

**Odbourávání  
manganistanu draselného  
v horninovém prostředí**

**Mgr. Petr Hosnědl**

**RMT VZ, a.s.**

**Dělnická 213/12, 170 00 Praha 7**

# In Situ Chemická Oxidace

- $\text{KMnO}_4$  je jedním z nejpoužívanějších činidel
- Redox. potenciál 1 700 mV (1,2x silnější než chlor)
- Obvyklá aplikace cca 1 – 4 % vodný roztok
- Typické použití oxidace C=C vazeb v nenasycených alifatických uhlovodících (**Cl-ethyleny**)
- Větší účinný poloměr oxidace (až první desítky m)
- Lze s výhodou použít i v méně propustném prostředí
- Vsakovací vrty, zářezy
- Gravitačně i tlakově
- Jednorázová dávková aplikace („batch application“)
- Recirkulace
- Direct push
- USA též „soil mixing“
- Možná přípravná opatření – štěpení vrstev (hydraulické, pneumatické)

- Cílová spotřeba na oxidaci kontaminantu
  - Stechiometrie známa
- Necílová (pozad'ová) spotřeba:
  - Oxidace přirozeně se vyskytujícími organickými (NOM) a anorganickými látkami
  - Doprovodné kontaminanty
  - Samovolné odbourávání – autokatalytické děje
  - Stechiometrie většinou neznáma
  - Laboratorní zkoušky zemina +  $\text{KMnO}_4$  (Bench Scale)
  - Push-pull test (Pilot Scale)
- Provozní aplikace (Full Scale)
  - Většinou převažuje necílová spotřeba nad cílovou

Jak dlouho  $\text{KMnO}_4$  vydrží v horninovém prostředí ??



V prostředí ČR již vícero ISCO lokalit  
Někde  $\text{KMnO}_4$  v podzemní vodě zůstává cca  
měsíc jinde až více než rok

Praktické příklady – monitoring zasakovacích  
objektů po ukončení dávkové aplikace  
oxidačního roztoku (sanace kontaminace  
podzemní vody Cl-ethyleny)

# Redoxní rovnice Cl-ethyleny

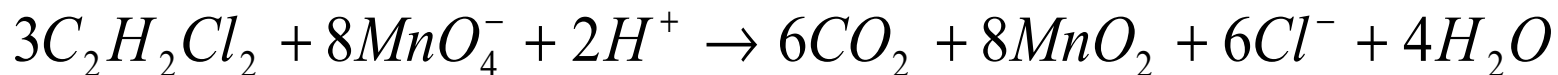
Tetrachlorethylen (na 1 kg PCE potřeba 1,3 kg  $\text{KMnO}_4$ ):



Trichlorethylen (na 1 kg TCE potřeba 2,4 kg  $\text{KMnO}_4$ ):



Dichlorethyleny (na 1 kg DCE potřeba 4,3 kg  $\text{KMnO}_4$ ):



Vinylchlorid (na 1 kg VC potřeba 8,4 kg  $\text{KMnO}_4$ ):



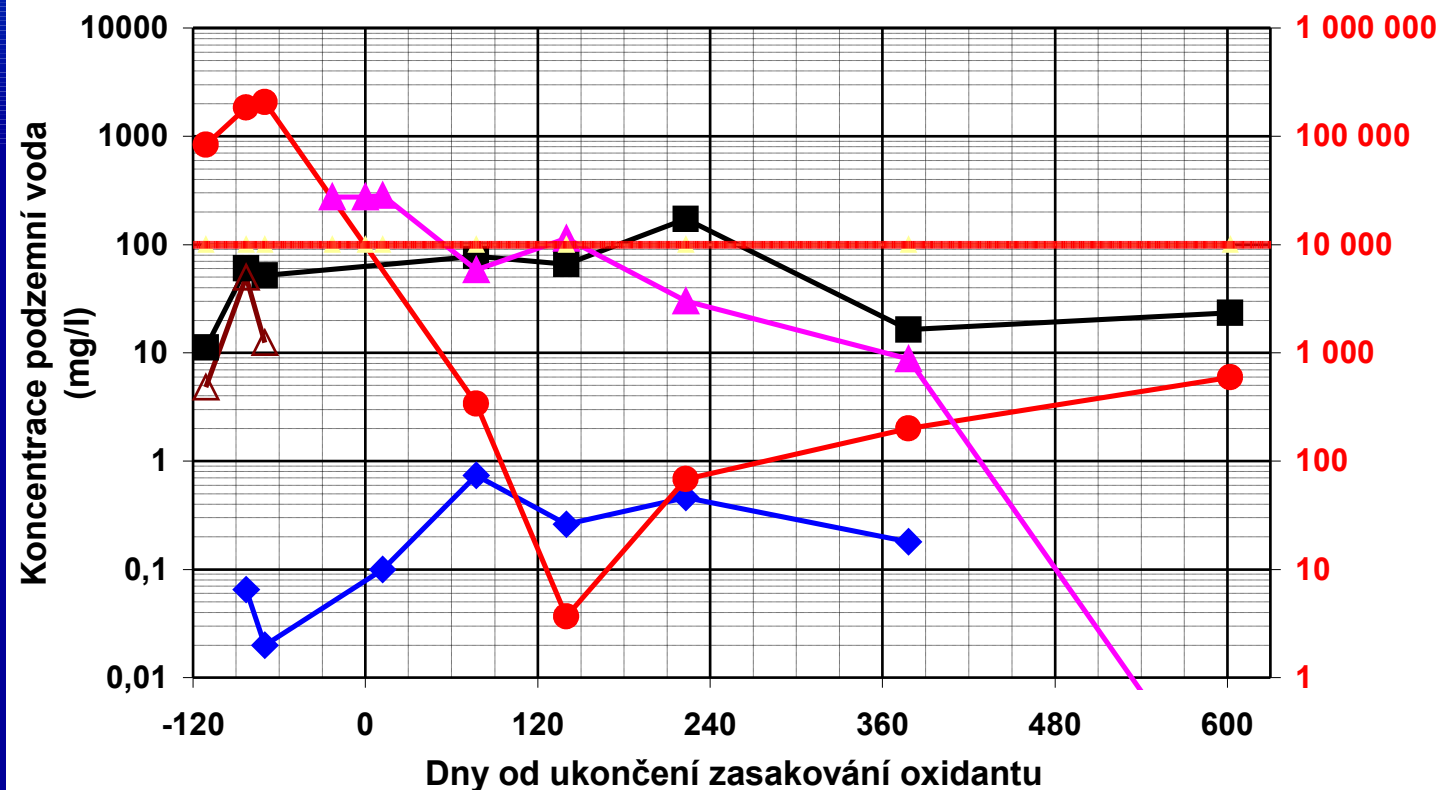
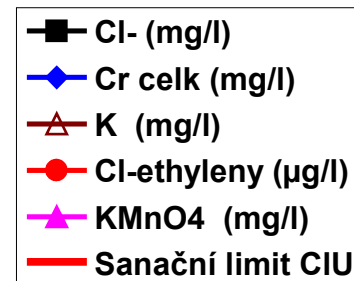
Další spotřeba oxidantu:

