

# UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

## 38 249

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

**A62D 3/30** (2007.01)

**A62D 3/36** (2007.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2024-42322**  
(22) Přihlášeno: **18.10.2024**  
(47) Zapsáno: **19.11.2024**

- (73) Majitel:  
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-  
Staré Město, CZ  
MEGA a.s., Praha 9, Libeň, CZ  
DEKONTA, a.s., Dřetovice, CZ
- (72) Původce:  
Ing. Jaroslav Nosek, Ph.D., Liberec, Liberec I-Staré  
Město, CZ  
Ing. Marcela Kubalíková, Liberec, Liberec XXXI-  
Krásná Studánka, CZ  
Mgr. Vendula Ambrožová, Stráž pod Ralskem, CZ  
Mgr. Michal Boček, Oldřichov v Hájích, CZ  
Mgr. Vladislav Knytl, Žďárky, CZ  
Ing. Ondřej Lhotský, Ph.D., Říčany, CZ
- (74) Zástupce:  
Dobroslav Musil a partneři s.r.o., Zábrdovická  
917/11b, 615 00 Brno, Zábrdovice

- (54) Název užitného vzoru:  
**Vodná sanační suspenze pro in situ sanaci  
lokalit s anorganickou kontaminací a suchá  
směs pro přípravu této suspenze**

CZ 38249 U1

## Vodná sanační suspenze pro in situ sanaci lokalit s anorganickou kontaminací a suchá směs pro přípravu této suspenze

### 5 Oblast techniky

Technické řešení se týká vodné sanační suspenze pro in situ sanaci lokalit s anorganickou kontaminací.

Technické řešení se dále týká také suché směsi pro přípravu této suspenze.

10

### Dosavadní stav techniky

Většina v současné době používaných sanačních suspenzí má vysokou měrnou hustotu, kvůli které tyto suspenze nebo jejich složky rychle sedimentují a jejich migrace v horninovém prostředí je omezená jen na úzké okolí injektážního bodu. Sedimentační rychlost sanační suspenze je možné snížit přidáním zahušťovačů, které zvýší viskozitu výsledné suspenze. To však na druhou stranu dále omezuje penetraci sanační suspenze do horninového prostředí a zvyšuje nároky na injektážní technologii. Z tohoto pohledu je nutné optimalizovat složení sanační suspenze.

15

Cílem technického řešení je tak složení vodné sanační suspenze vhodné pro sanaci anorganické kontaminace.

20

Kromě toho je cílem technického řešení také suchá směs pro přípravu této suspenze.

25

### Podstata technického řešení

Cíle technického řešení se dosáhne vodnou sanační suspenzí, zejména pro in situ sanaci lokalit s anorganickou kontaminací podle technického řešení, která obsahuje 80 až 250 g/l vody hydroxidu vápenatého ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), 80 až 250 g/l vody kamenné moučky a 0,005 až 0,1 g/l vodo fluoresceinu ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ ).

30

Ve výhodné variantě provedení obsahuje tato sanační suspenze dále ještě 0,1 až 10 g/l vody hlinitanu strontnatého ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ).

35

Sanační suspenzi podle technického řešení je možné připravit in-situ před samotnou aplikací smícháním všech složek s vodou, nebo z předem připravené suché směsi, která obsahuje 80 až 250 hmotn. dílů hydroxidu vápenatého, 80 až 250 hmotn. dílů kamenné moučky a 0,005 až 0,1 hmotn. dílů fluoresceinu a případně 0,1 až 10 hmotn. dílů hlinitanu strontnatého ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ).

40

Hydroxid vápenatý zvyšuje pH horninového prostředí a reaguje s kyselými složkami kontaminace, přičemž dochází k vysrážení solí ve formě pevné amorfní vodou nerozpustné látky, která kolmatuje horninové prostředí. Tím dochází ke stabilizaci kontaminace. Hydroxid vápenatý je přítom ve formě prášku s velikostí částic 5 až 100  $\mu\text{m}$ .

45

Kamenná moučka je inertní a slouží jako mediátor chemické reakce mezi hydroxidem vápenatým a kyselými složkami kontaminace, přičemž snižuje výsledné pH a brání tak opětovnému uvolňování solí. Kamenná moučka je nejméně ze 70 % tvořena částicemi o průměru pod 63  $\mu\text{m}$ . Vhodnou variantou kamenné moučky je kamenná moučka z křemenné biotitické ruly.

