

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 828

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/64 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 103/06 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-497**
(22) Přihlášeno: **15.08.2016**
(40) Zveřejněno: **26.07.2017**
(Věstník č. 30/2017)
(47) Uděleno: **14.06.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **26.07.2017**
(Věstník č. 30/2017)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 303464 B; WO 03024872 A; GB 1527753 A; JP 2011110476 A; JP 2012240017 A; US 2005284631 A.

(73) Majitel patentu:

Technická univerzita v Košiciach, 042 00 Košice,
SK

(72) Původce:

RNDr. Andrej Machlica, Ph.D., Bratislava, SK
Ing. Jozef Čopan, Ph.D., Čataj, SK
doc. RNDr. Alena Fedoročková, Ph.D., Košice, SK
prof. Ing. Pavel Raschman, CSc., Košice, SK
doc. Ing. Gabriel Sučík, Ph.D., Košice, SK

(74) Zástupce:

PatentCentrum Sedlák a Partners s.r.o., Husova 5,
370 01 České Budějovice

(54) Název vynálezu:

**Náplň propustné reaktivní bariéry pro
sanaci znečištěné podzemní vody a způsob
její aplikace**

(57) Anotace:

Vynález se zabývá náplní (1) propustné reaktivní bariéry (2) pro sanaci znečištěné podzemní vody, která je tvořena směsí kausticky kalcinovaného magnezitu a polymerního materiálu na bázi polyethyltereftalátu neboli PET. Polymerní materiál je tvořen drtí z PET lahví. Dále se vynález zabývá způsobem aplikace této náplně (1) do propustných reaktivních bariér (2) typu brána-drén (5), brána-trychtýř (6) nebo linie vrtů (9). Toto uspořádání lze využít v různých sanačních a čistírenských technologiích konstruovaných pro odstraňování těžkých kovů či jiných polutantů z podzemní vody.

CZ 306828 B6

Náplň propustné reaktivní bariéry pro sanaci znečištěné podzemní vody a způsob její aplikace

5 Oblast techniky

Vynález se týká oblasti dekontaminace znečištěné podzemní vody, konkrétně náplně propustné reaktivní bariéry pro sanaci znečištěné podzemní vody a způsobu její aplikace.

10

Dosavadní stav techniky

Jsou známy postupy dekontaminace podzemní vody, které jsou založeny převážně na sanačním čerpání znečištěné vody a jejím provzdušňování, za nímž je zařazena sorpce kontaminantu na aktivní uhlí. V posledních letech se vedle klasických technologií začíná uplatňovat nový přístup k sanaci podzemní vody, který spočívá v budování podpovrchových propustných reaktivních bariér s materiálem náplně jakožto reaktivním materiálem. Propustná podpovrchová bariéra může být definována jako uměle vybudovaná zóna tvořená reaktivním materiálem umístěna do ohniska znečištění ve směru proudění podzemní vody tak, aby jí podzemní voda bez omezení protékala, a aby současně probíhala transformace sledovaných kontaminantů na složky neškodné anebo méně škodlivé pro životní prostředí, a tím došlo k zabránění dalšímu rozšiřování kontaminantu do životního prostředí. Transformace kontaminantů může být založena na principu jejich rozkládání, srážení, sorpce či jiného odstraňování. Hlavní výhodou použití propustných reaktivních bariér jsou zejména nízké provozní náklady, prakticky spojené pouze s monitoringem, minimální omezení dotčeného území a zásah do hydraulického režimu na lokalitě, poměrně malé manipulované množství kontaminovaných vod a zemin, a žádné či pouze minimální ztráty zdroje podzemních vod. Tato technologie je také začleňována mezi pasivní sanační technologie a je tedy považována na trvale udržitelnou.

Propustná reaktivní bariéra může být instalována jako stěna kontinuální, jako tzv. systém trychtýř-brána či drén-brána či jako systém linie vrtů. Kontinuální stěna je tvořená pouze propustnou reaktivní náplní a představuje nejjednodušší formu. Systém trychtýř-brána má část tvořenou nepropustnou podzemní stěnou, která svádí podzemní vody do propustné reaktivní části. Tato konfigurace umožňuje lepší zachycení kontaminačního mraku a optimální umístění reaktivní části. Konfigurace drén-brána je řešena obdobně jako předchozí systém, místo nepropustné podzemní stěny je však v tomto případě nainstalován podzemní drén, jímž je sváděna kontaminovaná podzemní voda do podzemního reaktoru.

Reaktivní materiál náplně vhodný pro použití jako náplň bariéry musí splňovat zejména podmínku kompatibility s okolním horninovým prostředím. Nesmí způsobovat nežádoucí chemické reakce nebo vytvářet toxické vedlejší produkty při reakci s látkami obsaženými v kontaminované vodě, a také nesmí působit jako zdroj znečištění. V současnosti nejpoužívanějším reakčním materiálem náplně jsou nulamocné kovy, zvláště pak železo. Korozi nulamocného kovu v reakční bráně dochází ke zvýšené elektronové aktivitě, která rozkládá např. chlorované uhlovodíky či imobilizuje těžké kovy. Kromě reaktivního materiálu náplně ve formě nulamocného kovu byly v praxi již odzkoušeny další náplně, jako např. drcený vápenec k neutralizaci pH skládkových vod a ke srážení Cr, směs rašeliny, drceného vápence a hydratovaného vápna k odstranění U, As, Mo a Se, zeolit k eliminaci Sr nebo dnes již klasický sorbent – aktivní uhlí pro odstranění organického znečištění, např. chlorbenzenu, fenolu či aromatů.

50

Jako materiál náplně reaktivní bariéry pro odstranění těžkých kovů z podzemní vody se také používá termicky aktivovaný magnezit neboli kausticky kalcinovaný magnezit, jak popisuje dokument CN 104140149. Chemické složení kaustického magnezitu je: oxid hořečnatý, oxid vápenatý, oxid křemičitý, oxid železitý a oxid hlinitý, kde nejobsáhlejší složku představuje oxid hořečnatý. Nevýhody takto uspořádaných řešení spočívají zejména v malé propustnosti těchto náplní

55

ve statickém stavu, která má za následek jednak malý průtok vody a jednak nízký stupeň využití sorpční kapacity použitého magnezitu. Protože v případě reaktivních bariér nepřípadá v úvahu promíchávání materiálu náplně v průběhu procesu odstraňování kontaminantů, byly navrženy materiály náplní kombinující magnezit s hrubozrnnými materiály na bázi organických odpadů, jako jsou např. dřevěné piliny, hobliny, jak je popsáno v EP 1500422. Nevýhody tohoto řešení však spočívají v bobtnání dřevěných částic ve vodním prostředí a z toho vyplývající blokaci náplně a neprůchodnosti pro podzemní vodu.

Jiné známé způsoby jsou založeny na smíchání magnezitu s různými typy pojiv, jako např. polyetylen a polypropylen, jak popisují dokumenty US 20140374650 či CN 104759150. Účelem tohoto způsobu je zlepšení propustnosti náplně granulací reaktivní složky nebo transformaci do podoby vláken. Tento způsob je však nevýhodný z důvodu výrazného zmenšení reakčního povrchu magnezitu, který přichází do kontaktu s kontaminovanou vodou. Také použití polyetylenu, příp. polypropylenu je pro využití v reaktivních bariérách nevhodné, protože tyto materiály mají specifickou hmotnost menší než voda a byly by proto vztlakem vody vytlačovány do horních vrstev bariéry. Jsou známé i způsoby využívající velmi komplikovaných směsí, jako např. z dokumentu CN 105327683, jejichž příprava je ekonomicky náročná a při využití v reaktivních bariérách vykazují stejné nevýhody, které jsou shrnuty výše.

Úkolem vynálezu je odstranit výše uvedené nedostatky a vytvořit náplň propustných reaktivních bariér pro sanaci podzemní vody, která by zajišťovala ekonomickou rentabilitu, takže by si náplň měla udržet své požadované vlastnosti po dlouhou dobu a její pořizovací náklady by měly být nízké. Dále je úkolem vynálezu vytvořit způsob aplikace této náplně.

