

Vliv vlastností tuhých matric na spotřebu oxidantu při in-situ chemické oxidaci manganistanem draselným

Jiří Hendrych¹, Martin Kubal¹, Petr Beneš¹ a Pavel Vacek¹

The influence of solids characteristics on the specific oxidant consumption by in-situ chemical oxidation using potassium permanganate

The in-situ chemical oxidation is a modern innovative decontamination technique, which is based on the infiltration of a strong oxidizing agent into the aquifer, where the pollutants are decomposed to harmless substances. Leaving the technical specifics on a locality out of consideration, the basic limitation factor for a practical utilization restraint is the natural oxidant demand, which is observed on the localities in varying degrees. This study deals with looking for different parameters of solids responsible for non target potassium permanganate consumption. For laboratory experiments the various sample collection was sorted out and the retrieved data were treated by a statistical method. In light of economical and ecological aspect, the limiting factor for the application of this technique is the content of organic carbon in material, which is exposed to permanganate. The permanganate consumption dependence on the organic carbon content has a linear character in a wide range.

Keywords: in-situ chemical oxidation, natural oxidant demand, organic carbon.

Úvod

Vlivem nedokonalosti technologických procesů a zejména neodpovědným ekologickým přístupem provozovatelů zařízení docházelo na řadě lokalit k únikům organických látek do horninového prostředí. V případě možného použití in-situ chemické oxidace jsou v centru zájmu zejména chlorované ethyleny, používané například v odmašťovnách a čistírnách.

Metoda in situ chemické oxidace (ISCO) s použitím manganistanu draselného jako oxidačního činidla náleží mezi moderní progresivní sanační technologie, zejména v poslední době strhává pozornost sanačních firem. Roztok oxidantu je zasakován, vstřikován nebo jiným způsobem kontaktován s kontaminovaným horninovým prostředím, kde dochází k destrukci znečišťujících látek (Huling, Pivetz, 2006).

Na straně oxidantu i oxidovaných polutantů vznikají netoxické reakční produkty (oxidy manganu a oxid uhličitý). Reakční cesty a meziprodukty se mohou za různých reakčních podmínek ve zvodni lišit, ale konečný produkt rozkladu organických kontaminantů je oxid uhličitý (Yan, Schwartz, 2000; Seol et al., 2003).

Prakticky nejzásadnějším důvodem k volbě této sanační technologie, pokud to na zájmové lokalitě podmínky dovolí, je zejména malá časová náročnost k dosažení požadovaných sanačních limitů vzhledem k dalším použitelným sanačním technologiím (sanační čerpání, venting). A dále ve výsledku i menší náročnost finanční, díky úspoře provozních nákladů. Vhodnost použití ISCO s ohledem na chemické a fyzikální vlastnosti horninového prostředí a typ kontaminace je diskutována v literatuře, např. (Siegrist et al., 2001), avšak nejsou zatím pevně stanovená kritéria, která by úmysl použít tuto technologii přímo vyloučila.

Metoda in-situ chemické oxidace byla sice akceptována mnoha státními dohlížecími a kontrolními orgány v Americe, Asii i Evropě, v USA se řadí v četnosti použití při sanaci ekologických zátěží na třetí místo (Metodická příručka MŽP, 2006), je však nutné dbát co největší opatrnosti. Požadovaná opatrnost plyne zejména z faktu, že tato metoda byla vyvinuta a odzkoušena na území se zcela jinými charakteristikami, než se nachází na území České Republiky a okolních států střední Evropy, zejména co se týká hustoty osídlení, struktury sídel a potřeby jimat zdroje podzemní vody.

