



Výzkumné centrum  
Pokročilé sanační technologie a procesy

# Laboratorní srovnání oxidačních účinků manganistanu, peroxidu a persulfátu

Mgr. Pavel Hrabák

<http://centrum-sanace.tul.cz>



# ÚVOD

- **TUL, laboratoř ARTEC - personální a technické zázemí, realizace testů**
- **Aquatest a.s., - zadání testů, vzorky kontaminovaných zemin a podzemních vod, analýzy kontaminace**
- **Státní zdravotní ústav Liberec – analýzy meziproduktů oxidace**



# TESTOVANÁ USPOŘÁDÁNÍ

- **MANGANISTAN** ( $\text{KMnO}_4$ )
- **FENTONOVO ČINIDLO** ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
  - klasické ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ , peroxid)
  - modifikované (Fe-komplex, peroxid)
- **PERSULFÁT** ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )
  - aktivovaný Fe-komplexem
  - aktivovaný peroxidem
  - aktivovaný teplotou ( $40^\circ\text{C}$ )



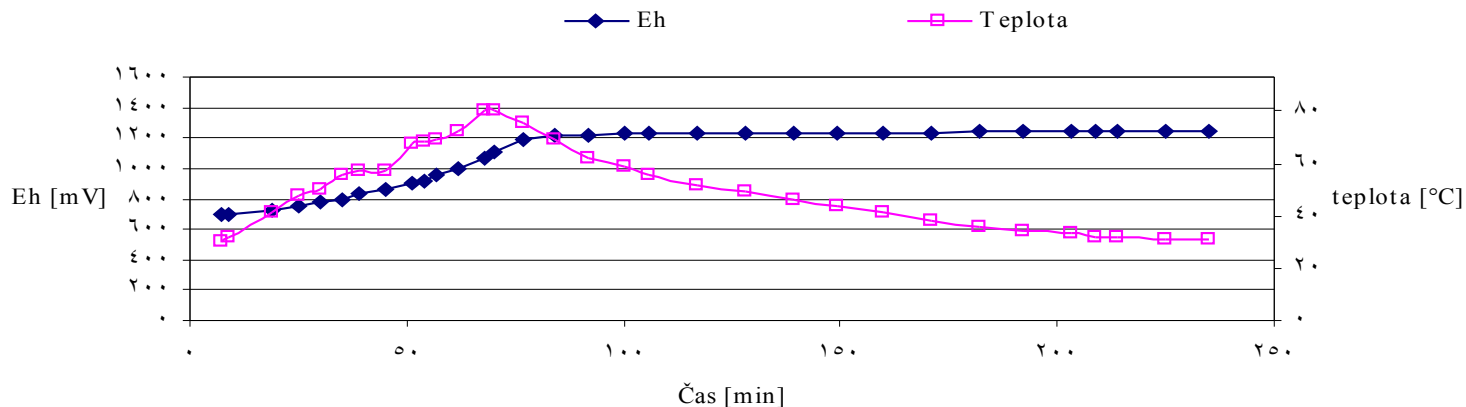
# MONITOROVANÉ PARAMETRY

- pH, Eh, teplota
- koncentrace cílových polutantů
- koncentrace oxidačních činidel
- koncentrace těžkých kovů
- přítomnost nových chemických individuí, příp. jejich koncentrace



# Eh, pH TEPLOTA

Fentonovo činidlo (3° C při 125 a zeminy)



1 mol		Eh (mV)
OH•	? g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (dle úspěšnosti aktivace)	2 800
SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup>	? g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (dle úspěšnosti aktivace)	2 600
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	= 238 g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2 000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	= 33,5 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 800
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	= 158 g KMnO <sub>4</sub>	1 700



# Eh, pH TEPLOTA



číslo vzorku	persulfát (mol/l)	FeSO <sub>4</sub>	kyselina citrónová	molární poměr PSF/Fe <sup>2+</sup> /citrát/kontaminant	pH	Eh (mV)
1	blank	-	-	-	8,50	370
2	0,063	0,05xPSF	0,02xFeSO <sub>4</sub>	50/2,5/0,05/1	6,30	648
3	0,063	0,05xPSF	0,2xFeSO <sub>4</sub>	50/2,5/0,5/1	6,50	622
4	0,063	0,05xPSF	2xFeSO <sub>4</sub>	50/2,5/5/1	5,86	606
5	0,063	0,1xPSF	0,02xFeSO <sub>4</sub>	50/5/0,1/1	5,90	639
6	0,063	0,1xPSF	0,2xFeSO <sub>4</sub>	50/5/1/1	5,80	640
7	0,063	0,1xPSF	2xFeSO <sub>4</sub>	50/5/10/1	3,75	710
8	0,063	0,5xPSF	0,02xFeSO <sub>4</sub>	50/25/0,5/1	2,67	855
9	0,063	0,5xPSF	0,2xFeSO <sub>4</sub>	50/25/5/1	2,73	811
10	0,063	0,5xPSF	2xFeSO <sub>4</sub>	50/25/50/1	1,90	891