25

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky odstraňuje náplň propustné reaktivní bariéry pro sanaci znečištěné podzemní vody a způsob její aplikace podle tohoto vynálezu. Náplň je tvořená směsí kausticky kalcinovaného magnezitu a alespoň jednoho polymerního materiálu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že polymerní materiál je na bázi polyethyltereftalátu tvarovaného do částic miskovitého tvaru s velikostí povrchu od 1 cm² do 30 cm² a tloušťkou do 0,5 mm. Obsah kausticky kalcinovaného magnezitu ve směsi je v rozmezí od 5 do 90 % obj. a obsah částic polyethyltereftalátu ve směsi je v rozmezí od 10 do 95 % obj. Částice na bázi polyethyltereftalátu ve směsi s magnezitem v uvedených poměrech a uložení do propustné reaktivní bariéry tvoří vzájemně se dotýkající a do sebe zapadající systém náplně výhodného uspořádání. Podél stěn částic polyethyltereftalátu dochází k prioritnímu proudění vody, příměs částic polyethyltereftalátu tak zlepšuje celkovou propustnost reakční náplně. Tím je zajištěna dostatečná doba zdržení v náplni a potřebný kontakt vody s kausticky kalcinovaným magnezitem. Příměs vhodně tvarovaného polyethyltereftalátu zvyšuje dobu zdržení vody v zóně náplně, voda neproudí přímo ve směru tlakového gradientu, ale obtéká překážky tvořené stěnami polyethyltereftalátových částic. Přítomnost částic polyethyltereftalátu brání vytváření zón prioritního proudění reakční náplni, jakož i tzv. mrtvých zón v náplni. Díky přidané směsi vznikají tzv. mikroturbulence způsobené obtékáním částic polyethyltereftalátu, které mají za následek intenzivnější kontakt mezi náplní kausticky kalcinovaného magnezitu a vodou.

Směs kausticky kalcinovaného magnezitu s polyethyltereftalátovými částicemi má široké využití. Primárně ji lze využít v oblasti životního prostředí při řešení environmentálních zátěží. Směs snižuje koncentrace kovů ve vodách, jako např. Cu, Mn, Zn, As, Al, Fe a podobně. Směs je možno využít i při sanaci podzemní vody kontaminované anorganickými látkami ve formě rozpustných solí a/nebo organickými látkami, jak jsou např. ropné látky, chlorované uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenylly či organické pesticidy.

Ve výhodném provedení je kausticky kalcinovaný magnezit ve formě prášku nebo granulí. Takto upravený magnezit je možné relativně jednoduše přepravovat, skladovat a dávkovat dle potřeby a velikosti propustné reaktivní bariéry.

- 5 S výhodou jsou částice na bázi polyethylentereftalátu tvořeny drtí z PET lahví. PET lahve jsou obecně přirozeně nerozložitelný materiál, který zatěžkáva životní prostředí a jejich likvidace je velice nákladná. Využití do směsi s kausticky kalcinovaným magnezitem je výhodné z důvodu opakovaného použití syntetického polymerního materiálu. Polyethylentereftalát je navíc ve srovnání s jinými polymerními materiály těžší než voda, nedochází tudíž k jeho vytlačování na povrch, jako je tomu například při využití polyethylenových či polypropylenových částic. Částice na bázi polyethylentereftalátu zůstávají po celou dobu sanace podzemních vod rozmístěné v celém profilu propustné reaktivní bariéry, aby mohlo docházet k účinné sanaci kontaminovaných zemín.
- 15 Předmětem vynálezu je rovněž způsob aplikace náplně propustné reaktivní bariéry pro sanaci podzemní vody popsané výše. Podstata vynálezu spočívá v tom, že náplň se do propustné reaktivní bariéry volně vsype až na úroveň nepropustného podloží nebo se vloží do kazet s vodopropustnými stěnami na bázi perforovaného plechu či síťoviny, které se následně uloží do propustné reaktivní bariéry. Výška jednotlivých kazet je uzpůsobena pro umístění dna kazety do nepropustného podloží. Tyto kazety je výhodné umístit do propustné části podzemní nepropustné bariéry, která slouží k akumulaci a usměrnění proudění podzemní vody k reaktivní části bariéry s náplní.

- 25 S výhodou se náplň po vyčerpání její srážecí kapacity z propustné reaktivní bariéry zcela nebo částečně vyjme a vsype se do propustné reaktivní bariéry nová náplň. V případě použití kazet se kazeta s náplní po vyčerpání její srážecí kapacity vyjme zcela nebo částečně a následně se do propustné reaktivní bariéry uloží kazeta s novou náplní.

- 30 Ve výhodném provedení se náplň uloží do propustné reaktivní bariéry typu drén-brána. Drén se vyhloubí v linii oddělující znečištěné území od okolního prostředí po celém obvodu znečištěného území nebo alespoň v části obvodu nacházející se ve směru proudění podzemní vody. Využití tohoto reaktivního rozhraní je ekonomicky nejvýhodnější řešení.

- 35 V jiném výhodném provedení se náplň uloží do propustné reaktivní bariéry typu trychtýř-brána do propustné části trychtýře, přičemž nepropustná podzemní stěna se vyhloubí napříč směru proudění podzemní vody. Náplň se s výhodou po vyčerpání její srážecí kapacity vymění za novou náplň pouze v ústí trychtýře za vzniku samotěsnící polopropustné reaktivní bariéry pro průchod znečištěné vody ústím trychtýře. Propustná reaktivní bariéra obsahuje náplň, která je tvořena směsí kausticky kalcinovaného magnezitu a drtí z PET lahví. Vzhledem k reakční schopnosti náplně bude propustná reaktivní bariéra fungovat jistý čas jako klasická propustná reaktivní bariéra, přičemž časem dojde k vyčerpání reakční schopnosti náplně a vrstva nasycené náplně vytvoří nepropustnou vrstvu, která zamezí průniku vody. Tímto se vytvoří nepropustná stěna, která nahradí klasicky budovanou nepropustnou zeď z bentonitu nebo jílovo-cementové suspenze. Tímto způsobem bude možné ušetřit náklady na budování nepropustné části bariéry. Je možné zrealizovat buď jednu tzv. bránu v reaktivní bariéře, nebo několik bran, které budou sloužit jako propustná zóna pro proudění přečištěné podzemní vody. Tuto bránu lze vybudovat formou vyjímatelných kazet, přičemž jednotlivé kazety v místě brány budou naplněny reakční směsí, jejíž stav bude pravidelně monitorován kontrolními monitorovacími vrty umístěnými jednak v samotném tělese brány, jednak za bránou. V případě změny fyzikálně-chemických parametrů prostředí zejména však pH, bude monitorovací vrt indikovat spotřebování reakčního materiálu náplně brány a bude nutné část náplně vyměnit.
- 50

V jiném výhodném provedení se náplň uloží do propustné reaktivní bariéry typu linie vrtů.

- 55 Výhody náplně propustné reaktivní bariéry pro sanaci znečištěné podzemní vody podle tohoto vynálezu spočívají zejména ve zlepšení celkové propustnosti reaktivní bariéry se zajištěnou do-

statečnou dobou zdržení v reakční náplni a potřebným kontaktem znečištěné vody s magnezitem. Náplň propustné reaktivní bariéry podle tohoto vynálezu dále zajišťuje ekonomickou rentabilitu, protože náplň si udržuje své požadované vlastnosti po dlouhou dobu a její pořizovací náklady jsou nízké.

