

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11.06.2002**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č. 7/2004)

(21) Číslo dokumentu:

2002-2028

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 09 B 3/00

B 09 C 1/10

\\B 09 C 101:00)

(71) Přihlašovatel:

KAP, s. r. o., Liberec, CZ

(72) Původce:

Herčík Ferdinand, Liberec, CZ

Macháčková Jiřina, Liberec, CZ

(74) Zástupce:

Herčík Ferdinand RNDr., Londýnská 51/2, Liberec,
46011

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Sanace chlorovaných uhlovodíků a Cr^{VI} v
podzemních vodách a zeminách v redukčních
podmínkách aplikací syrovátky a melasy**

(57) Anotace:

Vynález řeší sanaci zemin a podzemních vod kontaminovaných chlorovanými uhlovodíky a Cr^{VI}, nebo jednou z těchto látek, vytvořením redukčního prostředí. V redukčních podmínkách se chlorované uhlovodíky vlivem anaerobních bakterií rozkládají na neškodné látky, tzv. metoda reduktivní dehalogenace. Toxický Cr^{VI} se v redukčním prostředí transformuje na méně toxický Cr^{III}, který se stabilizuje v místě kontaminace. Princip metody spočívá v řízeném zavádění syrovátky nebo řepné cukrovarnické melasy do kontaminovaných podzemních vod a zemin s cílem vyvolat a dlouhodobě udržet redukční prostředí. Tyto látky se v sanační praxi v ČR ani ve světě dosud nepoužívaly.

CZ 2002 - 2028 A3

Sanace chlorovaných uhlovodíků a Cr^{VI} v podzemních vodách a zeminách v redukčních podmínkách aplikací syrovátky a melasy

1. Oblast techniky

Vynález řeší sanaci zemin a podzemních vod kontaminovaných chlorovanými alifatickými uhlovodíky resp. etheny (dále jen CIU) a chromu Cr^{VI} (nebo jednou z těchto látek) vytvořením redukčního prostředí. Mezi chlorované etheny se řadí tetrachlorethen (PCE), trichlorethen (TCE), izomery dichlorethenu (1,1 DCE, cis 1,2 DCE, trans 1,2 DCE) a vinylchlorid (VC). V redukčních podmínkách se CIU působením anaerobních bakterií rozkládají na neškodné látky. Cr^{VI} se v redukčním prostředí stabilizuje a transformuje se na méně toxický Cr^{III} .

Princip metody spočívá v řízeném zavádění syrovátky nebo řepné cukrovarnické melasy do kontaminovaných podzemních vod a zemin s cílem vyvolat a dlouhodobě udržet redukční prostředí. Tyto látky se v sanační praxi v ČR ani ve světě dosud nepoužívaly.

2. Dosavadní stav techniky

Kontaminace zemin a podzemních vod CIU a Cr^{VI} se v průmyslových závodech vyskytuje často společně v místech, kde se prováděly povrchové úpravy kovů (odmašťovny a chromovny). Při těchto činnostech uniklo do podzemních vod často velké množství PCE nebo TCE z odmašťovacích zařízení a Cr^{VI} z chromových lázní.

V posledním desetiletí se v zahraničí rozšířilo používání biologických metod reduktivní dehalogenace pro odstranění kontaminace podzemní vody CIU, resp. stabilizace Cr^{VI} . Tyto postupy jsou při sanaci znečištění většinou účinnější a levnější než klasické sanační metody spočívající v dlouhodobém čerpání a čištění podzemních vod.

Společnost KAP, s.r.o., Praha aplikovala v letech 2000 - 2002 metodu reduktivní dehalogenace na dvou lokalitách. V závodě, ABB v Jablonci nad Nisou se aplikovala syrovátka, v závodě Monroe v Hodkovicích n. Mohelkou se aplikovala řepná melasa. Sanace byla již v obou závodech úspěšně ukončena.