*NOM (přirozená organická hmota),  $\text{Fe}^{2+}$ , příp. jiné polutanty*

# Odbourávání $\text{KMnO}_4$ v prostředí

## Vrt - součást vsakovacího zářezu

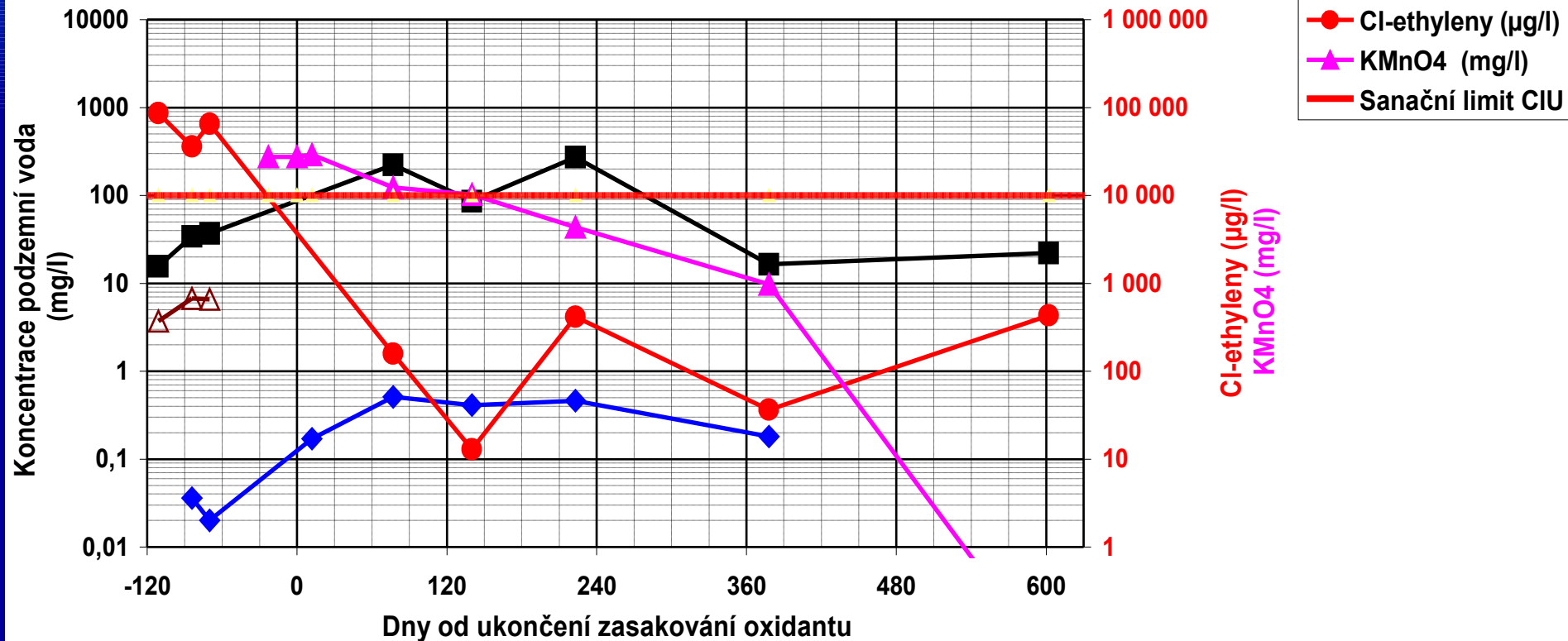
porozita průlinová,  $k_f = 10^{-5}$  m/s, perforace 0 - 4 m (hl. p.v. 1,5 m) p.t.  
zasáknuto 812 kg  $\text{KMnO}_4$  v 30 m<sup>3</sup> pitné vody (2,74% roztok)



