



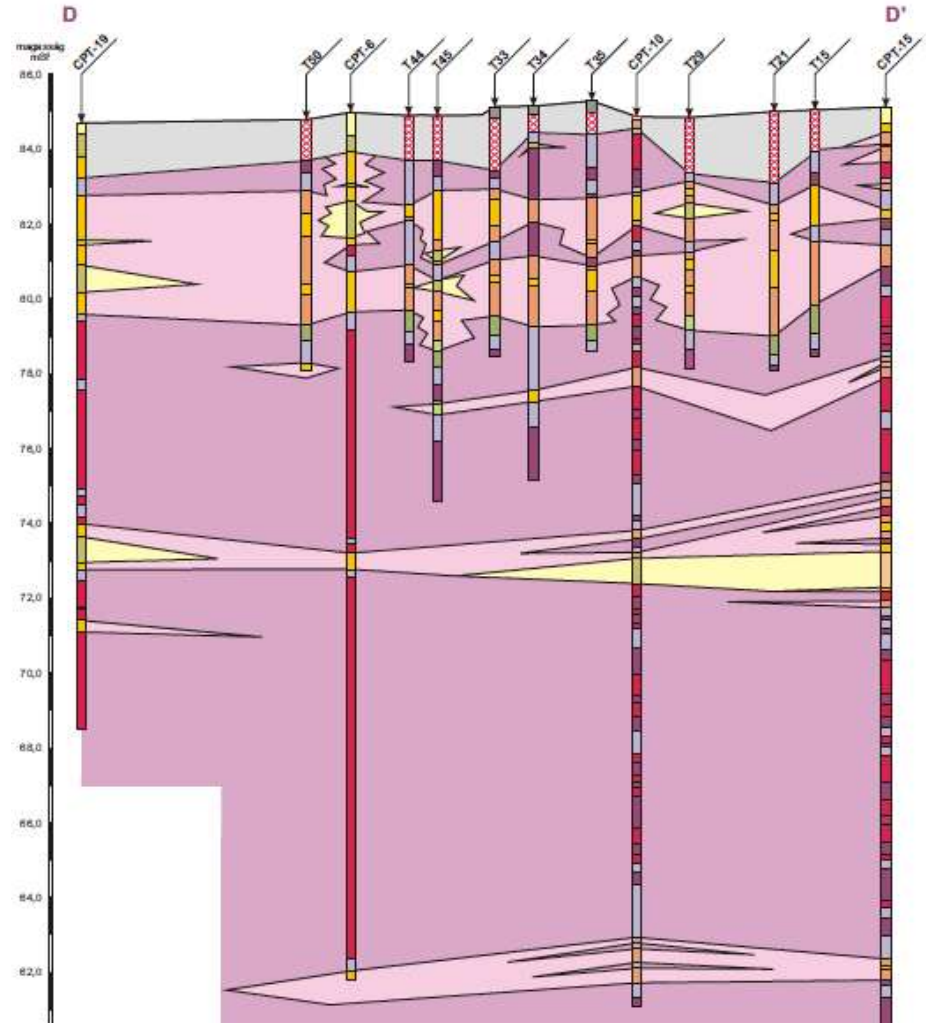
# **Klórozott szénhidrogénekkal és ásványolaj eredetű szénhidrogénekkal szennyezett területek in situ kármentesítése Terepi félüzemi kísérletek tapasztalatai**

**Halmóczy Szabolcs, Dr. Gondi Ferenc, Szabó Imre  
BGT Hungaria Kft.**

*Felszín Alatti Vizekért Alapítvány  
XIX. Konferencia a felszín alatti vizekről  
Siófok, 2012. március 27-28.*

# Klórozott alifás szénhidrogénekkal szennyezett terület földtani, vízföldtani jellemzői

- Heterogén, folyóvízi, ártéri környezetben lerakódott horizontálisan rétegzett laza törmelékes üledékekből álló összlet
- A legfelső viszonylag transzmisszív réteg (homokos kőzetliszt, kőzetlisztes homok és aprószemcsés homok) 2-5-6,0 m mélységközben
- A felszín alatti víz szintje felszín alatt 0,8-2,2 m mélységben jelentkezik
- Hidraulikus gradiens 0,002 m/m, csaknem pangó víz



- A kiválasztott reagens 5-45 mikrométer szemcsenagyságú elemi vas és növényi eredetű szerves szénforrás (elektron donor) keveréke.

- A reagens jelenlétében többféle fizikai, kémiai és mikrobiológiai folyamat zajlik egyidejűleg, és erősen redukzív környezet ( $E_h < -550$  mV) jön létre, amelyben gyorsan végbemegy a klórozott szénhidrogének teljeskörű lebomlása. A főbb folyamatok az alábbiak:

- közvetlen kémiai redukció  $\beta$ -elimináció révén. A  $\beta$ - elimináció során rövid felezési idejű vegyületek (diklóracetilén, klóracetilén, acetilén, etilén) keletkeznek, amelyek gyorsan lebomlanak széndioxidra, vízre és klorid ionra

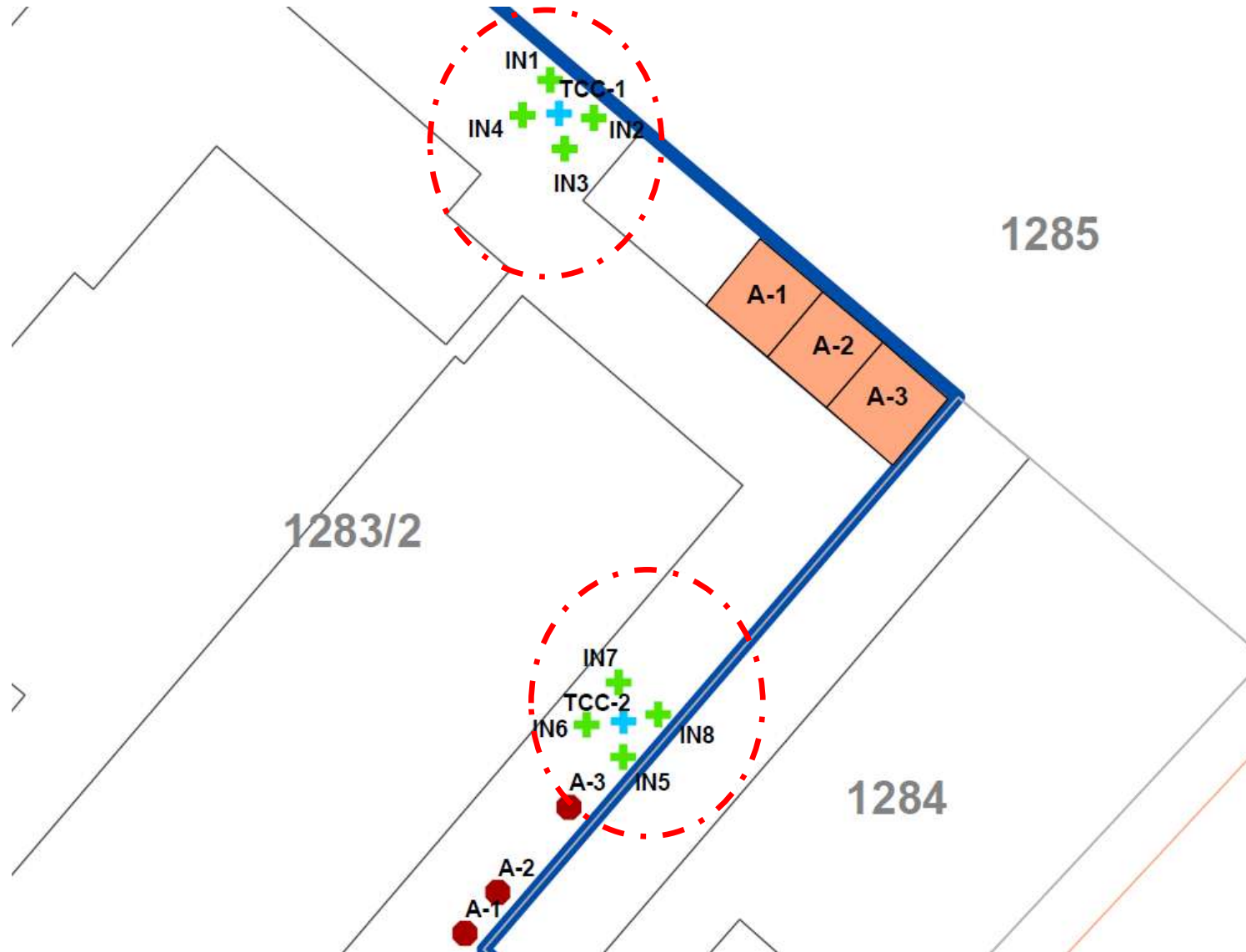
- a klórozott szénhidrogének redukciója oldott és csapadékként jelenlévő vasvegyületek ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) révén