Podle literární rešerše jsme ověřili, že v zahraničí se k reduktivní dehalogenaci v provozním měřítku používala melasa z vyráběná výhradně z cukrové třtiny. Melasa vyrobená z řepy cukrovky se v literárních údajích neuvádí.

Syrovátka byla podle literárních údajů testována pouze v laboratorním měřítku, jako jeden z dostupných organických substrátů pro reduktivní dehalogenaci (Wickramanayake 2000). V provozním měřítku se syrovátka k sanaci CIU reduktivní dehalogenací zatím nepoužívala.

3. Podstata vynálezu

Pro podporu reduktivní dehalogenace k sanaci CIU resp. Cr^{VI} se používají různé organické substráty – cukrovarnická třtinová melasa, metanol, mléčnan, kvasničný extrakt, rostlinné oleje a další látky.

Společnost KAP, s.r.o., Praha ověřila v provozním měřítku použití dvou nových substrátů – syrovátky a řepné melasy. Tyto substráty se dosud v ČR ani ve světě k sanaci podzemních vod kontaminovaných CIU nepoužívaly.

Princip reduktivní dehalogenace spočívá v tom, že chlorované uhlovodíky jsou v anaerobním prostředí některými mikroorganismy při respiraci využívány jako alternativní akceptor elektronu. Atomy chloru jsou v molekule CIU nahrazovány vodíkem. Reduktivní dehalogenací dochází k postupné transformaci PCE na TCE, dále na DCE (především 1,2 cis DCE), VC až ethen.

Pro optimální průběh tohoto procesu je nutné pod hladinou podzemních vod vytvořit redukční, anaerobní prostředí, čehož se dosáhne aplikací snadno biologicky rozložitelných látek s obsahem minerálních živin. Aplikovaný substrát také slouží jako zdroj vodíkových iontů a donor elektronu při vlastní dehalogenaci.

Pro hodnocení průběhu biologické sanace je určující sledování vzájemného poměru jednotlivých CIU. Pro první krok sanace je charakteristická transformace PCE až na 1,2 cis DCE. Koncentrace PCE a TCE klesají na jednotky až desítky $\mu\text{g/l}$, koncentrace DCE narůstá, někdy i překračuje koncentraci vyšších CIU. V druhé fázi následuje transformace DCE na VC až ethylen a pokles koncentrací všech CIU.

Délka sanačního procesu je závislá na koncentracích kontaminantů, propustnosti a složení hornin. Reduktivní dehalogenace pomocí melasy probíhala 2 roky, pomocí syrovátky 1 rok. Při aplikaci melasy však byly vyšší vstupní koncentrace CIU.

Výhodou uváděných substrátů je jejich nízká cena a poměrně snadná dostupnost na trhu. Zejména syrovátka je velmi levná a dostupná.

4. Příklady provedení vynálezu

4.1 Aplikace syrovátky v závodě ABB s.r.o.

Syrovátka je vedlejší produkt mlékárenského průmyslu. Je to vodný roztok obsahující 6 až 7 % sušiny. Z uvedeného množství sušiny náleží 4 - 6 % laktóze, 0,7 % minerálním látkám z mléka (Cl^- , PO_4^{3-} , Na, Ca). Kyselina mléčná a mléčné bakterie tvoří 0,1- 0,3 %. Obsah kaseinu je 0,1 %.

Organické látky obsažené v syrovátce patří k biologicky snadno rozložitelným. Poměr BSK_5/TSK laktózy je 0,54, tzn., že teoretický poločas setrvání laktózy ve vodě v aerobních podmínkách by byl přibližně 5 dnů. Anaerobní procesy mají řádově nižší intenzitu, teoretický poločas setrvání lze tedy předpokládat cca 50 dnů. Při provozní aplikaci syrovátky byla

rychlost odbourávání organiky vyšší – během 1 měsíce klesla koncentrace organických látek (sledováno jako CHSK_{Cr}) na cca 7 % původní hodnoty.