# Odbourávání $\text{KMnO}_4$ v prostředí

Vrt - součást vsakovacího zářezu

porozita průlinová,  $k_f = 10^{-5}$  m/s, perforace 0 - 4 m (hl. p.v. 1,5 m) p.t.  
zasáknuto 766 kg  $\text{KMnO}_4$  v 28 m<sup>3</sup> pitné vody (2,74% roztok)

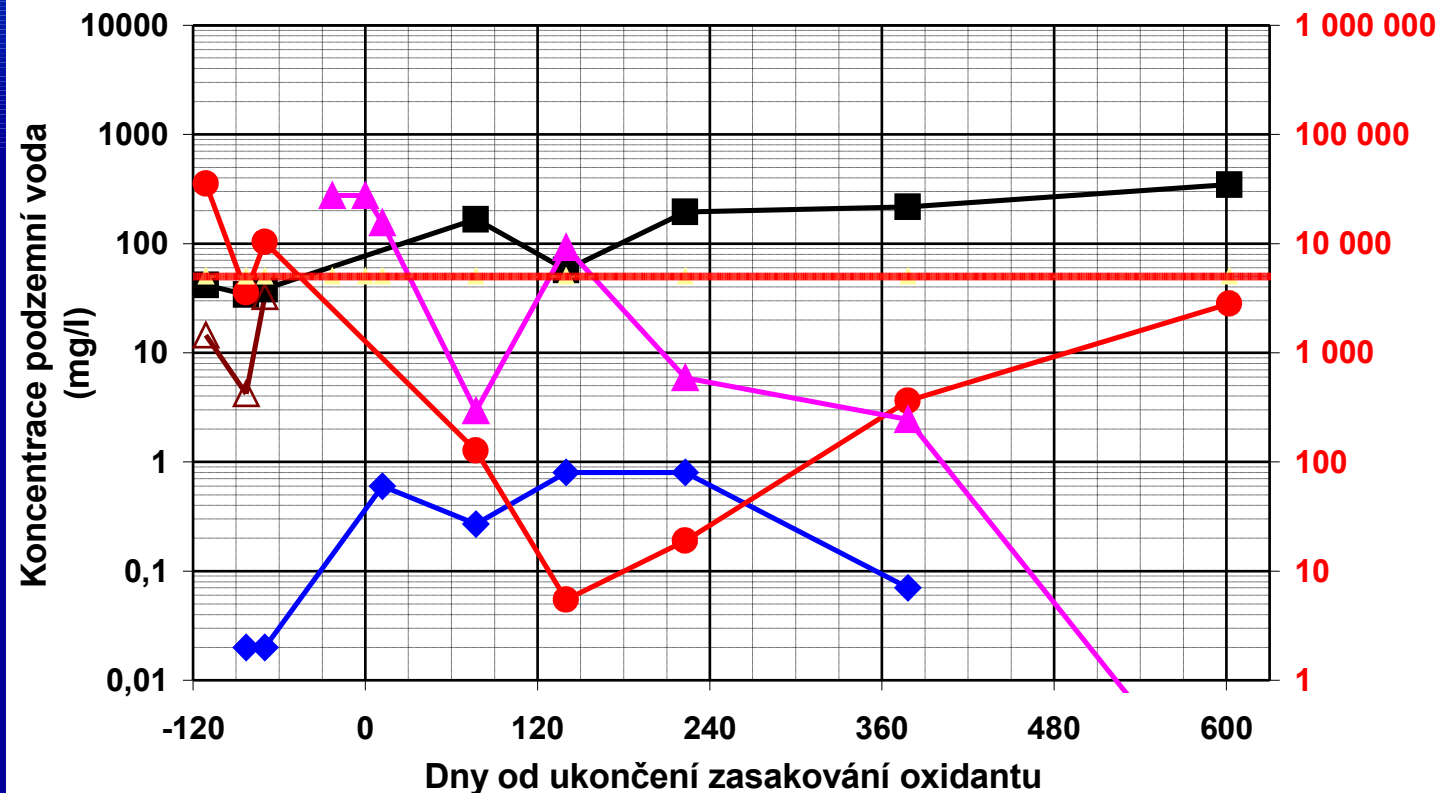
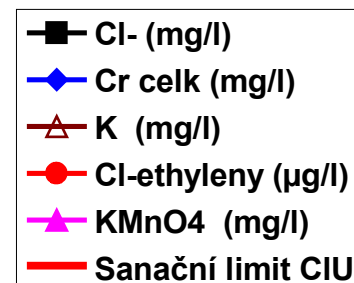


# Odbourávání $\text{KMnO}_4$ v prostředí

Vrt - dávková aplikace

porozita průlinová,  $k_f = 2 \times 10^{-5}$  m/s, perforace 7 - 13 m (hl. p.v. 1,7 m) p.t.

zasáknuto 2363 kg  $\text{KMnO}_4$  v 86 m<sup>3</sup> pitné vody (2,74% roztok)