5

Objasnění výkresů

Uvedený vynález bude blíže objasněn na následujících vyobrazeních, kde:

- 10 obr. 1 znázorňuje pohled na propustnou reaktivní bariéru typu brána-drén,
- obr. 2 znázorňuje pohled na propustnou reaktivní bariéru typu brána-trychtýř,
- obr. 3 znázorňuje pohled na propustnou reaktivní bariéru typu linie vrtů,
- obr. 4 znázorňuje pohled na propustnou reaktivní bariéru typu s kazetami,
- obr. 5 znázorňuje pohled na samotěsnící reaktivní bariéru typu brána-trychtýř,
- 15 obr. 6 zobrazuje tabulku s experimentálně stanovenými hodnotami mezerovitosti různých druhů inertního materiálu,
- obr. 7 zobrazuje tabulku s chemickým složením kontaminované vody,
- obr. 8 znázorňuje graf zobrazující závislost koncentrace kationtů Mg^{2+} a Ca^{2+} a pH vody na výstupu,
- 20 obr. 9 znázorňuje graf zobrazující závislost účinnosti odstranění kovů na době experimentu pomocí náplně s CCM a hoblinami při různých průtocích vody,
- obr. 10 zobrazuje tabulku s hodnotami pH vody při experimentu s CCM a hoblinami při různých průtocích vody,
- obr. 11 znázorňuje graf zobrazující závislost účinnosti odstranění kovů na době experimentu pomocí náplně s CCM a drtí z PET lahví při různých průtocích vody,
- 25 obr. 12 zobrazuje tabulku s hodnotami pH vody při experimentu s CCM a drtí z PET lahví při různých průtocích vody,
- obr. 13 znázorňuje graf zobrazující závislost účinnosti odstranění kovů na době experimentu pomocí náplně s CCM a drtí z PET lahví při průtoku 30 ml/min,
- 30 obr. 14 znázorňuje graf zobrazující závislost účinnosti odstranění kovů na době experimentu pomocí náplně s CCM a hoblinami v poloprovozním režimu,
- obr. 15 znázorňuje graf zobrazující závislost účinnosti odstranění kovů na době experimentu, tedy 15 dnech, pomocí náplně s CCM a drtí z PET lahví v poloprovozním režimu,
- 35 obr. 16 znázorňuje graf zobrazující závislost účinnosti odstranění kovů na době experimentu, tedy 23 dnech, pomocí náplně s CCM a drtí z PET lahví v poloprovozním režimu.

Příklad uskutečnění vynálezu

- 40 Rozumí se, že dále popsání a zobrazení konkrétní případy uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoliv jako omezení vynálezu na uvedené příklady. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zajistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde popsána. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících patentových nároků.

45

- V laboratorních podmínkách byly prováděny různé typy experimentů jednak s jednostupňovou kolonou, jednak s dvoustupňovou kolonou. Jako reaktivní náplň byl použit kausticky kalcinovaný magnezit neboli CCM. Specifický povrch magnézie se stanoví metodou BET s hodnotou 19,6 m^2/g . Deklarovaná zrnitost CCM je pod 200 μm . Experimentálně je zjišťována mezerovitost pěti různých inertních materiálů, a to porcelánových Raschigových kroužků, šterku, dřevěných hoblin, konopných zbytků a drtě z PET lahví. Experimentálně stanovená mezerovitost těchto mate-
- 50

riálů je zobrazena na obr. 6. Dřevěné hobliny a drť z PET lahví vykazují největší mezerovitost a vhodný povrch pro zachycení částic reaktivního materiálu, proto jsou do laboratorních testů použity právě tyto materiály. Testovaná znečištěná voda je odebírána z pilotní lokality. Hodnota pH vody je 2,9. Její chemické složení je zjištěno pomocí chemické analýzy ICP. Chemické složení vody je znázorněno na obr. 7.

Během experimentů se hledá takový poměr reaktivního a inertního materiálu, který by zajistil vyhovující propustnost vrstvy, ale přitom by množství reaktivního materiálu bylo dostatečné pro průběh srážecích reakcí s požadovanou účinností a co nejdelší životností kolony. Také byl sledován vliv změny průtoku na účinnost odstraňování sledovaných kovů. Hledá se takový průtok, při kterém by srážení reakce probíhaly v požadovaném rozsahu. Velký vliv na průběh srážecích reakcí má hodnota pH. Proto se sleduje i změna hodnot pH během experimentu a jejich závislost na koncentraci Mg^{2+} a Ca^{2+} . Použitý kausticky kalcinovaný magnezit má vysoký podíl CaO. Proto během prvních hodin experimentu se na reakcích srážení zúčastní oxid vápenatý CaO, který zvyšuje pH na hodnoty kolem 12. Teprve po vyčerpání CaO do reakcí vstupuje oxid hořečnatý MgO a pH se snižuje na hodnoty kolem 10 a zůstává konstantní. Typický průběh je znázorněn na obr. 8, kde křivka A představuje nárůst a pokles pH během celé reakce, křivka B představuje koncentraci Ca^{2+} iontů během celé reakce, křivka C představuje koncentraci Mg^{2+} iontů během celé reakce.

Porovnání výsledků jednostupňových a dvoustupňových laboratorních testů

Z výsledků chemických analýz odebraných vzorků vody vyplývá, že dvoustupňový systém vykázal nižší účinnost čištění vody než jednostupňový systém, obsahující pouze směs CCM a inertního materiálu. Jednou z příčin může být reakce vápence s vodou v dvoustupňovém systému, kterou vznikne tlumivý roztok. Další z příčin snížení účinnosti srážení v dvoustupňovém systému může být to, že rozpuštěním vápence v kyselé vodě vznikne roztok hydrogenuhličitanu vápenatého. V důsledku jeho reakce s CCM ve druhém stupni se vysráží $CaCO_3$. Hydrogenuhličitan vápenatý poslouží ve vrstvě CCM jako zdroj iontů H^+ , čímž se sníží pH vody a nedosáhne se jeho hodnota potřebná pro účinné vysrážení kationtů těžkých kovů. Část CCM se tak spotřebuje na srážení $CaCO_3$, ale ne sledovaných kovů.

V rámci pokusu pro ověření vyvíjené technologie proběhly čtyři poloprovozní zkoušky. Účelem zkoušek bylo ověření vyvíjené sanační technologie, jejímž účelem bylo docílit pokud možno co nejefektivněji odstranění těžkých kovů ze znečištěných podzemních vod. Celkově byly v zkoumaném území zrealizované čtyři poloprovozní zkoušky v technologii simulující pasivní podzemní polopropustnou reaktivní bariéru 2. Pro lepší kontrolu výsledků a možnosti lepší manipulace byly poloprovozní testy provedeny v krytém testovacím kontejneru s vestavěnou technologií navozující reálnou podzemní polopropustnou reaktivní bariéru 2. Pilotní zkoušky měly různé doby trvání i mírně pozměněné podmínky. Ke změnám docházelo vždy po vyhodnocení předchozí zkoušky a změny v podmínkách měly odstranit zjištěné nedostatky technologie. Během průběhu zkoušek byly odebírány vzorky vody ze vstupu poloprovozní technologie a z jejího výstupu, po protečení kolonami naplněnými reakční směsí. Na základě analýz vzorků odebraných z přítoku a odtoku z technologie bylo možné pozorovat účinnost vyvíjené technologie a porovnávat průběh jednotlivých zkoušek. Primární pozorovanými prvky, které byly vybrány před provedením zkoušek i na základě laboratorních testů byly především měď, mangan, zinek, železo, nikl, hliník a arsen. Účinnost odstranění těchto prvků je na obr. 9, obr. 11, obr. 13, obr. 14, obr. 15 a obr. 16 znázorněna křivkami D pro hliník, E pro arsen, F pro měď, G pro železo, H pro mangan, I pro nikl a J pro zinek. Křivkou K je znázorněn průtok danou technologií.

Po realizaci laboratorních zkoušek se ukázala reakční směs s dřevěnými hoblinami jako velmi účinná v laboratorních podmínkách, ale při poloprovozních testech byly zjištěny problémy s propustností reakční náplně, což vyústilo k zhodnocení praktické využitelnosti reakční směsi jako reakčního materiálu do samotěsnicí polopropustné reakční bariéry. Tato bariéra plní na začátku své realizace roli klasické polopropustné reakční bariéry a až následně fyzikálně-chemickými

procesy změny své vlastnosti. Pro udržení dostatečné propustnosti bariéry byl následně i laboratorně otestován materiál z PET lahví - speciální drť, která zajišťuje podstatně delší dobu reakce mezi znečištěnou vodou a reakčním materiálem, jako je tomu v případě dřevěných hoblin. Účinnost odstraňování těžkých kovů je při použití reakční směsi kausticky kalcinovaného magnezitu a PET stejná či větší než v případě dřevěných hoblin avšak udržitelnost procesu čištění znečištěných vod se v případě použití PET ve směsi výrazně prodlužuje.