Vedle řady pozitiv, která přináší použití metody ISCO k čištění horninového prostředí, je nutné mít na paměti vedlejší spotřebu oxidantu jako charakteristiku sanované lokality, která může sanační zásah ekonomicky a ekologicky znemožnit. Přítomný manganistan draselný reaguje s přirozeně se vyskytujícími složkami půdní matrice, zejména s organickými komponentami typu huminových látek. Nelze však opomenout ani složky jako dvojmocné železo, sulfidy a dvojmocný mangan. Přítomnost organických látek je však dominantní, jak je ukázáno v dalším textu. Dosud provedené provozní aplikace metody in-situ chemické oxidace ukazují, že pro dosažení požadovaných sanačních limitů je zapotřebí aplikovat do horninového prostředí mimořádně vysoká množství manganistanu draselného na krychlový metr kontaminované zeminy.

¹ Ing. Jiří Hendrych, doc. Dr.Ing. Martin Kubal, Ing. Petr Beneš, Ing. Pavel Vacek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6.

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 25. 9. 2008)

První měření zacílená na poznání mechanismu in-situ chemické oxidace ukázala, že většina aplikovaného manganistanu draselného reaguje s necílovými reakčními partnery.

Studie zabývající se hodnocením vedlejší spotřeby oxidantu poukazují na obtížnou interpretovatelnost výsledků v případě vlivu anorganických složek tuhých matric (Hönning et al., 2007) a nepracovaly s tak širokým rozmezím obsahu organického uhlíku ve vzorcích. Byly prováděny i experimenty přímo s huminovou kyselinou, avšak za jiných experimentálních podmínek (Beneš et al., 2006).

Experimentální část

Popisované experimenty si kladly za hlavní cíl ověřit závislost spotřeby manganistanu draselného na obsahu organických látek, určených jako obsah organického uhlíku v použitých matricích v širokém rozmezí a charakter této závislosti.

Veškeré experimenty proběhly vsádkovým způsobem v laboratoři za přesně definovaných podmínek na upravených tuhých vzorcích tak, aby výsledky různých sad měření byly porovnatelné. Úprava vzorků spočívala v jejich sušení za laboratorní teploty a drcení v mlýnu. Příslušné množství tuhé matrice bylo kontaktováno se 150 ml roztoku manganistanu draselného o koncentraci 20 g/l ve skleněné vzorkovnici za stálého míchání na laboratorní třepačce. Tato koncentrace byla volena s ohledem na používané koncentrace oxidantu při provozních aplikacích metody ISCO (Hosnedl, 2006). Počáteční reakční poměr vycházel z vyhodnocení předběžných experimentů a byl upraven tak, aby během experimentů nedošlo k příliš velkému poklesu koncentrace manganistanu draselného a byla zachována ve všech vzorkovnicích porovnatelná hnačí síla oxidačních reakcí. Optimální z hlediska odebíraného množství oxidačního roztoku pro analýzu a zachování výše popsaných podmínek se ukázal pokles koncentrace manganistanu draselného po uplynutí zvolené reakční doby 28 dní na koncentraci rovnou přibližně polovině vstupní koncentrace.

Celkem bylo oxidováno téměř 30 vzorků, u nichž se požadovaly co nejrůznější fyzikálně-chemické vlastnosti, aby bylo možné výsledek zhodnotit statistickými metodami. Mezi vybranými vzorky byly zastoupeny tři typy materiálů. První skupinu tvořily takové materiály, u nichž se neočekával výskyt organického uhlíku (písky, tuhé matrice předem definovaného složení – silikagel, alumina), druhou skupinu tvořily materiály s měřitelným obsahem organického uhlíku (písečité zeminy, zeminy z kontaminovaných lokalit, demoliční materiál) a třetí skupina byla volena tak, aby byl organický uhlík přítomen v množství jednotek hmotnostních procent (zeminy, substráty, smetky) až desítek procent (kaly, oxihumolit, uhlí). Kromě vztahu spotřeby oxidantu a obsahu organického uhlíku byly hodnoceny i dalších fyzikálně-chemických charakteristik použitých matric.

Pro charakterizaci vzorků byla provedena elementární analýza, rentgenová strukturní analýza, měření specifického povrchu, u vybraných vzorků termogravimetrická analýza a dále analýza vzniklých produktů po oxidaci metodou ESCA.