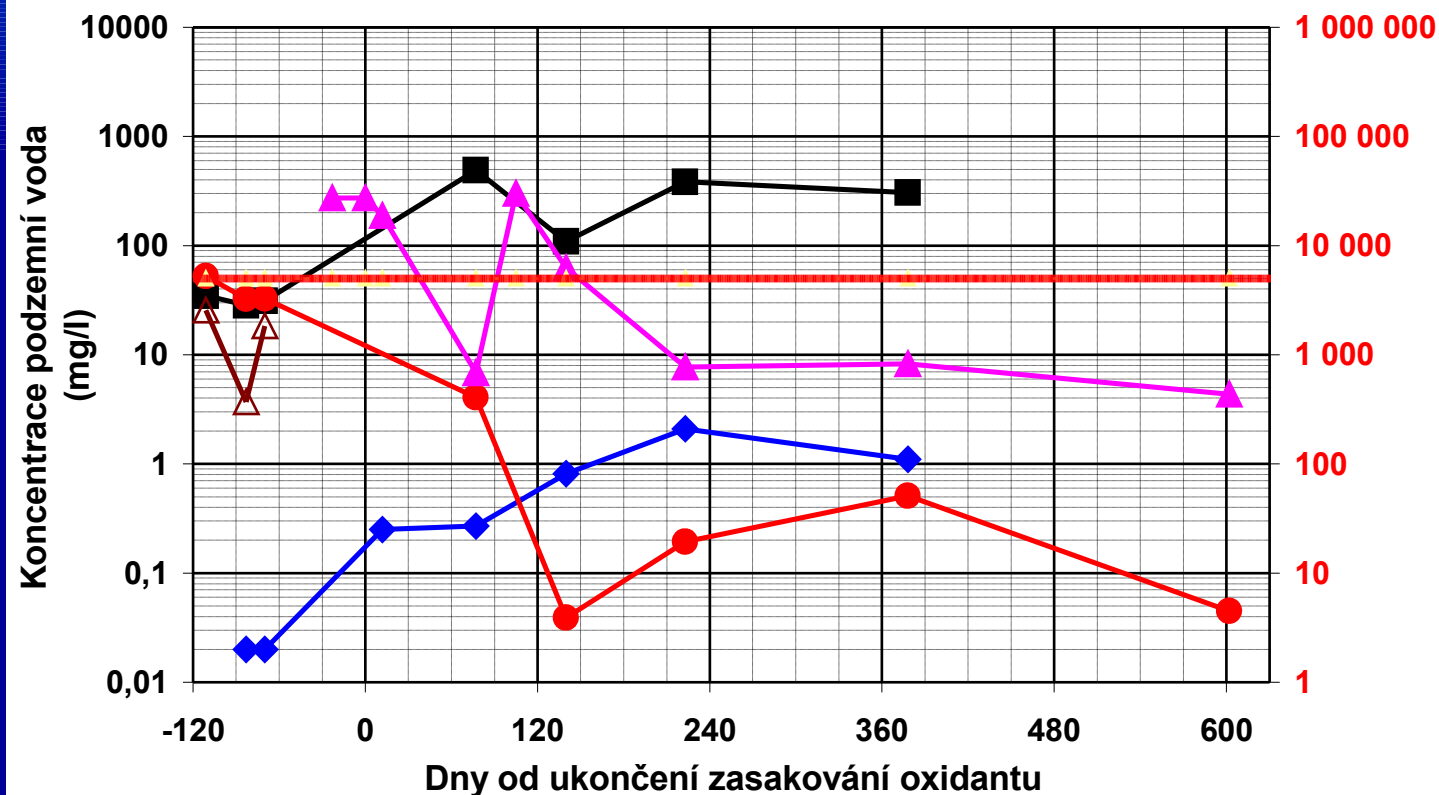
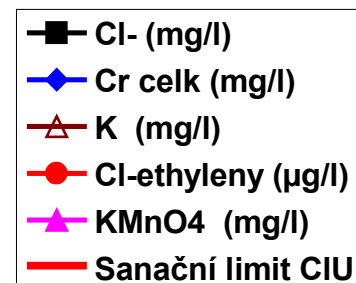




