

# KRITICKÉ ZAMYŠLENÍ NAD SANAČNÍM VYUŽITÍM MODIFIKOVANÉHO FENTONOVA ČINIDLA

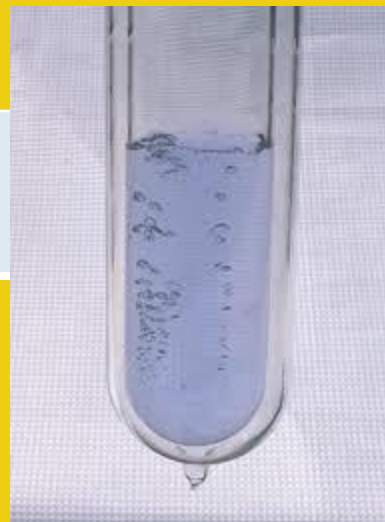
Pavel Hrabák  
Eva Kakosová  
Petr Kvapil  
Miroslav Černík



# Průsečík chemie kyslíku a železa

**Oxidační stav  
kyslíku = 0**

$O_2$  kyslík



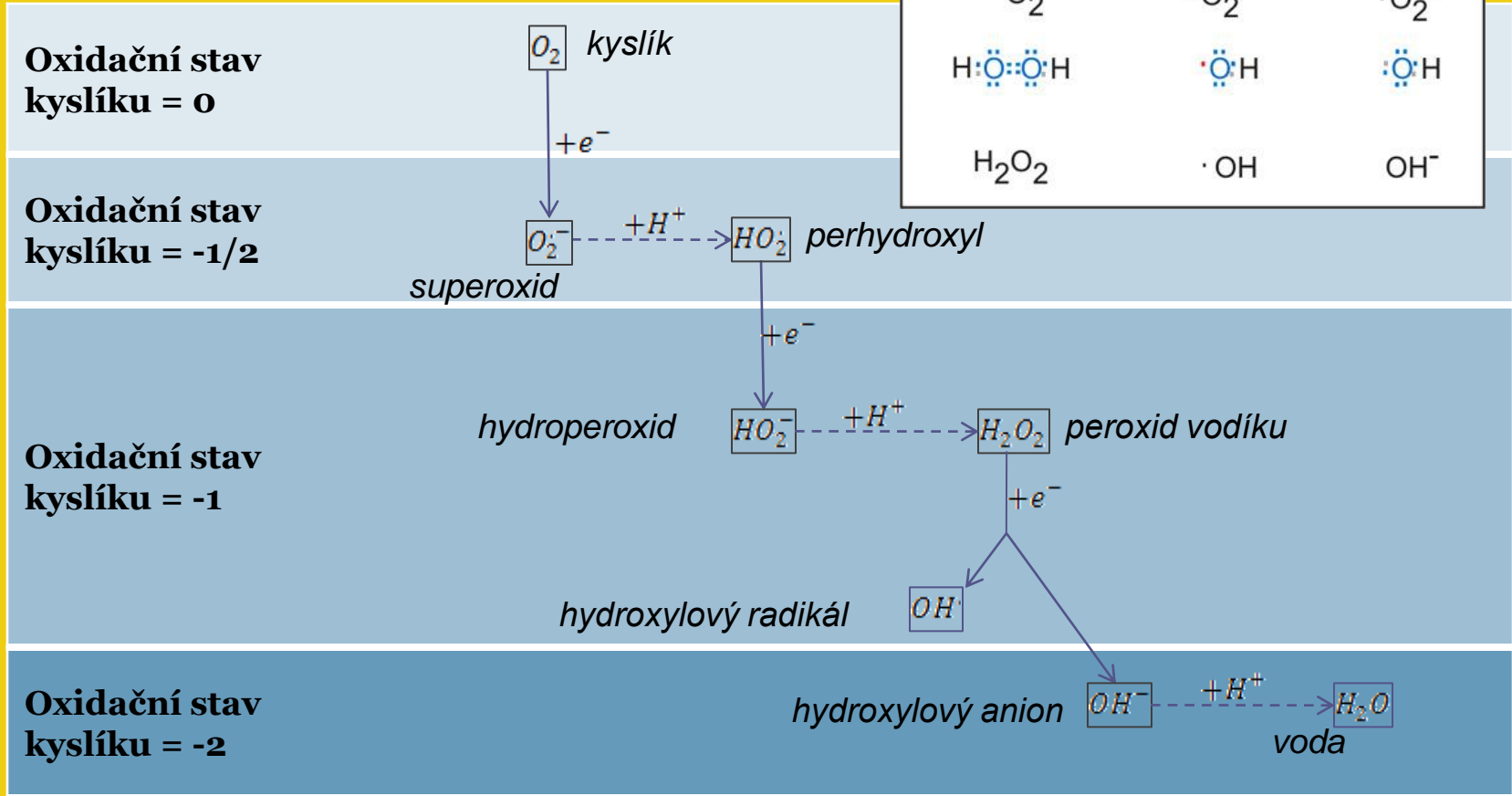
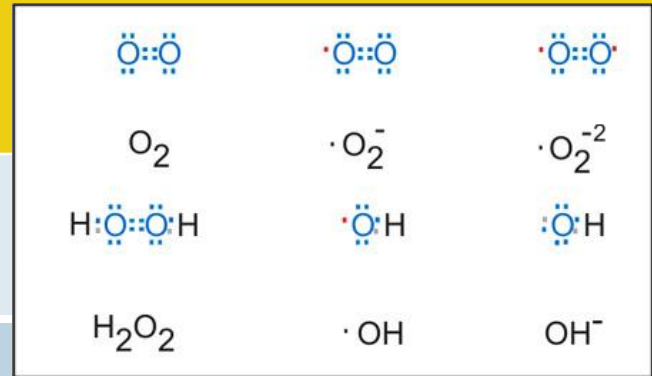
**Oxidační stav  
kyslíku = -2**



$H_2O$   
voda

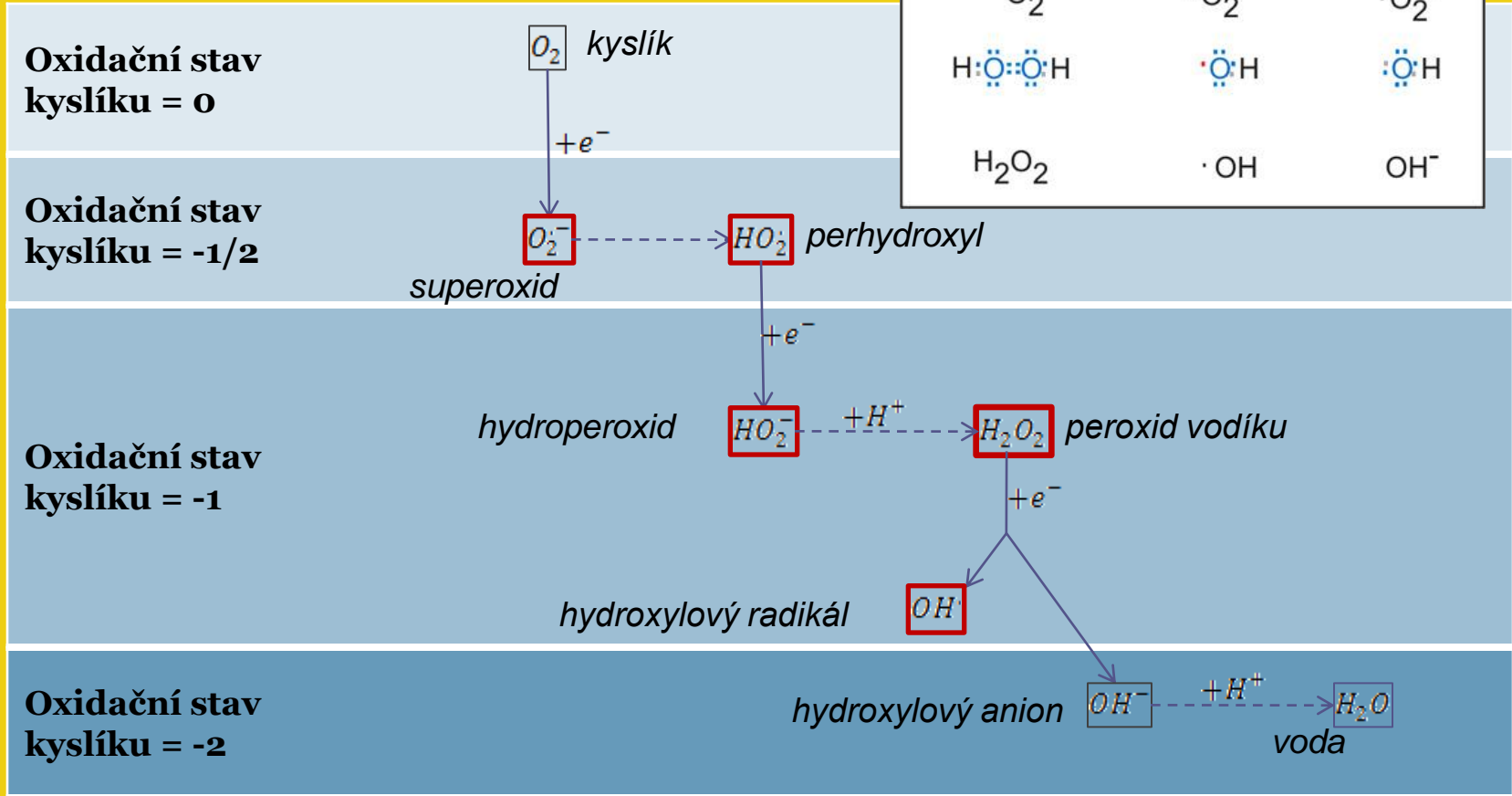
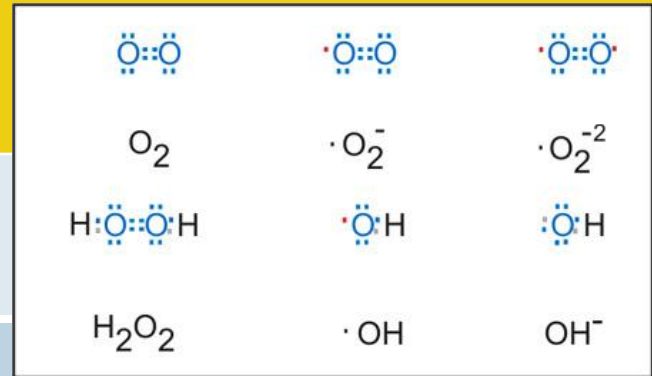
# Reaktivní formy kyslíku

(názvosloví 1e<sup>-</sup> redukce molekulárního kyslíku na vodu)