50

Fluorescein je fluorescenční inertní látka využívaná jako stopovač, která v kyselém prostředí degraduje, díky čemuž umožňuje optické sledování průběhu sanace. Pro optické sledování je možné použít např. direct-push zařízení od společnosti Geoprobe na bázi OIP (Optical Image Profiler). Toto zařízení je schopné detekovat v horninovém prostředí fluorescein i v poměrně

55

nízkých koncentracích. Ve chvíli, kdy dojde ke zreagování většiny vodní suspenze podle technického řešení a pH podzemní vody opět klesne do kyselé oblasti, dojde k rozkladu fluoresceinu a ten není OIP detekován. OIP je tak možné použít jak k nalezení horizontů ovlivněných injektovanou suspenzí, tak k ověření toho, zda byl daný horizont ošetřen dostatečně a došlo v něm ke dlouhodobé neutralizaci pH – v takovém případě je aplikovaný fluorescein přítomný. Na obr. 1 je obrazový výstup OIP z pilotního testování vodné sanační suspenze při in situ sanaci lokality s anorganickou kontaminací (dále viz příklad 6), na kterém je červenou barvou vyznačena ropná kontaminace, zelenou barvou fluorescein. Z tohoto obrazového výstupu vyplývá mj. to, že nebylo dosaženo zneutralizování kontaminace v zájmového kolektoru, ale pouze jeho dílčích oblastí. Fluorescein je přítom ve formě prášku s průměrem částic 1 až 10  $\mu\text{m}$ ; po rozpuštění ve vodě pak 10 až 100 nm. Pro optické sledování průběhu suspenze postačuje dávka 0,005 až 0,1 g fluoresceinu na litr záměsové vody.

Další výhodnou, nikoliv však nutnou složkou sanační suspenze podle technického řešení je hlinitan strontnatý, který má fosforescenční vlastnosti, takže umožňuje opticky sledovat průběh sanace např. i po rozložení fluoresceinu. Hlinitan strontnatý je přítom ve formě prášku s velikostí částic 20 až 100  $\mu\text{m}$ .

Z pohledu migračních parametrů má vodná sanační suspenze podle technického řešení vhodnou charakteristiku - střední velikost částic 40 až 100  $\mu\text{m}$ , tj. menší než střední velikost porů horninového prostředí a negativní povrchový náboj, který brání záhytu částic v horninovém prostředí.

## 25 Objasnění výkresů

Na přiloženém výkresu je na obr. 1 obrazový výstup metody OIP (Optical Image Profiler) z pilotního testování vodné sanační suspenze při in situ sanaci lokality s anorganickou kontaminací.

## 30 Příklady uskutečnění technického řešení

Níže je pro názornost uvedeno 5 ilustrativních příkladů laboratorních a 1 příklad in situ testů s využitím vodné sanační suspenze podle technického řešení:

### Příklad 1

Do vzorkovnice se umístilo 115 g solanky (tj. vzorku vody s vysokou kontaminací anorganických solí – viz tabulka 1a) a k nim se přidal hydroxid vápenatý a kamenná moučka v suchém stavu (vzorek 1 – tabulka 1b) nebo vodná suspenze hydroxidu vápenatého a kamenné moučky (vzorek 2 a 3 – tabulka 1b). Na začátku experimentu (čas T0) a po 24 hodinách (čas T24) se sledovalo množství solí ve výluhu po odstředění. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1b, ze které je zřejmé, že nejlepších výsledků ohledně snížení množství anorganických solí se dosáhlo u vzorku 2, u kterého byl hmotnostní podíl hydroxidu vápenatého a kamenné moučky 1:1 a koncentrace každé této složky ve vodné suspenzi 5 % hmotnostních.