- a szerves alkotó fermentációjából képződő illékony zsírsavak és hidrogén, mint elektron donorok stimulálják a klórozott szénhidrogének mikrobiológiai deklorinációját

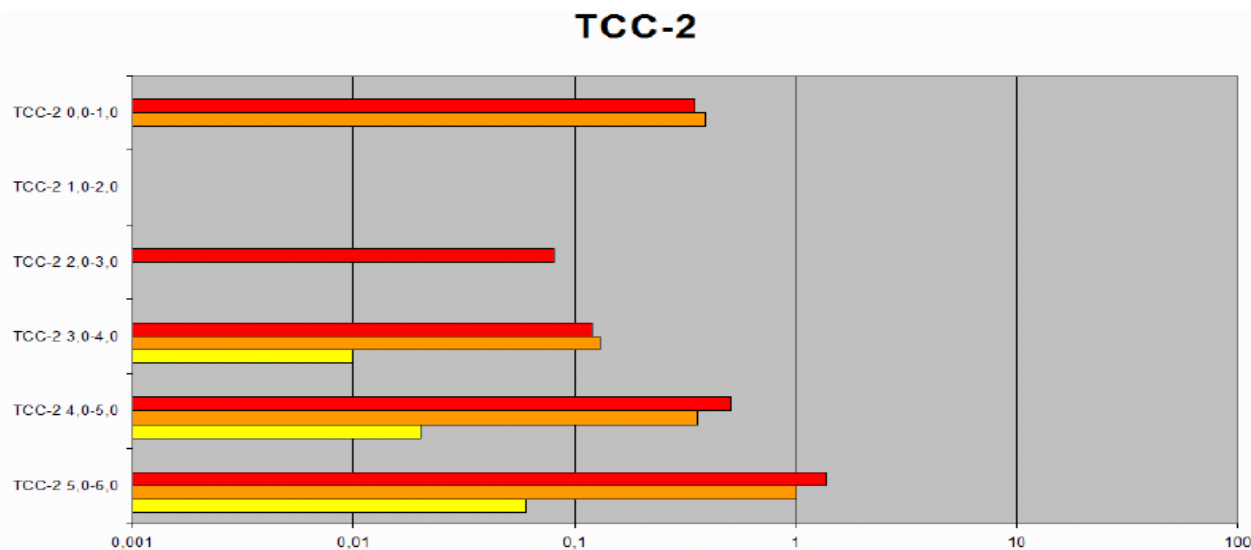
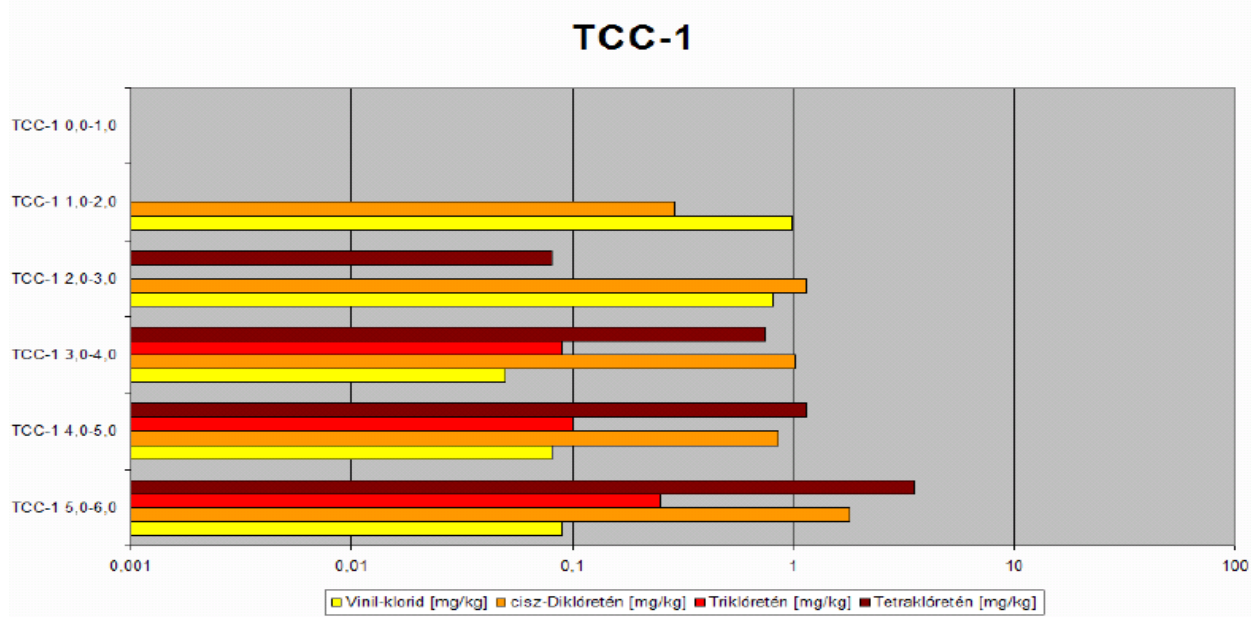
- az oxigén és egyéb elektron akceptorok (pl. nitrát, szulfát) biológiai alapú eltávolítása a rendszerből elsősorban a reagenst alkotó szerves anyag, másodsorban az elemi vas révén.

A klórozott szénhidrogének lebontása szempontjából lényeges fenti folyamatok egyidejűleg mennek végbe és szinergikusak, az egyes mechanizmusok részaránya nehezen számszerűsíthető, helyspecifikusan változik.