Výsledky a diskuse

Provedená analýza vybraných vzorků před analýzou prokázala, že se podařilo pokrýt velmi široké spektrum vlastností tuhých materiálů. Jejich původ je uveden v Tab. I.

Dodržení zvolených reakčních podmínek a úpravy vzorků jsou nezbytně nutné pro možnost porovnávání výsledků. Bylo zjištěno, že určitý vliv na výslednou spotřebu manganistanu draselného má způsob sušení vzorků, způsob homogenizace i způsob míchání během experimentu. Pokud jsou tyto podmínky neměnné, měření spotřeby manganistanu draselného má dobrou opakovatelnost. Tímto způsobem získanou hodnotu vedlejší spotřeby oxidantu je možné považovat za maximální možnou, která na lokalitě při poloprovozním testu nebude překročena.

Změřená spotřeba oxidantu vykazovala v celém měřeném intervalu obsahu organického uhlíku lineární závislost, směrnice trendu se pohybuje kolem hodnoty 100, pokud je užito jednotek uvedených na Obr. 1. Je třeba zdůraznit, že tato závislost je svázána s uplatněnými podmínkami experimentu, které jsou popsány výše.

V případě dalších hodnocených vlastností matric vzhledem k naměřené spotřebě manganistanu draselného bylo užito multivariační analýzy. Nepodařilo se ukázat na další vlastnost matrice, která by prokazatelně způsobovala úbytky manganistanu draselného v reakčním systému. Korigovaná specifická spotřeba manganistanu draselného připadající na anorganický podíl vzorků vykazovala vůči zkoumaným vlastnostem náhodný charakter. Vzhledem k hodnotě směrnice lineární závislosti mezi spotřebou oxidantu a obsahem organického uhlíku bylo dále potřeba zpřesnit stanovení uhlíku u matric s jeho minimálním obsahem. U vybraných vzorků byla provedena termogravimetrická analýza, která poskytla detailnější přehled o formách uhlíku v analyzovaných matricích a byla zohledněna v závěrech.

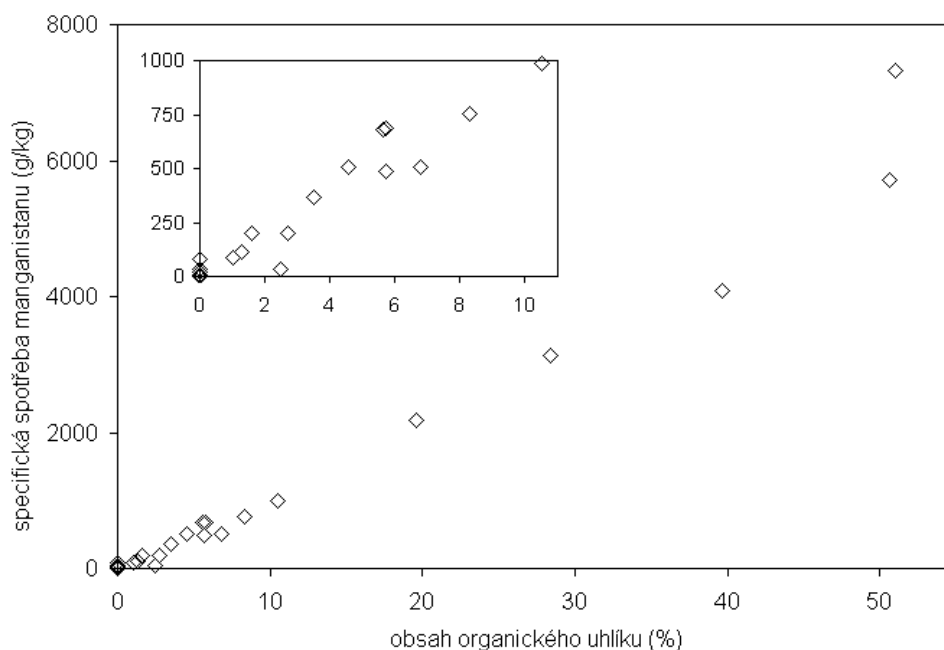
Tab. 1. Definice a původ použitých vzorků tuhých matric.
 Tab. 1. Definition and the source of used sample of solid matrix.