Tabulka 1a

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	S (mg/l)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)	Na (mg/l)	Ca (mg/l)	pH (-)	ORP (mV)	vodivost (mS/cm)
85 500	24 900	10 600	5 810	1 380	450	3,57	260	34,9

Tabulka 1b

5

	pH (-)	ORP (mV)	Objem (ml)	Q <sub>solí</sub> T0 (mg)	Q <sub>solí</sub> T24 (mg)	ΔQ (%)
Solanka	3,57	260	100	3 152	-	-
<b>Vzorek 1</b> 115 g solanky 9,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 9,5 g kamenné moučky	4,94	-183	75	3 152	1 718	45
<b>Vzorek 2</b> 115 g solanky 9,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 9,5 g kamenné moučky 170 g H <sub>2</sub> O	9,85	-257	102	3 152	293	91
<b>Vzorek 3</b> 115 g solanky 9,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 9,5 g kamenné moučky 76 g H <sub>2</sub> O	7,78	-176	88	3 152	594	81

Příklad 2

- 10 Do vzorkovnice se umístilo 100 g modelové zeminy a 50 g solanky se stejným složením jako v příkladu 1. K nim se přidal hydroxid vápenatý a kamenná moučka v různých vzájemných poměrech v suchém stavu – viz tabulka 2. Na začátku experimentu (čas T0) a po 24 hodinách (čas T24) se sledovalo množství solí ve výluhu po odstředění. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2, ze které je zřejmé, že nejlepších výsledků ohledně snížení množství anorganických solí se dosáhlo
- 15 u vzorku 1, u kterého byl hmotností podíl hydroxidu vápenatého a kamenné moučky cca 3:1.

Tabulka 2

	pH (-)	ORP (mV)	Objem (ml)	Q_solí T0 (mg)	Q_solí T24 (mg)	ΔQ (%)
solanka	3,24	258	–	–	–	–
solanka + modelová zemina	2,92	271	20	625	625	–
<b>Vzorek 1</b> 50 g solanky 100 g zeminy 7,1 g Ca(OH) <sub>2</sub> 2,4 g kamenné moučky	9,38	-28	10	625	62	90
<b>Vzorek 2</b> 50 g solanky 100 g zeminy 6,3 g Ca(OH) <sub>2</sub> 3,2 g kamenné moučky	6,82	-81	11	625	92	85
<b>Vzorek 3</b> 50 g solanky 100 g zemina 4,7 g Ca(OH) <sub>2</sub> 4,7 g kamenné moučky	5,37	-96	15	625	303	52

## 5 Příklad 3

Do vzorkovnice se umístilo 100 g modelové zeminy a 50 g solanky se stejným složením jako v příkladu 1. K nim se přidala vodná suspenze hydroxidu vápenatého a kamenné moučky v různých vzájemných poměrech a v různé koncentraci – viz tabulka 3. Na začátku experimentu (čas T0) a po 24 hodinách (čas T24) se sledovalo množství solí ve výluhu po odstředění. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3, ze které je zřejmé, že nejlepšími výsledky ohledně snížení množství anorganických solí se dosáhlo u vzorků 3, 4 a 5, u kterého byl hmotností podíl hydroxidu vápenatého a kamenné moučky cca 1,6:1, 1:1, resp. 1:2.

15 Záměšová voda ze sanační suspenze zvyšuje množství vody v reaktivním systému a její optimální množství zintenzivňuje chemickou reakci.

Tabulka 3

	pH (-)	ORP (mV)	Objem (ml)	Q_soli T0 (mg)	Q_soli T24 (mg)	ΔQ (%)
<b>Vzorek 1</b> 100 g zeminy 50 g solanky 4,73 g Ca(OH) <sub>2</sub> 4,73 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	6,40	24	67	739	454	39
<b>Vzorek 2</b> 100 g zeminy 50 g solanky 4,73 g Ca(OH) <sub>2</sub> 7,5 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	6,85	-115	67	739	468	37
<b>Vzorek 3</b> 100 g zeminy 50 g solanky 7,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 4,73 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	9,77	-184	57	739	197	73
<b>Vzorek 4</b> 100 g zeminy 50 g solanky 7,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 7,5 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	10,01	-230	58	739	200	73
<b>Vzorek 5</b> 100 g zeminy 50 g solanky 7,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 15 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	9,69	-124	58	739	198	73

## 5 Příklad 4

Do vzorkovnice se umístilo 100 g modelové zeminy a 50 g solanky se stejným složením jako v příkladu 1. K nim se přidala vodná suspenze hydroxidu vápenatého a kamenné moučky v různých vzájemných poměrech a v různé koncentraci – viz tabulka 4. Na začátku experimentu (čas T0) a po 24 hodinách (čas T24) se sledovalo množství solí ve výluhu po odstředění. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4, ze které je zřejmé, že nejlepšími výsledky ohledně snížení množství anorganických solí se dosáhlo u vzorku 3, u kterého byl hmotností podíl hydroxidu vápenatého a kamenné moučky 1:1. Ze srovnání výsledků u vzorků 1 a 3 je současně zřejmé, že přítomnost kamenné moučky umožňuje snížit množství hydroxidu vápenatého, přičemž následný výluh dosahuje výhodnějších fyzikálně chemických parametrů – zejména nižšího pH, což brání opětovného uvolňování solí, zejména solí hliníku.