# In situ kísérletek helyszínei



# Szennyező anyagok eloszlása a földtani közegben a kísérleti cellák közepén



# In situ kísérlet: A vastartalmú reagens injektálás jellemzői

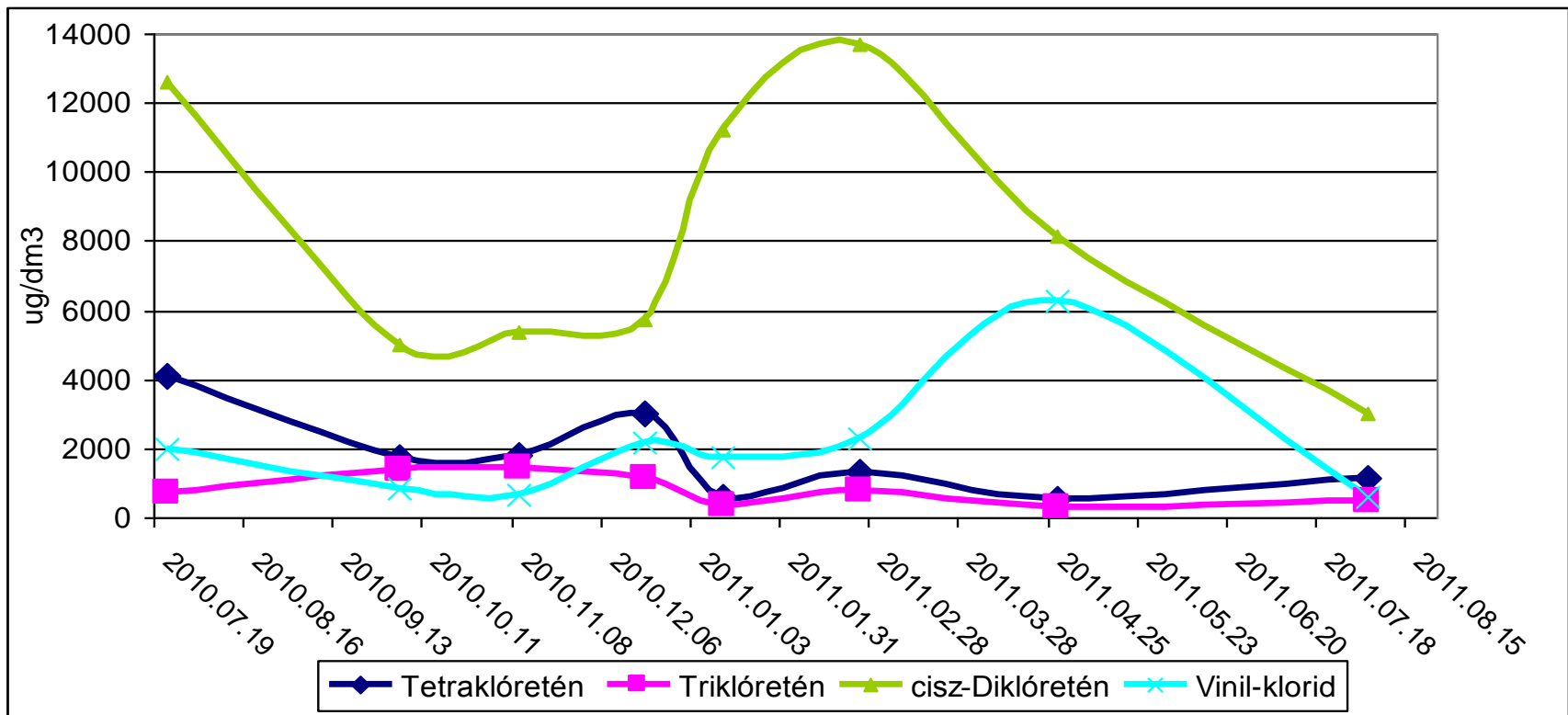


- Az injektálást szónikus fúróberendezéssel lesajtolt rudazaton és speciális injektálófejen keresztül, zagytartállyal felszerelt dugattyús szivattyúval végezték, részben állandó, részben pulzáló nyomással.
- A TCC-1 tesztcellában (gócterület) az injektáló pontokon 2,5-6,7 m mélységközben történt a vastartalmú reagens zagy injektálása alulról felfelé haladva, összesen 315 kg reagens és 1002,5 liter zagy került injektálásra 4 ponton.
- A TCC-2 tesztcellában (csóva) az injektáló pontokon 2,6-8,9 m mélységközben történt a vastartalmú reagens zagy injektálása alulról felfelé haladva, összesen 875 kg reagens és 2800 liter zagy került injektálásra 4 ponton.
- Az injektálás során 3-28 bar közötti volt az alkalmazott nyomás tartománya, és 10-20 bar közötti volt a leggyakrabban alkalmazott nyomás.
- Az injektálások időtartama furatonként 79-287 perc tartományban változott.
- A zagy injektálás térfogatárama 2,1-6,7 l/perc tartományban volt, általában 4 l/perc körüli térfogatáram volt a leggyakoribb.

# Reagens injektálás



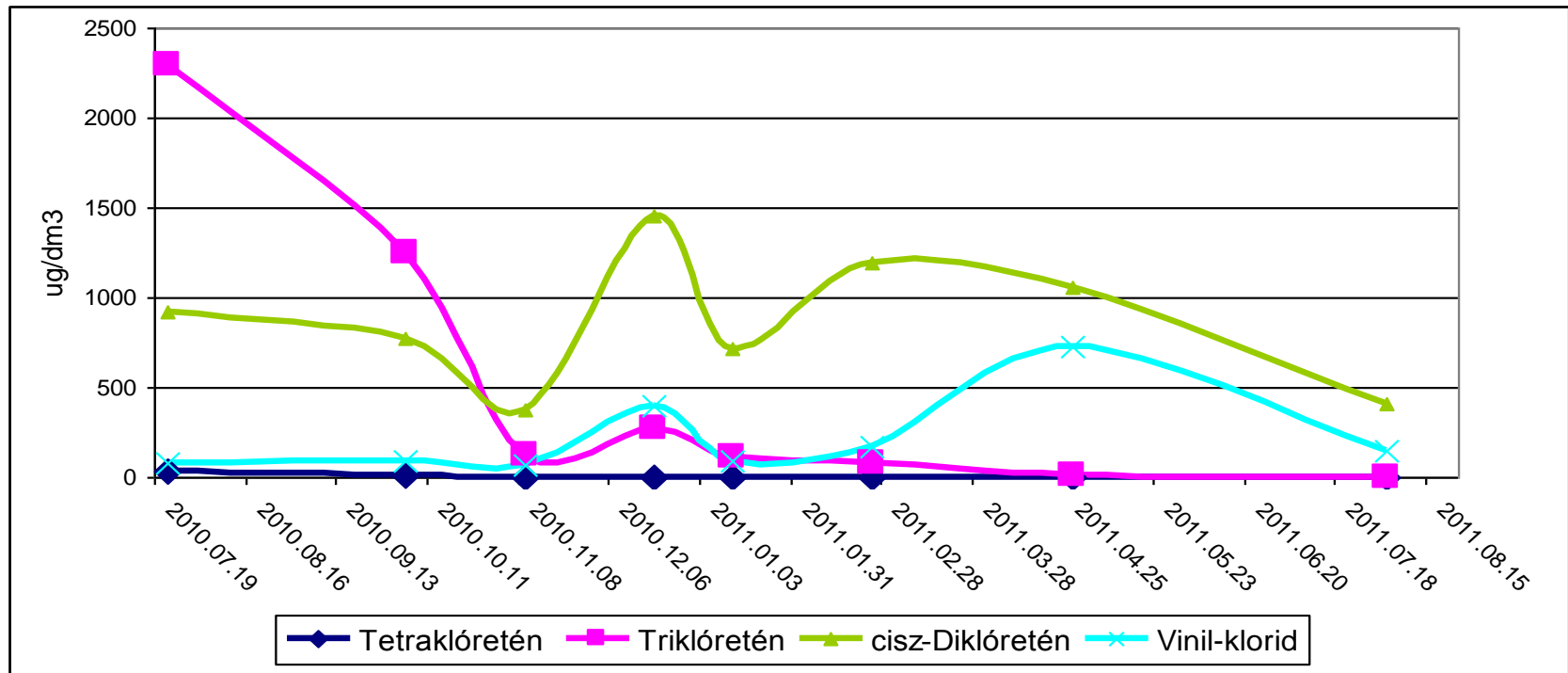
# Az in situ kezelés eredményei a TCC-1 cellánál („gócterület”)



A kisebb reagens dózist (0,2 % m/m)) kapott tesztcellában a TCC-1 jelű ponton 12 hónappal az injektálást követően

- a PCE koncentráció 4090 µg/dm<sup>3</sup> értékről 1130 µg/dm<sup>3</sup> értékre,
- a TCE koncentráció 720 µg/dm<sup>3</sup> értékről 492 µg/dm<sup>3</sup> értékre,
- a cisz1,2DCE koncentráció 12600 µg/dm<sup>3</sup> értékről 3040 µg/dm<sup>3</sup> értékre,
- a VC koncentráció 2020 µg/dm<sup>3</sup> értékről 629 µg/dm<sup>3</sup> értékre csökkent.

# Az in situ kezelés eredményei a TCC-2 cellánál („csóva”)



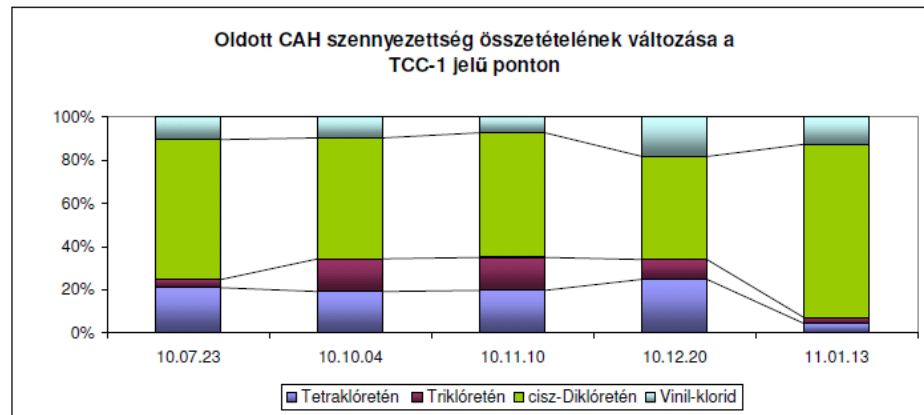
A nagyobb reagens dózist (1 % m/m) kapott tesztcellában a TCC-1 jelű ponton 12 hónappal az injektálást követően

- a PCE koncentráció 34,4 µg/dm<sup>3</sup> értékről 0,1 µg/dm<sup>3</sup> érték alá,
- a TCE koncentráció 2290 µg/dm<sup>3</sup> értékről 3,6 µg/dm<sup>3</sup> értékre,
- a cisz1,2DCE koncentráció 920 µg/dm<sup>3</sup> értékről 407 µg/dm<sup>3</sup> értékre,
- a VC koncentráció 83,5 µg/dm<sup>3</sup> értékről 151 µg/dm<sup>3</sup> értékre változott.