# Odbourávání $\text{KMnO}_4$ v prostředí

## Vrt - dávková aplikace

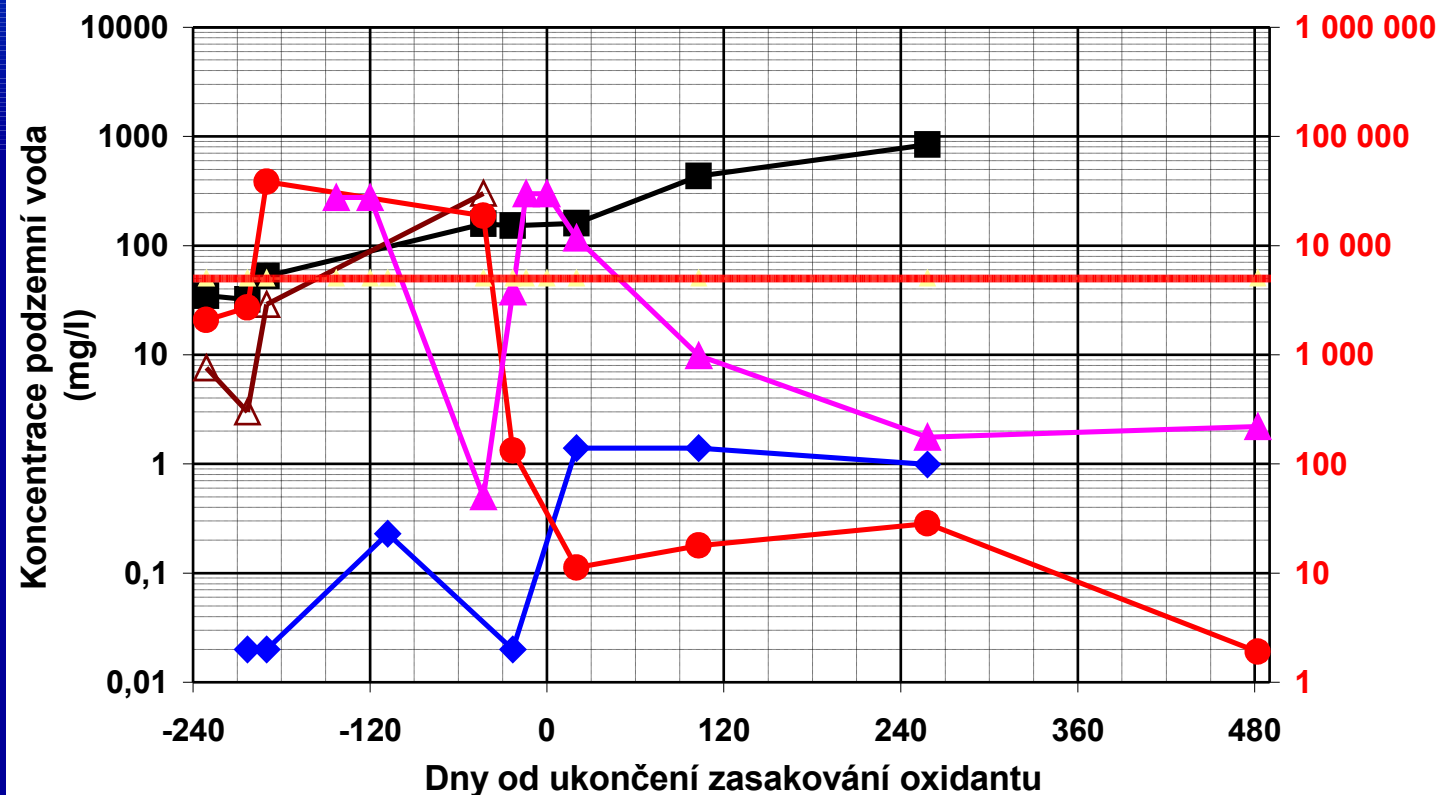
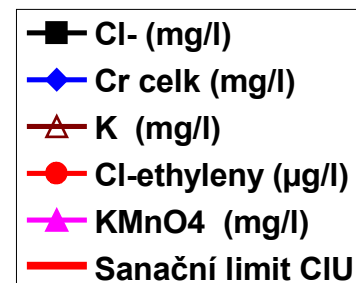
porozita průlinová,  $k_f = 2 \times 10^{-5}$  m/s, perforace 8 - 14 m (hl. p.v. 1,7 m) p.t.  
zasáknuto 2059 kg  $\text{KMnO}_4$  v  $75 \text{ m}^3$  pitné vody (2,74% roztok)



# Odbourávání $\text{KMnO}_4$ v prostředí

Vrt - dávková aplikace (opakovaná)

porozita průlinová,  $k_f = 2 \times 10^{-5}$  m/s, perforace 7 - 12 m (hl. p.v. 1,7 m) p.t.  
zasáknuto 4821 kg  $\text{KMnO}_4$  v 169 m<sup>3</sup> pitné vody (2,74 a 2,98% roztok)



