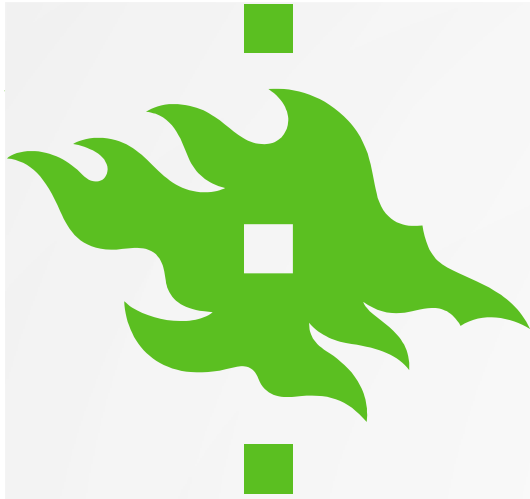
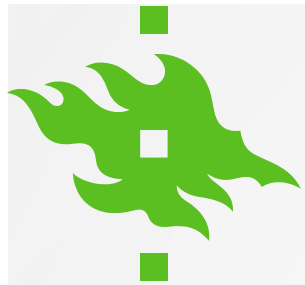




VOC-YHDISTEIDEN PUHDISTAMINEN MAA- JA POHJAVEDESTÄ INNOVOC-MENETELMÄLLÄ

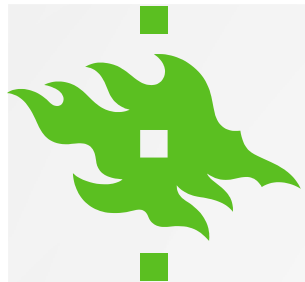
Niina Lallukka
Mutku-päivät 2018
14.3.2018

Pro gradu -tutkielma
Helsingin yliopisto, Bio- ja ympäristötieteellinen tdk
Ohjaajat: Martin Romantschuk & Harri Talvenmäki



SISÄLTÖ

1. Johdanto ja teoreettinen tausta
2. Tutkielman tavoitteet
3. Tutkimusmenetelmät
4. Tähänastiset tulokset
5. Johtopäätökset

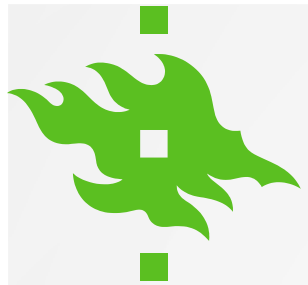


JOHDANTO



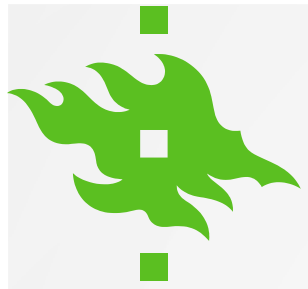
- Insure
 - EU:n / Interreg Central Baltic –ohjelman rahoittama, 2015-2019 kestävä projekti
 - Seitsemän partneria Ruotsista, Suomesta ja Latviasta
 - Tarkoituksena vähentää haitta-aineiden valuntaa pilaantuneilta alueilta pinta- ja pohjavesiin sekä vähentää niiden päätymistä Itämereen
 - Pilaantuneiden alueiden kunnostaminen kestävimmillä keinoilla
 - Teknisten työkalujen sekä hallintamenetelmien kehittäminen





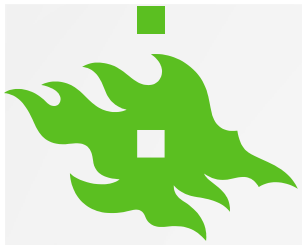
JOHDANTO

- VOC:t saastuttaneet merkittävästi pohjavesialueita
 - Osa helposti leviäviä mutta pysyviä
 - MTBE: hyvin vesiliukoinen, jäännöspitoisuuksien poistaminen vaikeaa
 - TCE: vettä raskaampi, painuu kohti kallioperää omaksi faasikseen
 - Pilaantuneita pohjavesiä vaikeaa ja kallista puhdistaa
 - Nykyisiä menetelmiä mm. pump & treat, air sparging, kemiallinen hapetus
 - Hitaita, tehottomia ja/tai kohdespesifisiä
- Uusia kunnostusmenetelmiä tarvitaan
- INNOVOC: ekologinen ja taloudellinen ratkaisu?



