

Amsterdam



The Fifth European Conference on
**Oxidation & Reduction Technologies for In-Situ Treatment
of Soil and Groundwater**

ECOR-5

The Third European Conference on
DNAPL Characterization & Remediation

EC-DNAPL-3

The First European Conference on
**Remediation of Soil, Sediment and Groundwater -
Biological, Chemical and Physical Technologies:
Where We Are Now and Where Are We Going?**

EC-RSSG-1

21.-23.10.2008

Mercure Amsterdam **A/d Amstel** Hotel

100 - 200 osallistujaa: USA, Belgia, Hollanti

Topics

- n Progress in ISCO (=in-situ chemical oxidation)
- n Improving conceptual site models
- n Progress in chemical reduction
- n Upcoming environmental technologies
- n Setting remediation goals
- n Advances in biological treatment
- n Benefits of combined technologies
- n Improving reagent delivery

Kemialliset tekniikat: hapetus ja pelkistys

Biologiset menetelmät: biostimulointi

ISCO (=in-situ chemical oxidation) 1

Kaupallisia valmisteita

n RegenOx™ = aktivoitu Na-perkarbonaatti (sis. Fe-katalyytti)

n Klozur® = aktivoitu (eri tavoin) persulfaatti

n Käyttö: öljyhiilivedyt, klooratut liuottimet

n www.klozur.com

n Natriumpersulfaatti

n Vaikutus tehostuu aktivoinnista:

n UV

n Fe³⁺-katalyytti

n H₂O₂

n lämmitys > 40°C

n pH > 10,5

n Aktivointimenetelmien yhdistäminen

n Käyttö kloori- ja klori-eteenien hajotuksessa

ISCO 2

n Vertailua: H_2O_2 ja CaO_2

- n $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow$ Fentonin reaktio
- n 16 eri PAH hajotus (koksilla ja kivihiilitervalla pilaantunut maa)
- n Tärkeimmät parametrit hajotukselle H_2O_2 kanssa:
 1. Fe pitoisuus (Fenton)
 2. pH
- n pH oli Fe-pitoisuutta tärkeämpi hajotukselle CaO_2 kanssa
- n H_2O_2 tehokkaampi hajottaja (75%), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saostui
- n lab. mittakaava

n Vertailua: kaliumpermanganaatti / natriumpersulfaatti / H_2O_2

- n kloorattujen yhdisteiden (CCl_4 , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, CHCl_3 , TCE, PCE, CCl_2F_2 , CCl_3F) hajotus
- n lab. mittakaava
- n paras tulos persulfaatti ja katalyytin kanssa
- n H_2O_2 myös hyvä
- n H_2O_2 haitta: osa poistuneista yhdisteistä kaasuuntui, muttei hajonnut

ISCO 3

Maan orgaanisen hiilen vaikutus (high TOC)

- n TOD (total oxygen demand) muodostuu eli
- n Hapetinta (**epäspesifi reaktio**) kuluu
 - n pilaavan yhdisteen hapetus
 - n maan orgaanisen aineen hapetus
 - n maan epäorgaanisten yhdisteiden hapetus (esim. Cu, Zn)
 - n itsehapetus
- n Hapettimet: H_2O_2 , persulfaatti, perkarbonaatti
- n Yleensä: pilaavan yhdisteen hapetusreaktio = nopea ja maan org. aineen hapetusreaktio = hidas
- n ISCO voi onnistua, vaikka TOC on suuri

Advances in biological treatment 1

n Trikloorieteenin (TCE) anaerobinen hajotus (Belgia)

- n TCE:n kumuloituminen voi olla este PCE:n hajotukselle
- n KB-1 bakteerivalmisteiden avulla
- n hajotuksessa tärkeimmiksi bakteereiksi osoittautuivat:
Geobacter spp. ja *Dehalococcoides* spp.
- n pH:n muutos voi hidastaa prosessia

n MTBE:n hajotus pohjavedestä (Belgia)

- n VITO-M bakteerivalmiste
- n riittävän happipitoisuuden ylläpito edellytys hajotukselle
- n laboratoriomittakaava
- n pump and treat

Advances in biological treatment 2

- n **PCE:n ja TCE:n hajotus pohjavedestä (Hollanti)**
 - n RABITT = reductive anaerobic in situ treatment technology
 - n kenttämittakaava

- n **Biostimulointi maassa ja pohjavedessä (Belgia)**
 - n hapekkaan veden avulla
 - n mineraaliöljy, BTEX
 - n pilot-mittakaava
 - n seurattiin öljyhiilivetyjen hajoamista ja happipitoisuutta (DO)