Tabulka 4

	pH (-)	ORP (mV)	Objem (ml)	Q_soli T0 (mg)	Q_soli T24 (mg)	$\Delta Q$ (%)
<b>Vzorek 1</b> 100 g zeminy 50 g solanky 14 g Ca(OH) <sub>2</sub> 0 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	12,48	-320	45	739	337	54
<b>Vzorek 2</b> 100 g zeminy 50 g solanky 4,73 g Ca(OH) <sub>2</sub> 4,73 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	6,40	24	67	739	454	39
<b>Vzorek 3</b> 100 g zeminy 50 g solanky 7,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 7,5 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	10,01	-230	58	739	200	73

## 5 Příklad 5

Více-kroková aplikace sanační suspenze. Do vzorkovnice se umístilo 100 g horniny z kontaminované lokality a 50 g solanky se stejným složením jako v příkladu 1. Následně byly provedeny 4 aplikační kroky, při nichž byla do vzorku postupně aplikována vodná sanační suspenze. Po každé aplikaci suspenze, byl vzorek 24 hodin ponechán ke zreagování. Po této době byl vzorek odstředěn a ve výluhu byly změřeny fyzikálně-chemické parametry (viz tabulka 5). Poté byl výluh vrácen do vzorku a bylo aplikováno další množství suspenze. Celý postup byl takto 4krát opakován pro časy: 24, 48, 72, 96 hodin. Cílem tohoto testu bylo prověřit možnosti terénní aplikace sanační směsi podle technického řešení na lokalitě a zjistit limity technologie.

15

Tabulka 5

Aplikační krok /čas	Aplikovaná suspenze	Objem (ml)	pH (-)	ORP (mV)	Q_solí T0 (mg)	Q_solí T24/Dn (mg)	ΔQ (%)
1./24 h	4,25 g Ca(OH) <sub>2</sub> 0 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	60	5,09	33	1595	842	47,8
2./48 h	8,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 4,25 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	70	9,36	144	1595	220	86,2
3./72 h	8,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 4,25 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	85	10,41	136	1595	261	83,7
4./96 h	8,5 g Ca(OH) <sub>2</sub> 4,25 g kamenné moučky 85 g H <sub>2</sub> O	98	12,43	-59	1595	560	64,9

- 5 Průměrná hodnota pH po prvním aplikačním kole, kdy bylo aplikováno 4,25 g Ca(OH)<sub>2</sub> + 85 g H<sub>2</sub>O, byla na hodnotě 5,1. V následujících třech kolech (krok 2, 3, 4) bylo vždy aplikováno 8,5 g Ca(OH)<sub>2</sub> + 4,25 g kamenné moučky + 85 g H<sub>2</sub>O. Po druhém kole bylo stabilizováno 86,2 % solí a pH výluhu bylo na hodnotě 9,36. Navazující třetí krok aplikace vedl ke zvýšení pH na 10,41, což vedlo ke snížení množství stabilizovaných solí na 83,7 %. Poslední čtvrtý krok aplikace vedl ke
- 10 zvýšení pH na 12,43, což vyústilo v pokles stabilizovaných solí na 64,9 % (důsledek příliš vysokého pH a následné uvolňování již stabilizovaných solí). Výsledky ukazují nutnost volby optimální dávky suspenze s ohledem na charakter kontaminace, s cílovým pH po ošetření v intervalu 9 až 10.