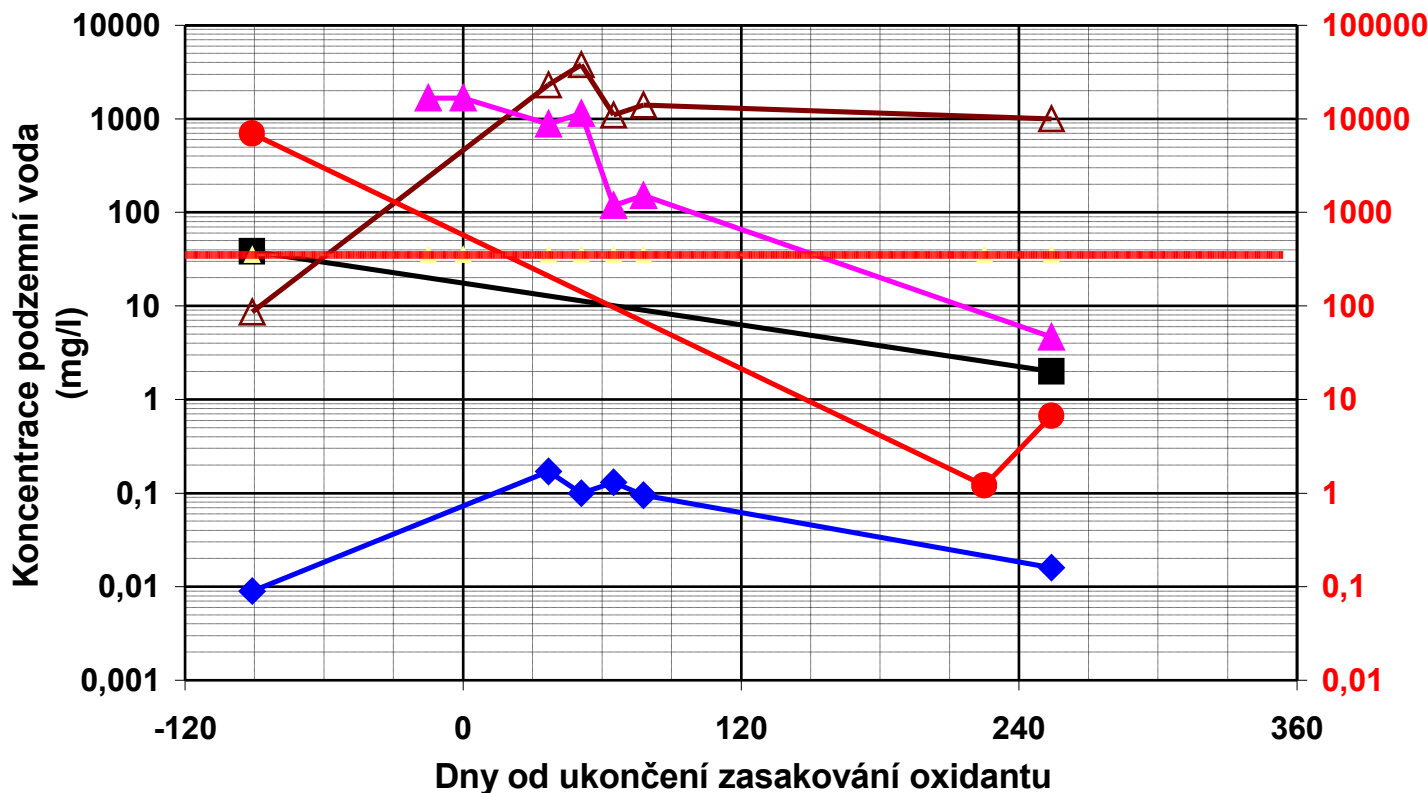
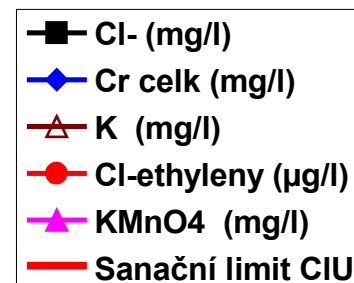
Cl-ethyleny (µg/l)  
KMnO4 (mg/l)

# Výše uvedené obrázky

- Reprezentují průlinové prostředí s kf řádu  $10^{-5}$  m/s
- Vysoká kontaminace Cl-ethyleny (řádově XX – XXX mg/l), relativně přípovrchová (do 14 m p.t.)
- Celková dávka oxidantu byla 800 – 4 000 kg na vrt
- K odbourání manganistanu dochází až po >1 roce od ukončení zasakování !
- Destrukci Cl-ethylenů potvrzuje zvýšení koncentrací chloridů až na XXX mg/l
  - stanoveny na iontovém chromatografu po terénní předúpravě / redukci nezreagovaného manganistanu
- S poklesem koncentrace manganistanu ve vrtu (zasakováno 2,7 – 3%) zároveň roste reziduální koncentrace polutantu (tzv. „rebounding“)
- V uvedených případech je však po téměř dvou letech od ukončení zasakování koncentrace polutantu stále pod sanačními limity

# Odbourávání $\text{KMnO}_4$ v prostředí

Vrt - dávková aplikace, porozita průlinovo-puklinová  
kf =  $8 \times 10^{-7}$  m/s, perforace 14 - 19 m (hl. p.v. 10 m) p.t.  
zasáknuto 700 kg  $\text{KMnO}_4$  v 42 m<sup>3</sup> pitné vody (1,67% roztok)