Infiltrace syrovátky jako klíčový krok sanace vyvolá přechodné zvýšení hodnoty CHSK_{Cr} podzemní vody. Aplikované organické látky se v průběhu několika měsíců působením mikroorganismů rozloží. Sanační firma ověřila, že pro účinnou dehalogenaci (až k ethenu) je v sanovaném kolektoru nutno dosáhnout koncentrace substrátu cca 1 – 5 g/l (sledováno jako CHSK_{Cr}).

Čistá přefiltrovaná syrovátka se neředěná infiltruje do podzemních vod pomocí sanačních hydrogeologických vrtů, horizontálních drénů, air spargingových vrtů (vrty pro vhánění stlačeného vzduchu do podzemních vod) nebo pomocí speciálních infiltračních vrtů, popř. zarážených sond. Množství syrovátky se volí tak, aby se po dobu minimálně jednoho roku udržela v podzemní vodě koncentrace CHSK_{Cr} v rozmezí 1 – 5 g/l. V závodě ABB byla syrovátka aplikována v průběhu 1 roku ve čtyřech dávkách. Do každého vrtu byly infiltrovány celkem 4 m³ syrovátky.

Hodnocení účinnosti sanace

Pro hodnocení kinetiky a účinnosti reduktivní dehalogenace je zásadní sledování změn koncentrací a vzájemného poměru jednotlivých CIU. Rozklad probíhá v řadě PCE, TCE, DCE (zejm. 1,2 cis- DCE), VC a ethen.

Prvním důkazem úspěšně zahájeného biodegradačního procesu je výrazný pokles koncentrací PCE a TCE (o 2 – 3 řády), spojený s nárůstem koncentrací 1,2 cis DCE (do úrovně vstupních koncentrací PCE a TCE, někdy i mírně výše). K této transformaci dochází po 2 – 4 měsících od zahájení sanace.

Další fází je transformace DCE přes vinylchlorid na ethen. Ta je charakteristická nárůstem koncentrace VC (někdy řádově dosahuje DCE, nebývá však vyšší). Následuje pokles koncentrací obou CIU, viz grafy 1, 2.

4.2 Aplikace cukrovarnické melasy vyrobené z cukrové řepy v závodě Monroe Czechia s.r.o.

Cukrovarnická řepná melasa obsahuje vysoký podíl jednoduchých cukrů (sacharóza) a také potřebné biogenní prvky.

Složení melasy – podle údajů z cukrovaru Dobruška:

sacharóza	48%
polysacharidy a bílkoviny	20 %
voda	32%

Stopové prvky: K_2O , NaO, Ca_2O , MgO, P_2O_5 , SO_3

Reduktivní dehalogenace CIU

Postup reduktivní dehalogenace s použitím melasy je obdobný postupu při aplikaci syrovátky. Cílem je aplikovat do horninového prostředí takové množství substrátu, který zajistí vytvoření a udržení redukčních, anaerobních podmínek nezbytných pro průběh biodegradačního procesu.

Při dehalogenaci se v jedné části závodu zasakoval vodný roztok melasy 1:10 do sítě injektážních vrtů, v druhé části byla melasy přidávána do čerpané podzemní vody, která se opětovně zasakovala (tzv. recirkulační čerpání).

Průběh dehalogenace na lokalitě ukazují grafy 3, 4. Graf 3 znázorňuje průběh biodegradace ve vrtu AS-1. Vrt je umístěn ve zdrojové oblasti kontaminace, v místě maximálního znečištění. Reduktivní dehalogenace zde zatím neproběhla kompletně, sanace je v terminální fázi odbourávání DCE a vinylchloridu. Graf 4 znázorňuje úplný průběh dehalogenace ve vrtu AS-3. Vstupní koncentrace byly v řádu tisíců ug/l, výsledné koncentrace PCE a TCE jsou nižší než 10 ug/l, DCE a VC jsou v řádu stovek ug/l. Z grafu je dobře patrný nárůst a pokles 1,2 cis DCE ve druhé fázi biodegradace. VC byl zachycen již v závěrečných nízkých koncentracích, graf nezachytil úplný vývoj VC kvůli delšímu intervalu monitoringu.