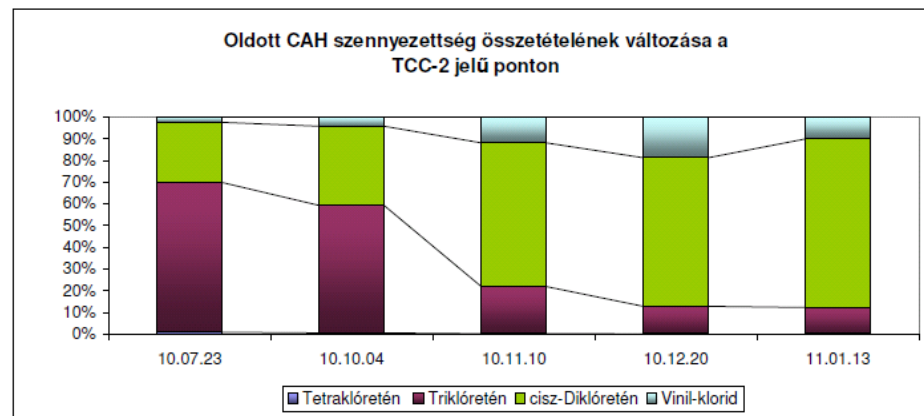
# A klórozott szénhidrogén szennyezettség összetételének változása az in situ kezelés során



- Az oldott szennyezettség összetétele alapvetően megváltozott az injektálást követően, a PCE, TCE részaránya csökkent, míg a cisz1,2DCE, VC részaránya nőtt.

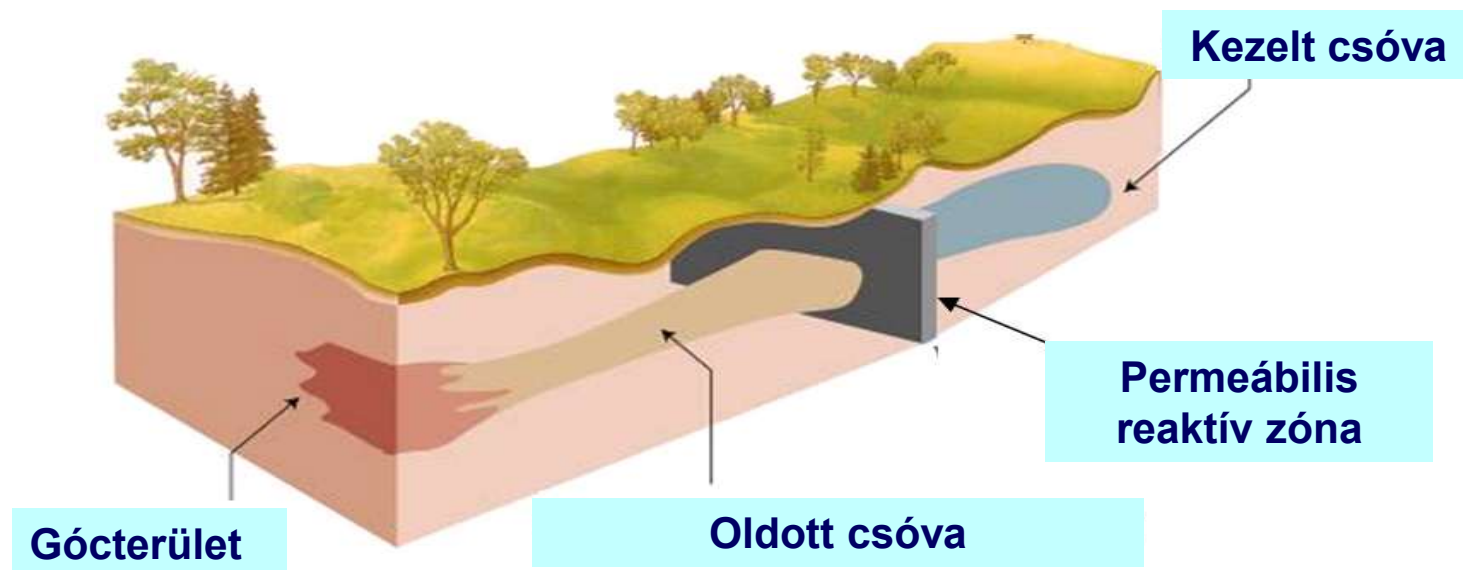


- A PCE és TCE bomlása a legelőrehaladottabb, ugyanakkor az előbbieknél hosszabb a cisz1,2DCE és VC felezési ideje, ezért bár nem akkumulálódnak e bomlástermékek, mégis lassabb a lebomlásuk sebessége a PCE, TCE vegyületekhez képest.



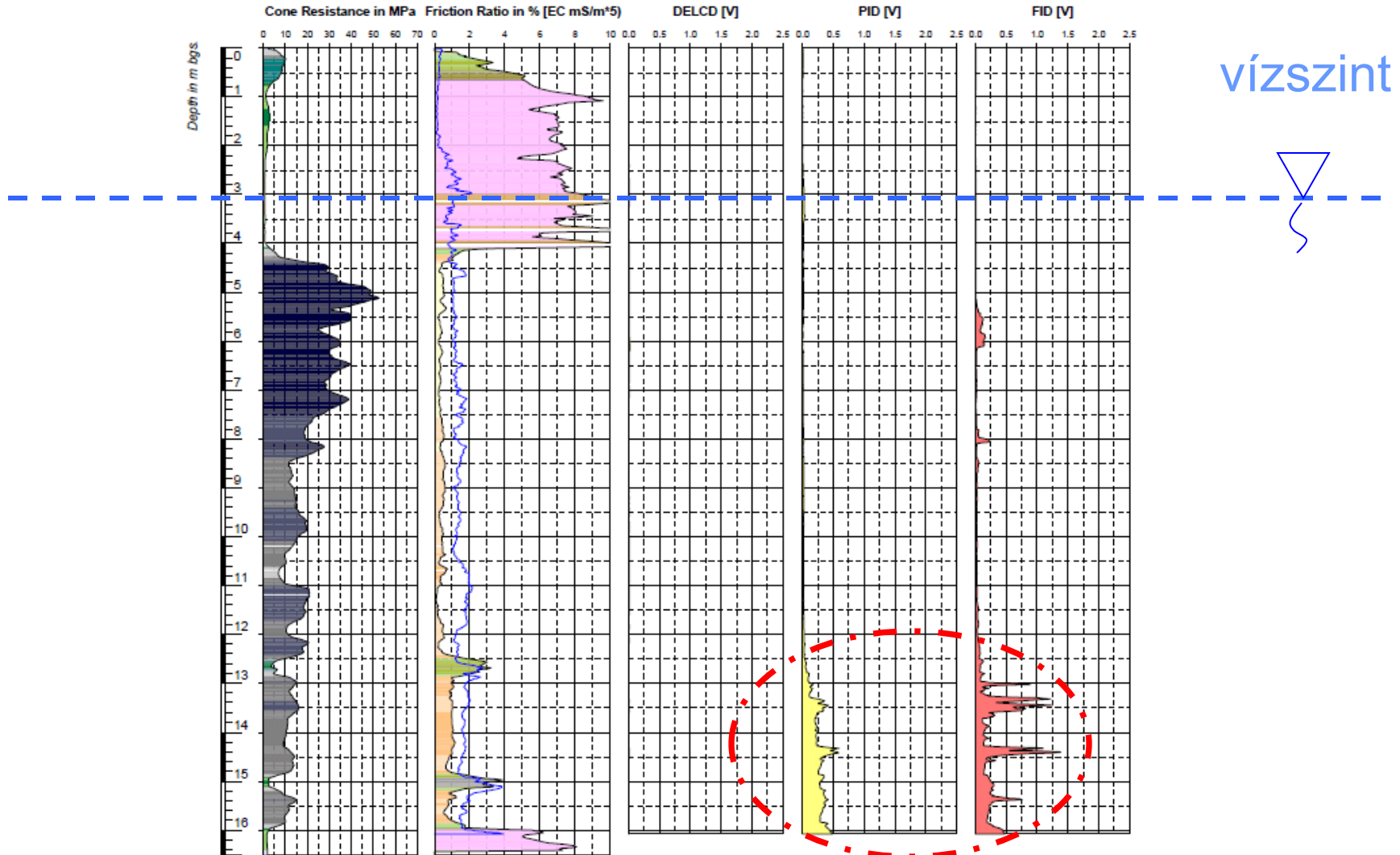
# A gáz fázisú oxidációs félüzemi kísérlet célja

Reaktív permeábilis zóna létrehozása gáz fázisú oxidálószer besajtolásával, amely a felszín alatti környezetben a szennyezőanyag fluxus in situ csökkentésére szolgál elsősorban abiotikus úton.