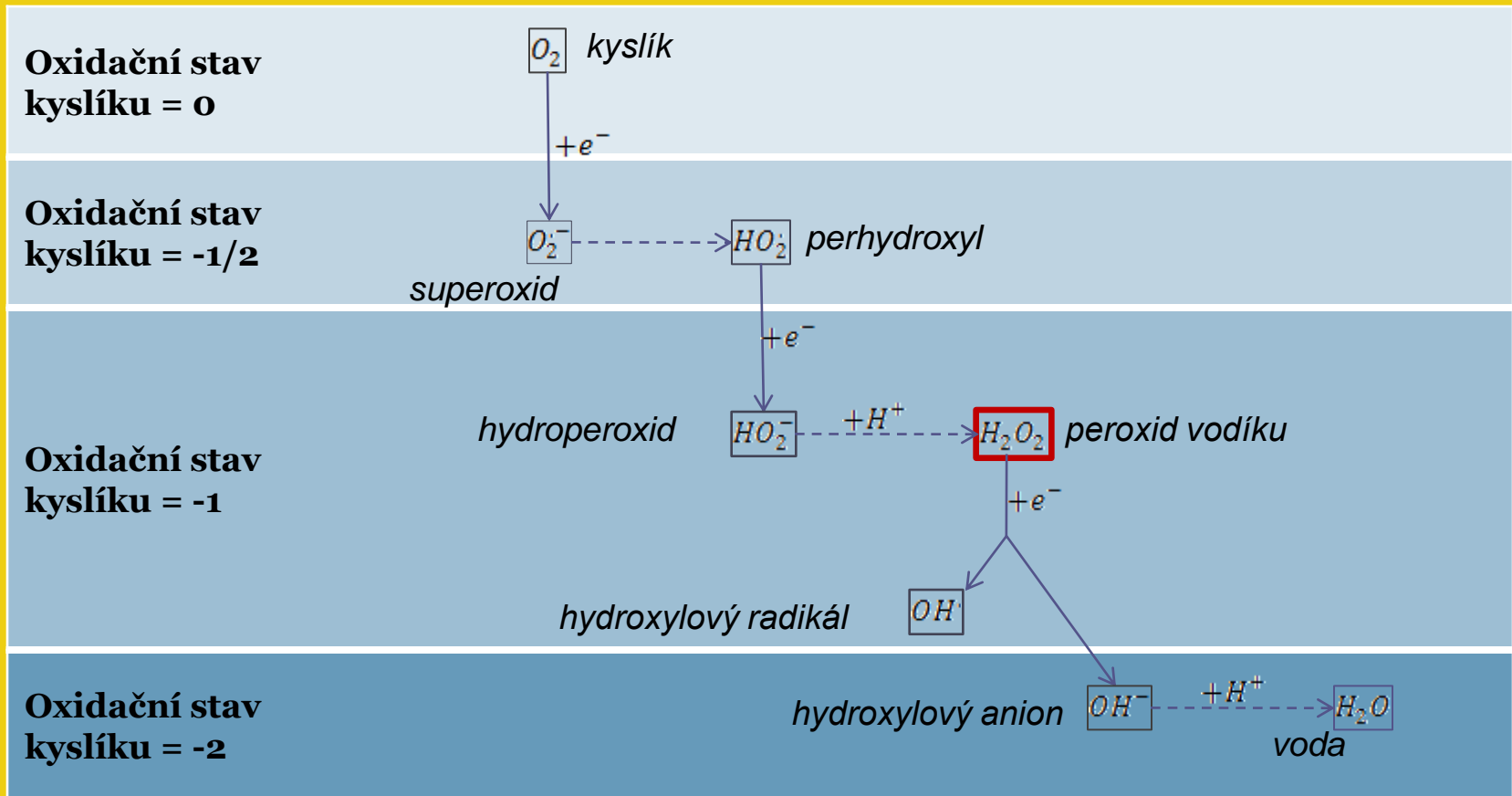
# Reaktivní formy kyslíku

(názvosloví 1e<sup>-</sup> redukce molekulárního kyslíku na vodu)

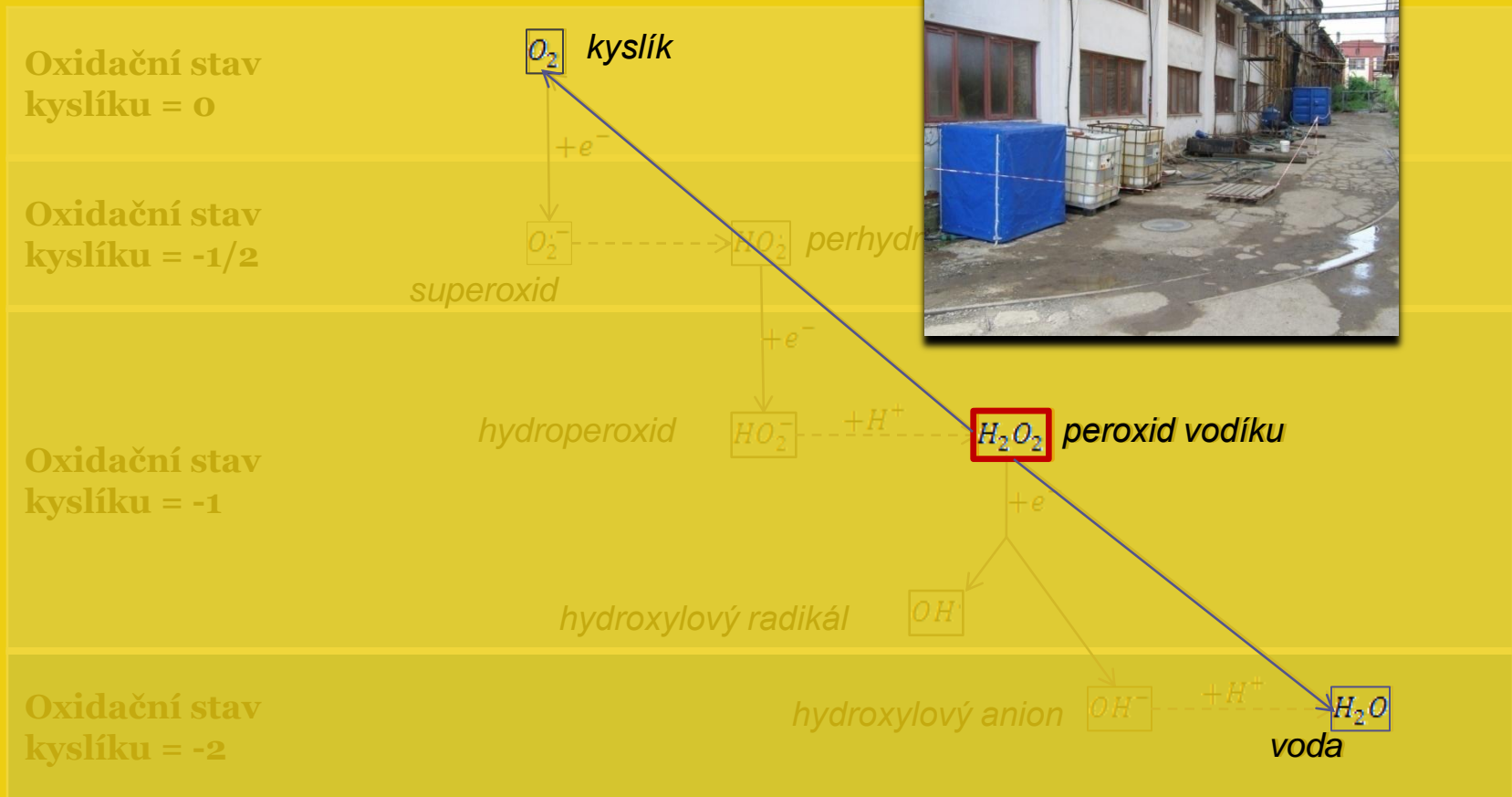


# In situ chemická oxidace

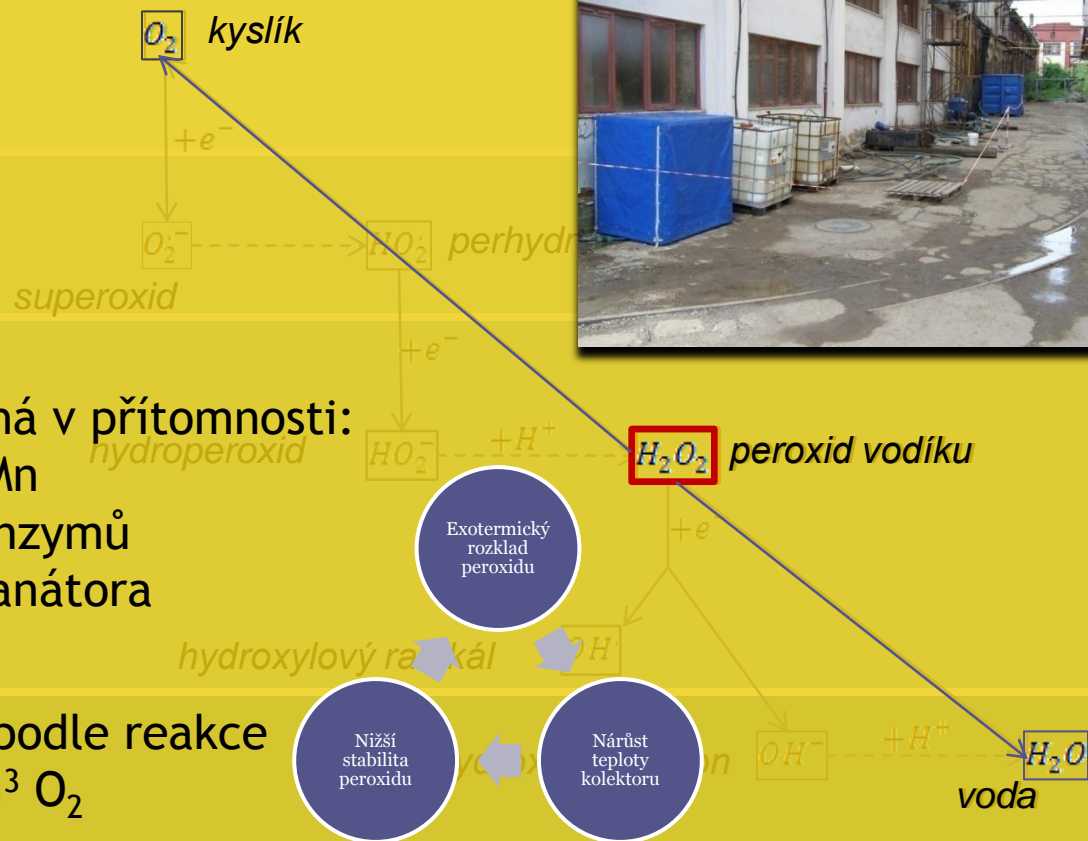
- Zdrojem ROS je peroxid vodíku, jeho katalytický rozklad je aktivován zejména přechodnými kovy



# ROS neproduktivní rozklad $H_2O_2$



# ROS neproduktivní rozklad $H_2O_2$



Intenzivně probíhá v přítomnosti:

- minerálů Fe a Mn
- bakteriálních enzymů
- nepoučeného sanátora

1 tuna peroxidu podle reakce  
(1) = max.  $330 \text{ m}^3 O_2$

# ROS neproduktivní rozklad $H_2O_2$



Využitelné procesy:

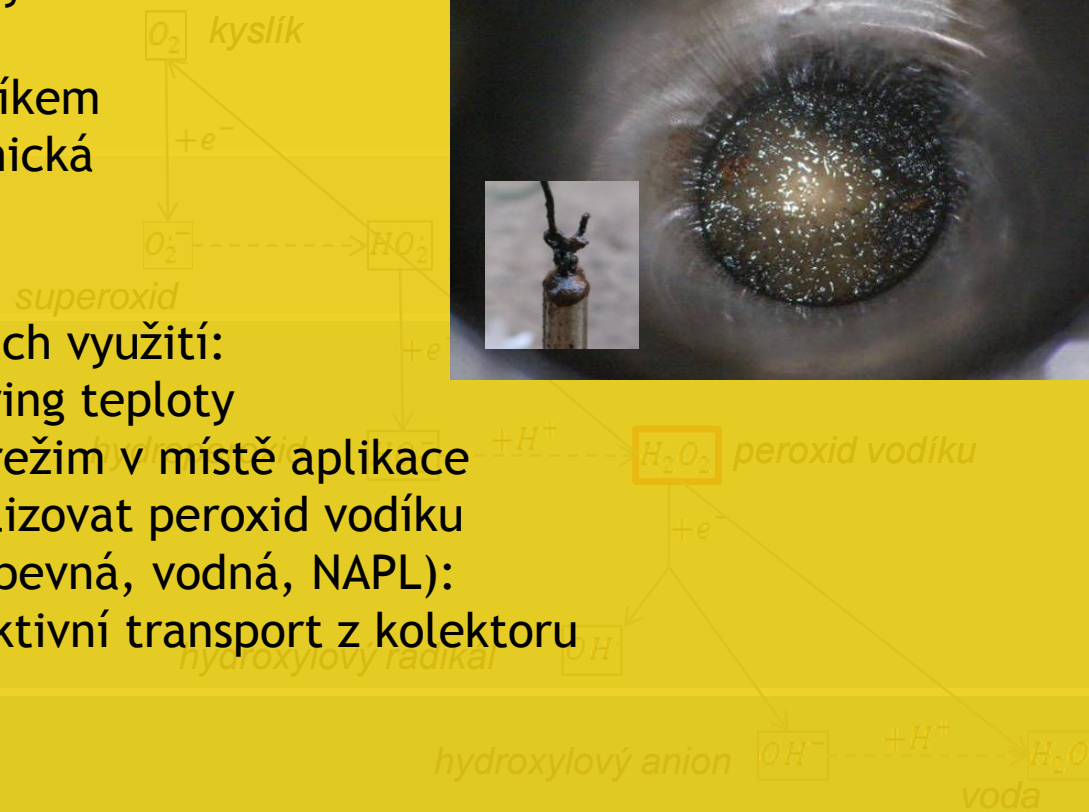
- DNAPL airlift
- 3D sparging kyslíkem
- termální + chemická desorpce

Oxidace kyslíku = -1/2

Podmínky pro jejich využití:

- detailní monitoring teploty
- řízený teplotní režim v místě aplikace
- know-how stabilizovat peroxid vodíku
- 4 fáze (plynná, pevná, vodná, NAPL):
  - pasivní či aktivní transport z kolektoru
  - separace
  - čištění

Oxidace kyslíku = -2





# ROS neproduktivní rozklad $H_2O_2$



Využitelné procesy:

- DNAPL airlift
- 3D sparging kyslíkem
- termální + chemická desorpce

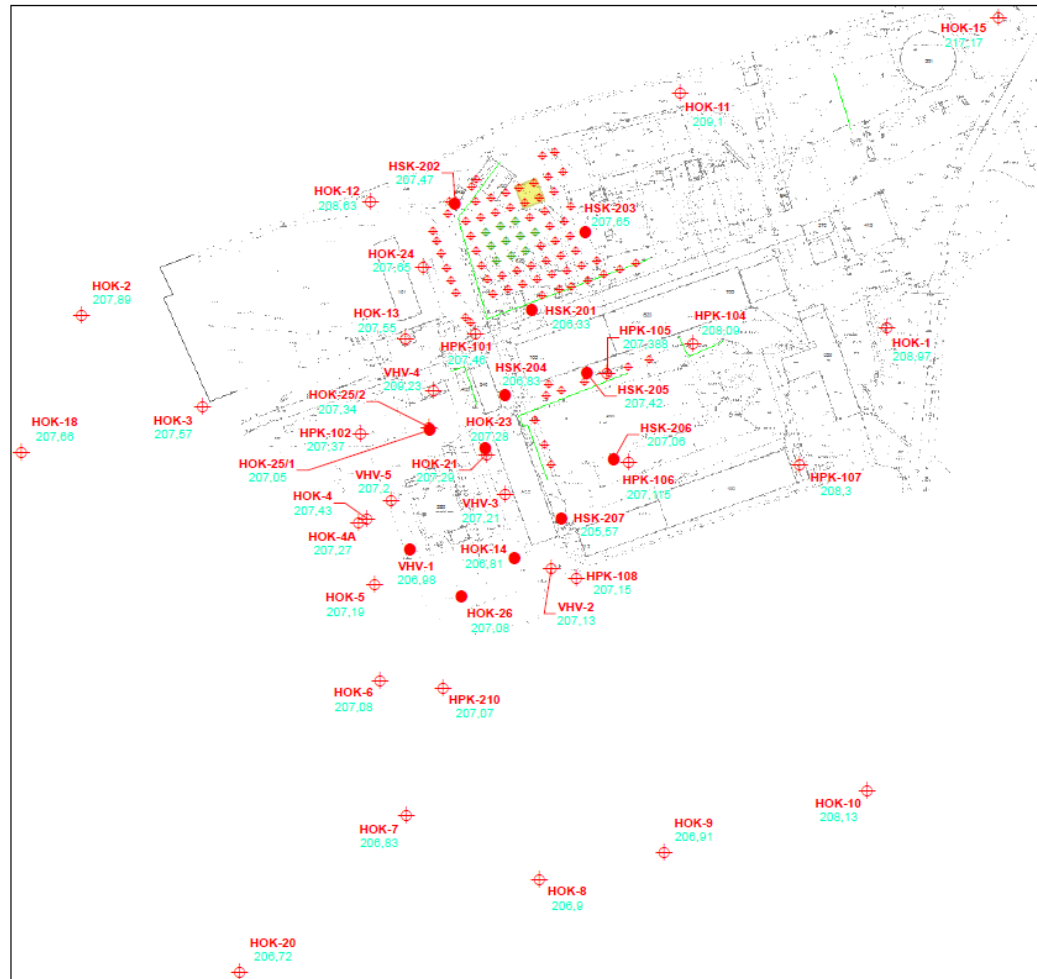
Podmínky pro jejich využití:

- detailní monitoring teploty
- řízený teplotní režim v místě aplikace
- know-how stabilizovat peroxid vodíku
- 4 fáze (plynná, pevná, vodná, NAPL):
  - pasivní či aktivní transport z kolektoru
  - separace
  - čištění



EX SITU TREATMENT

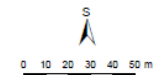
# Procesní parametr teplota



- sanační vrt
- ⊕ monitorovací vrt
- ⊕ infiltrační vrt
- ⊕ HOK-1 měřený objekt  
217,9 úroveň hladiny p.v. [m n.m.]
- liniové infiltrační drény
- 🟡 předpokládaná plocha pro aplikaci ISCO

#### Stavební objekty:




- 042 - veřin
- 050 - administrativní budova
- 100 - dílny, sklady, garáže
- 101 - dílny
- 113 - umývací mostik
- 190 - pícní lavka
- 230 - uložení PHL v nádržích
- 231 - skladovací nádrž
- 240 - trafostanice
- 313 - odolejovač
- 320 - COV
- 321 - biologické filtry
- 322 - vyrovnávací nádrže
- 323 - kalová pole
- 340 - kotlina
- 370 - remiza
- 400 - uložení opotřebovaných olejů
- 410 - protipotámi nádrž
- 620 - uložení MO v nádržích
- 630 - volné uložení prázdných sudů od olejů s betonovou prochou
- 700 - sklad a vydej olejů v sudech

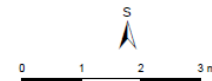
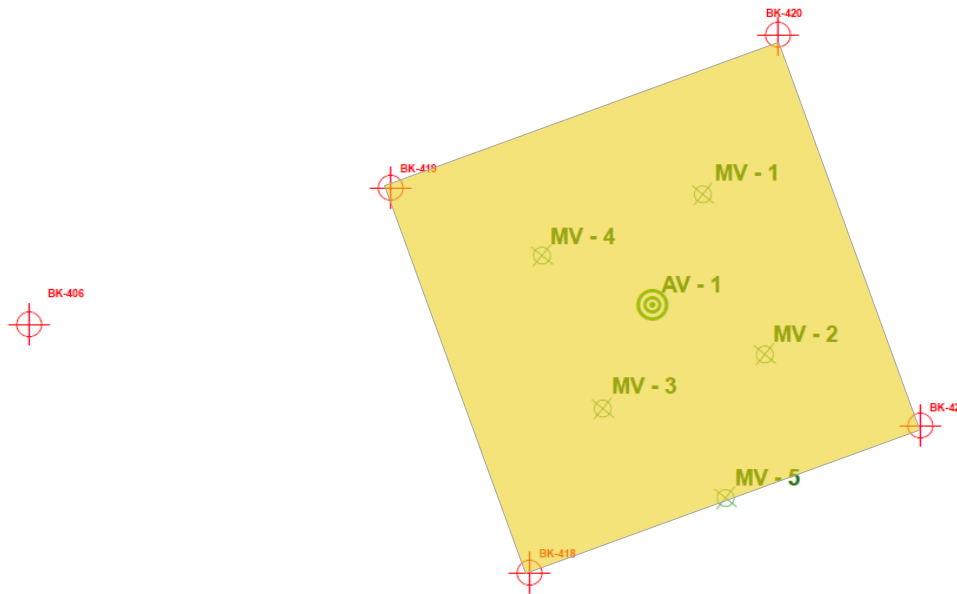



AQUATEST a.s., Geologická 4, Praha 6, 152 00			
Zpracoval: Slovnaft, a.s., Bratislava		Datum: 1. srpen 2011	
Název zakázky: Količe Slovnaft - sanace	Číslo zakázky: 443064267000		
Realizoval: Mgr. Jan Patka			
Mapa areálu společnosti SLOVNAFT, a.s. s vyznačením oblastí aplikace čidel při terénních zkouškách			

# Procesní parametr teplota

1/08/2011  
2011022

-  BK vrt
-  monitorovací vrt
-  aplikační vrt



AQUATEST a.s., Geologická 4, Praha 5, 152 00		
	<b>Objednatel:</b> Slovnaft, a.s., Bratislava	
	<b>Název zakázky:</b> Košice Slovnaft - sanace	<b>Číslo zakázky:</b> 443054267000
	<b>Realizace:</b> Mgr. Jan Patka	<b>Datum:</b> 1. srpen 2011
<b>Název přílohy:</b>	Situace vrtů zapojených do terénní zkoušky aplikace Fentonova činidla	