Advances in biological treatment 3

n Biostimulointi

- n CAP18® = sisältää pitkäketjuisia rasvahappoja, peräisin kasviöljyistä
- n stimuloi kloorattujen liuottimien ja nitraatin hajotus pohjavedestä
- n anaerobihajotus
- n inhiboi metaanin tuottoa
- n kolme kenttämittakaavan koetta käynnissä (Ranska, USA)

n Biostimulointi

- n EOS = ruokaöljy emulsiomuodossa
- n anaerobihajotus
- n idea: öljy on hitaasti liukeneva hiilenlähde bakteereille sekä elektronin luovuttaja
- n = maitohappo + hivenaineita (mm. B₁₂-vitamiini) + rasvaa
- n TCE:n hajotus reaktiivisessa seinämässä EOS avulla

www.eosremediation.com

Protocol for Enhanced In Situ Bioremediation Using Emulsified Edible Oil (www.estcp.org)

Advances in biological treatment 4

Fytoremediaatio (URS, Belgia)

- n puuvartisten kasvien kyky puhdistaa trikloorieteenillä pilaantunutta pohjavettä in situ
- 1. TCE:n pitoisuuden seuranta pilaantuneella alueella
- 2. puiden vaikutus alueen vesitasapainoon
- 3. TCE:n hajoamisen varmistus
- n kenttämittakaava
- n tulevaisuudessa: poppeleiden istutus ja menetelmän optimointi

SEKALAISTA

n UUDET ONGELMA-YHDISTEET

- n Lääkkeet, pinta-aktiiviset aineet, pesuaineet ja muut kuluttajatuotteet (personal care products), palonestoaineet
- n Sisältävät paljon hankalasti hajoavia yhdisteitä
- n Kumuloituvat esim. purkuvesistöjen sedimentteihin
- n **EU – LAINSÄÄDÄNTÖ PUUTTUU TOISTAISEKSI**

n Ibuprofeeni ja ketoprofeeni jätevesissä

- n hajotus UV:n ja tyhjiö-UV:n avulla
- n → 50% mineralisoitui molemmissa tapauksissa

SEKALAISTA

- n Monikerroksinen reaktiivinen seinämä kaatopaikan suotovesille
 - n AOX ja NH_4^+
 - n laboratoriomittakaava \rightarrow kenttämittakaava (Belgia)
 1. hapetettu hiekkapatja: nitrifikaatio (aktiivilietteen organismeja)
 2. zeoliittipatja (clinoptilolite): absorptio/adsorptio
 3. hapetettu hiekkapatja: nitrifikaatio
 4. aktiivihili (GAC): COD poisto
 5. hapetettu hiekkapatja ja Na-butyraatti lisäys: denitrifikaatio (aktiivilietteen organismeja)

- n Matemaattinen mallintaminen
 - n Naftaleeni, Cu, Zn adsorptio aktiivihileen (GAC)
 - n GAC käytetään reaktiivisessa seinämässä täyteaineena

SEKALAISTA

- n Lämmön avulla tehostetettu huokosilmatekniikka
 - n SPH = "Six Phase Heating"
 - n maa ja pohjavesi lämmitetään sähkön avulla (pohjavesi lähelle kiehumispistettä)
 - n pilaavat yhdisteet kaasuuntuvat ja niiden viskositeetti laskee
 - n kenttämittakaavan toteutus (UK)
 - n kloorattuja hiilivetyjä, erityisesti TCE ja VC
 - n 5 a alueelle asennettiin kuusi elektroodia
 - n tavoitteet saavutettiin 6 kk

SEKALAISTA – JÄTTEETÖN YHTEISKUNTA?

- n Kaatopaikka raaka-ainereservinä (**Landfill minig**) - Richard Croft, UK
- n **Ruskohiilen** poltossa syntyvän **tuhkan hyötykäyttö**
 - n Kaikki jakeet: lentotuhka, pohjatuhka, kuona
 - n Turkkilaisen ruskohiilen tuhkapitoisuus = 40-50%
 - n Erottelun jälkeen: sementin lisäaine, takaisin polttoon
 - n Pyrkimys jätteettömään voimalaitokseen
- n Terästeollisuuden **kuonan hyötykäyttö**
 - n Kuonan lisäys pilaantuneeseen maahan
 - à pH nousee ja fytotoksisuus vähenee

TERMINOLOGY

AOP	= advanced oxidative process
ASP	= activated sodium persulfate
bgl	= below ground level
CHC	= chlorinated hydrocarbons
CHP	= catalyzed hydrogenperoxide
CSIA	= compound specific isotope analyse
DNAPL	= dense non-aqueous phase liquid
EOS	= emulsified oil substrate
ISCO	= in-situ chemical oxidation
GAC	= granulated activated carbon
MGP	= manufactured gas plant
SOD	= soil oxidant demand
SSTL	= site specific target levels
TPH	= total petroleum hydrocarbon