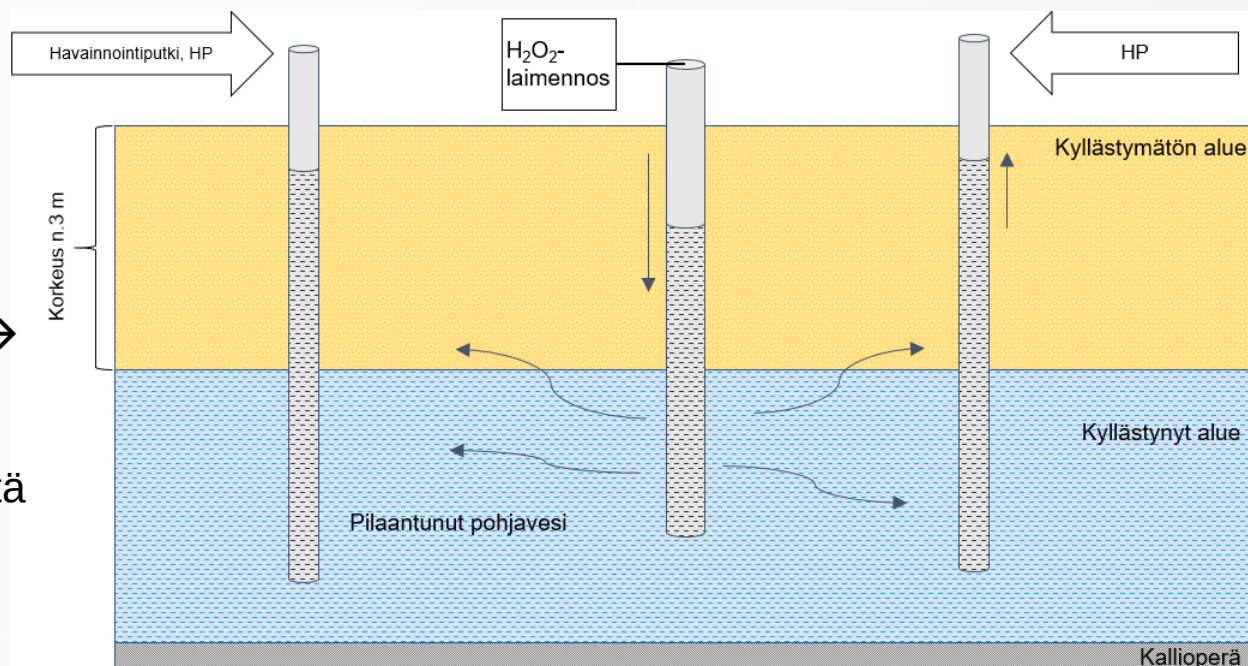
TEOREETTINEN TAUSTA

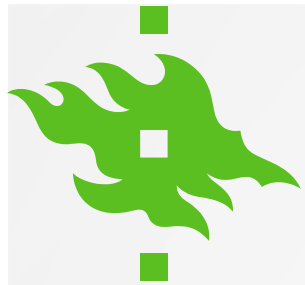
- Vetyperoksidi yleisesti käytetty kemiallinen hapetin
- Fenton-kemia: raudan läsnä ollessa tapahtuvia vetyperoksidin reaktioita, jolloin syntyy reaktiivisia yhdisteitä, kuten hydroksyyli-radikaaleja
 - $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$
 - Vaatii alhaisen pH:n, jotta rauta pysyy liukoissa muodossa
 - Vetyperoksidi hajoaa hyvin nopeasti
 - Menetelmän hyödyntäminen neutraalissa pH:ssa mahdollista kelaattien avulla (Fentonin-kaltaiset reaktiot)
- Hapen lähteenä aerobisessa biologisessa hapetuksessa
- Hyödynnetään myös INNOVOC:ssa



TEOREETTINEN TAUSTA

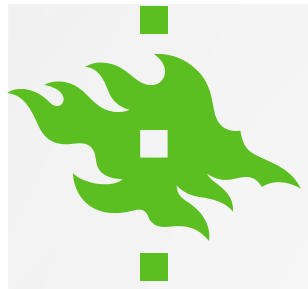
- INNOVOC:n toimintaperiaate
 - Vetyperoksidireaktiot eksotermisiä → voivat nostaa lämpötilaa ja tuottaa kaasuja
 - H_2O_2 massaltaan n. 94% happea → O_2 (g) joidenkin reaktioiden merkittävä sivutuote
 - Pohjaveteen peroksidia korkeana pitoisuutena → nopea kaasun muodostuminen ja leviäminen voivat edistää hapettimen kulkeutumista
 - Voi johtaa air sparging- ja stripping-vaikutuksiin
 - VOC-yhdisteiden mobilisaatio/haihduttaminen
 - Vaikutussäde diffuusion vuoksi suurempi kuin perinteisissä air sparging –tekniikoissa?
 - Kaasun tuotto riittävää ja pitkäaikaista → kaasuvirta ”huuhtelee” myös kuivan kerroksen → haitta-aineet ilmaan?
 - Käytetyt reagenssit samat kuin kemiallisessa hapetuksessa → toimintaperiaatteen takia ei yhtä kohdespesifinen ja epävarma?





TUTKIELMAN TAVOITTEET

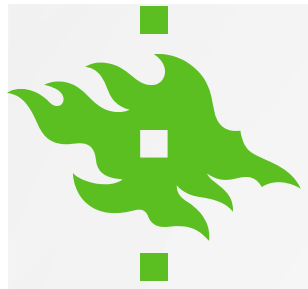
- 1) Voidaanko INNOVOC:n toimintaperiaate erottaa kemiallisesta hapetuksesta?
- 2) Soveltuuko INNOVOC-menetelmä kaikkien, sekä vettä kevyempien että raskaampien, VOC-aineiden poistamiseen maa- ja pohjavedestä?
- 3) Onko laboratorio- ja pilotkokeissa havaittuja tuloksia mahdollista skaalata täyteen mittakaavaan?



TUTKIMUSMENETELMÄT

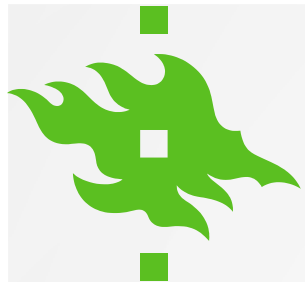
- Laboratoriomittakaavan kokeet
- Pilot-mittakaavan lysimetrikokeet
- Kenttäkoe