# Procesní parametr teplota

Oxidační stav kyslíku =

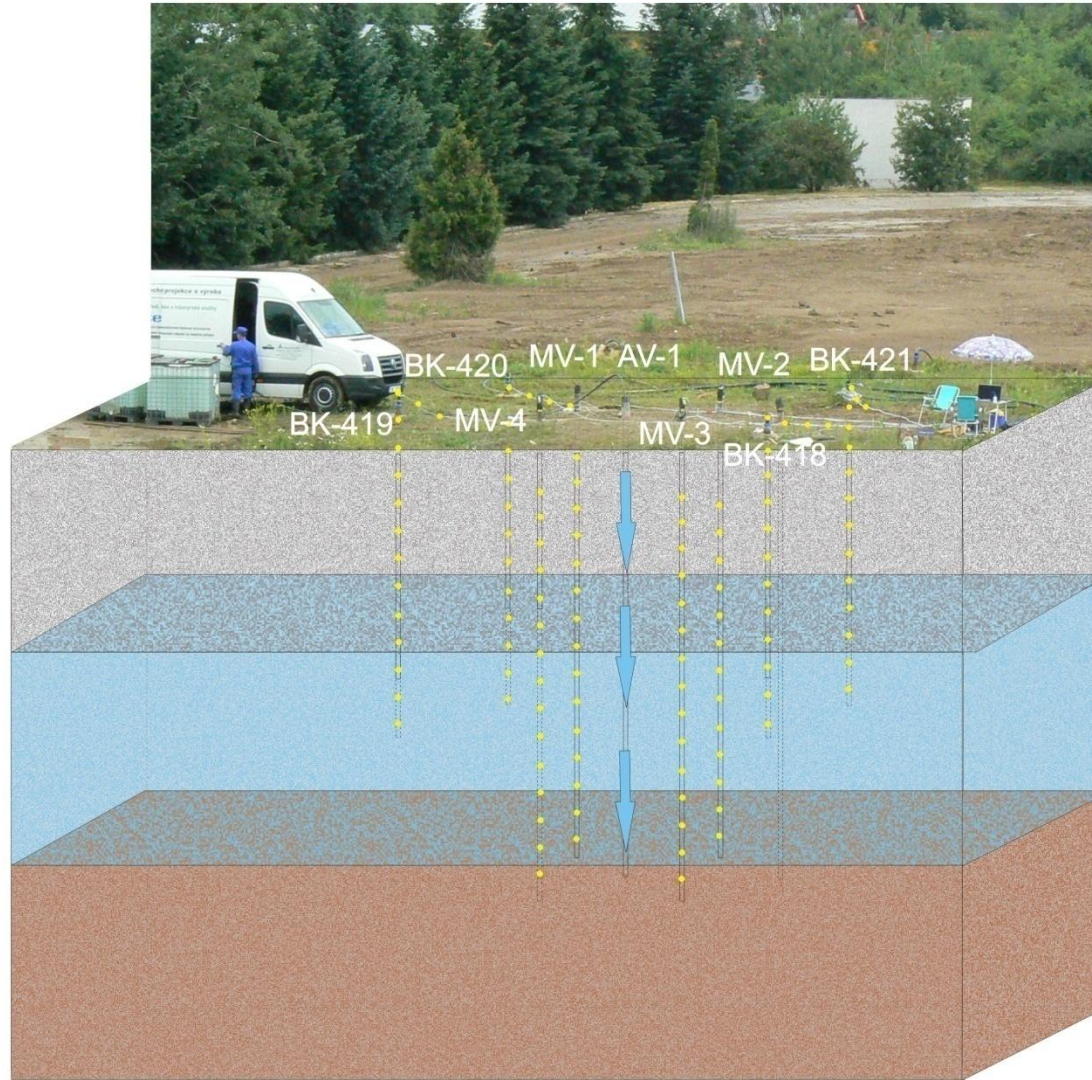
Oxidační stav kyslíku =

Oxidační stav kyslíku =

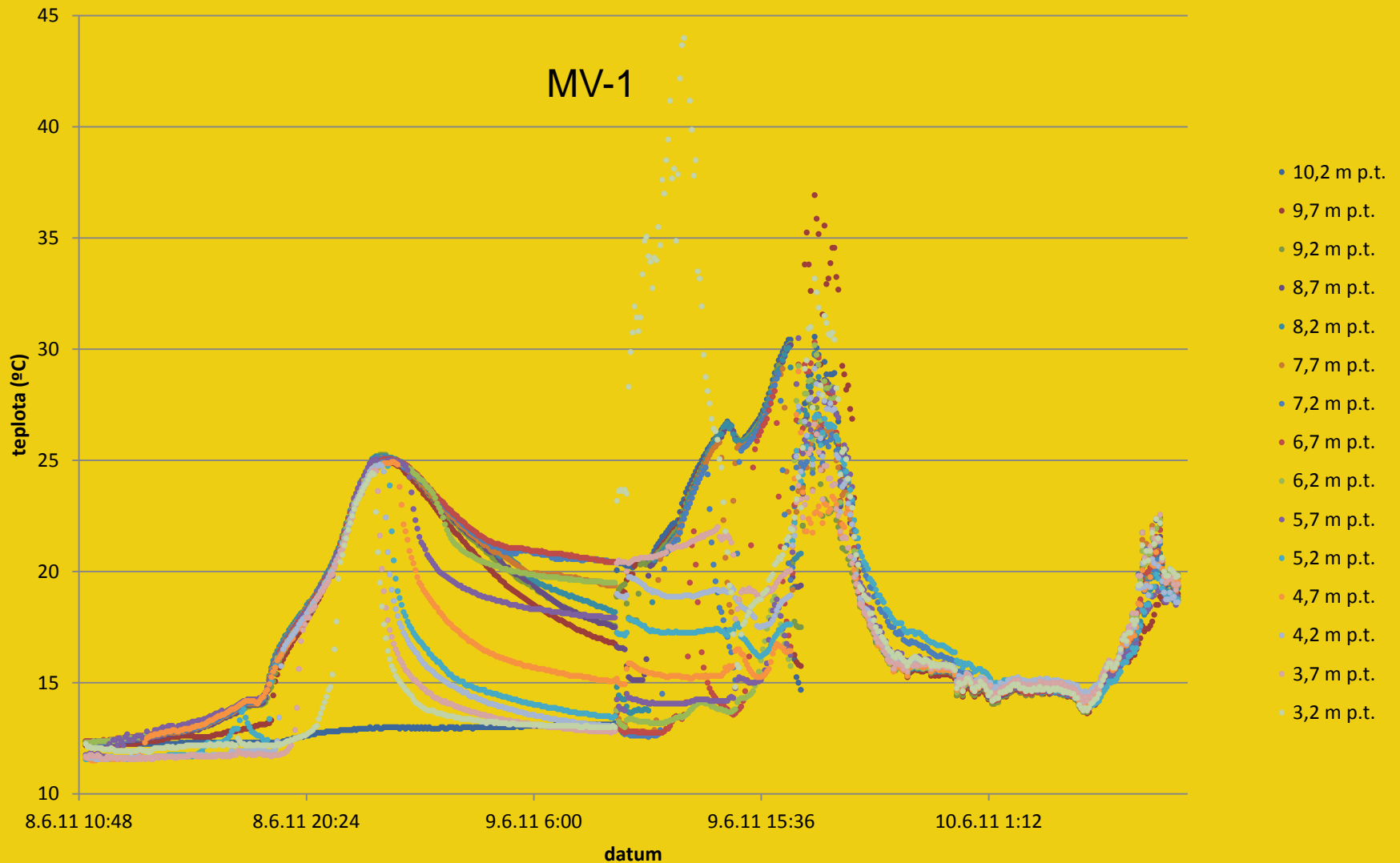
Oxidační stav kyslíku = -2



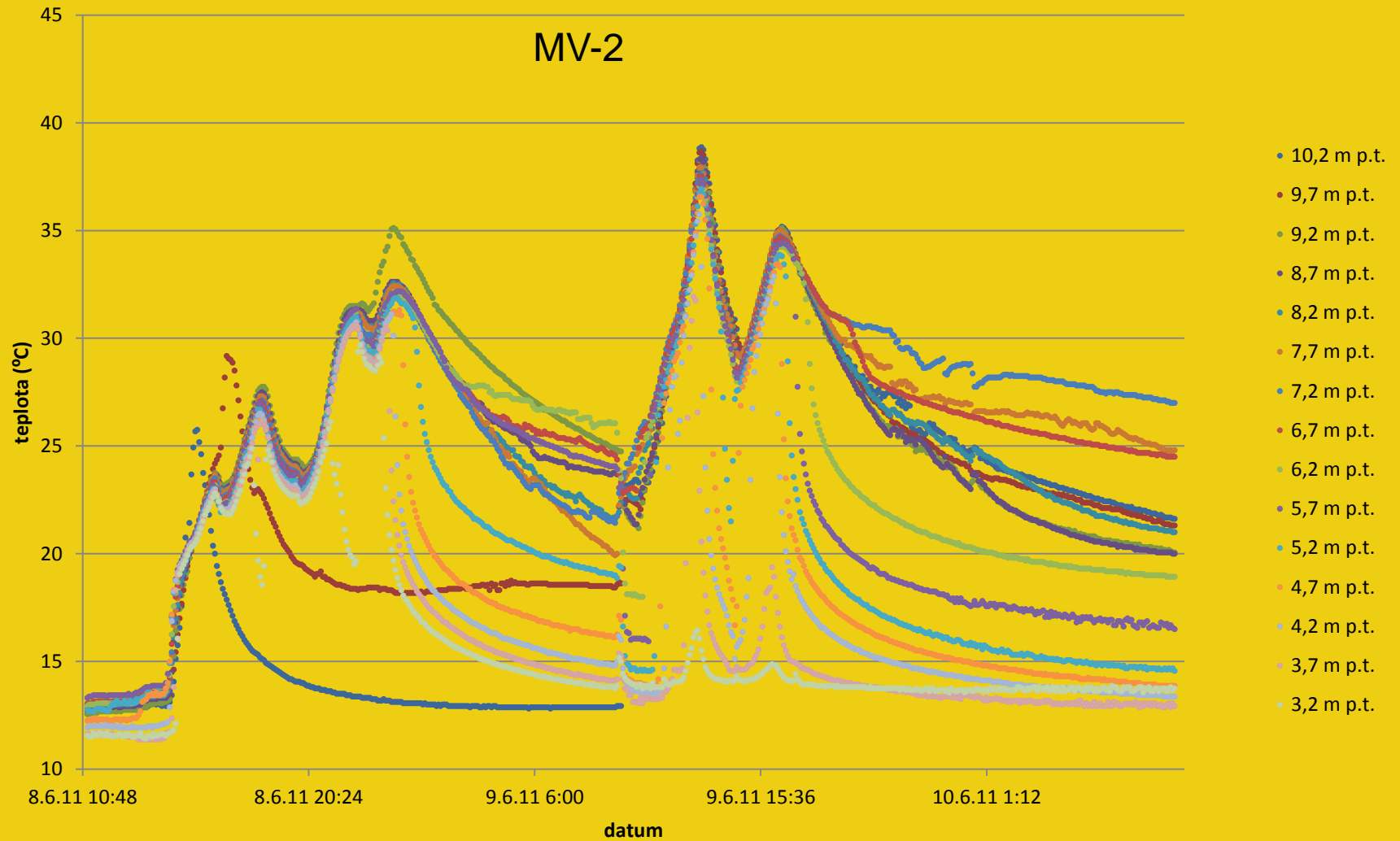
# Procesní parametr teplota



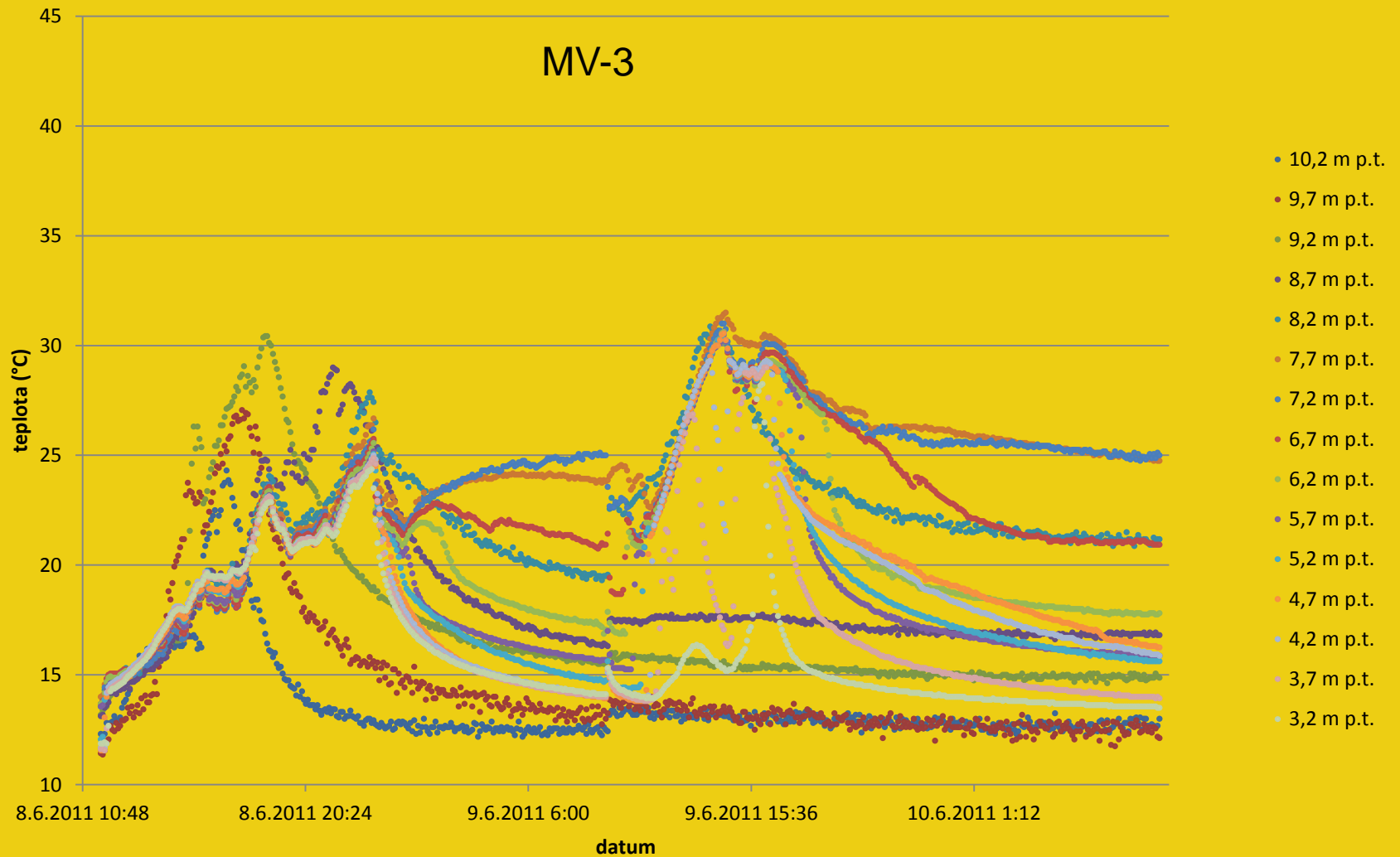
# Procesní parametr teplota



# Procesní parametr teplota

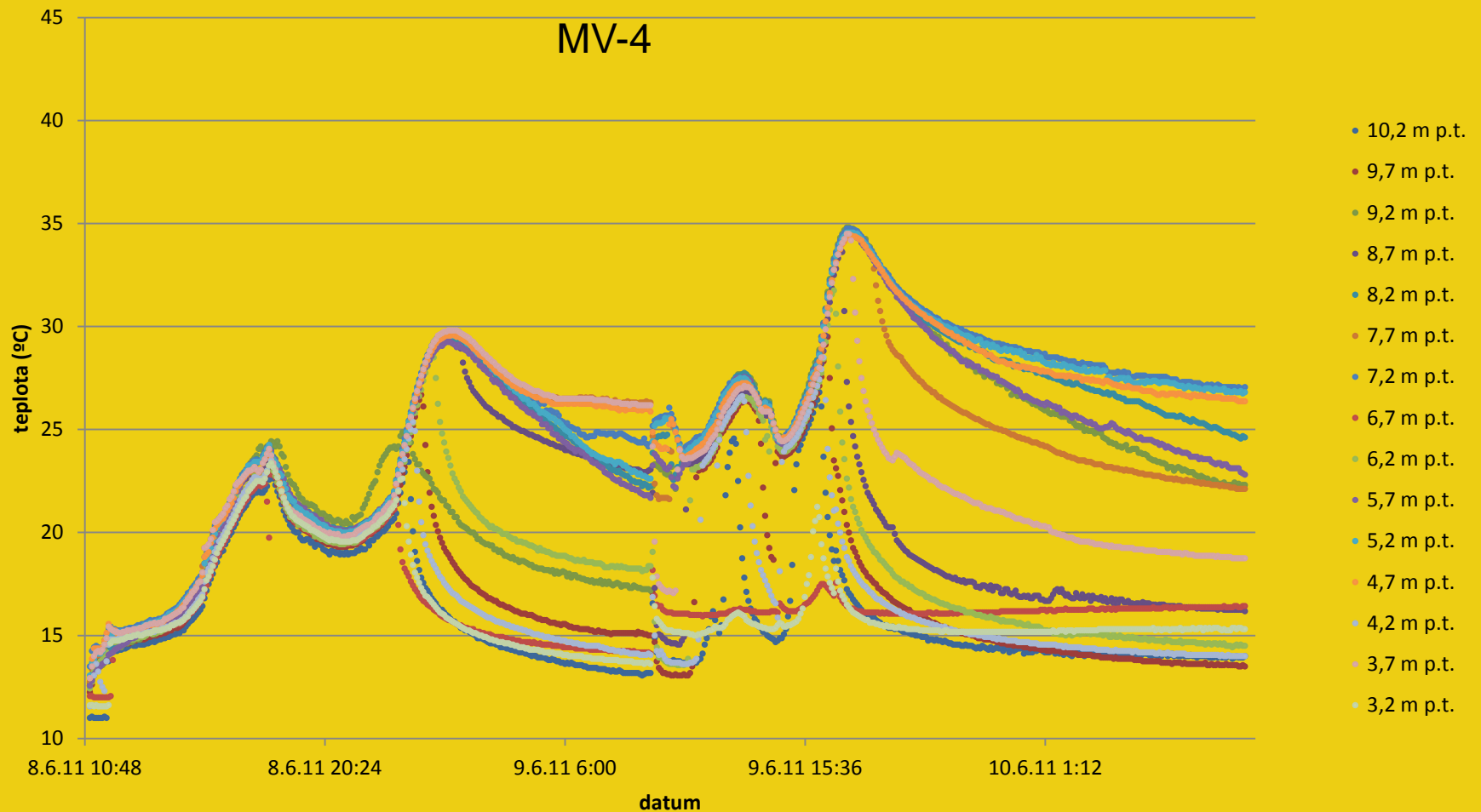


