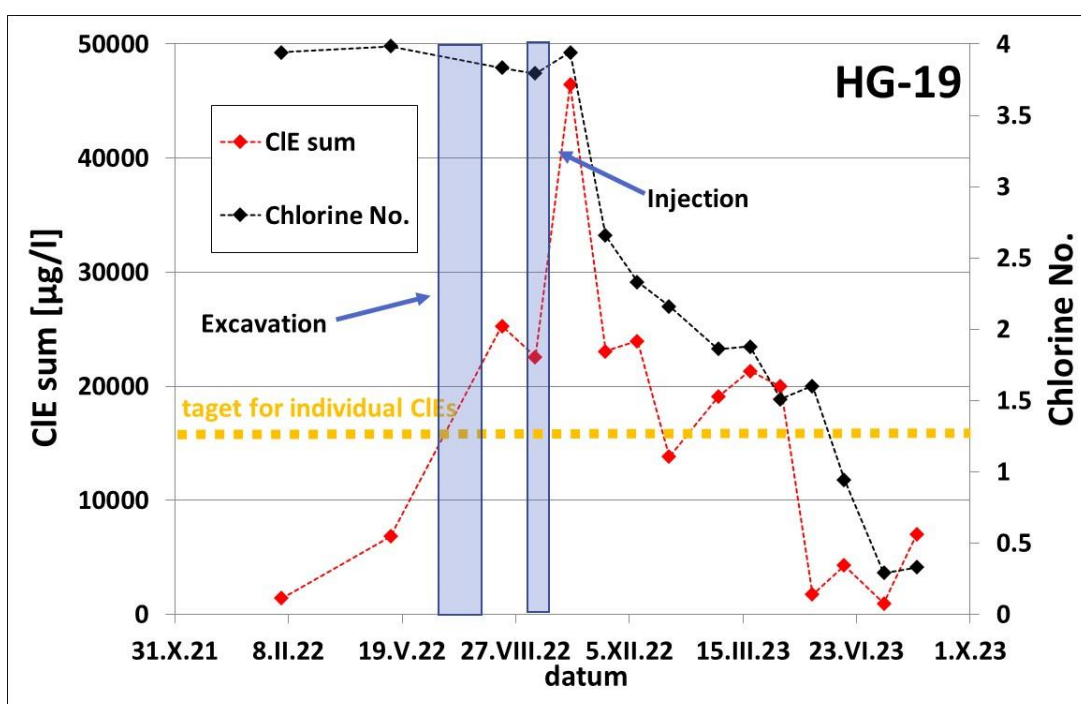
Lhotský et al., 2021

Lokalita Duchcov

Kontaminace: Cr^{VI} , chlorovaná rozpouštědla

Sanace: - odtěžba, vysokotlaké injektáže s pneumatickým štěpením
guarová guma s pískem – mleté železo, špony + mZVI + nZVI s glycerolem





BRD – Biological Reductive Dechlorination



Postaveno primárně stimulaci na anaerobní biologické redukci **organických chlorovaných** kontaminantů v horninovém prostředí (in situ) za vzniku jejich redukovaných forem (Cl^- a plyny)

Pomalejší reaktivita, dlouhodobý horizont, rozsáhlé kontaminační mraky s rozpuštěnou kontaminací