Příklad 1 – Vyhodnocení jednostupňového testu s 20 % obj. CCM + hobliny

Na obr. 9 je znázorněný graf závislosti účinnosti odstranění kovů na době trvání experimentu s využitím reaktivní náplně tvořenou směsí CCM a hoblin. V tomto případě je použit obsah RM neboli reaktivního materiálu ve vrstvě 20 % obj., reaktivní vrstva má objem 2 l. Průtok je měněn od 45 ml/min po 25 ml/min. Doba zdržení vody v koloně je 32 minut při průtoku 45 ml/min, 41 minut při průtoku 35 ml/min a 58 minut při průtoku 25 ml/min. V tomto případě jsou účinnosti odstranění kovů na začátku experimentu vyšší než 80 %, ale s časem klesají, dokud se nesníží průtok na 25 ml/min. To znamená, že doba zdržení vody v koloně v první fázi experimentu není dostačující pro neutralizaci vody a vysrážení kovů. Na začátku má pH hodnotu 9,2 a postupně klesá na 7,3 - při takovém pH se rozpustnost kovů zvýší a srážení probíhá s nižší účinností, jak je znázorněno na obr. 10. Avšak když se snížil průtok na 25 ml / min, hodnota pH se zvýšila na 9,2 a zvýšila se i účinnost srážení.

Příklad 2 – Vyhodnocení jednostupňového testu s 20 % obj. CCM + PET

V tomto pokusu jsou dřevěné hobliny nahrazeny drtí z PET lahví, která má zaručit delší dobu reakce při stejné účinnosti materiálu. Průtok a doba zdržení vody v koloně jsou stejné jako v příkladu 1. Jak je zobrazeno na obr. 11, účinnost vykazuje tato náplň obdobnou, pozorovatelné jsou zejména menší výkyvy oproti hoblinám. V průběhu experimentu je pozorováno klesání účinnosti a s ním spojený pokles pH, jak je znázorněno na obr. 12. Při jeho poklesu na hodnotu 7,8 je nutné upravovat průtok z původních 45 ml/min na 35 ml/min a později na 25 ml/min. Při tomto průtoku se pH stabilizuje a drží na hodnotě 9,5.

Příklad 3 – Vyhodnocení jednostupňového testu s 20 % obj. CCM + PET – ideální stav

Po zkouškách různých obsahů RM a průtoků se určí optimální podmínky pro odstraňování těžkých kovů z podzemní vody, a to obsah RM 20 % obj. a průtok 30 ml/min. V průběhu experimentu, kdy jsou takto nastavené parametry procesu, který trval 15 hodin, zůstalo pH prakticky konstantní na hodnotě 10,6. Účinnost procesu se u všech kovů pohybovala nad 95 %, jak je znázorněno na obr 13.

Příklad 4 – Vyhodnocení poloprovozního testu s CCM + hobliny

Na obr. 14 je možné pozorovat nejvyšší účinnost náplně při odstraňování těžkých kovů ze znečištěných podzemních vod během doby prvních 8 odběrů, která je pro všechny prvky vyšší než 80 %. Po této době nastává výrazná fluktuace více prvků, ale obecně je možné pozorovat stoupající koncentrace z výstupu, tj. klesající účinnost. Nejvýraznější je tento pokles pozorovatelný u manganu, zinku a železa. Ke konci pokusu, tj. po maximální dobu 18 dní, se účinnost sanace manganu dostala pouze těsně nad 20 %. Naopak, arsen si během celého trvání pokusu zachovával nízkou koncentraci, pouze s malými poklesy během celého trvání zkoušky.

Příklad 5 – Vyhodnocení poloprovozního testu s CCM + PET

V dalším testu za použití kausticky kalcinovaného magnezitu s drtí z PET lahví pro odstranění těžkých kovů z kontaminovaných podzemních vod za 15 dní je zaznamenán zlom v účinnosti zhruba po týdnu provozu, kde dosáhne svého vrcholu, jak je znázorněno na obr. 15. Následně se účinnost mírně snižuje, ale pomaleji než v příkladu 3. Účinnost srážení je u všech prvků vyšší než 80 %. Na rozdíl od příkladu 3 je nejnižší u mědi, hliníku a manganu, zatímco arsen je stále blízko 100% účinnosti. Je tedy potvrzeno, že použití směsi kausticky kalcinovaného magnezitu s drtí z PET lahví v poloprovozním režimu vykazuje nejvyšší účinnost při odstraňování těžkých kovů z podzemních vod, a to téměř 100 % u všech sledovaných kovů.

Příklad 6 – Vyhodnocení poloprovozního testu s CCM + PET v dlouhodobém provozu

V dalším poloprovozním testu se testuje dlouhodobá účinnost technologie, při využití náplně ze směsi kausticky kalcinovaného magnezitu a drtě z PET lahví pro odstranění kontaminantů ze znečištěných podzemních vod za 23 dní. Po devíti dnech koncentrace těžkých kovů výrazně narůstají a ve dvanáctém dnu je účinnost pro některé prvky nižší než 80 %. To je pravděpodobně zapříčiněno turbulencemi v koloně, které se však dají odstranit vhodným usměrněním proudění. V tomto bodě se musí snížit průtok v koloně z 2,5 l/min na 2 l/min. Tato změna se ihned projeví na výstupních koncentracích a tedy i účinnosti. Výsledná účinnost srážení je u všech prvků i po dlouhodobé zkoušce vyšší než 80 %, což vykazuje požadovanou účinnost směsi, jak je znázorněno na obr. 16.

Před samotným vybudováním propustné reaktivní bariéry 2 potřebné uskutečnit podrobný geologický průzkum dané lokality se zaměřením na inženýrsko-geologické charakteristiky prostředí, jako je propustnost, koeficient filtrace, objemová hmotnost a další charakteristiky potřebné pro vybudování propustné reaktivní bariéry 2. Propustná reaktivní bariéra 2 pro sanaci znečištěné podzemní vody je v oblasti znečištění vytvořena obdobným způsobem jako běžně navrhované propustné bariéry 2. Pozice bariéry 2 vůči znečištěnému území je koncipována tak, aby bylo ohraničené znečištěné území ve směru proudění podzemní vody, kde stěna bariéry 2 je kolmo orientovaná na směr proudění podzemní vody, jak je znázorněno na obr. 1. Propustná reaktivní bariéra 2 je vytvořena jako typ drén-brána 5, kdy drén je vyhlouben v linii oddělující znečištěné území od okolního prostředí po celém obvodu znečištěného území. V jiných příkladech provedení může být propustná reaktivní bariéra 2 vytvořena jako typ trychtýř-brána 6, jak je znázorněno na obr. 2 či jako linie vrtů 9, jak je znázorněno na obr. 3. V případě typu trychtýř-brána 6 je možnost po vyčerpání srážecí kapacity náplně 1 výměna náplně 1 pouze v ústí 8 trychtýře, čímž vznikne samotěsnicí polopropustná reaktivní bariéra s nepropustnými podzemními stěnami 7. Znečištěná podzemní voda je následně sváděna k ústí 8 trychtýře, neboť ostatní stěny bariéry 2 jsou nepropustné. Tento případ je znázorněn na obr. 5. Podzemní reakční propustná bariéra 2 obsahuje náplň 1, která je tvořena směsí kausticky kalcinovaného magnezitu a částic polyethylen-tereftalátu, které jsou tvořeny drtí z PET lahví. Částice jsou různých rozměrů s velikostí v rozmezí od 2 cm² do 14 cm². Náplň 1 je do reaktivní bariéry 2 volně vsypána až na úroveň nepropustného podloží 3. Po vyčerpání srážecí kapacity náplně 1 se náplň 1 zcela vyjme a vsype se náplň 1 nová. V jiných příkladech provedení se může náplň 1 použít ve formě kazet 4 s vodopropustnými stěnami na bázi síťoviny, jak je zobrazeno na obr. 4. Následně se mohou kazety 4 po nasycení sorpční kapacity náplně 1 volně vyjímat. Tato náplň 1 následně odstraňuje z podzemních vod kontaminující látky, a to zejména těžké kovy.

Průmyslová využitelnost

Náplň propustné reaktivní bariéry pro sanaci znečištěné podzemní vody lze využít v různých sanačních a čistírenských technologiích konstruovaných pro odstraňování těžkých kovů či jiných polutantů. Díky možnosti výměny náplně po nasycení její sorpční kapacity lze ji využít i v průmyslu produkujícím znečištění s obsahem kovů či vytvoření kontinuálního provozu.