# KONCENTRACE CÍLOVÝCH POLUTANTŮ

polutant	výchozí koncentrace ve vodné složce cca mg/l	odstraněno cílového polutantu (%)					
		Fenton klasický ✓	Fenton modifikovaný ✓	persulfát + Fe komplex ✓	persulfát + peroxid ?	persulfát + 40°C ✓	manganistan ?
benzen	120	100	100	100	100	100	8-62 ✗
ethylbenzen	40	100	100	100	100	100	100
toluen	60	90-100	97-100	100	75-100	100	94-96
DCE	45	95-100	88-100	100	32-93 ✗	89-100	100
chlorbenzen	12	90-100	94-100	100	35-100	100	8-43 ✗
doba trvání testu (dní)		1	1	3	21	7	3
koncentrace ox. činidla g/l		6,7	6,7	15	15	15	30



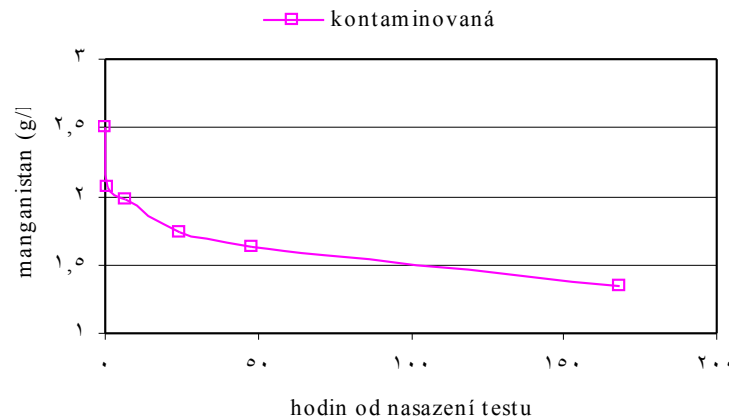
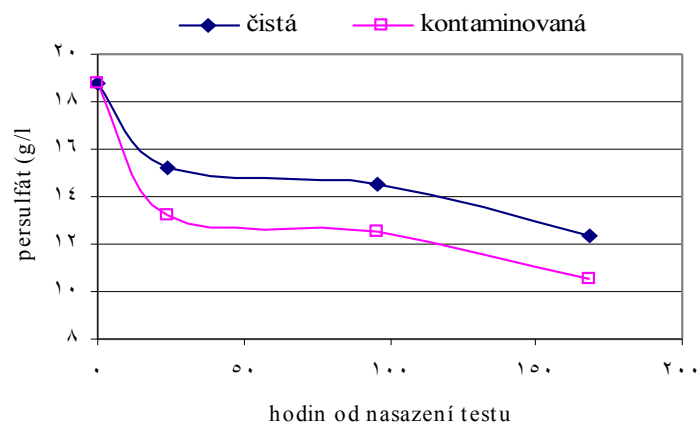
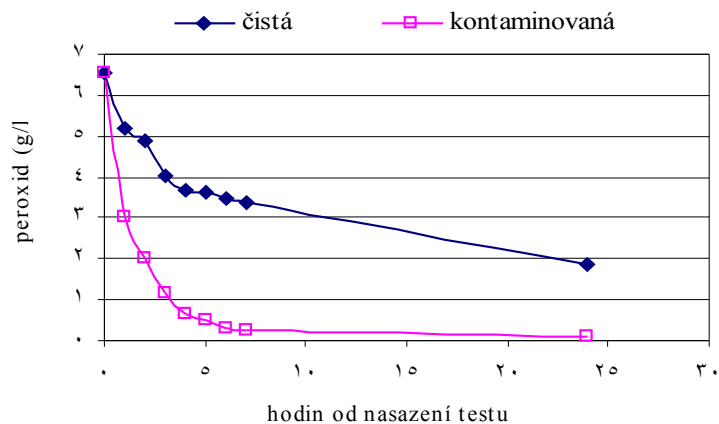
# KONCENTRACE ČINIDEL