Koncentrace chloridů se v průběhu sanace zvýšila oproti vstupním hodnotám 2-5x, což indikuje uvolňování chloridových iontů při reduktivní dehalogenaci. Postupný přechod zvodně do redukčních podmínek potvrdil pokles redox potenciálu. Průběh respiračních procesů s využitím alternativních akceptorů elektronů dokumentuje i detekce sulfanu a methanu v podzemní vodě. V září 2001 byl v vrtech detekován pouze sulfan, methan byl v air spargingových vrtech detekován až při posledním vzorkování (březen 2002).

V air spargingových vrtech byl semikvantitativně stanoven také obsah ethylenu, což potvrzuje odbourávání CIU na lokalitě až do finálního neškodného produktu.

Redukce Cr^{VI}

Při přechodu zvodně do redukčních podmínek dochází po zavedení substrátu k redukci šestimocného chromu na trojmocný. Trojmocný chrom se silněji sorbuje a tvoří málo rozpustné sraženiny, což má za důsledek výrazné snížení koncentrací celkového i šestimocného chromu v podzemní vodě (viz tabulka). Trojmocný chrom má také oproti šestimocnému výrazně nižší toxicitu.

Tab. 1 Koncentrace chromu v podzemní vodě

vrt	datum odběru	Cr	Cr ^{VI}
		mg/l	
R-14	4.3.1997	0,42	0,21
R-14	11.12.1997	0,12	0,08
R-14	19.3.1998	0,21	0,21
R-14	5.10.1998	0,41	0,39
R-14	30.3.1999	0,7	0,68
R-14	19.10.1999	0,4	0,4
R-14	8.3.2000	0,22	0,22
R-14*	19.12.2000	<0,005	<0,005
R-14	21.3.2002	<0,005	<0,005

* reduktivní dehalogenace zahájena 06/2000

5. Patentové nároky

1. použití sladké nebo kyselé mléčárenské syrovátky jako organického substrátu pro sanaci chlorovaných uhlovodíků v kontaminované podzemní vodě a zemině metodou reduktivní dehalogenace
2. použití sladké nebo kyselé mléčárenské syrovátky jako organického substrátu k vytvoření anoxického prostředí pro redukci toxického Cr^{IV} na Cr^{III} a jeho stabilizaci v horninách.
3. použití cukrovarnické melasy vyrobené z řepy cukrovky jako organického substrátu pro sanaci chlorovaných uhlovodíků v kontaminované podzemní vodě a zemině metodou reduktivní dehalogenace
4. použití cukrovarnické melasy vyrobené z řepy cukrovky jako organického substrátu k vytvoření anoxického prostředí pro redukci toxického Cr^{IV} na Cr^{III} a jeho stabilizaci v horninách.

V Praze 6.6.2002

Zpracovali:
RNDr. Ferdinand Herčík

Mgr. Jiřina Macháčková

tel.: 048/5100314
Středisko KAP Liberec
Londýnská 51/2
460 11 LiberecKAP, s.r.o., Praha
Trojská 92
171 00 Praha 7**KAP**spol. s r. o.
Trojská 92
171 00 PRAHA 7