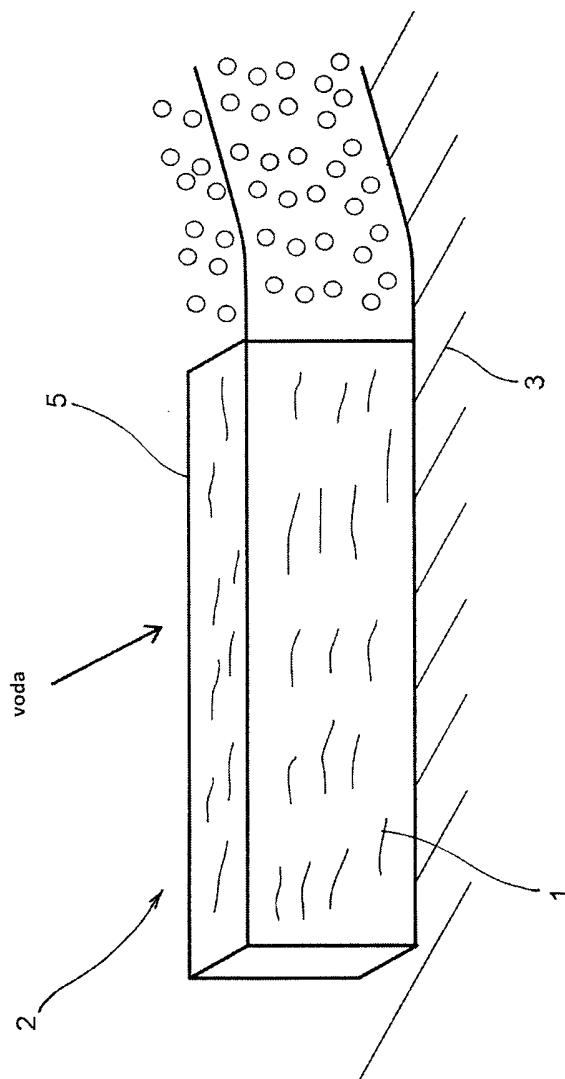
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Náplň (1) propustné reaktivní bariéry (2) pro sanaci znečištěné podzemní vody tvořená směsí kausticky kalcinovaného magnezitu a alespoň jednoho polymerního materiálu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že polymerní materiál je na bázi polyethylenetereftalátu tvarovaného do částic miskovitého tvaru s velikostí povrchu od 1 cm² do 30 cm² a tloušťkou do 0,5 mm, přičemž obsah kausticky kalcinovaného magnezitu ve směsi je v rozmezí od 5 do 90 % obj. a obsah částic polyethylenetereftalátu ve směsi je v rozmezí od 10 do 95 % obj.
2. Náplň podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že kausticky kalcinovaný magnezit je ve formě prášku nebo granulí.
3. Náplň podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že částice na bázi polyethylenetereftalátu jsou tvořeny drtí z PET lahví.
4. Způsob aplikace náplně (1) propustné reaktivní bariéry (2) pro sanaci znečištěné podzemní vody podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že náplň (1) se do propustné reaktivní bariéry (2) volně vsype až na úroveň nepropustného podloží (3) nebo se vloží do kazet (4) s vodopropustnými stěnami na bázi perforovaného plechu či síťoviny, které se následně uloží do propustné reaktivní bariéry (2), přičemž výška jednotlivých kazet (4) je uzpůsobena pro umístění dna kazety (4) do nepropustného podloží (3).
5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že náplň (1) se po nasycení její sorpční kapacity z propustné reaktivní bariéry (2) zcela nebo částečně vyjme a vsype se do propustné reaktivní bariéry (2) nová náplň (1) nebo se kazeta (4) s náplní (1) po nasycení její sorpční kapacity vyjme zcela nebo částečně a následně se do propustné reaktivní bariéry (2) uloží kazeta (4) s novou náplní (1).
6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že náplň (1) se uloží do propustné reaktivní bariéry (2) typu drén-brána (5), přičemž drén se vyhloubí v linii oddělující znečištěné území od okolního prostředí po celém obvodu znečištěného území nebo alespoň v části obvodu nacházející se ve směru proudění podzemní vody.
7. Způsob podle nároku 4 nebo 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že náplň (1) se uloží do propustné reaktivní bariéry (2) typu trychtýř-brána (6) do propustné části trychtýře, přičemž nepropustná podzemní stěna (7) se vyhloubí napříč směru proudění podzemní vody.
8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že náplň (1) se po nasycení její sorpční kapacity vymění za novou náplň (1) pouze v ústí (8) trychtýře za vzniku samotěsnicí polopropustné reaktivní bariéry pro průchod znečištěné vody ústím (8) trychtýře.
9. Způsob podle nároku 4 nebo 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že náplň (1) se uloží do propustné reaktivní bariéry (2) typu linie vrtů (9).

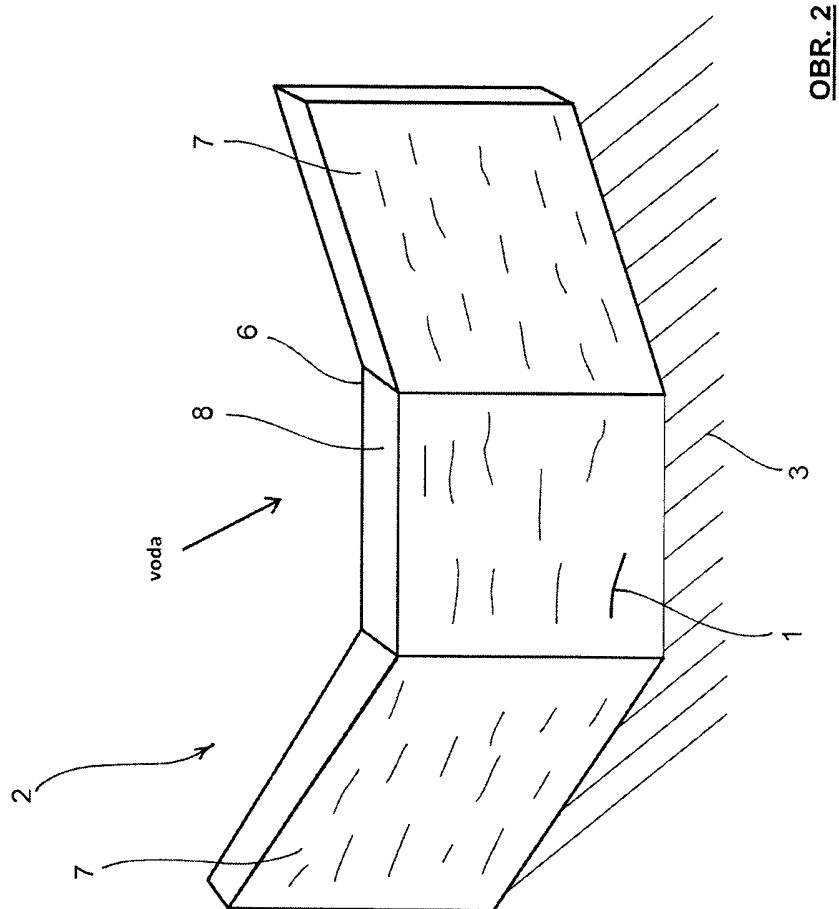
10 výkresů

Přehled vztahových značek:

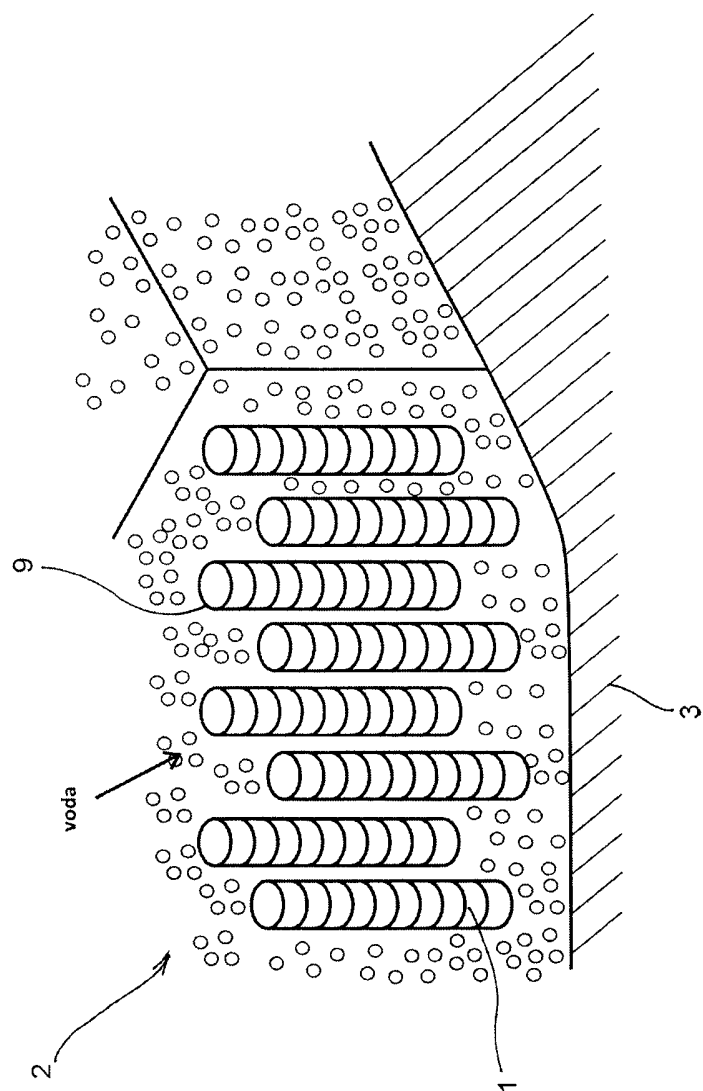
	1	náplň
	2	propustná reaktivní bariéra
5	3	nepropustné podloží
	4	kazeta
	5	typ drén-brána
	6	typ trychtýř-brána
	7	nepropustná podzemní stěna
10	8	ústí trychtýře
	9	typ linie vrtů
	10	přečištěná voda
	11	kontrolní vrt pro sledování spotřeby a stavu náplně
	12	kontrolní vrt pro sledování znečištění před vstupem do bariéry
15	13	kontrolní vrt pro sledování účinnosti čištění a výstupu vody z bariéry