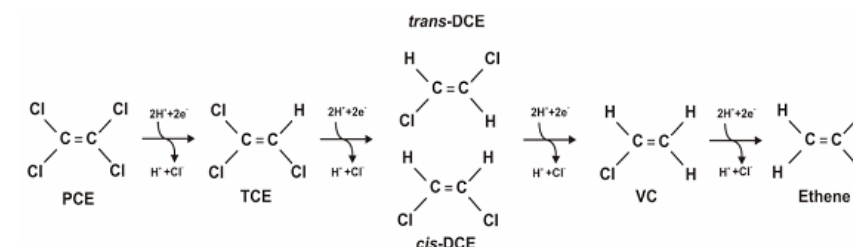
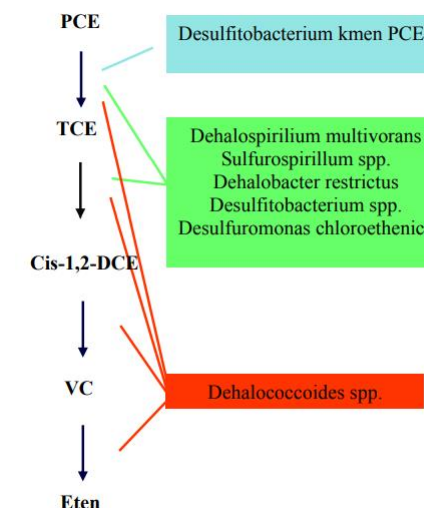
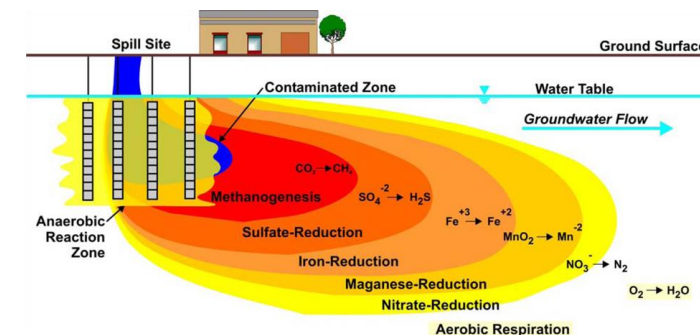
Princip: Dehalorespirace - kontaminant akceptor elektronu – nahrazení atomu chloru vodíkem

Zisk vodíku a acetátu (elektronové donory) fermentací dodávaného substrátu (zdroj uhlíku)

Zahrnuje širokou škálu bakteriálních společenstev – mj *Dehalococcoides*

Kontaminanty: chlorované organické látky

Použitelné substráty: laktát, syrovátka (čerstvá/sušená), melasa, alkoholy, emulzifikovaný rostlinný olej



BRD – Biological Reductive Dechlorination



Způsoby aplikace: vystrojené vrty/sondy, direct-push, aplikační drény

Klíčové body:

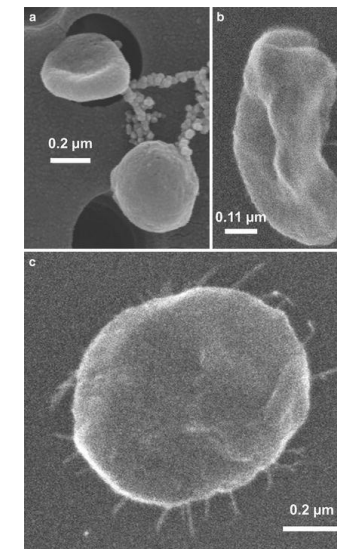
Před aplikací: Podrobná charakterizace lokality z hlediska chemismu PV se zaměřením na klíčové indikátory – fyz. chem. parametry, sírany...

- Charakterizace stavu přirozených atenuačních pochodů (výskyt koncových produktů BRD atd.)

V průběhu aplikace: chemismus vod – TOC, pH, Eh, O₂, sírany, dusičnany, železo, teplota

- sledování degradačních pochodů – koncové produkty – ethan, ethen
- běží pochody do konce? nedochází ke kumulaci toxických meziproduktů? – sledování **chlorového čísla** (celkový úbytek atomů chloru v molekule kontaminantu)

- analýzy bakteriálních společenstev (PLFA, qPCR)
- zapojení případné bioaugmentace
- problém methanogeneze



Löffler 2012

$$\text{Degree of dechloration} = \frac{[TCE] + 2[cis-DCE] + 3[VC] + 4[ethene] + 4[ethane]}{4 \times ([PCE] + [TCE] + [cis-DCE] + [VC] + [ethene] + [ethane])} \times 100 \%$$