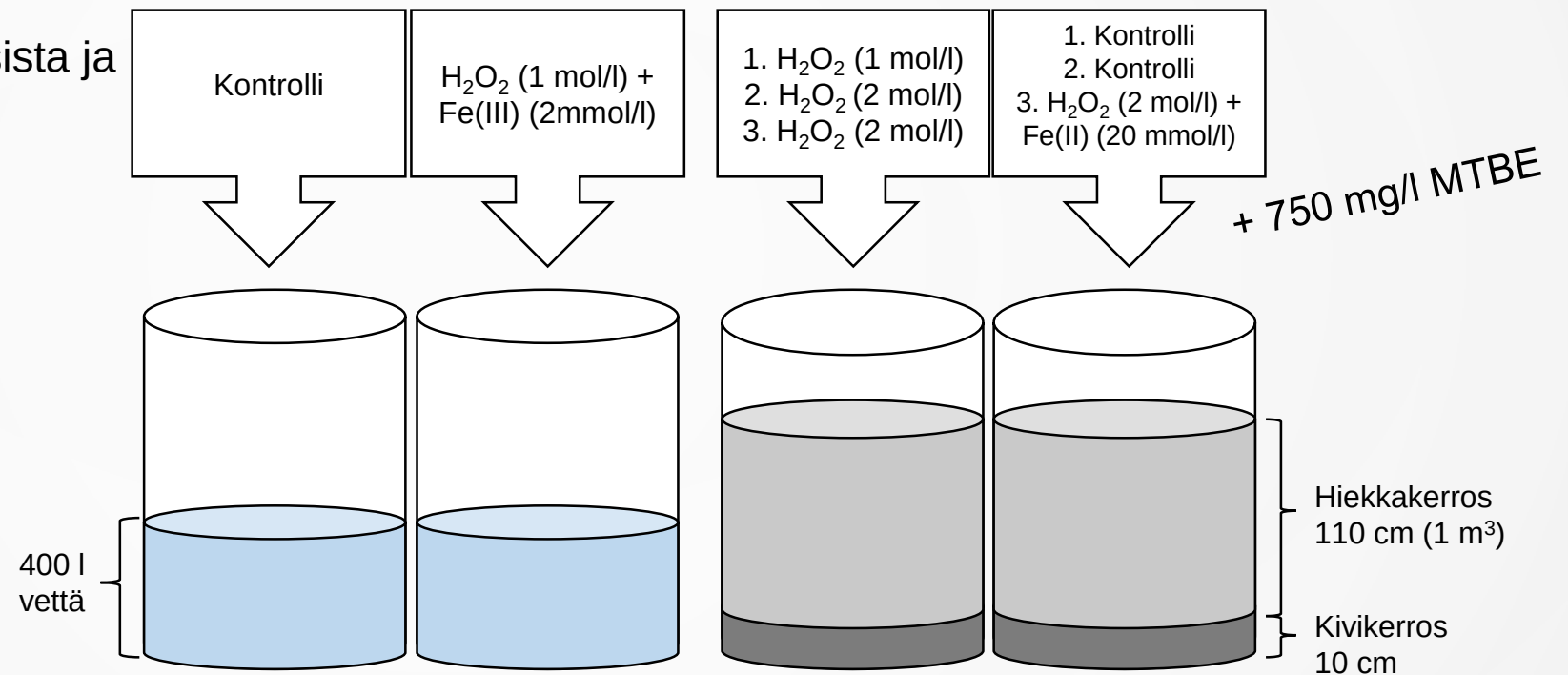
LABORATORIOKOEET

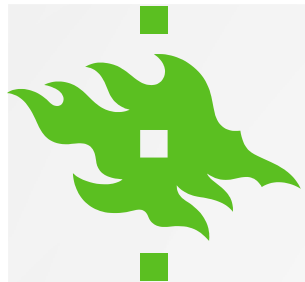
- Eri muuttujien vaikutus vetyperoksidin reaktioaikaan sekä MTBE:n poistumaan ("pullokoee") → voidaanko menetelmä erottaa kemiallisesta hapetuksesta?
 - 4 H₂O₂-pitoisuutta, 4 rautasulfaattipitoisuutta, sitraattilisäys (kelaatinmuodostaja)
 - Jokaista 3 toistoa + 3 kontrollia → 123 näytettä
 - 1 l pulloissa, joissa 1 l lysimetrihiekkää
 - 750 mg/l MTBE:ä
 - Lämpötilan ja MTBE-pitoisuuksien seuranta vartin välein muutaman tunnin ajan
- Menetelmän testaus TCE-saastuneella vedellä (Motala, Ruotsi)
 - Kvartsihiekkalla 1 l dekoissa
 - Tuloksia verrataan bensiinisaastuneella vedellä (Nastola) suoritettuihin kokeisiin