5. Patentové nároky

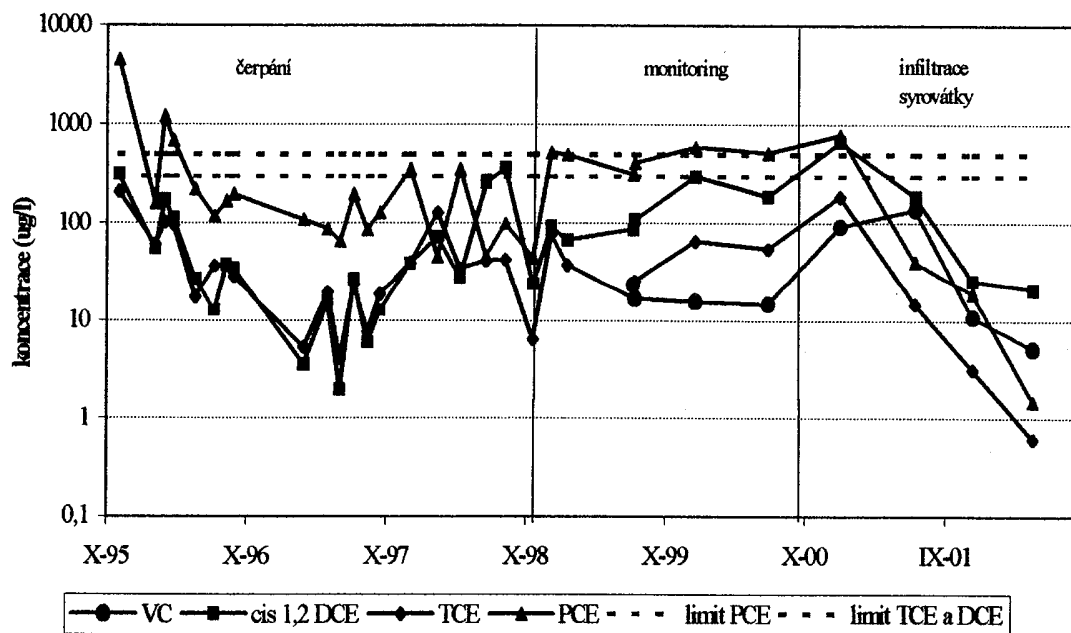
1. použití sladké nebo kyselé mléčárenské syrovátky jako organického substrátu pro sanaci chlorovaných uhlovodíků v kontaminované podzemní vodě a zemině metodou reduktivní dehalogenace
2. použití sladké nebo kyselé mléčárenské syrovátky jako organického substrátu k vytvoření anoxického prostředí pro redukci toxického Cr^{IV} na Cr^{III} a jeho stabilizaci v horninách.
3. použití cukrovarnické melasy vyrobené z řepy cukrovky jako organického substrátu pro sanaci chlorovaných uhlovodíků v kontaminované podzemní vodě a zemině metodou reduktivní dehalogenace
4. použití cukrovarnické melasy vyrobené z řepy cukrovky jako organického substrátu k vytvoření anoxického prostředí pro redukci toxického Cr^{IV} na Cr^{III} a jeho stabilizaci v horninách.