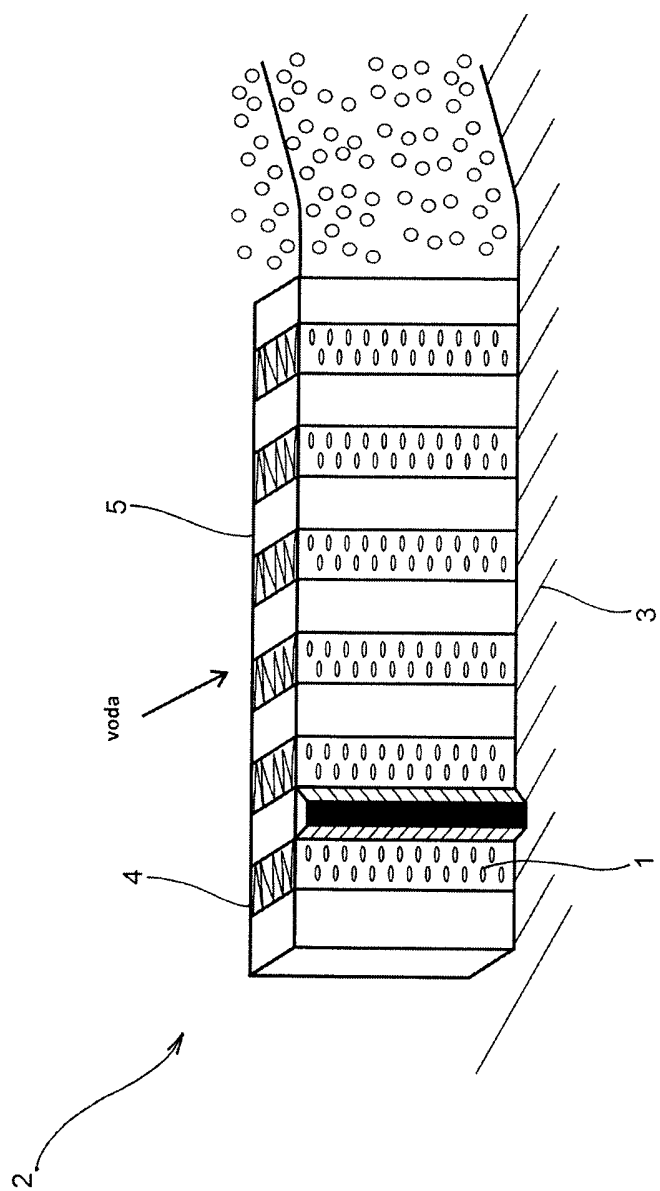
OBR. 1



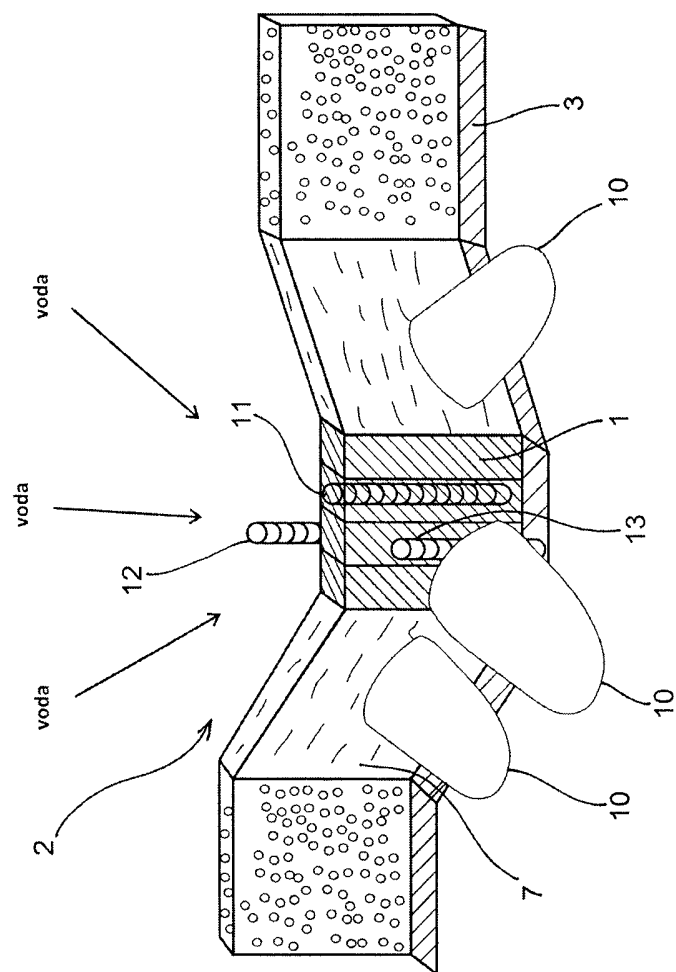
OBR. 2



OBR. 3



OBR. 4

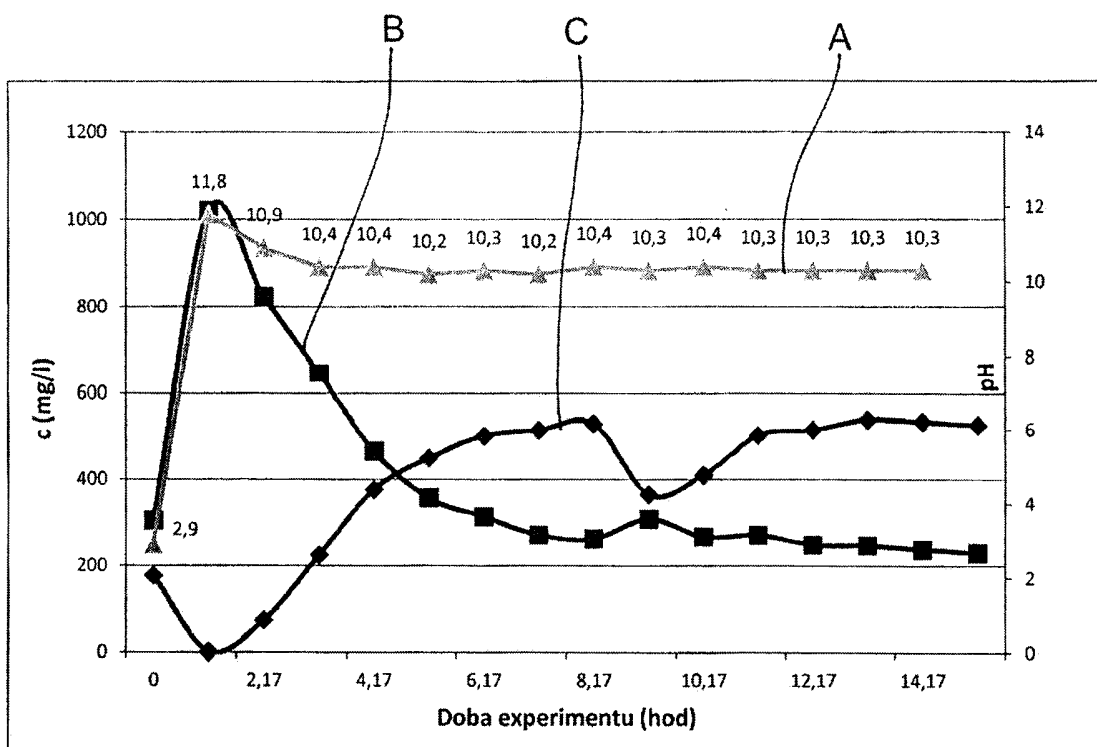


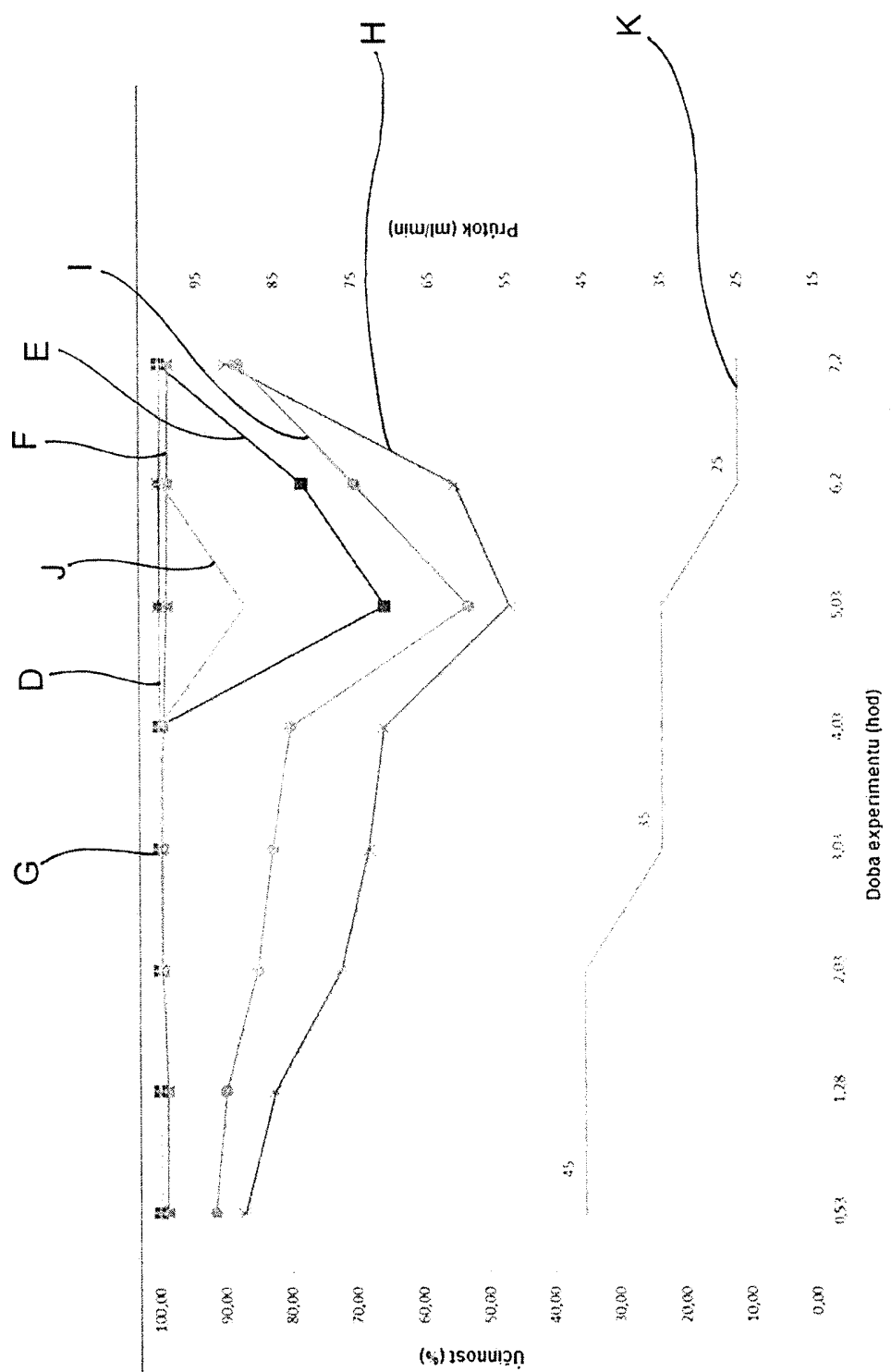
OBR. 5

	Porcelánové Raschigové kroužky	Štěrk	Dřevěné hoblíny	Konopné zbytky	drť z PET lahví
Mezerovitost (%)	72,5	42,6	79,5	55,8	76

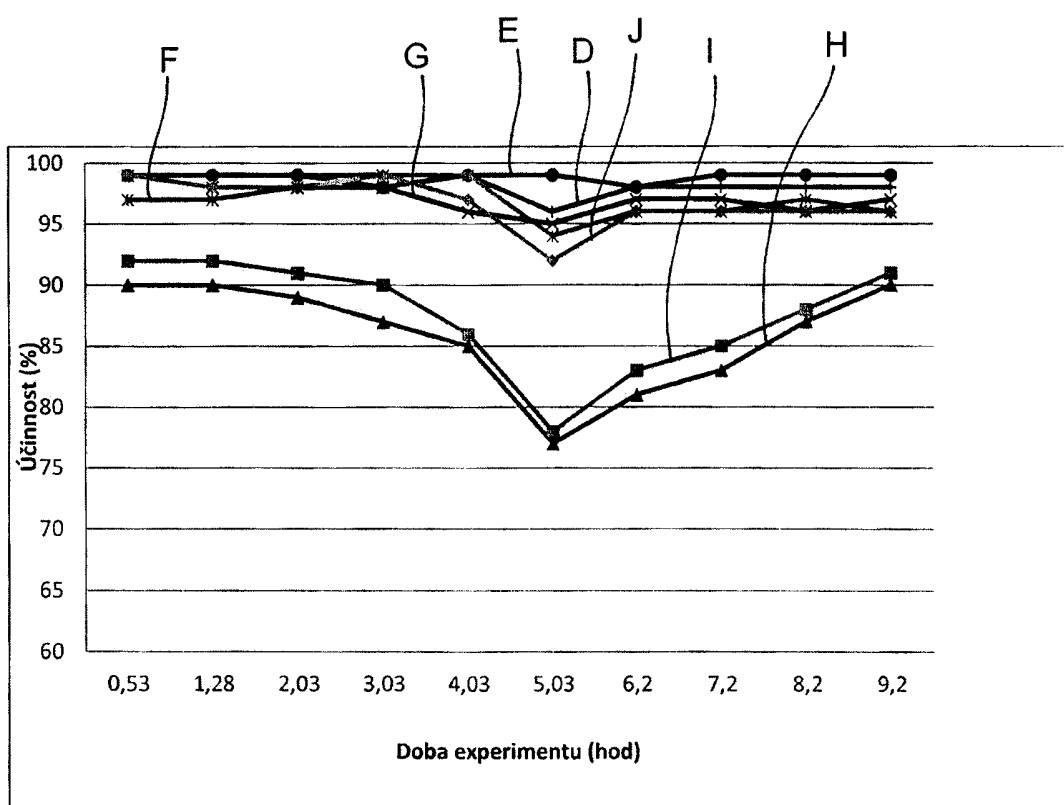
OBR. 6

Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
66,3	0,15	333,9	7,5	103,9	188,0	37,2	0,07	6,6