- **kinetika úbytku, celková spotřeba – závisí na:**
  - obsahu kovů
  - obsahu organické hmoty
  - redox stavu zeminy
  - přítomnosti radikálových scavengerů (karbonáty)
- **informace nezbytné pro dimenzování infiltrační sítě**
- **Fentonovo činidlo  $T_{1/2}$  do 10 hod.**  
**persulfát  $T_{1/2}$  cca 10 dnů**  
**manganistan  $T_{1/2}$  cca 20 dnů**





# KONCENTRACE ČINIDEL

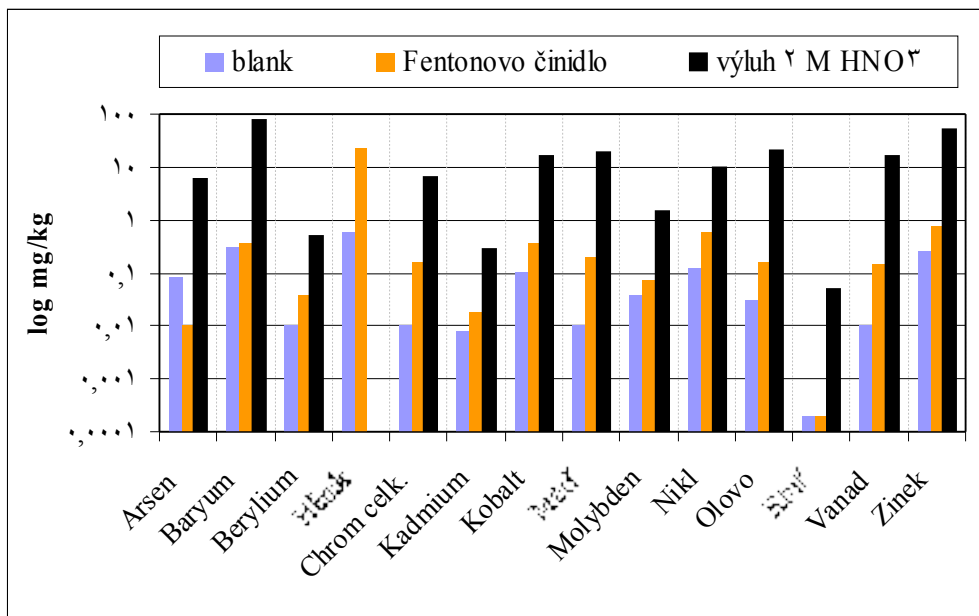




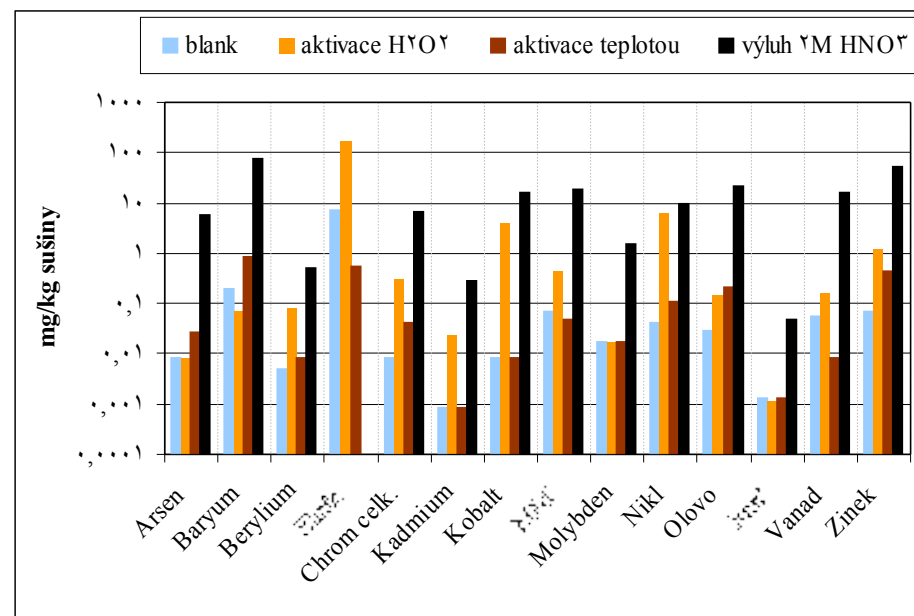
# KONCENTRACE TĚŽKÝCH KOVŮ

- přímo úměrné poklesu pH

Fentonovo činidlo



persulfát





## PRODUKTY OXIDACE

- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  – ideální stav
- většinou biologicky výrazně rychleji rozložitelné látky (aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny)
- Fenton – bez organických produktů
- manganistan - kyselina benzoová (33 mg/l - z toluenu?)
- persulfát – chloromethan (27 mg/l - z chlorobenzenu?) + řada pouze identifikovaných látek  $\longrightarrow$  NE pilotním testům