LYSIMETRIKOE

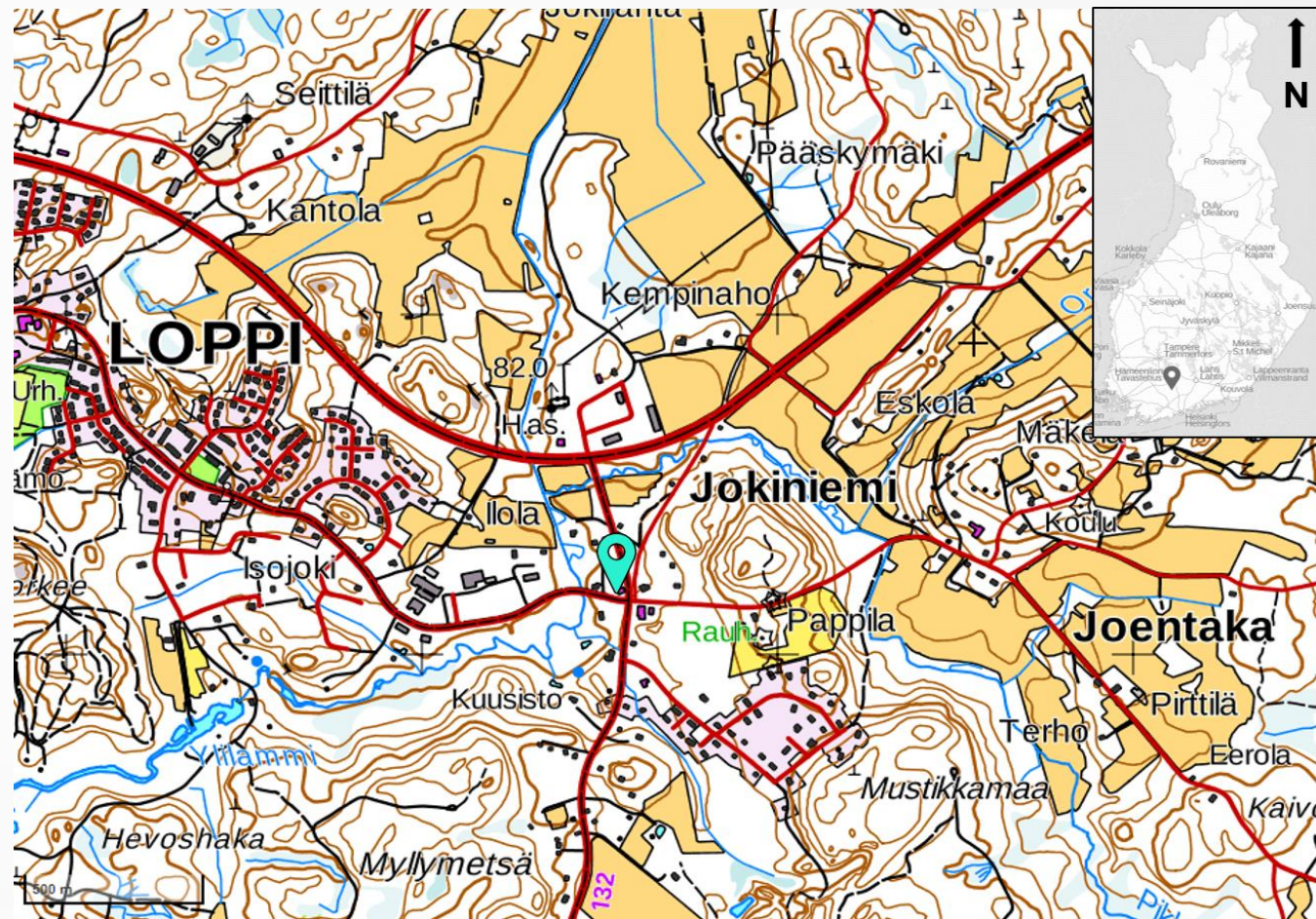
- Maaperäntutkimuskeskus Soiliassa (Lahti)
- Pitoisuuksien seuranta nestefaasista ja ilmasta, lämpötila vedestä/kiintoaineesta



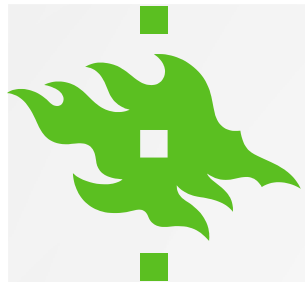


KENTTÄKOE

- Yhdessä Nordic Enviconin kanssa
- FCG toteuttanut kohteessa perustutkimuksen 2014, NE lisätutkimuksen 2016
- Entinen polttoaineiden jakeluasema, toiminta päättynyt n. 2002
- Pohjavesi n. 3 m syvyydellä, luokan II pohjavesialueella
 - arvioitu virtaussuunta länteen/luoteeseen kohti viereistä jokea

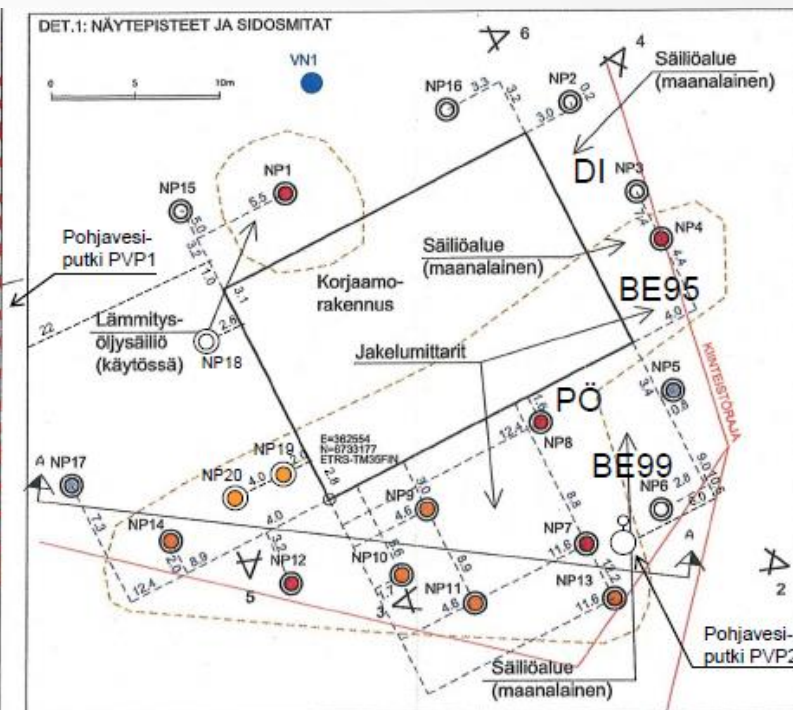
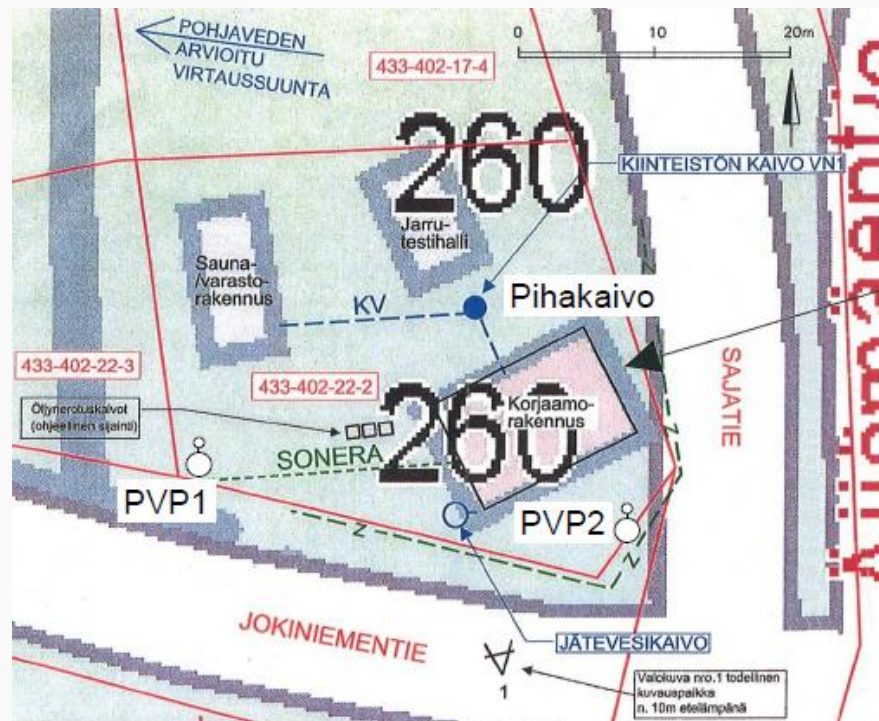