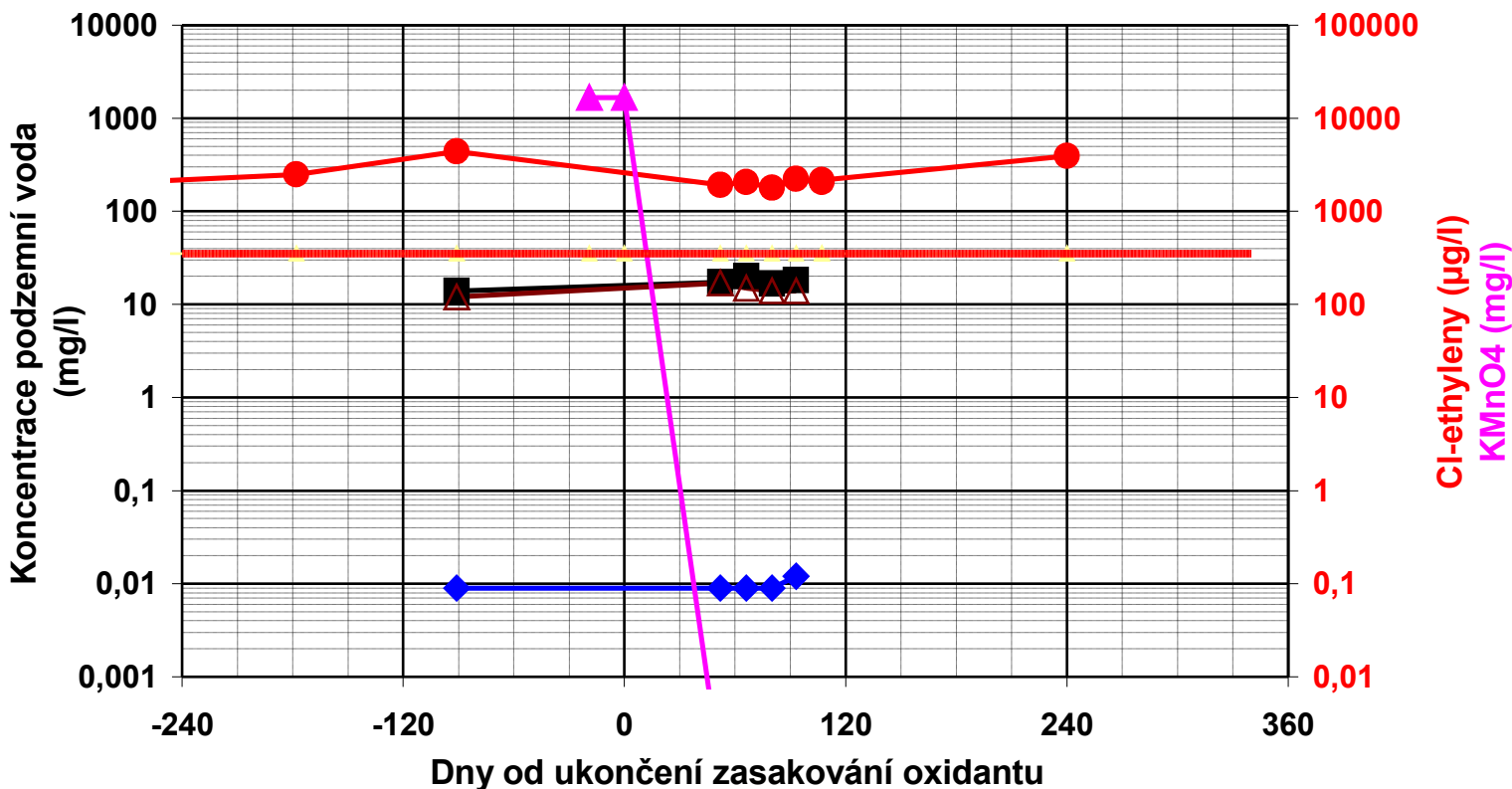
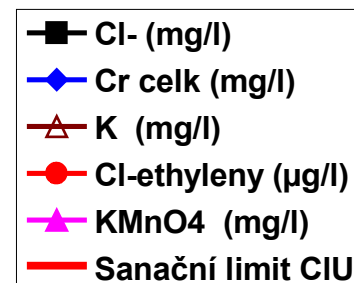
Cl-ethyleny (µg/l)  
KMnO4 (mg/l)

# Výše uvedený obrázek

- Reprezentuje málo propustné průlinovo-puklinové prostředí s koeficientem filtrace  $8 \times 10^{-7}$  m/s
- Kontaminace Cl-ethyleny je relativně hlubší (20 m p.t.) a nižší (řádově X mg/l)
- Nízký sanační limit (0,35 mg/l)
- Celková dávka oxidantu byla 700 kg na vrt (1,7 % vodný roztok)
- Odbourávání manganistanu není po cca 9 měsících od ukončení zasakování ukončeno
- Nárůst koncentrací chloridů (produktů oxidace Cl-ethylenů) nemohl být dokumentován
  - Použité klasické argentometrické stanovení totiž nelze provést v přítomnosti nezreagovaného manganistanu
  - Je-li laboratoři přesto zadáno, není provedeno a chybí i na laboratorním protokolu

# Odbourávání $\text{KMnO}_4$ v prostředí

Vrt - dávková aplikace, porozita průlinovo-puklinová  
 $k_f = 10^{-5}$  m/s, perforace 4 - 29 m (hl. p.v. 13 m) p.t.  
zasáknuto 1 000 kg  $\text{KMnO}_4$  v 60 m<sup>3</sup> pitné vody (1,67% roztok)



# Výše uvedený obrázek

- Reprezentuje průlinovo-puklinové prostředí s koeficientem filtrace řádu  $10^{-5}$  m/s
- Hlubší kontaminace Cl-ethyleny (30 m p.t.), na tomto příkladu je relativně nízká (řádově X mg/l)
- Celková dávka oxidantu byla 1 000 kg na vrt (1,7 % vodný roztok)
- Odbourávání manganistanu ukončeno po 30 dnech od ukončení zasakování, koncentrace polutantu neklesly !
- Nárůst koncentrací chloridů (produktů oxidace Cl-ethylenů) nezjištěn !
- Nutná opakovaná aplikace oxidantu !
- Stejná situace pozorována i v případě vysoké kontaminace Cl-ethyleny (řádově XX - XXX mg/l)