Vertical Scale 1:90

### CPT149



# Ásványolaj eredetű szennyező anyagok az in situ oxidációs kísérleti területen



A félüzemi kísérletek olyan rétegvízben történtek 13-16 m mélységközben, ahol a BTEX koncentráció tízezer  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  nagyságrendű, az MTBE koncentráció ezer  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  nagyságrendű, a TBA koncentráció több száz  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  nagyságrendű volt.

vegyület	mértékegység	M3	M3/1	M3/2
		szűrőzés: 13-16 m	szűrőzés: 9,5-12,5 m	szűrőzés: 6,5-9,5 m
Benzol	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	9700	418	10
BTEX összesen	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	10421	461	12
Etilbenzol	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	439	25	<1
MTBE	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	1263	832	774
terc-Butanol	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	336	667	124
Toluol	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	28	2,2	1,2
Xilolok összesen	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	254	16	<2



# Gázbesajtolás különleges kialakítású injektálófejekből

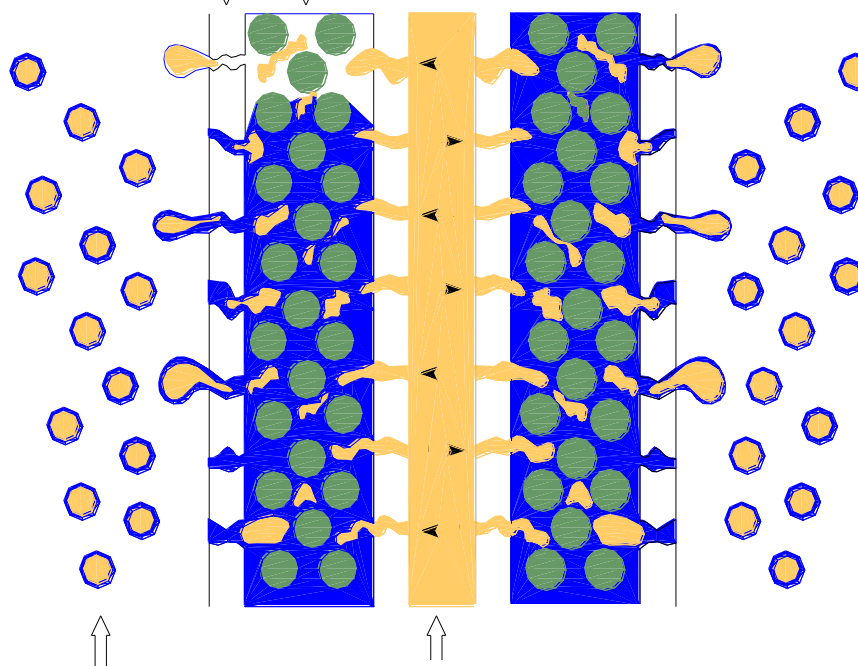
A mikroporózus szűrőn keresztül mikrométer tartományba (10-50  $\mu\text{m}$ ) eső reaktív gázbuborékok préselődnek a szennyezett felszín alatti vízbe