Lähde: Karttapaikka, MML



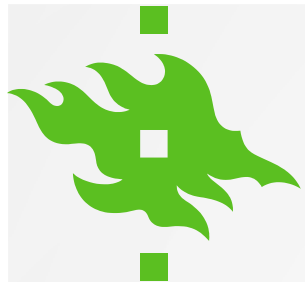
KENTTÄKOE

- Maaperässä haitta-aineita yli ylemmän kynnsarvon
 - C_5-C_{10} 1700 mg/kg
 - $C_{10}-C_{21}$ 2400 mg/kg
 - Bentseeni 7 mg/kg, TEX-yhdisteet 351 mg/kg
- Pihakaivossa ja vedellä täyttyneessä bensiinisäiliössä oksygenaatteja (0,10 ja 270 mg/l) sekä bensiinihiilivetyjä (0,35 ja 280 mg/l)
- Pohjavedessä lisäksi BTEX-yhdisteitä (7,5 mg/l)
 - MTBE 0,034 mg/l



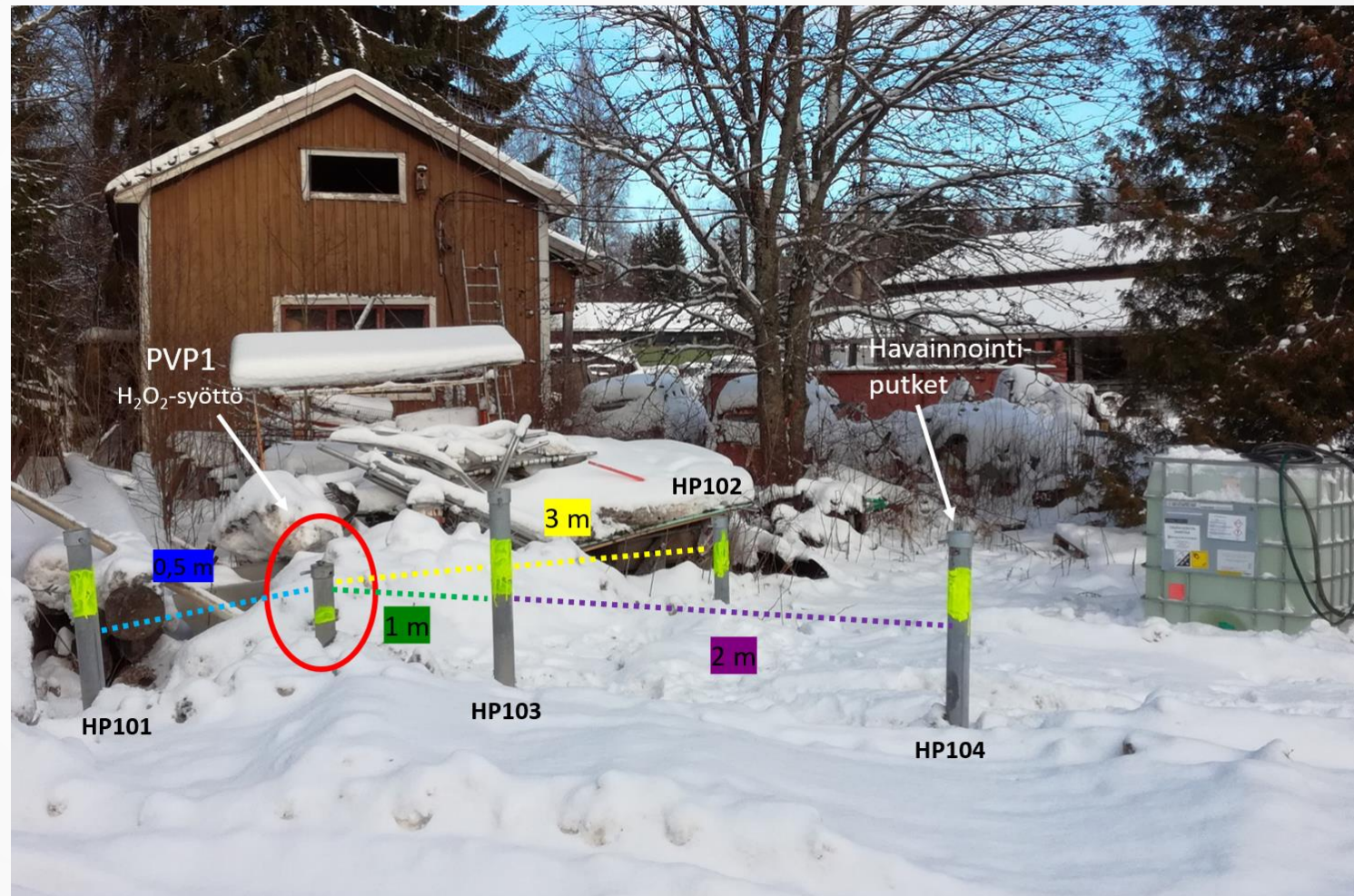
Kuva: FCG & Nordic Envicon

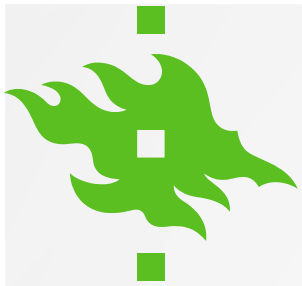
-> Kenttäkoe pohjavesiputken PVP1 läheisyyteen