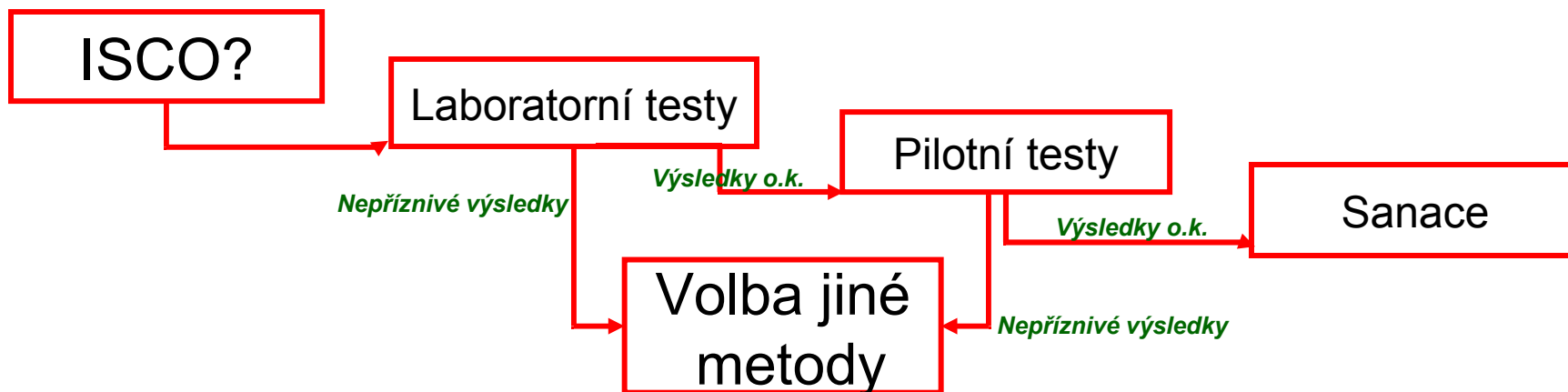


## PRODUKTY OXIDACE

uspořádání	kvantifikované látky	identifikované látky
Fenton klasický	-	isobenzofuranon
Fenton modifikovaný	-	-
persulfát + Fe komplex	chloromethan do 22 mg/l	k. octová, dichloraceton, hexandion, k. hexanová, k.kaprová, 2,5-dimethyl-2-(2-tetrahydrofuryl)tetrahydrofuran,2-butyltetrahydrofuran, 3-hydroxypropyl-oxiran, isobutylester kyseliny chloroctové, isobenzofuranon, dimethyl tetrahydrofuran, hexandion, di-,tri-chloropropanon, acetofenon, dieacetylbenzeny, benzaldehyd
persulfát + peroxid	chloromethan 9,3 mg/l	acetofenon, fenylpropanon, isobenzofuranon, benzaldehyd
persulfát + 40 C	chloromethan 26,5 mg/l	acetofenon, fenylpropanon, isobenzofuranon, benzaldehyd
manganistan	kyselina benzoová do 33 mg/l	ethylester k. octové, isobenzofuranon, acetofenon



# SHRNUTÍ



- **studovaná činidla mají předpoklady uplatnit se při ISCO s uvedenými omezeními**
- **další směřování**
  - kontinuální monitoring a automatické dávkování
  - standardizace postupů
  - screening reakčních roztoků na produkty oxidace
  - kombinování činidel
  - další lokality → další polutanty → hledání limitací ISCO (nerozložitelné látky)



# LITERATURA

(PERSULFÁT + PEROXID)

**Michelle L. Crimi and Jesse Taylor (2007):  
Experimental evaluation of catalysed Hydrogen  
peroxide and sodium persulfate for destruction of  
BTEX contaminants.**

***Soil and Sediment Contamination 16: 29-45***