injektálófej

Mikroporózus henger

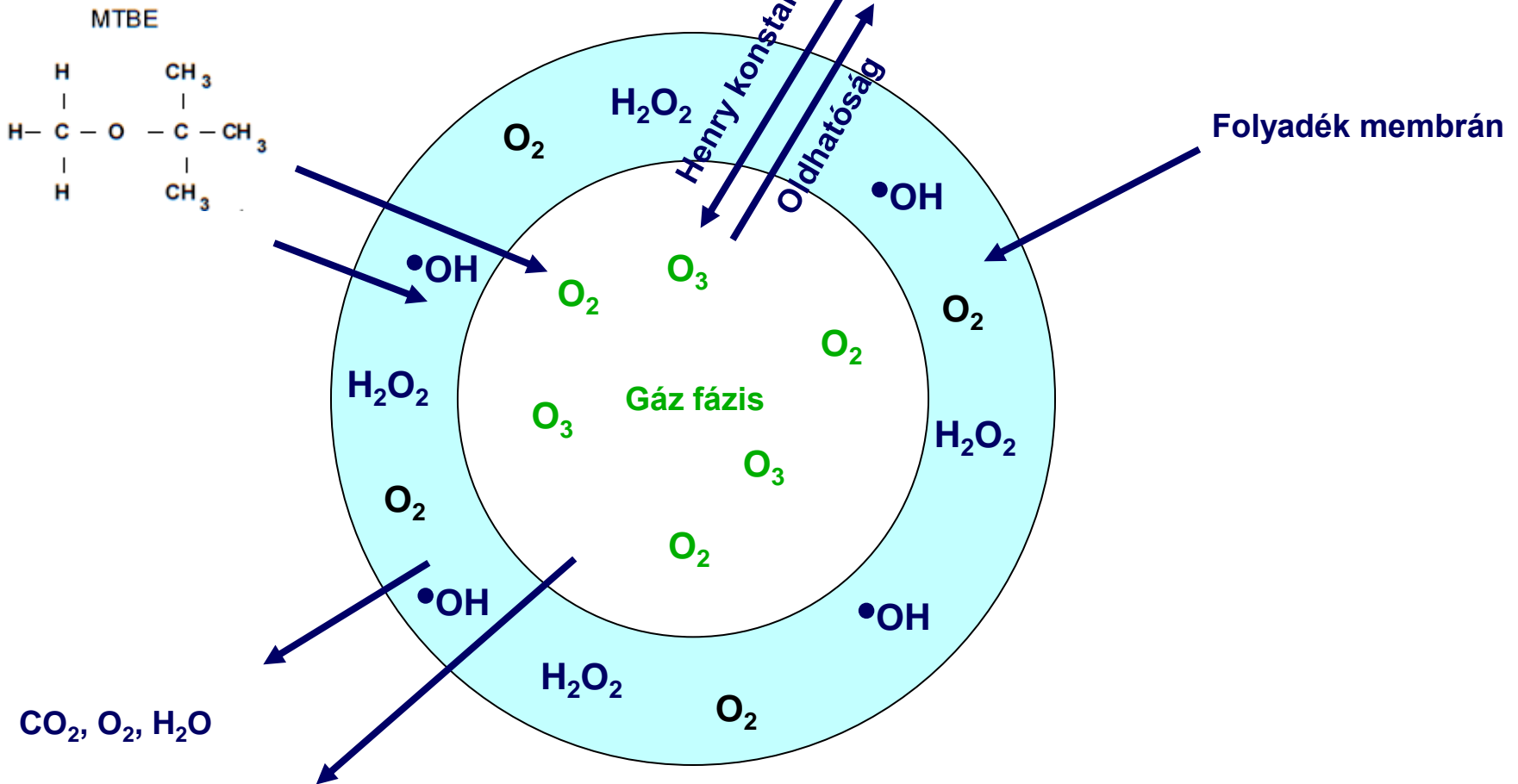
Folyékony hidrogén-peroxid



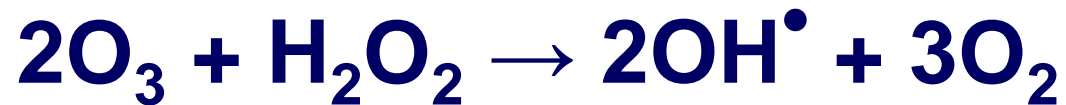
Hidrogén-peroxid bevonatú gázbuborékok

Ózon-levegő gázkeverék

# Mi történik a hidrogén-peroxid bevonatú buborékban és környezetében?



**Kémiai reakciók a folyadék és gáz fázisban is.**



Komplex reakció átmeneti reakciótermékekkel, úgymint



szuperoxid gyök



szuperózon gyök



hidroperoxid gyök



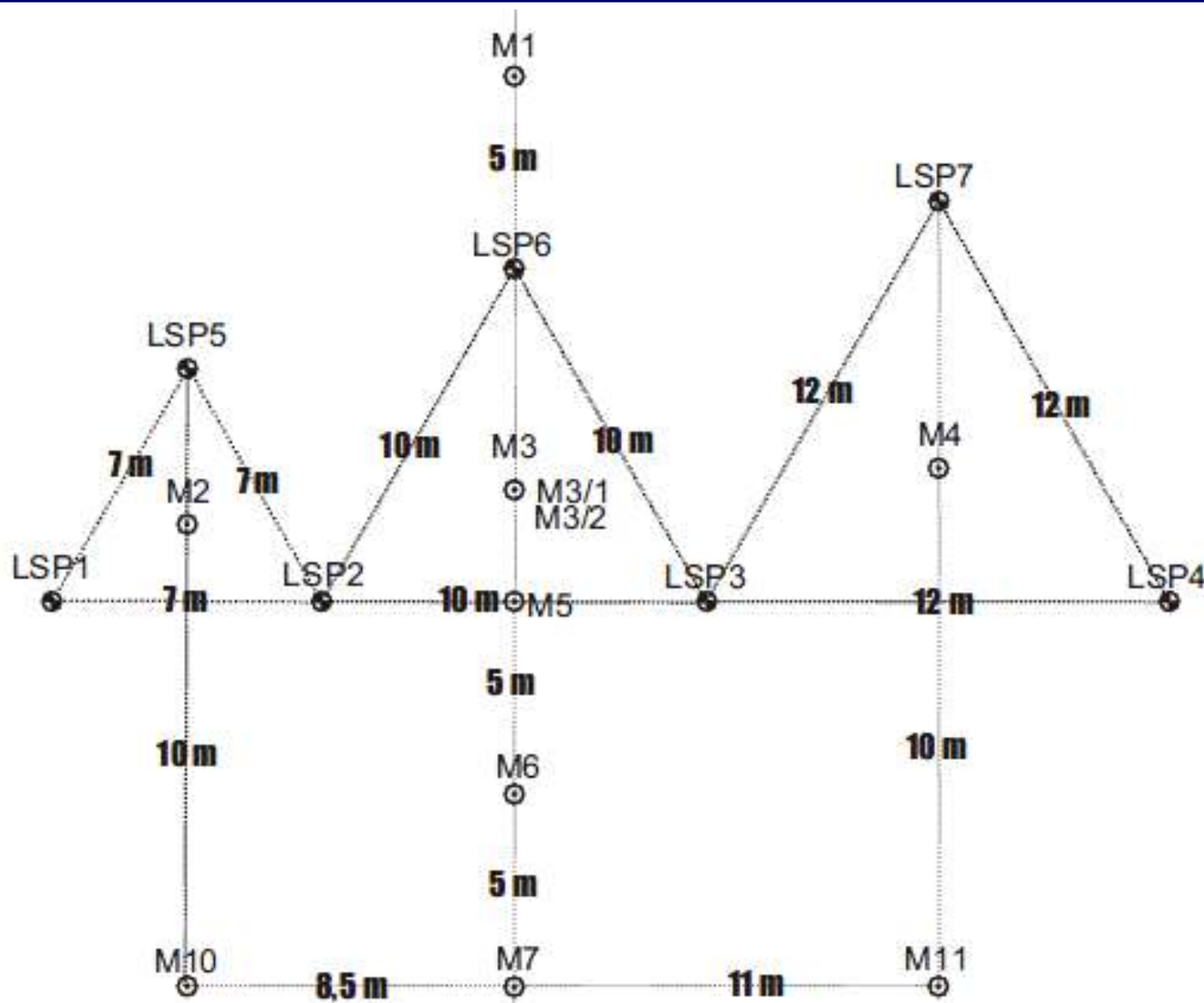
Hidrogén-trioxid gyök

# Mi történik a felszín alatti vízben?



- ◆ A különleges besajtoló kutakban az ózon/levegő gázkeverék hidrogén-peroxiddal kerül érintkezésbe, ennek során hidrogén-peroxid bevonatú ózon/levegő gázbuborékok keletkeznek.
- ◆ Az ózon és a hidrogén-peroxid reakciója során hidroxil gyök is keletkezik, amely a fluor után a legerősebb oxidálószer.
- ◆ Az in situ kezelés során a felszín alatti környezetben tehát három erős oxidálószer (hidroxil gyök, ózon, hidrogén-peroxid) egyidejűleg van jelen.
- ◆ A buborékok kis mérete miatt a reaktív fajlagos felület nagy. A gázbuborékokba a Henry törvény által meghatározott koncentrációban lépnek a szennyezőanyagok, minél nagyobb a Henry-állandójuk, annál intenzívebben (extrakciós mechanizmus). Ezzel egyidejűleg a gázfázisú ózon és hidrogén-peroxid beoldódik a vízbe. Mindkét mechanizmus (extrakció és beoldódás) révén kapcsolatba kerül az oxidálószer a szennyező anyagokkal, és lehetőség nyílik a vegyi anyagok roncsolására.
- ◆ A buborékok kis mérete miatt a felhajtó erő következtében emelkedési sebességük kicsi, homok képződményben legfeljebb néhány mm percenként. Ez megnöveli a szennyező anyagok és a reagens érintkezési idejét, javítva ezzel az eljárás hatékonyságát.
- ◆ A hidroxil gyök és az ózon felezési ideje a felszín alatti vízben néhány óra, legfeljebb néhány nap, bomlástermékük azonban részben oxigén, amely a szennyezőanyagok aerob mikrobiológiai lebomlását támogatja.