# Procesní parametr teplota

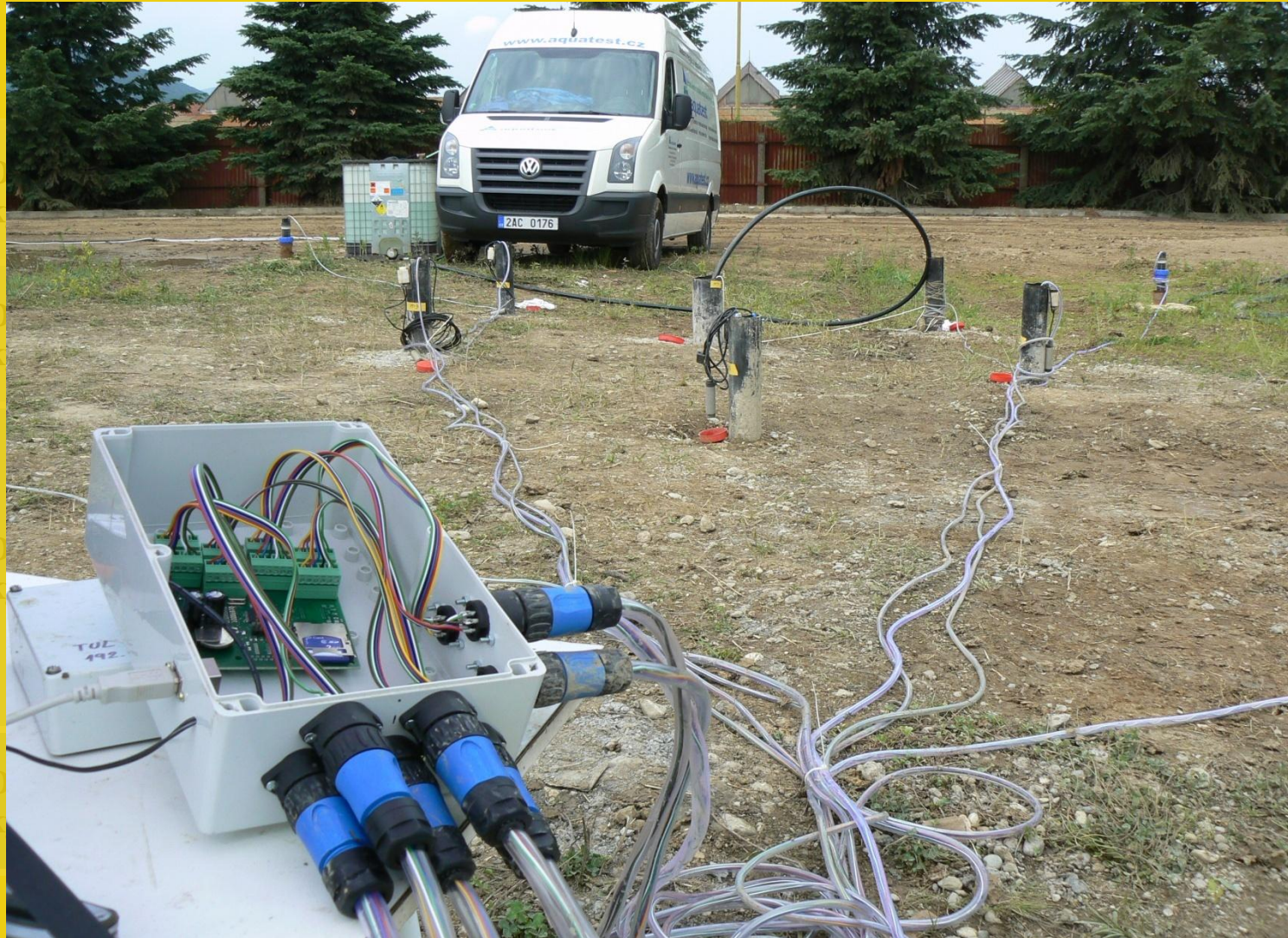




# Procesní parametr teplota

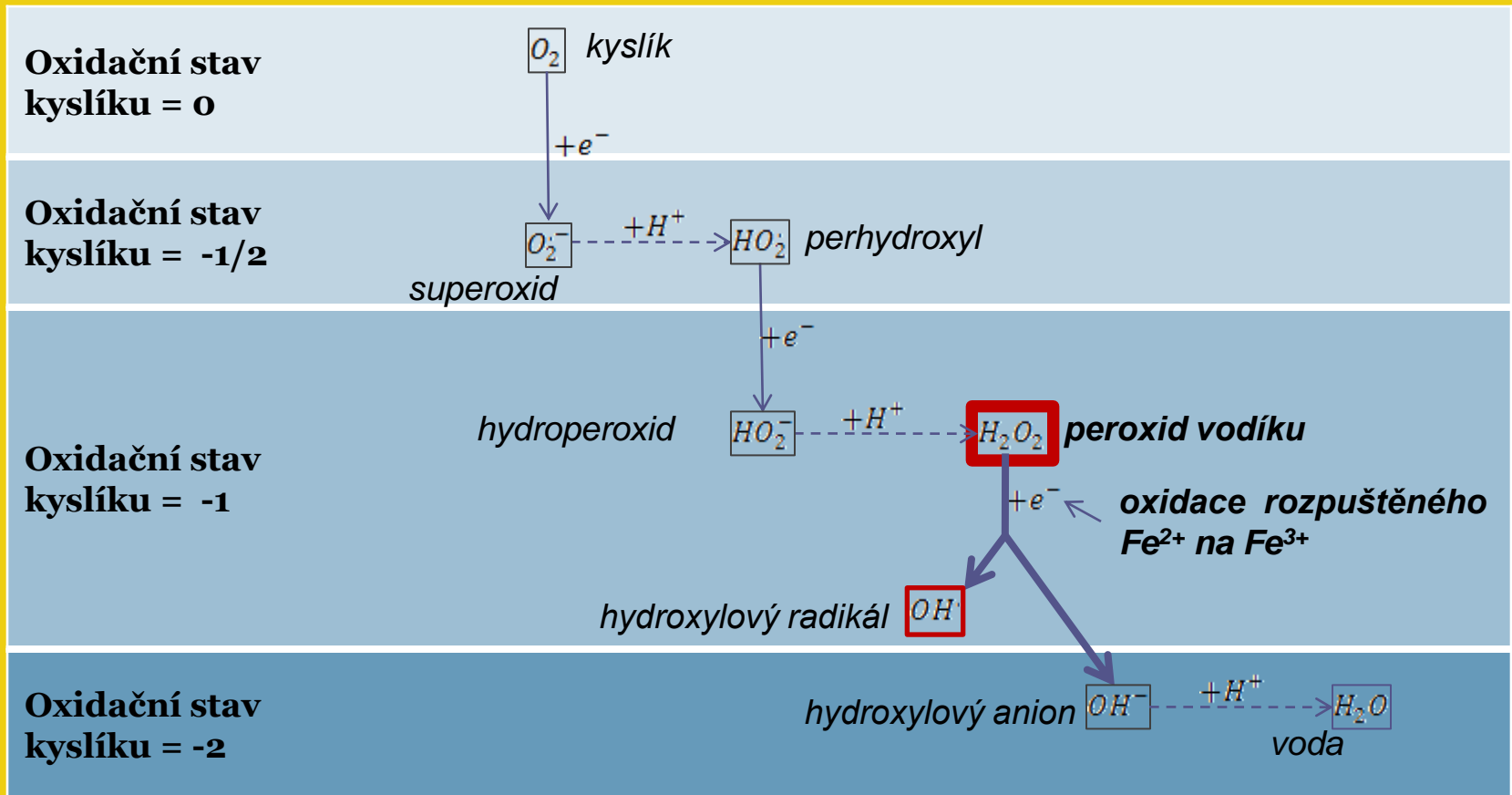


# Procesní parametr teplota



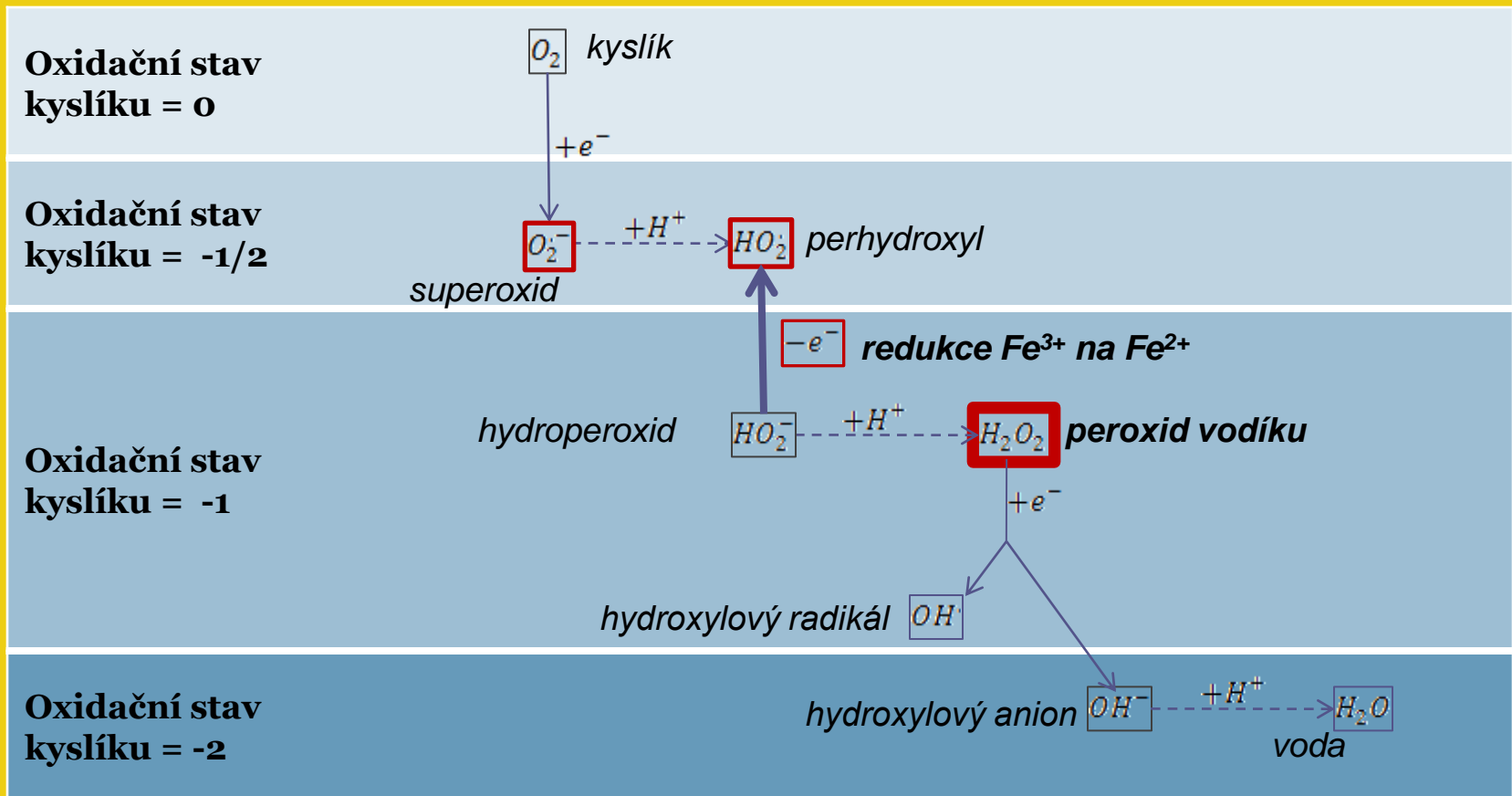
# ROS-produktivní rozklad $H_2O_2$

(klasická Fentonova reakce)



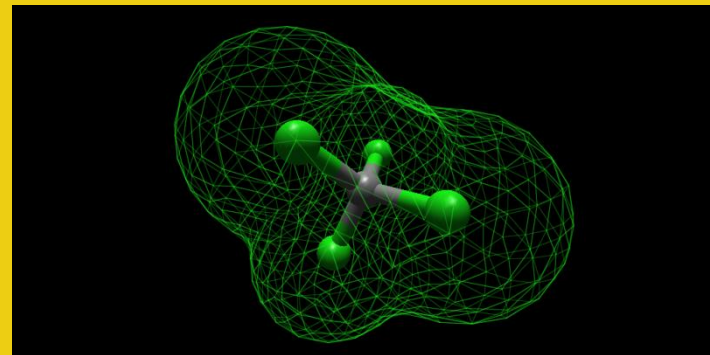
# ROS-produktivní rozklad $H_2O_2$

(modifikovaná Fentonova reakce)



# Tetrachlormethan $\text{CCl}_4$

- Oxidovaná forma uhlíku ( $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ )
- Symetrická molekula - fyzikálně chemické vlastnosti
- Použití
- Laboratorní testy



# Chemie CCl<sub>4</sub>

- Výroba:

- chlorace methanu:



- historicky také chlorace sirouhlíku (CS<sub>2</sub>)

- Degradace: 1. ohřev CCl<sub>4</sub> :

- $\text{CCl}_4 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{COCl}_2$  fosgen / 750 °C, křemen, O<sub>2</sub>