KENTTÄKOE

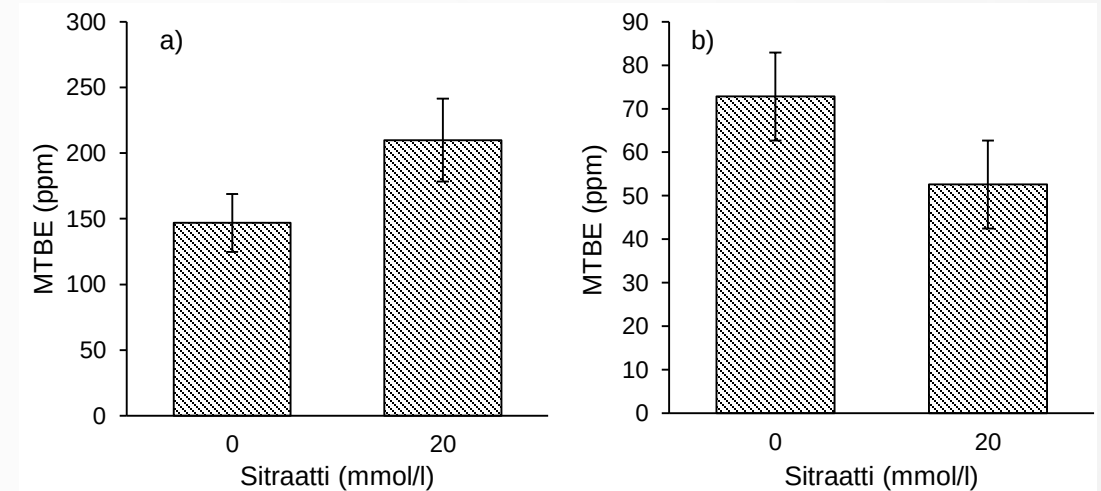
- Keskiraskaita/raskaita öljyhiilivetyjakeita ei havaittu (FCG/NE) → riskitön koealue
- Putket noin 5,5 m syvyydelle, siivilöinti 0,5 m syvyydeltä
- VOC-näytteet vedestä ja ilmasta
- Tyhjään IBC-säiliöön 17-prosenttinen H_2O_2 -laimennos (550 l)
 - 1. syöttökerralla 100 l liuosta
 - 2. syöttö hitaammin → n. 200 l liuosta
- Kenttäkoe yhä kesken...



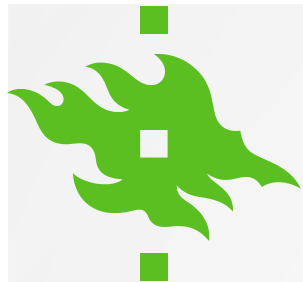


TULOKSET - LABORATORIO

- “Pullokoe” antaa tukea ajatukselle, ettei kyse ole pelkästään kemiallisesta hapetuksesta, muttei voida täysin erottaa



Sitraatilisäyksen vaikutus MTBE-pitoisuuteen a) 60 min jälkeen ja b) 1-3 vrk:n jälkeen kokeen aloituksesta
→ sitraatin lisääminen ei vaikuta merkittävästi lopputulokseen



TULOKSET - LABORATORIO

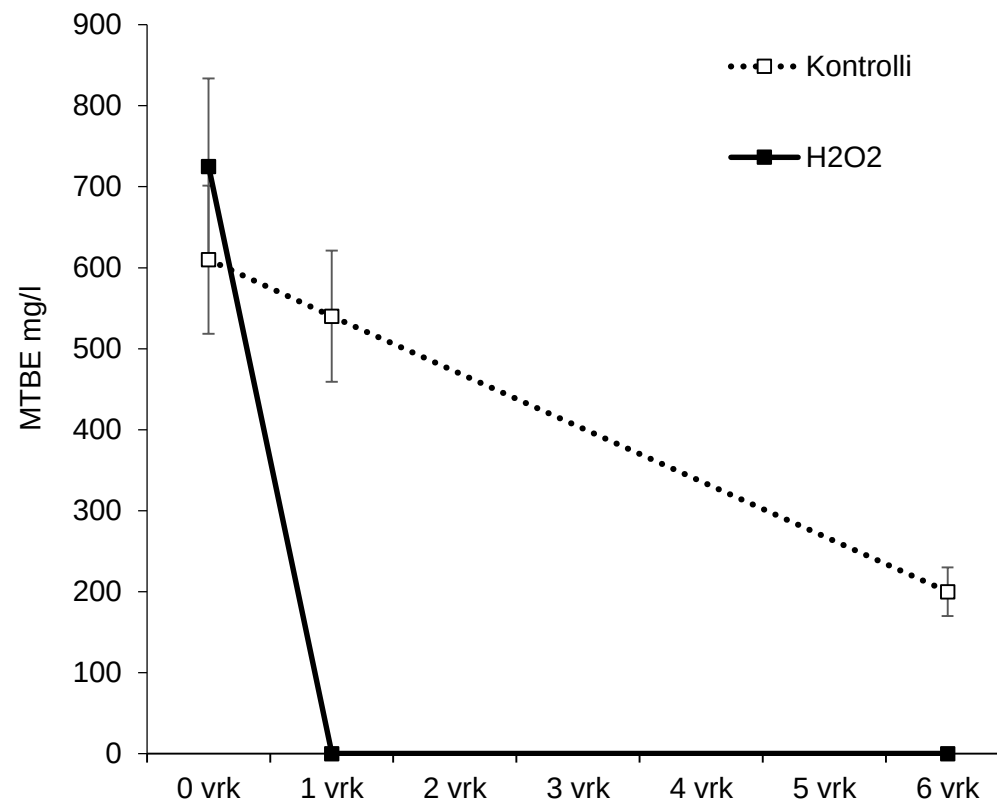
- TCE:n osalta ei alitettu määrittämissrajaa, pitoisuuksissa kuitenkin yli 99 %:n pudotus
 - Bensiinisaastuneella vedellä päästiin kaikkien yhdisteiden osalta alle määrittämissrajan
- Vaikutus samankaltainen kaikilla yhdisteryhmillä (halogenoidut, aromaattiset, eetterit ja alifaattiset)