# Gázfázisú oxidációs rendszer injektáló és monitoring kútjai



# Gázfázisú oxidációs rendszer Vegyianyag tárolás, elosztás, vezérlés



# Gázfázisú oxidációs rendszer

## Oxidálószer továbbítás a tesztcellához

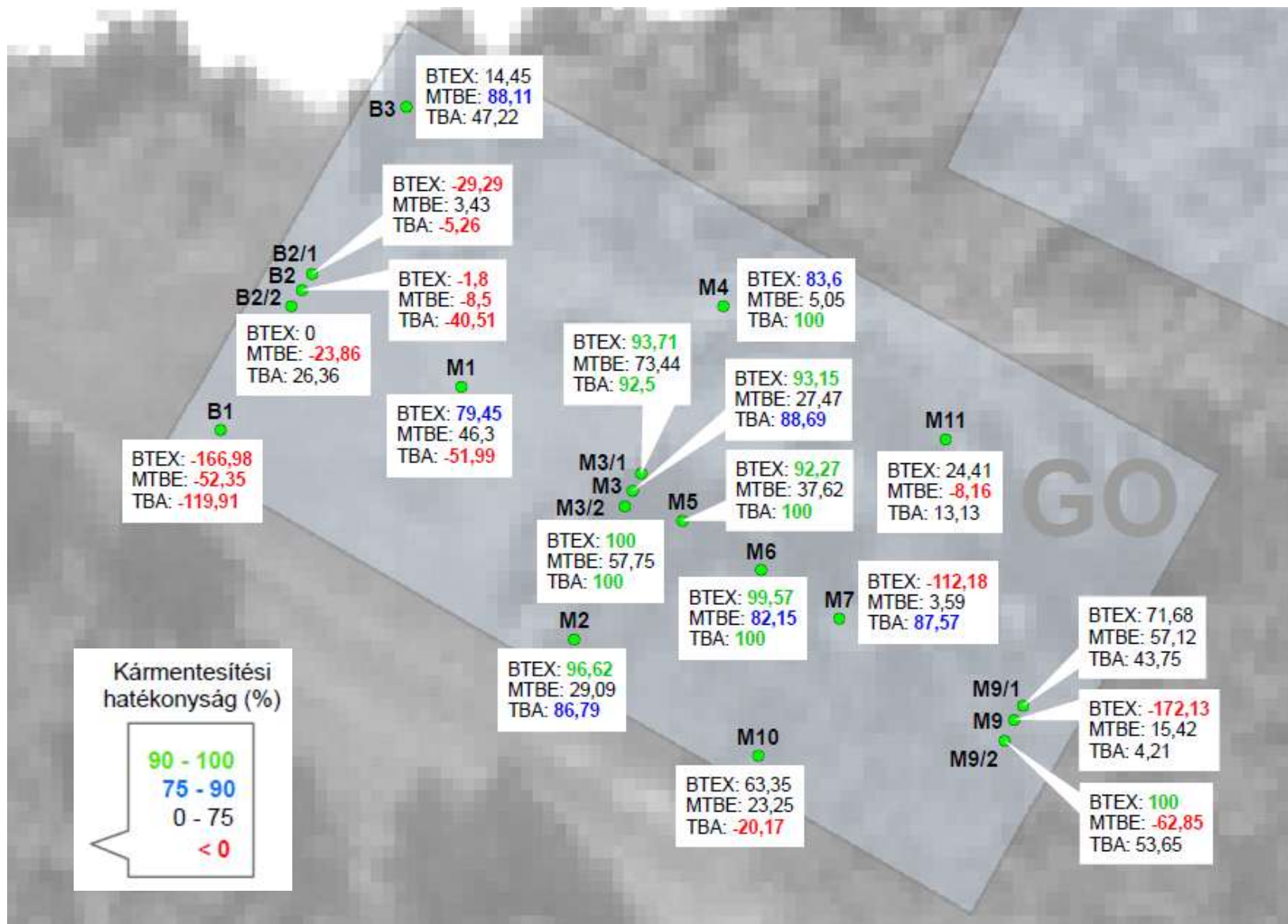


# A normál kísérleti üzem fő jellemzői

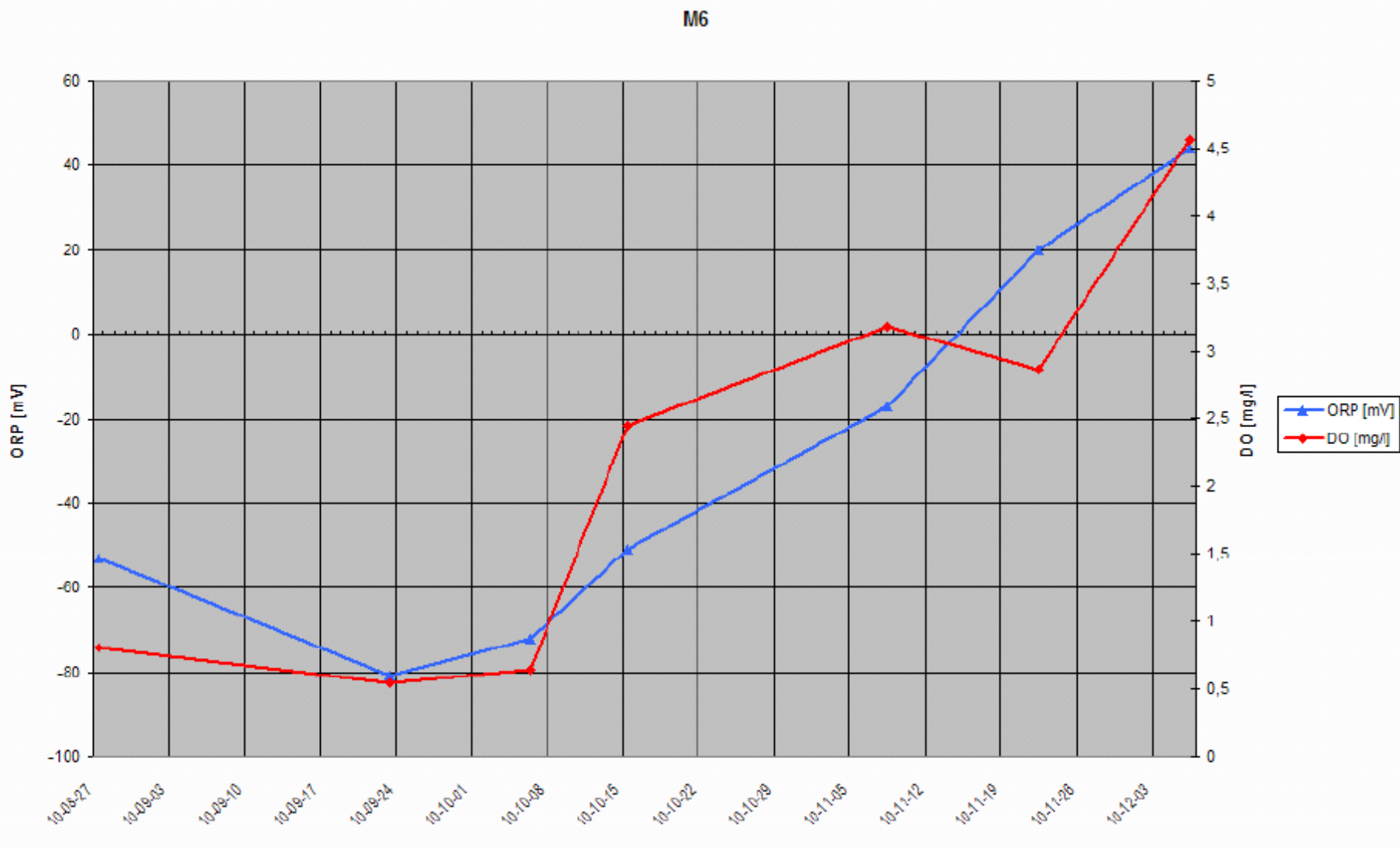


- ◆ ózon térfogatáram: 180 g/h,
- ◆ oxigén felhasználás: 2 Nm<sup>3</sup>/h,
- ◆ levegő térfogatáram: 30 Nm<sup>3</sup>/h
- ◆ levegő nyomása: 4 bar
- ◆ hidrogén-peroxid hígítás: 8 tömeg% (csapvízzel)
- ◆ A hígított hidrogén-peroxid oldat térfogatárama: 13 l/óra
- ◆ A 7 darab injektáló pont 3 csoportra oszlott, a csoportok egymás után üzemeltek, mindegyik 20 percet, azaz egy óra alatt zajlott le egy üzemeltetési ciklus.
- ◆ 1560 m<sup>3</sup> hűtővíz került felhasználásra (ózungenerátorok hűtése)
- ◆ 16 615 kWh villamos energiát használt fel a rendszer a teszt során

# Kármentesítési hatékonyság a felszín alatti vízben 3 hónap üzemidő után BTEX, MTBE, TBA tekintetében



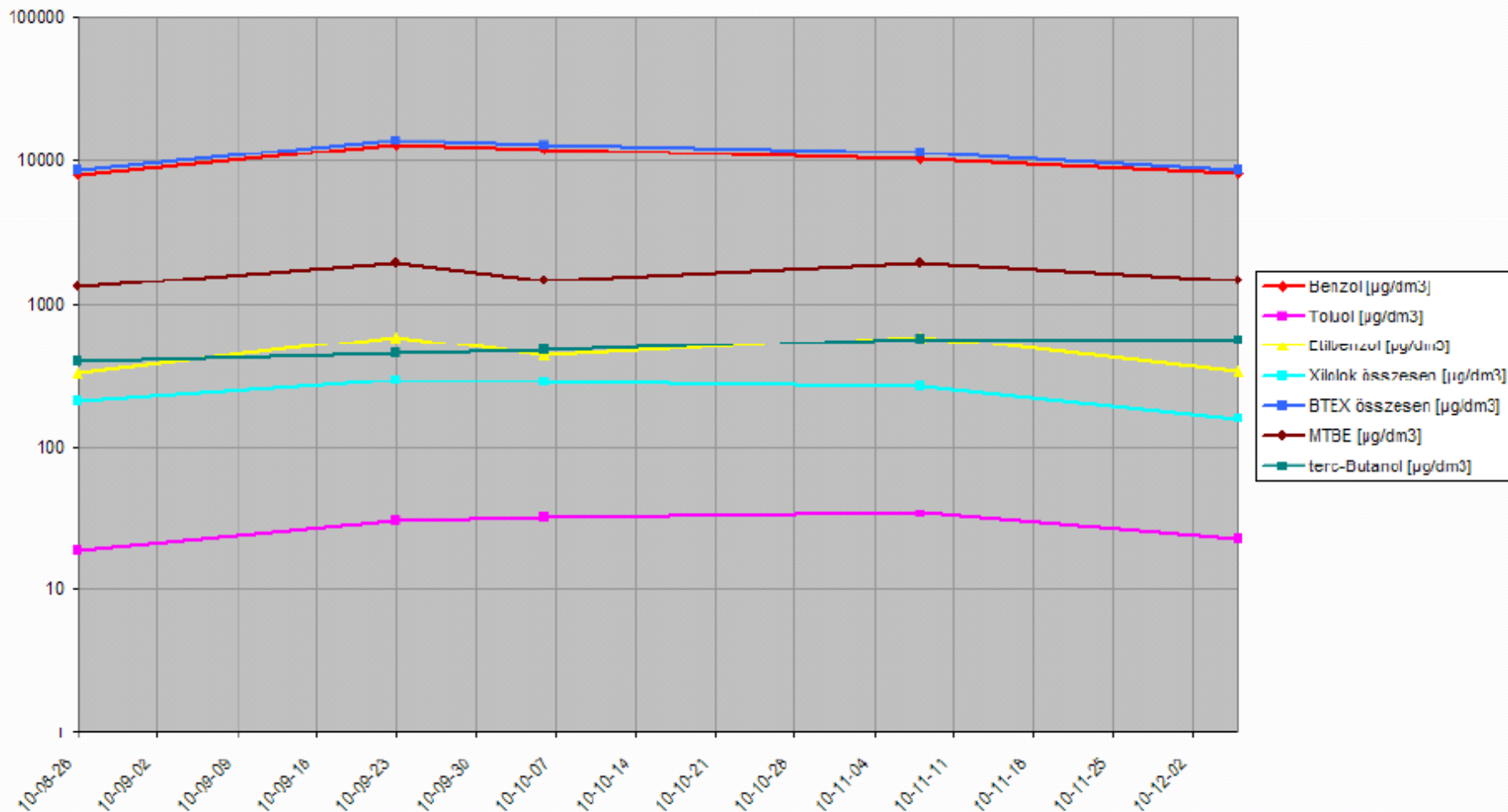
# Oldott oxigén és redoxipotenciál idősora egy kiválasztott kútban