1/2

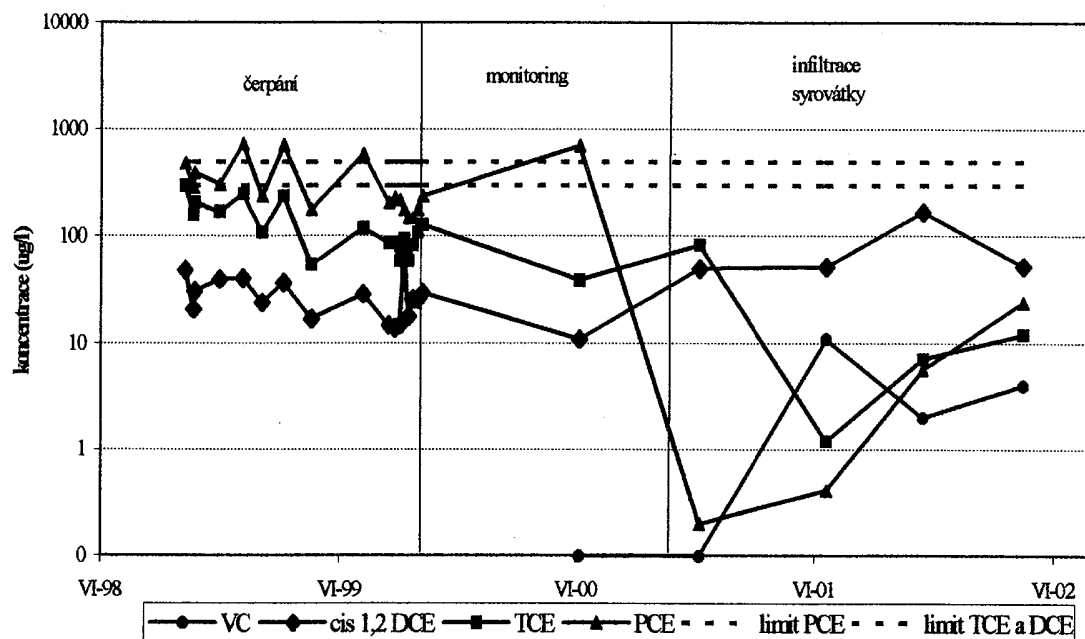
11.05.02

PV 2002-2028

Graf 1, lokalita ABB Jablonec n. Nisou, koncentrace chloroethenů ve vrtu EP-11



Graf 2, lokalita ABB Jablonec n. Nisou, koncentrace chloroethenů ve vrtu EP-44

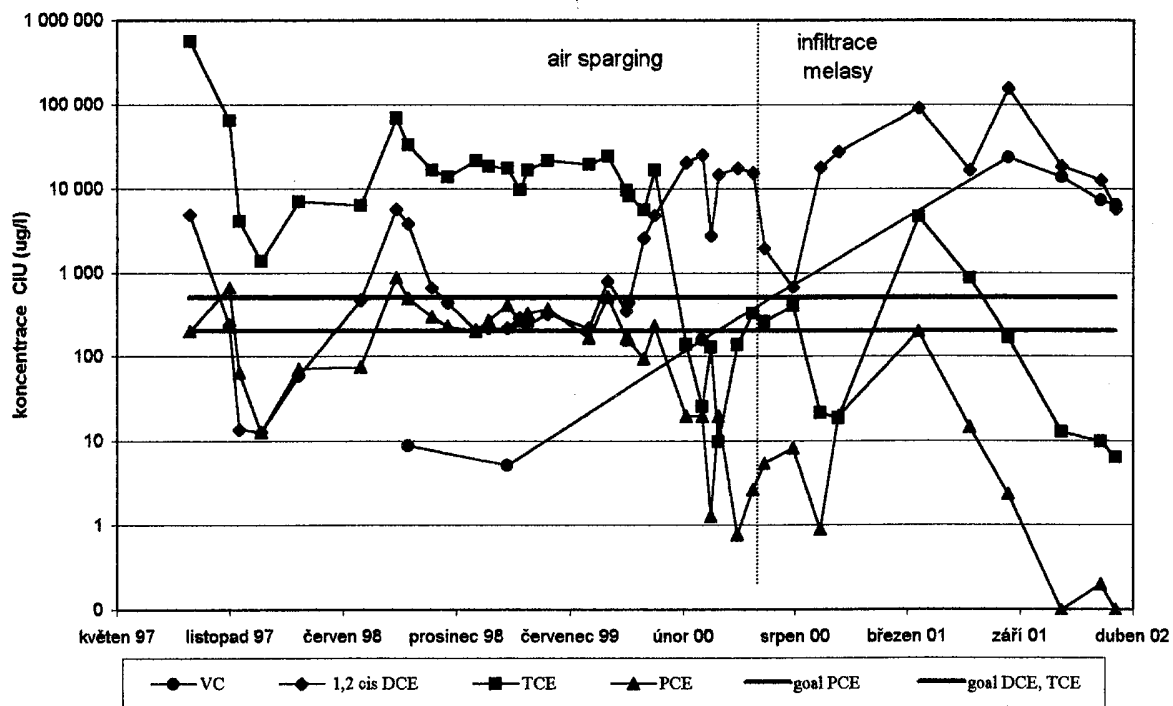


2/2

11.05.02

PV 2002-2028

Graf 3, lokalita Monroe, vývoj koncentrací chloroethenů ve vrtu AS-1



Graf 4, lokalita Monroe, vývoj koncentrací chloroethenů ve vrtu AS-3