Yhdisteryhmä	Yhdiste	Pitoisuus (µg/l)						
Halogenoidut	Motala	Alku						Vesi kiintoaineessa
	TCE	3700						Kontrolli 1 mol/l
								310 2
Aromaattiset	Nastola	Alku	Kontrolli	Irrallinen vesifaasi			Vesi kiintoaineessa	
	1,2-dibromietaani	1	1	0,4 mol/l	1 mol/l	2 mol/l	Kontrolli	2 mol/l
				<0,1	<0,1	<0,1	1	<0,1
Aromaattiset	Bentseeni	2	4	<0,1	<0,1	<0,1	1	<0,1
	Tolueeni	130	250	<1	<1	<1	69	<1
	Etyylibentseeni	79	120	<0,1	<0,1	<0,1	3	<0,1
	m+p-ksyleeni	130	230	<0,1	<0,1	<0,1	170	<0,1
	o-ksyleeni	120	200	<0,1	<0,1	<0,1	140	<0,1
	n-propyylibentseeni	0.1	0.3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	Isopropyylibentseeni	0.2	0.2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	2-etyylitolueeni	10	14	<0,1	<0,1	<0,1	10	<0,1
	3-etyylitolueeni	10	15	<0,1	<0,1	<0,1	12	<0,1
	4-etyylitolueeni	7	11	<0,1	<0,1	<0,1	7	<0,1
	1,2,3-trimetyylibentseeni	8	12	<0,1	<0,1	<0,1	10	<0,1
	1,3,5-trimetyylibentseeni	1	13	<0,1	<0,1	<0,1	8	<0,1
	1,2,3,5-tetrametyylibentseeni	2	3	<0,1	<0,1	<0,1	2	<0,1
	1,2,4,5-tetrametyylibentseeni	1	2	<0,1	<0,1	<0,1	1	<0,1
Eetterit	Naftaleeni	2	3	<0,5	<0,5	<0,5	5	<0,5
	MTBE	2	3	<0,1	<0,1	<0,1	3	<0,1
	TAME	1	1	<0,1	<0,1	<0,1	0.6	<0,1
Alifaattiset	2-metyylipentaani	4	4	<1	<1	<1	2	<1
	3-metyylipentaani	3	3	<1	<1	<1	<1	<1
	Metyyli-syklopentaani	2	3	<0,5	<0,5	<0,5	1	<0,5
	Sykloheksaani	1	2	<0,5	<0,5	<0,5	0.7	<0,5



TULOKSET - LYSIMETRIKOE

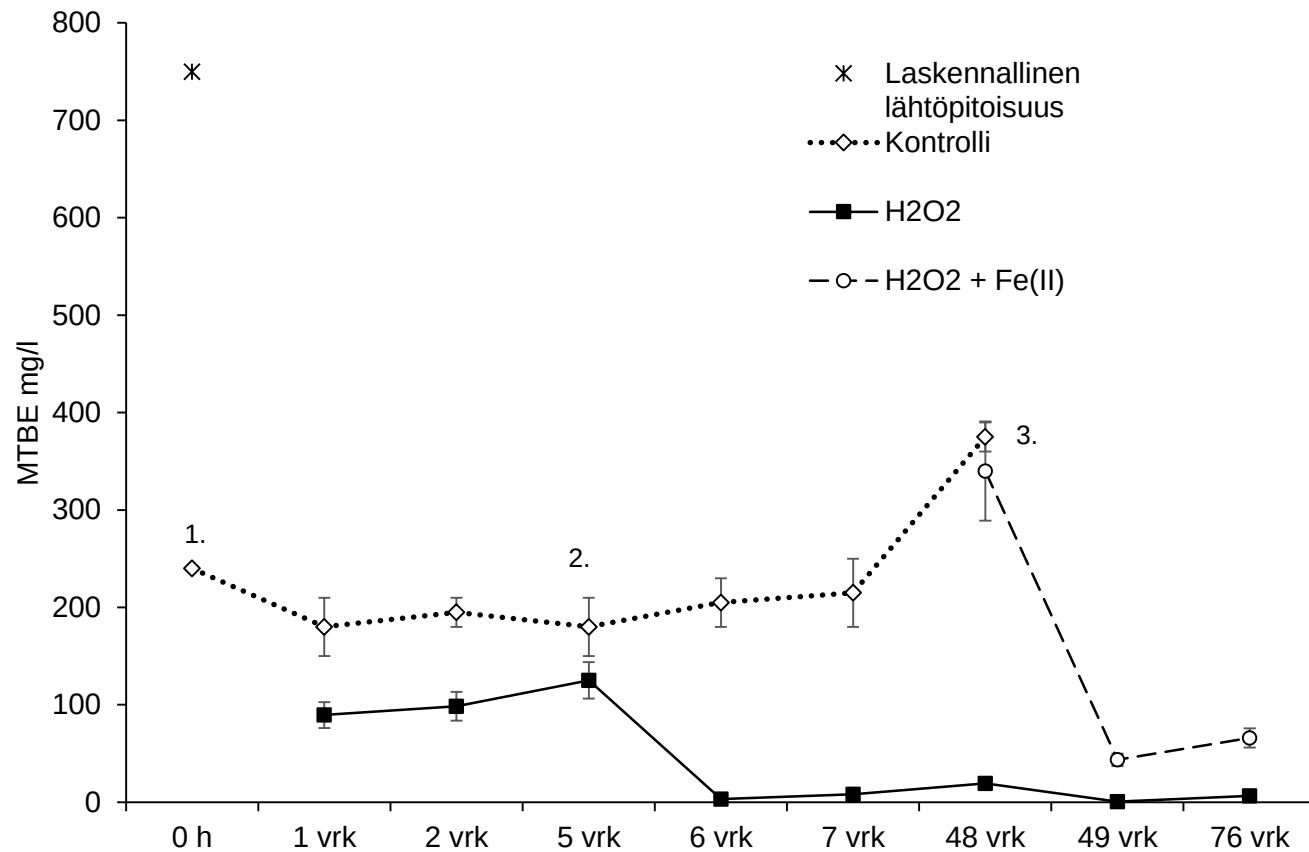
- Vesi puhdistui lähes 100-prosenttisesti
- MTBE:n pitoisuus jäi yli määrittelysrajan
- Poistuma kontrollissa 67 %
- Rebound-ilmiö havaittavissa käsittelyn jälkeen
 - $2,5 \mu\text{g/l} \rightarrow 18 \mu\text{g/l}$