1	Pozďátky	zemina s vysokým obsahem železa z těsné blízkosti skládky nebezpečných odpadů Pozďátky
2	Suchdol	jílovitá zemina, okraj Prahy
3	Sklárny Bohemia	pisčítá zemina, kontaminovaná fluoridy, Sklárny Bohemia, Poděbrady
4	Smetky	smetky z komunikace nedaleko prostoru dekontaminační jednotky, Neratovice
5	Holýšov	materiál navážky na území bývalé sklářské a strojírenské výroby, Holýšov
6	Budějovice	pisčítý materiál z lokality dekontaminované metodou in-situ chemické oxidace, České Budějovice
7	Demolice Suchdol	původně heterogenní demoliční materiál, Praha
8	Mořský písek	promytý mořský písek
9	Kopaný písek	kopaný písek
10	Sediment Vinoř	sediment z biologického rybníka kontaminovaný těžkými kovy, Praha Vinoř
11	Termodesorpce	speciální materiál získaný po termické desorpci kontaminantů, Neratovice
12	Benešov	pisčítá zemina, Benešov
13	Výkop Horoměřice	materiál z výkopu při pokládce kabelů, Horoměřice
14	Oxihumolit Bílina	oxihumolit, lokalita Bílina
15	Písek Pece	písek určený pro zásypy, Praha
16	Zem Pece	hlinitá zemina, Praha
17	Silasorb P600 25-40 μ m	silikagel „Silasorb P600“ pro chromatografickou kolonu, frakce 25-40 μ m
18	Alumina kyselá	alumina kyselá pro tenkovrstvou chromatografii
19	Alumina bazická	alumina bazická pro tenkovrstvou chromatografii
21	Substrát 1	komerčně dostupný substrát, typ 1
22	Substrát 2	komerčně dostupný substrát, typ 2
23	Substrát 3	komerčně dostupný substrát, typ 3
24	Zem	prachovitá zemina, Praha
25	Speciální zem	speciálně připravené medium pro rostliny
26	Rašelina	komerčně dostupná rašelina
27	Oxihumolit Vršany	oxihumolit, lokalita Vršany
28	Kal z potoka	kal ze slepého ramene potoka, Praha
29	Kal ČOV	kal z čistírny odpadních vod, Praha
30	Uhlí	hnědé uhlí komerčně dostupné jako palivo

Další sada experimentů byla provedena s upravenými nízkouhlikatými materiály (první skupina), u kterých byla odstraněna organická složka ohřevem na 550°C po dobu 2 hodin. Při této teplotě nedochází k destrukci hlinitokřemičitanů jako majoritní hmoty zemin, dojde k odstranění organické hmoty a nedochází k destrukci uhličitánů (Pitter, 1998). Tento fakt byl potvrzen i provedenou termogravimetrickou analýzou. Možný rozklad komponent jako jsou například amonné soli, nezpůsobí změny měrné spotřeby oxidantu.

Zjištěná měrná spotřeba manganistanu draselného se u takto upravených vzorků pohybovala řádově v jednotkách gramů manganistanu draselného na kilogram použité upravené matrice. Tyto výsledky jsou v souladu se studiemi provedenými dříve v rámci pracovní skupiny, avšak nikoliv s tak různorodým souborem tuhých matric (Podhola, 2004).

Dalším dílčím výsledkem bylo prokázání vzniku redukovaných forem manganu ve více oxidačních stupních jako reakčních produktů na straně manganistanu draselného. Vzorky po ukončení oxidačních experimentů byly odseparovány od kapalně fáze sedimentací a filtrací a dále promývány až do úplného odstranění manganistanu. Zbývá tuhá fáze byla po vysušení a homogenizaci analyzována pomocí elektronové spektroskopie pro chemickou analýzu. Byla prokázána přítomnost manganu v oxidačním stupni II, III a IV, přičemž zastoupení produktu v oxidačním stupni II a IV je přibližně srovnatelné, produkt v oxidačním stupni III je minoritní. Nalezené malé množství manganu v oxidačním stupni VII svědčí o nedokonalém promytí analyzovaných vzorků, které byly v kontaktu s manganistanem a nebo o jeho adsorpci na částicích tuhé matrice.