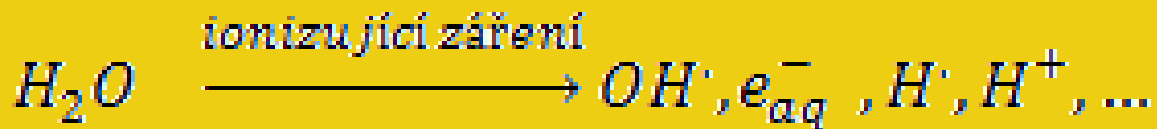
- $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{Cl}^-$  / H<sub>2</sub>O

## 2. hydrogenolýza

- $\text{CCl}_4 + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CHCl}_3$  chloroform
  - (obdobně vzniká CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl a CH<sub>4</sub>)

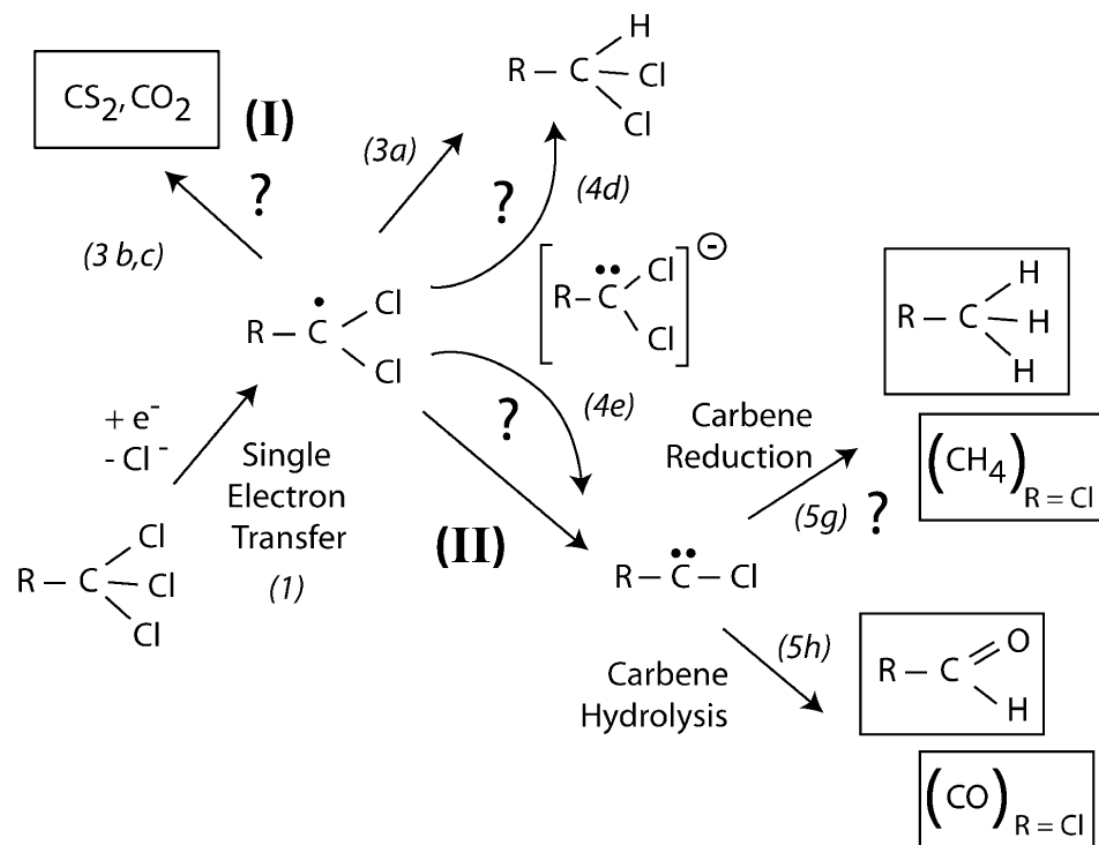
# Chemie $\text{CCl}_4$

- 3. záchyt  $1e^-$ 
  - $\text{CCl}_4 + e^- \rightarrow \text{CCl}_3\cdot$  (trichlormethylový radikál)
- Jaterní cytochromy
- Tisíce potkanů
- Age dependance
- Vliv antioxidantů
- Peroxidized lipids
- Pulsní radiolýza vody



# Chemie $\text{CCl}_3\cdot$

## 3. záchyt $1e^-$



1. Záchyt  $e^-$
2. nukleofilní atak
3. záchyt radikálu (a...  $\text{H}\cdot$  donor, b...  $\text{R-S}\cdot$ , c...  $\text{O}_2$ )
4. reakce karbanionu: d...  $+\text{H}^+$ , e...  $-\text{Cl}^-$  (vzniká karben)
5. reakce karbenu: g... redukce, h... hydrolyza



# Používané sanační metody

- ex situ (čerpání, venting, promývání,...)

- in situ:

- biologické - autochtonní či inokulovaná konsorcia (někdy s dodáním substrátu)
- abiotické - reduktivní ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ )
- modifikované Fentonovo činidlo?

- [1] TEEL A. L., WATTS R. J. (2002): Degradation of Carbon Tetrachloride by Modified Fentons Reagent, *Journal of Hazardous Materials*
- [2] SMITH B. A., TEEL A. L., WATTS R. J. (2004): Identification of the Reactive Oxygen Species Responsible for Carbon Tetrachloride Degradation in Modified Fentons Systems, *Environmental Science and Technology*
- [3] WATTS R. J., SARASA J., LOGE F. J., TEEL A. L. (2005): Oxidative and Reductive Pathways in Manganese-catalyzed Fentons Reactions, *Journal of Environmental Engineering*
- [4] WATTS R. J., HOWSAWKENG J., TEEL A. L. (2005): Destruction of a Carbon Tetrachloride Dense Nonaqueous Phase Liquid by Modified Fentons Reagent. *Journal of Environmental Engineering*
- [5] SMITH B. A., TEEL A. L., WATTS R. J. (2006): Mechanism for the Destruction of a Carbon Tetrachloride and Chloroform DNAPLs by Modified Fentons Reagent. *Journal of Contaminant Hydrogeology*
- [6] FURMAN O., LAINE D. F., BLUMENFELD A., TEEL A. L., SHIMIZU K., CHENG I. F., WATTS R. J. (2009): Enhanced Reactivity of Superoxide in Water – Solid Matrices, *Environmental Science and Technology*
- [7] HOWSAWKENG J., TEEL A. L., HESS T. F., CRAWFORD R. L., WATTS R. J. (2010): Simultaneous Abiotic Reduction – biotic Oxidation in a microbial –  $\text{MnO}_2$  – catalyzed Fenton – like System. *Science of The Total Environment*

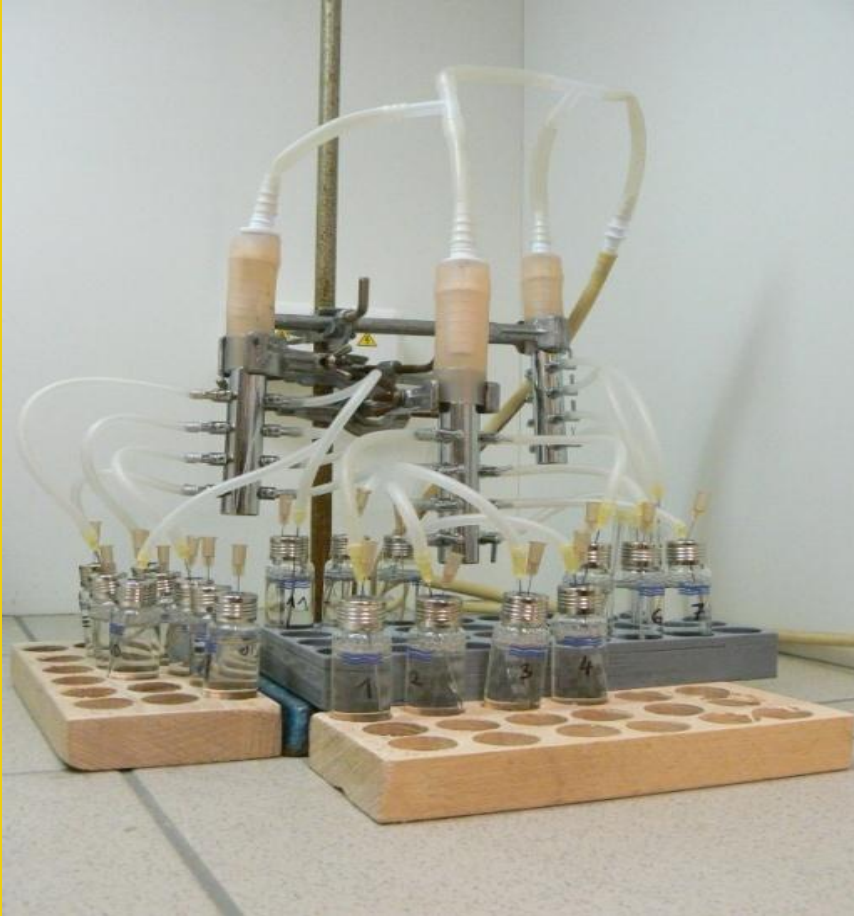
# Modifikované Fentonovo činidlo vs $\text{CCl}_4$ - proč ne? Protože:

- Superoxidový radikál je běžnou součástí aerobních organismů, ale žádná toxikologická studie nezmiňuje mechanismus interakce mezi  $\text{CCl}_4$  a  $\text{O}_2^-$ .
- Nalezli jsme přes 100 studií řešících reduktivní podmínky při degradaci  $\text{CCl}_4$ . Pouze autoři z izolované Wattsovy skupiny pracují s hypotézou oxických podmínek.
- Rozpory mezi jednotlivými publikacemi autorů z Wattsovy skupiny - molární výtěžky  $\text{Cl}^-$