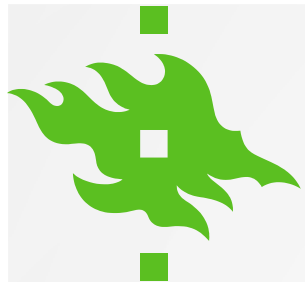




TULOKSET - LYSIMETRIKOE

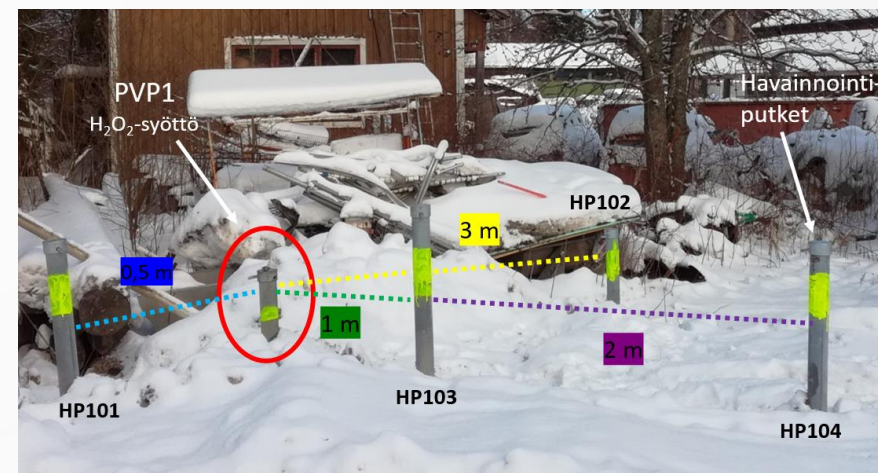
- 1. käsittely: ei merkittävää MTBE:n poistumaa
 - Vain 1/3 syötetystä MTBE:stä näkyvissä vesinäytteessä
 - 2. käsittely: poistuma 90 %, pitoisuus yli määritysrajan
 - Seisotuksen myötä rebound-ilmio, myös kontrollissa
 - 3. käsittely: poistuma 97 %, reboundin myötä lopullinen teho n. 70 %
 - Toiseen lysimetriin katalyyttiä → MTBE:n poistuma 82 %
- Käsittelyiden jälkeen lopullinen pitoisuus 99 % lähtötilannetta pienempi

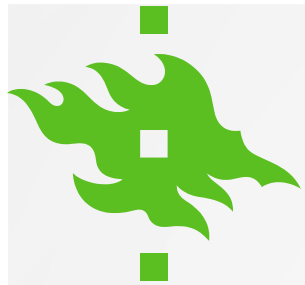




TULOKSET - KENTTÄKOE

- Alkutilanne: korkein mitattu MTBE-pitoisuus 0,006 mg/l, muut haitta-aineet alle määrittäysrajan
 - Ilmassa TVOC 4,7 mg/m³
 - Pienten jäännöspitoisuuksien poistaminen?
- Alustavat tulokset vetyperoksidin leviämisestä lupaavia
- Ensimmäisten syöttöjen jälkeen tilanne:
 - HP101: 0,006 mg/l → 0,004 mg/l
 - HP104: 0,003 mg/l → 0,019 mg/l





JOHTOPÄÄTÖKSET

- Tulokset lupaavia ominaisuuksiltaan erilaisilla VOC-yhdisteillä
- Laboratorio- ja pilot-kokeissa saadut tulokset mahdollista skaalata täyteen mittakaavaan
 - Lisätutkimuksia menetelmän toimivuudesta laajemmalla koealueella sekä suuremmilla haitta-ainepitoisuuksilla, mahdollinen kenttävertailu air spargingin kanssa
- Toimintaperiaatetta ei voida kuitenkaan täysin erottaa kemiallisesta hapetuksesta