OBR. 7**OBR. 8**

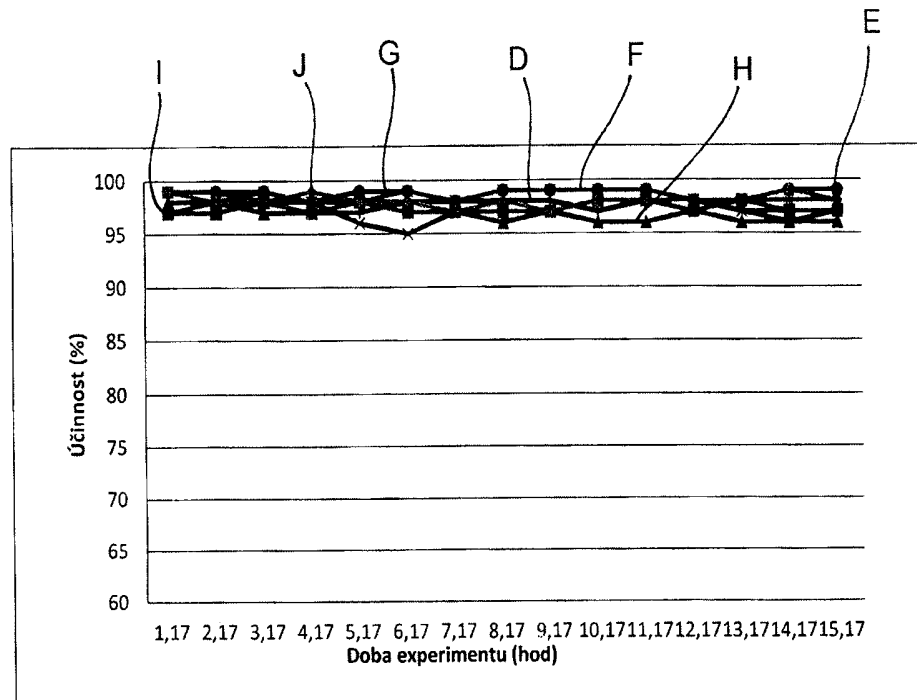
OBR. 9

Doba experimentu (hod)	pH	Průtok (ml/min)	Doba experimentu (hod)	pH	Průtok (ml/min)
0,53	9,2	45	4,03	8,6	35
1,28	7,9	45	5,03	8,5	35
2,03	7,3	45	6,2	9	25
3,03	8,3	35	7,2	9,2	25

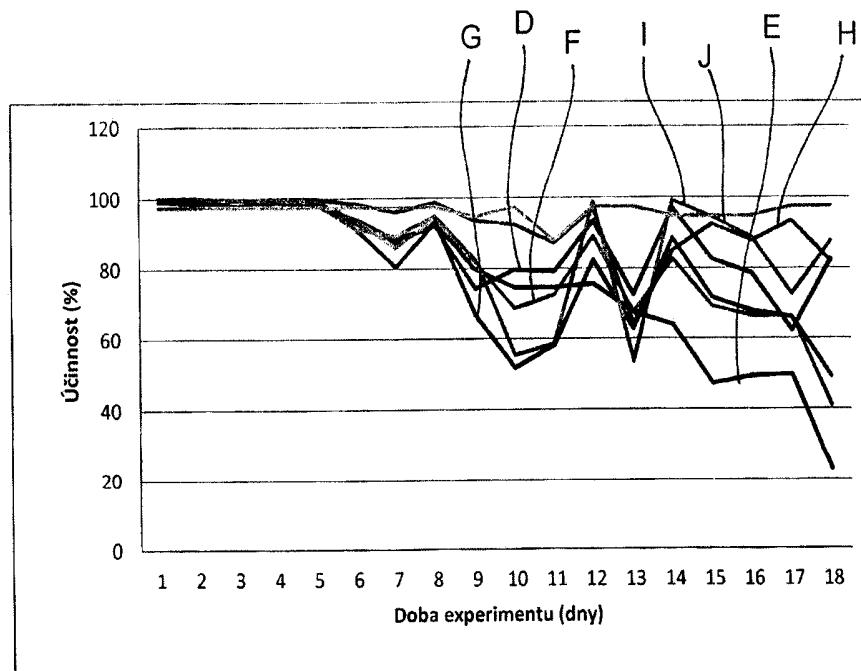
OBR. 10**OBR. 11**

Doba experimentu (hod)	pH	Průtok (ml/min)	Doba experimentu (hod)	pH	Průtok (ml/min)
0,53	9,4	45	5,03	7,6	35
1,28	8,6	45	6,2	9,1	25
2,03	7,8	45	7,2	9,4	25
3,03	7,9	35	8,2	9,5	25
4,03	7,8	35	9,2	9,5	25

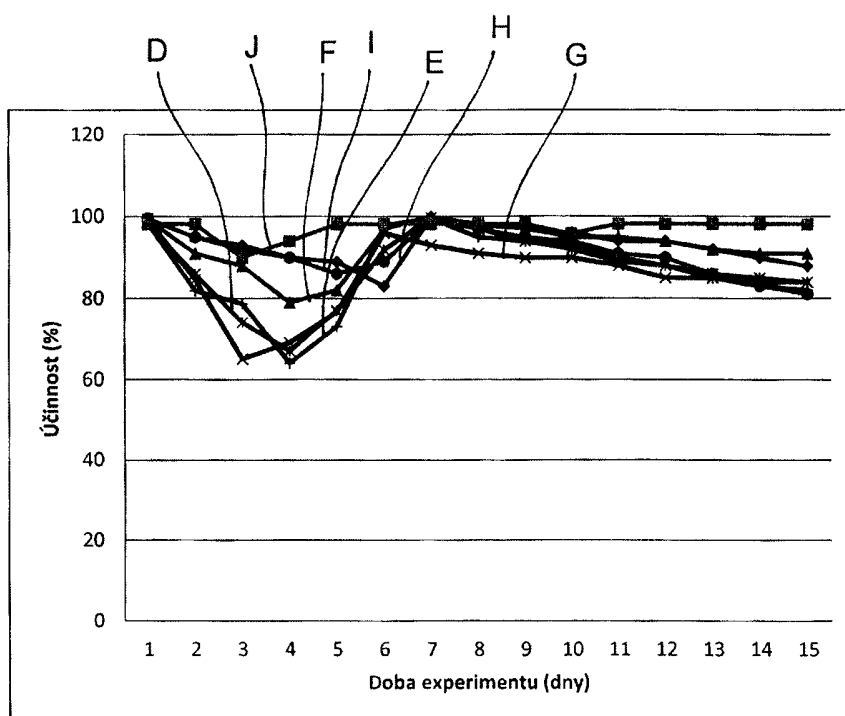
OBR. 12



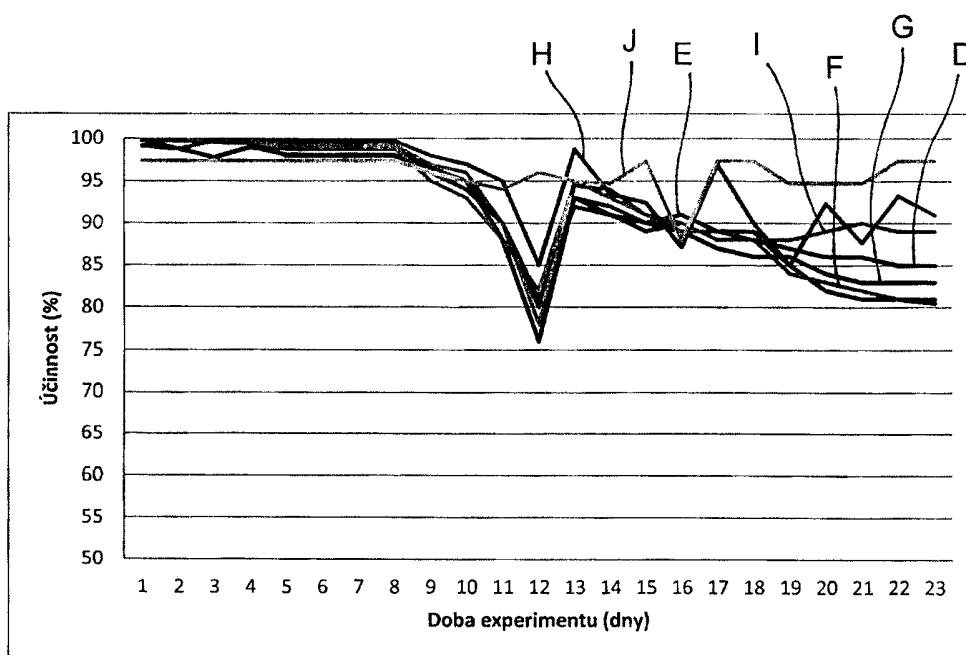
OBR. 13



OBR. 14



OBR. 15



OBR. 16

Konec dokumentu