# Szennyező vegyi anyagok idősorai a háttérben



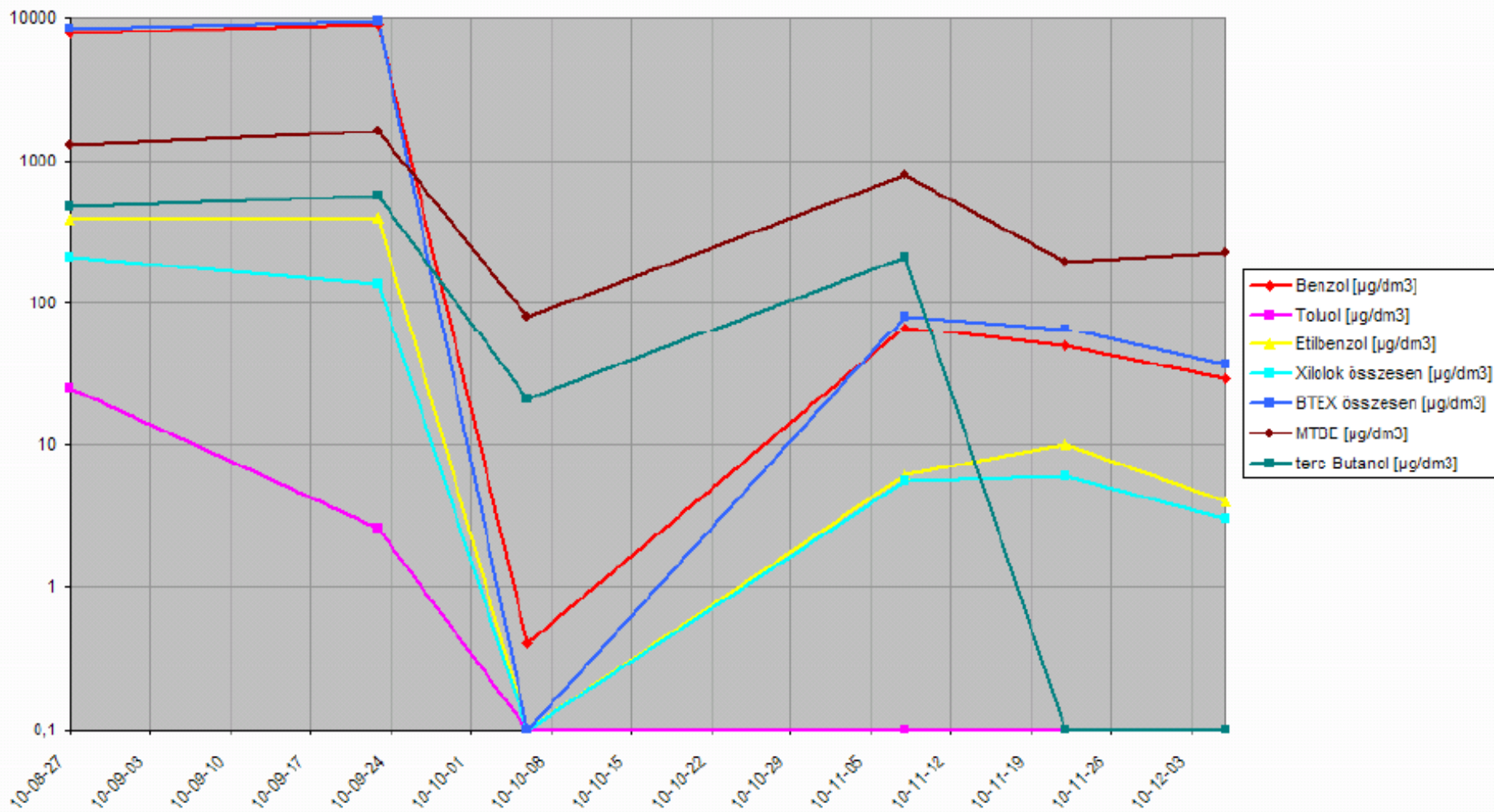
B2



# Szennyező vegyi anyagok idősorai az M6 jelű kútban



M6



- ◆ Megállapítható, hogy a BTEX és TBA vegyületek esetében az oxidáció hatékonyabban ment végbe, mint MTBE esetén.
- ◆ Optimális üzemelés mellett már egy hónap folyamatos üzemelést követően is B határérték közelébe csökkenthető a tízezer mg/dm<sup>3</sup> nagyságrendű BTEX koncentráció
- ◆ Az oxidáció hatékony távolhatása az injektáló pontoktól legalább 6 méterre tehető, ezen a távolságon belül 90-100 % közötti az oxidáció hatékonysága BTEX esetén.
- ◆ A teszt három hónapos időtartama során 1603 kg hidrogén-peroxid (ami 4045 liter 35 m/m %-os oldatnak felel meg) és 297,5 kg ózon került felhasználásra és besajtolásra a felszín alatti környezetbe.
- ◆ Érdeemes megjegyezni, hogy az M3/1 és M3/2 kutak vízkémiai eredményeinek tanúsága alapján az oxidáció hatása az injektálási mélység feletti felszín alatti vízben is kimutatható egészen a talajvízig, tehát mintegy 10 m vastag vízoszlopon keresztül a köztes kisebb transzmisszivitású rétegek jelenléte ellenére is.

## Előnyök :

- ◆ In-situ szennyezőanyag lebontás
- ◆ Nincs folyadék kitermelés és kezelés
- ◆ Szerves szennyezők széles körét képes roncsolni
- ◆ Nem képződnek a felszín felett veszélyes hulladékok
- ◆ Automatikus üzem, telemetriás vezérlés

## Hátrányok :

- ◆ Heterogén földtani szerkezetben problematikus lehet a kémiai információ egyenletes bejuttatása-eloszlata
- ◆ Magas adszorbeált koncentrációk esetén előfordulhat az oldott koncentrációk ismételt emelkedése (rebound)
- ◆ Szigorú biztonságtechnika/munkavédelmi intézkedések
- ◆ Jelentős mértékű elektromos energia és hűtővíz felhasználás

**Az előadás második részében a  
Nemzeti Technológia Program  
„Élhető, fenntartható környezet” alprogramjának  
„Vegyipar és élhető környezet - Innovatív technológiák  
fejlesztése a Környezetvédelemben”  
című pályázat keretében végzett félüzemi kísérletek  
eredményeit, tapasztalatait mutatta be.  
(projekt azonosító: MOLTVKBA)**



**Köszönöm a figyelmet!**