#### 15 Příklad 6

Vodná sanační suspenze podle technického řešení se ověřila pilotní aplikací na lokalitě extrémně kontaminované anorganickým znečištěním (koncentrace anorganických solí nad 100 g/l). Při pilotním testu byla injektována sanační směs o složení: 900 l vody, 180 kg Ca(OH)<sub>2</sub>, 100 kg kamenné moučky, 20 g fluoresceinu a 2 kg hlinitanu strotnatého. Aplikace byla realizována

20 metodou přímého vtlačení (direct-push) do třech aplikačních sond (IN-1, IN-2, IN-3) a 2 hloubkových horizontů, konkrétně:

- IN-1: 1 m<sup>3</sup> horizont 4,7 m pod terén; 1 m<sup>3</sup> horizont 8 m pod terénem
- 25 - IN-2: 1 m<sup>3</sup> horizont 5 m pod terén; 1 m<sup>3</sup> horizont 8 m pod terénem
- IN-3: 1 m<sup>3</sup> horizont 5 m pod terénem

Průběh sanace se monitoroval metodou OIP (Optical Image Profiler) – viz obr. 1 na kterém je červenou barvou vyznačena kontaminace a zelenou barvou fluorescein, a metodou HPT (Hydraulic Profiling Tool), která umožňuje monitorovat propustnost horninového prostředí a vliv

30 provedených injektáží na ní.

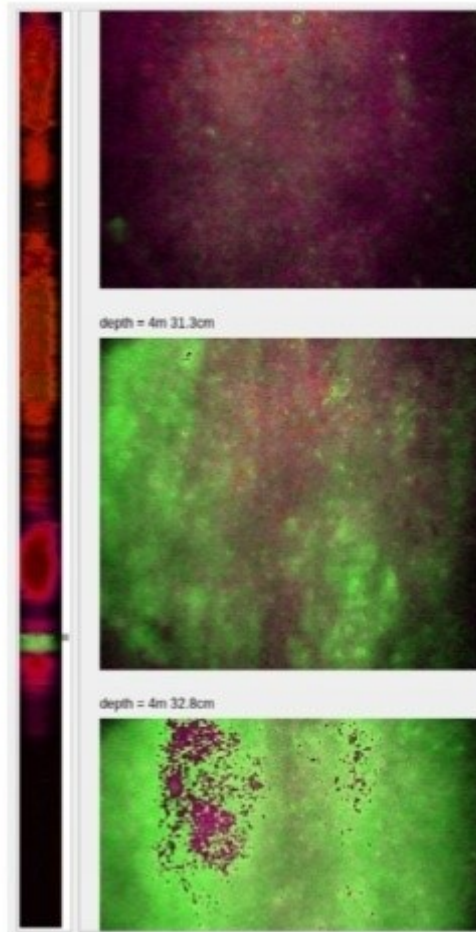


- 5 Výsledky pilotních pokusů ukázaly, že nebylo dosaženo kompletního ovlivnění (zneutralizování) zájmového kolektoru, ale pouze jeho dílčích oblastí. Monitoringem byla zachycena “degradace“ fluoresceinu v ovlivněných horizontech v čase. HPT data ukázala v ovlivněné hloubce okolo 5 m pod terénem mírné nárůsty tlaků znamenající snížení propustnosti prostředí jeho kolmatací sraženinou amorfního charakteru. Použití hlinitanu strontnatého jako stopovače se ukázalo být dobrou alternativou pro stopování ovlivněných horizontů, ve kterých již fluorescein není stabilní.

## NÁROKY NA OCHRANU

- 5 1. Vodná sanační suspenze pro in situ sanaci lokalit s anorganickou kontaminací, **vyznačující se tím**, že obsahuje 80 až 250 g/l vody hydroxidu vápenatého,  $\text{Ca(OH)}_2$ , s částicemi s průměrem 5 až 100  $\mu\text{m}$ , 80 až 250 g/l vody kamenné moučky, která je z alespoň 70 % tvořená částicemi s průměrem menším než 63  $\mu\text{m}$ , a 0,005 až 0,1 g/l vody fluoresceinu,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ .
2. Vodná sanační suspenze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje 0,1 až 10 g/l vody hlinitanu strontnatého,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .
- 10 3. Suchá směs pro přípravu vodné sanační suspenze podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje 80 až 250 hmotn. dílů hydroxidu vápenatého,  $\text{Ca(OH)}_2$ , s částicemi s průměrem 5 až 100  $\mu\text{m}$ , 80 až 250 hmotn. dílů kamenné moučky, která je z alespoň 70 % tvořená částicemi s průměrem menším než 63  $\mu\text{m}$ , a 0,005 až 0,1 hmotn. dílů fluoresceinu,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ .
- 15 4. Suchá směs podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje 0,1 až 10 hmotn. dílů hlinitanu strontnatého,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .

1 výkres



Obr. 1