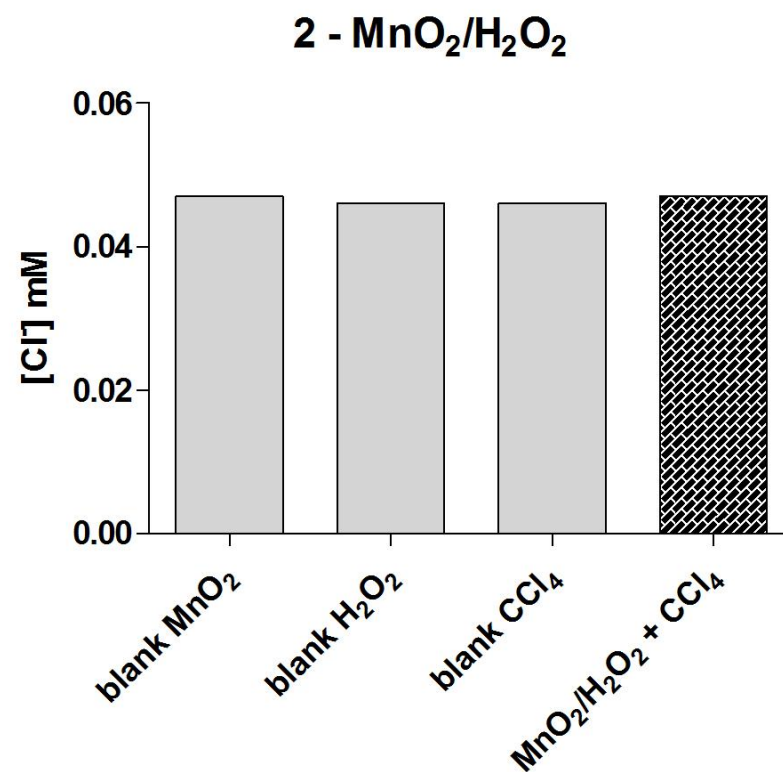
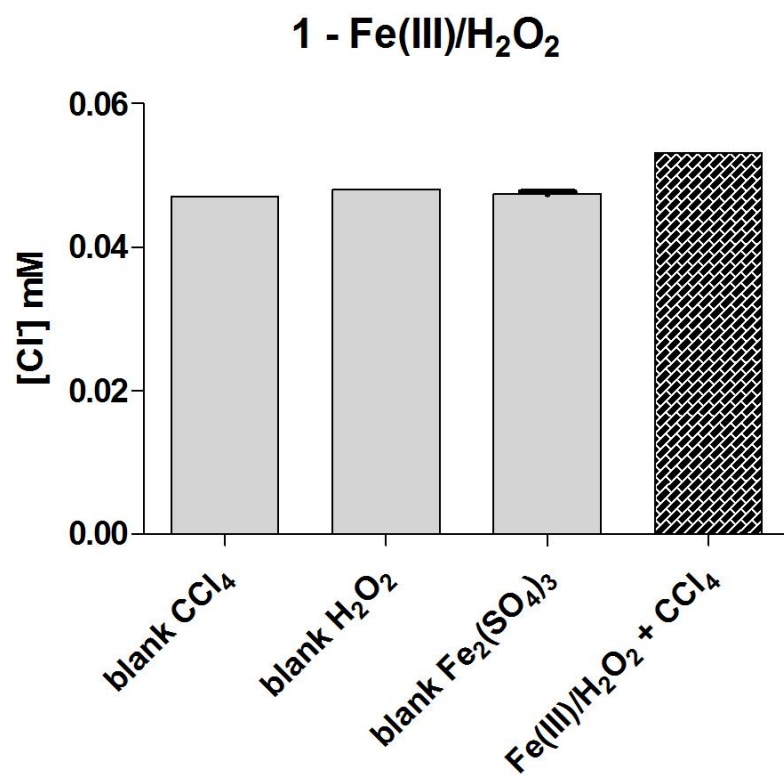
# Experimentální design

#	Označení sady	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Katalyzátor			KO <sub>2</sub>	isopropanol	nanoZVI	CCl <sub>4</sub>
			Fe(II)	Fe(III)	MnO <sub>2</sub>				
		mM	mM	mM	mM	mM	mM	mM	mM/μl
1	Fe(III)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	400	-	1	-	-	-	-	0,5/100
2	MnO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	400	-	-	28,8	-	-	-	0,5/100
3	KO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	400	-	-	-	100	-	-	0,5/100
4	Isopropanol	0,5	0,5	-	-	-	500	-	0,5/100
5	nanoZVI	-	-	-	-	-	-	20	0,5/100

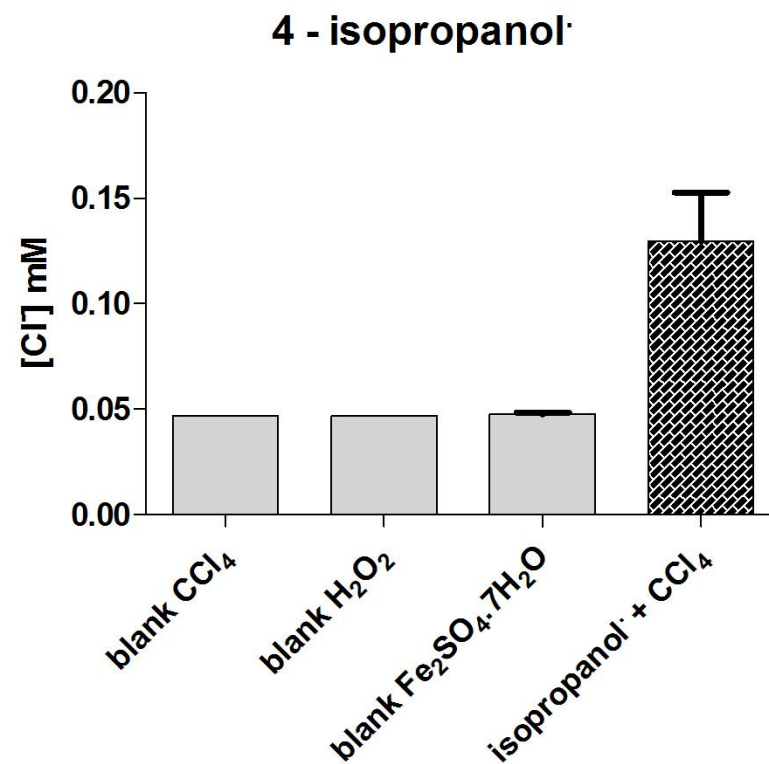
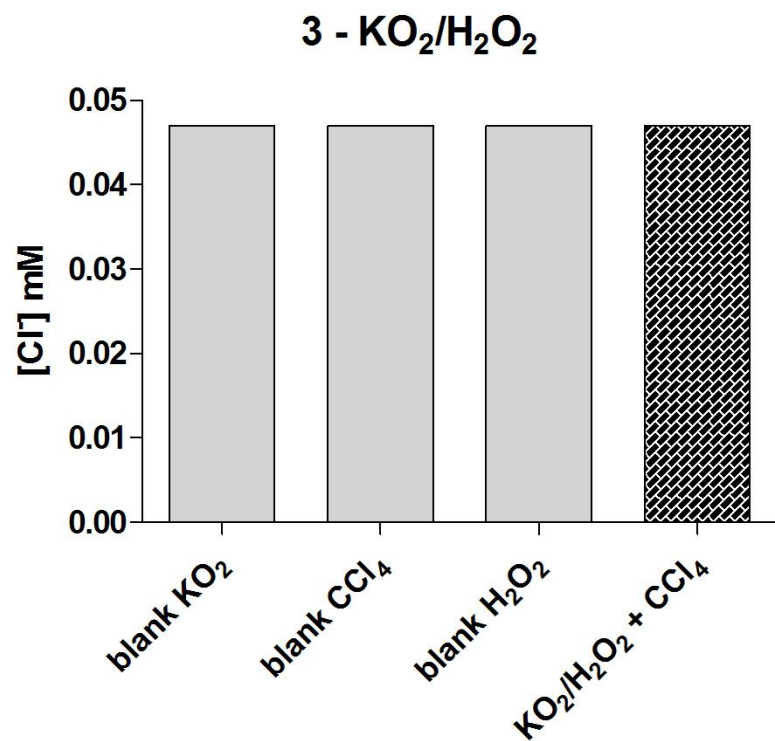
- Co nejpodobnější designu zmíněných autorů
- Vsádkové testy ve vialkových reaktorech
- Důraz na precizní monitoring chloridů:
  - Iontová chromatografie
  - Předúprava vzorků - srážení pomocí NaOH a filtrace
- Triplikáty
- Kontrolní vzorky - chloridy přítomné od začátku neubývají



# Výsledky

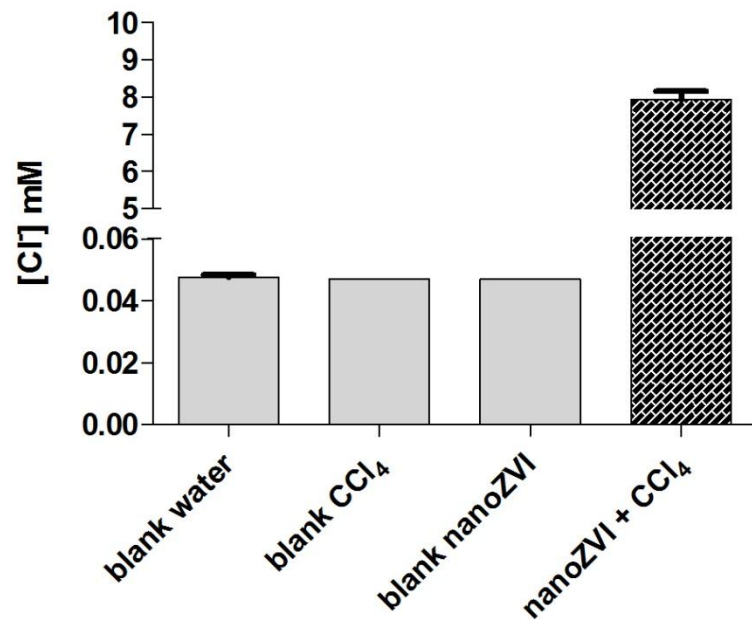


# Výsledky

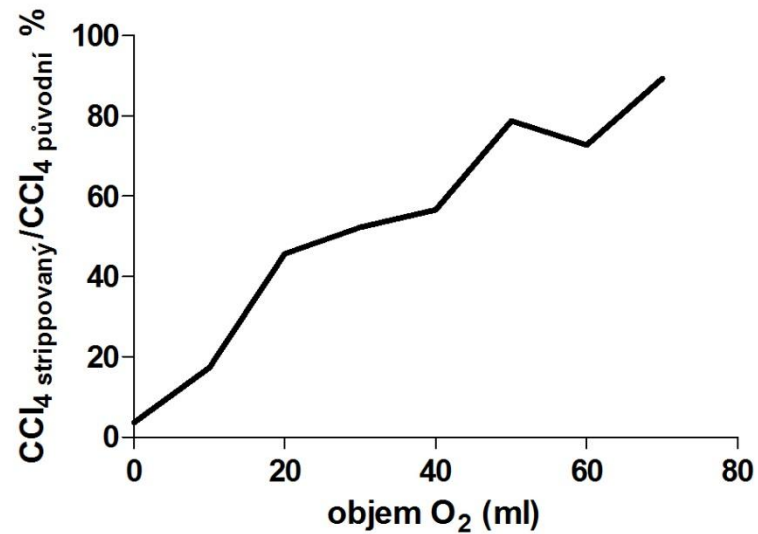


# Výsledky

## 5 - nanoZVI



## O<sub>2</sub> stripping



# Závěr

- Rozporujeme možnost degradace  $\text{CCl}_4$  superoxidovým radikál anionem v daných podmínkách
- Pravděpodobně stejný výsledek budou se superoxidovým radikálem vykazovat další organické polutanty
- Jelikož je v daných systémech přítomen i radikál hydroxylový, jím degradovatelné polutanty budou in situ odbourávány
- Na lokalitách s přítomností  $\text{CCl}_4$  je nutno se při aplikacích peroxidu vodíku spoléhat na fyzikální účinky (stripping, termodesorpce)
- Technologie v takových případech musejí pasivně či aktivně odvádět, separovat a dekontaminovat/likvidovat odcházející fáze (pevnou, plynnou, kapalnou, ev. DNAPL)
- Je žádoucí směřovat monitoring teploty k online 3D animacím