# Opakovaná provozní aplikace

- Technologicky obvyklý postup
  - Nutná verifikace bilance kontaminantu
  - Nový odhad potřebné dávky oxidantu
- Obecně nelze vyloučit zejména v případě přítomnosti volné fáze DNAPL
- Většinou souvisí s jevem zvaným „rebounding“, tj. nežádoucím zvýšením koncentrací kontaminantu v podzemní vodě po „ukončení“ sanace
  - V některých případech i na hodnoty vyšší než před zahájením aplikace oxidantu
  - Ve většině případů nutně neznamená selhání metody ISCO
  - Většinou souvisí s pozitivním zvýšeným rozpouštěním volné fáze a desorpcí DNAPL v přítomnosti oxidačního činidla
  - Původní odhad potřebné dávky oxidantu byl příliš nízký
  - Dalším důvodem mohou být např. změny v proudění podzemní vody



- Nedostatečná distribuce oxidantu v horninovém prostředí (oxidant se nedostal ke kontaminaci a byl spotřebován na necílovou oxidaci)
- Zjištěno v případech, kdy kontaminace podzemní vody Cl-ethyleny byla relativně hluboko pod terénem a zároveň otevřené (perforované) úseky vrtů byly dlouhé (> 15 – 25 m délky)
- K odbourání manganistanu došlo již po cca 1 až 2 měsících od ukončení zasakování, v případě nízké i vysoké počáteční koncentrace (X až XXX mg/l)
- Použité první dávky  $\text{KMnO}_4$  činily 500 – 2500 kg na jeden vrt, koncentrace zasakovaného vodného roztoku byla 1,25 – 2,5%.
- Porozita horninového prostředí byla průlinově-puklinová, koeficient filtrace byl  $10^{-6}$  až  $10^{-4}$  m/s

# Těžké kovy v $\text{KMnO}_4$

- Příměsi těžkých kovů jsou **běžné, jsou dány způsobem výroby** manganistanu (z přírodního oxidu manganičtého – pyroluzitu)
- Konkrétní obsahy závisí na kvalitě této výrobní suroviny (různí výrobci jiná surovina)
- V koncentracích převyšujících přirozené pozadí např. Cr, Cd, Hg (řádově x-xx ppm)
- Ve skutečnosti je problémem zejména **Cr**
- V oxidačním prostředí manganistanu se totiž Cr v podzemní vodě vyskytuje ve formě  $\text{Cr}^{\text{VI}}$
- Běžný  $\text{KMnO}_4$  obsahuje obvykle Cr do **10 - 15 mg/kg**
- Nejvyšší garantovaná hodnota je přitom do 50 mg/kg (dříve někteří výrobci garantovali do 500 mg/kg)
- V případě potřeby lze řešit speciálními druhy technického  $\text{KMnO}_4$  (Cr do 2 mg/kg)



- Zkušenosti z provozních aplikací manganistanů v zahraničí i u nás ukazují, že případné nežádoucí zvýšení koncentrací **Cr** v podzemní vodě je **vázáno pouze na oblast aplikace** a po ukončení zasakování oxidačního roztoku se koncentrace díky přirozeným atenuačním procesům (ředění, sorpce v horninovém prostředí, redukce) **postupně samovolně sníží až na původní úroveň.**
- Pokud je přesto nutné případným problémům předejít, lze je eliminovat použitím speciálních druhů manganistanu

- Všechny uvedené příklady se týkaly typického použití  $\text{KMnO}_4$  při sanaci kontaminace saturované zóny horninového prostředí (podzemní vody) chlorovanými ethyleny (PCE, TCE, cis-1,2-DCE)
- Ve všech případech byly provedeny přípravné laboratorní „bench“ testy na vzorcích zeminy (vrtného jádra)
- Ve většině případů byl proveden pilotní pokus metodou „push-pull“ test
- Výsledné spotřeby oxidantu se pohybovaly v řádu 0,000X – 0,0X kg  $\text{KMnO}_4$  na 1 kg zeminy
- **Bylo zjištěno, že k odbourání nezreagovaného  $\text{KMnO}_4$  ve vrtu může dojít jak po 1-2 měsících, tak i po více než jednom roce od ukončení aplikace**
- Použité první dávky oxidantu činily 500 – 2500 kg na jeden vrt, zasakován byl 1,25 – 3% vodný roztok

# Shrnutí a závěry (pokračování)

- Rychlost odbourávání oxidantu mj. závisí na: propustnosti horninového prostředí, délce otevřeného úseku vrtu, celkové dávce oxidantu, zasáknutém objemu oxidačního roztoku, cílové i necílové (pozařové) spotřebě
- **Rychlé odbourání oxidantu většinou znamenalo i nutnost opakované provozní aplikace**
- Dlouhé otevřené úseky vsakovacích vrtů nadměrně zvyšují pozařovou spotřebu oxidantu. Pro provozní aplikaci tedy takovéto (stávající) vrty obecně nelze doporučit
- Koncentrace nezreagovaného manganistanu byla zjišťována spektrofotometricky (absorb. při 545 nm)
- Za normálních okolností těžké kovy (Cr) nepředstavují závažný problém
- Aplikaci  $\text{KMnO}_4$  lze doporučit i na dalších lokalitách

# Poděkování

- Organizátorům konference za „přinucení“ částečně zpracovat nahromaděné podklady
- Vám posluchačům v sále za pozornost 😊