Obr. 1. Závislost spotřeby manganistanu draselného na obsahu organického uhlíku v matici.

Fig. 1. Relation of consumption of permanganate potassium on the contents of organics carbon in the matrix.

Toto zjištění je závažné z hlediska reálné aplikace manganistanu draselného do horninového prostředí. Ve zvodni bude docházet k tvorbě a hromadění těchto redukovaných forem manganu s rozdílnou rozpustností a je tedy na místě velká opatrnost vzhledem k možnému poškození zvodně z pohledu organoleptického.

Závěr

Při vsádkových experimentech provedených za uvedených podmínek bylo studováno chování manganistanu draselného při kontaktu s tuhými maticemi. Byla prokázána lineární závislost spotřeby manganistanu draselného vztážená na jednotku oxidované tuhé matrice na obsahu organického uhlíku v matici vyjádřeného v hmotnostních procentech v širokém rozmezí. Ani při provedení experimentu na upravených vzorcích bez obsahu organické hmoty se mezi dalšími fyzikálně-chemickými charakteristikami a spotřebou oxidantu nepodařilo prokázat zjevné závislosti.

Zásadní vliv na zjištěnou spotřebu oxidantu ve fázi laboratorních experimentů, které předchází poloprovozní zkoušce, má uspořádání experimentu, definování podmínek a úprava vzorků. Je žádoucí dodržovat zvolené podmínky experimentů a tyto podmínky ukotvit v jednotné metodice.

Pozornost je třeba věnovat vznikajícím produktům na straně redukce manganistanu draselného, zejména jejich rozpustnosti ve vztahu k možnému negativnímu ovlivnění kvality podzemní vody na lokalitě při provozní aplikaci in-situ chemické oxidace s použitím manganistanu draselného.

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektů: In-situ chemická oxidace environmentálních kontaminantů v horninovém prostředí (GAČR 203/06/0836) a Studium chemických a biologických procesů pro ochranu životního prostředí (MSM6046137308).

Literatura - References

- Beneš, P., Kubal, M., Hendrych, J.: In-situ chemická oxidace manganistanem draselným – laboratorní a poloprovozní zkušenosti. *Sborník konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží*. 34-38. Medlov. 2006.
- Hönning, J., Broholm, M. M., Bjerg, P. L.: Quantification of potassium permanganate consumption and PCE oxidation in subsurface materials. *J. Contam. Hydrol.* 90. 221-239. 2007.
- Hosnédl, P.: Praktické zkušenosti s in-situ oxidací manganistanem draselným. *Sborník konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží*. 45-52. Medlov. 2006.
- Huling, S. G., Pivetz, B. E.: In-Situ Chemical Oxidation. *U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-06/072*. 2006.
- Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in situ, *Ministerstvo životního prostředí ČR, Praha*. 2006.
- Pitter, P.: Výpočet celkové mineralizace a její význam v hydrochemii, *Chemické listy*. 92. 772–776. 1998.
- Podhola, M.: Vliv složení zeminy na účinnost technologie chemické oxidace. *Diplomová práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 2004.
- Seol, Y., Zhang, H., Schwartz, F. W.: A Review of In Situ Chemical Oxidation and Heterogeneity. *Environmental & Engineering Geoscience*. 1. 2003.
- Siegrist, R. L., Urynowicz, M. A., West, O. R., Crimi, M. L., Lowe, K. S.: Principles and Practises of In situ Chemical Oxidation Using Permanganate. *Battelle Press, Columbus*. 2001.
- Yan, Y. E., Schwartz, F. W.: Kinetics and Mechanism for TCE Oxidation by Permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 34. 2535-2541. 2000.