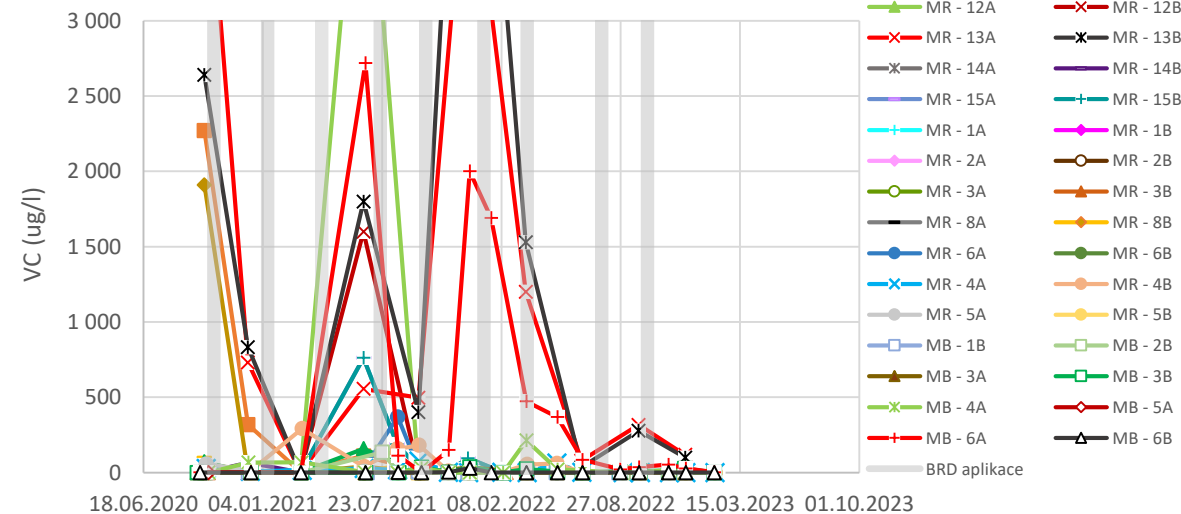
Lokalita Nový Bydžov

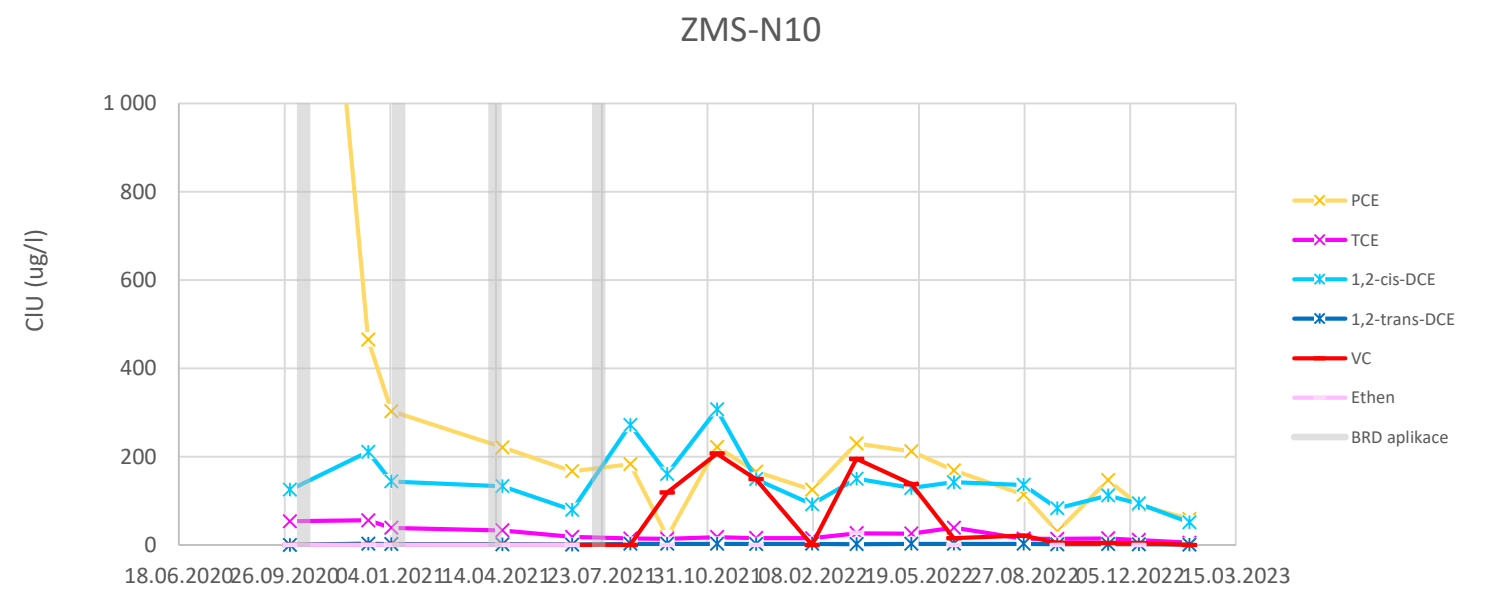
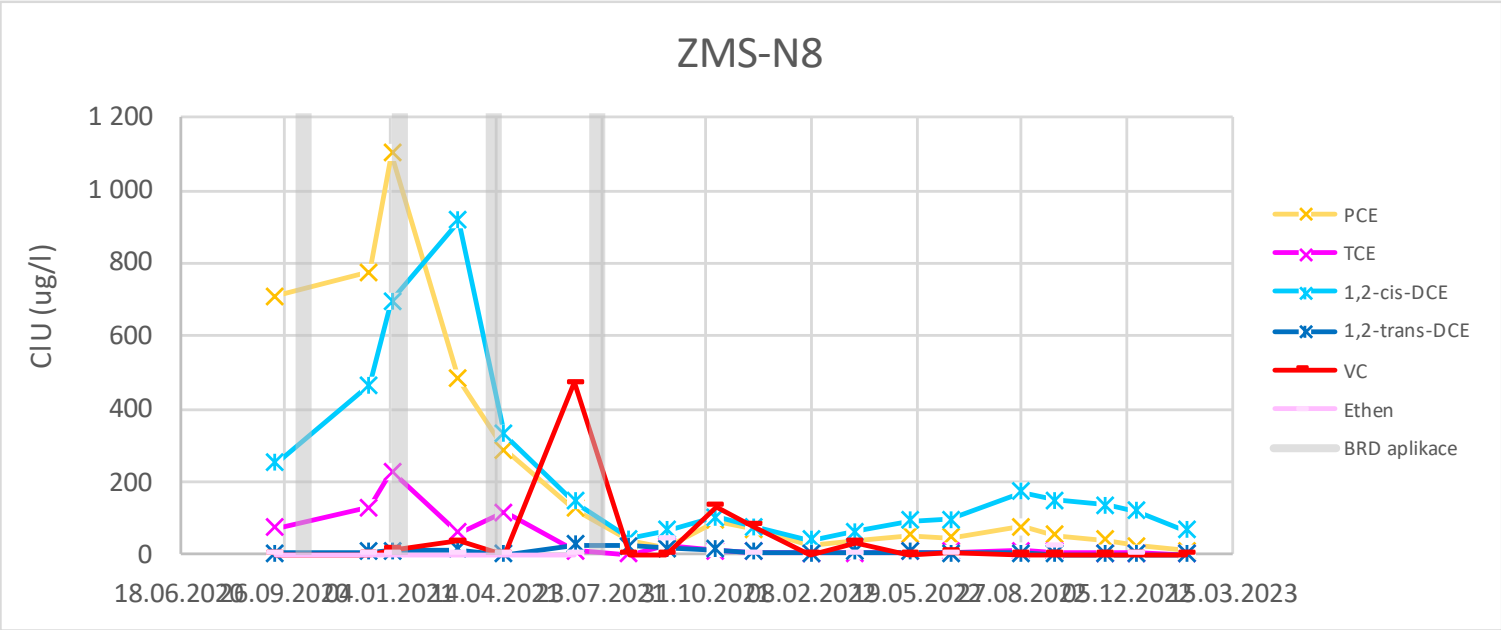
Kontaminace: chlorovaná rozpouštědla – rozsáhlý k. mrak pod zástavbou

Sanace: injektáže tekuté syrovátky do vystrojených sond, vrtů a direct-push injektáž



 MR - 10A	 MR - 10B	 MR - 11A
 MR - 11B	 MR - 12A	 MR - 12B
 MR - 13A	 MR - 13B	 MR - 14A
 MR - 14B	 MR - 15A	 MR - 15B
 MR - 1A	 MR - 1B	 MR - 2A
 MR - 2B	 MR - 3A	 MR - 3B
 MR - 8A	 MR - 8B	 MR - 6A
 MR - 6B	 MR - 4A	 MR - 4B
 MR - 5A	 MR - 5B	 MB - 1B
 MB - 2B	 MB - 3A	 MB - 3B
 MB - 4A	 MB - 5A	 MB - 6A
 MB - 6B	 BRD aplikace	





Děkuji za pozornost!

knytl@dekonta.cz

