

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

## **FAKULTA MECHATRONIKY, INFORMATIKY A MEZIOBOROVÝCH STUDIÍ**

Studijní program: B2612 Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: Informatika a logistika

### **OXIDAČNÍ DEKONTAMINACE ZVODNĚLÉHO HORNINOVÉHO PROSTŘEDÍ S VYUŽITÍM PEROXODISÍRANŮ**

### **OXIDATIVE DECONTAMINATION OF AQUIFER USING THE PEROXODISULPHATE**

**Vojtěch Antoš**

Vedoucí práce: Mgr. Pavel Hrabák

**Rozsah práce:**

Počet stran textu: 60

Počet obrázků: 17

Počet tabulek: 12

Počet příloh: 10



## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že se na mou bakalářskou práci plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití bakalářské práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své bakalářské práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce.

V Liberci dne 21.5.2010

Vojtěch Antoš

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Mgr. Pavlu Hrabákovi za jeho čas, připomínky, cenné rady a informace. Děkuji také všem pracovníkům laboratoří za ochotu a pomocnou ruku. Na závěr bych chtěl své poděkování vyjádřit i svým rodičům za podporu, jak morální, tak i finanční, a za jejich trpělivost a lásku.

## **Abstrakt**

Cílem této bakalářské práce bylo otestovat oxidační schopnosti peroxodisíranu sodného k dekontaminaci podzemních vod s obsahem složek benzínu. Kontaminované vzorky podzemní vody pocházely z areálu společnosti Česká rafinerská a. s. Dominantní zastoupení v podzemní vodě měly látky BTEX a MTBE. V současné době se v areálu posuzuje možnost sanačního využití peroxodisíranu. Provedené experimenty by měly ukázat perspektivu peroxodisíranu sodného při odstraňování kontaminace BTEX a MTBE na této lokalitě.

V teoretické části je uvedeno základní rozdělení sanačních technologií, stručný popis ESCO a ISCO technologií, přehled oxidačních činidel pro ISCO metody. Zmíněna je i lokalita, kde se uvažují sanační práce.

Praktická část obsahuje metodiku experimentů, včetně měřících metod. Experimenty jsou zaměřené především na faktory ovlivňující oxidační vlastnosti persulfátu sodného na již zmiňované kontaminanty (optimalizace reakčních podmínek, aby bylo nalezeno nejúčinnější uspořádání).

**Klíčová slova: Persulfát sodný, MTBE, chemická oxidace, kontaminace, sanace**

## **Abstract**

The aim of this work was to test the oxidative ability of sodium persulfate in order to decontaminate a groundwater containing gasoline components. The groundwater contaminated samples came from the Česká rafinorská a. s. site at Záluží u Mostu. Substance like BTEX and MTBE are the most dominant pollutants at this site. The possibility of remediation of the site with the use of sodium persulfate is currently assessed. Experiments performed shall help with the decision process, because they show the performance of sodium persulfate in eliminating the target contamination.

In the theoretical part of this work there is the basic overview of remediation technologies, a brief description of oxidative technologies and of oxidizing agents. Mentioned is also a site where remediation works are considered.

The practical part includes the methodology of experiments, including measuring methods. The experiments are mainly focused on factors affecting oxidation properties of sodium persulfate on contaminants (optimization of reaction conditions in order to find the most efficient arrangement).

**Keywords: Sodium persulfate, MTBE, chemical oxidation, contamination, sanitation**

# Obsah

<b>Úvod</b> .....	<b>- 10 -</b>
<b>1 Teoretická část</b> .....	<b>- 11 -</b>
1.1 Přehled sanačních technologií .....	- 12 -
1.2 Chemická oxidace .....	- 15 -
1.2.1 ISCO – Chemická oxidace in situ .....	- 15 -
1.2.2 ESCO – Ex situ chemická oxidace .....	- 18 -
1.3 Oxidační činidla .....	- 19 -
1.3.1 Manganistany .....	- 20 -
1.3.2 Peroxid vodíku .....	- 21 -
1.3.3 Fentonovo činidlo .....	- 21 -
1.4 Peroxodisírany .....	- 23 -
1.4.1 Vliv pH .....	- 23 -
1.4.2 Aktivační metody .....	- 24 -
1.4.3 Závěr .....	- 26 -
1.5 Nanoželezo .....	- 27 -
<b>2 Experimentální část</b> .....	<b>- 29 -</b>
2.1 Úvod .....	- 29 -
2.2 Lokalita .....	- 29 -
2.3 Metodika .....	- 31 -
2.3.1 Stanovení rozpuštěného železa .....	- 31 -
2.3.2 Analytika organických látek .....	- 33 -
2.3.3 Vsádkové experimenty .....	- 36 -
2.4 Přehled provedených testů .....	- 37 -
2.4.1 Porovnání účinnosti dekontaminace s přísádkou chelátu železa (A, B) ....	- 37 -
2.4.2 Porovnání účinku dekontaminace s přísádkou síranu železnatého (C, D).	- 39 -
2.4.3 Porovnání účinnosti dekontaminace při použití $\text{FeSO}_4$ a nanoželeza (E)	- 41 -
2.4.4 Vliv teploty na oxidační vlastnosti peroxodisíranu sodného (F, G) .....	- 41 -
<b>3 Výsledky a vyhodnocení</b> .....	<b>- 44 -</b>
3.1 Ovlivnění účinnosti dekontaminace přísádkou chelátu železa (A, B) .....	- 44 -
3.2 Ovlivnění účinnosti dekontaminace přísádkou síranu železnatého (C, D) .....	- 46 -
3.3 Ovlivnění účinnosti dekontaminace přísádkou síranu železnatého a nanoželeza (E) .....	- 48 -
3.4 Ovlivnění účinnosti dekontaminace rozdílnou teplotou (F, G) .....	- 49 -

<b>Závěr .....</b>	<b>- 55 -</b>
<b>Použití literatura .....</b>	<b>- 57 -</b>
<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>- 59 -</b>
<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>- 60 -</b>
<b>Seznam příloh.....</b>	<b>- 61 -</b>



## Seznam zkratek

BTEX	benzen, toluen, ethylenbenzen, xyleny
ČIŽP	česká inspekce životního prostředí
DDT	dichlordifenyltrichlormethylmethan
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
ESCO	ex situ chemická oxidace
FeCl <sub>2</sub>	chlorid železnatý
FeSO <sub>4</sub>	síran železnatý
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	heptahydrát síranu železnatého
GC/MS	plynová chromatografie/hmotnostní spektrometrie
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peroxid vodíku
ISCO	in situ chemická oxidace
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	peroxodisíran draselný
KMnO <sub>4</sub>	manganistan draselný
MTBE	methyl terc-butyl ether
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	peroxodisíran sodný
NaMnO <sub>4</sub>	manganistan sodný
NEL	nepolární extrahované látky
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	peroxodisíran amonný
NTA	kyselina nitrilotrioctová
O <sub>3</sub>	ozon
OOV	odbor ochrany vod
PAU	polyaromatické uhlovodíky
PCE	perchlorether
PSF	peroxodisíran sodný
RU	ropné uhlovodíky
TBA	terc-butyl alkohol
TCE	trichlorethen
TNT	trinitrotoluen
TOL	těkavé organické látky

# Úvod

V historii, počátkem průmyslové revoluce až do současnosti, dochází vlivem lidské činnosti k úniku škodlivých látek do všech složek životního prostředí. Nejčastěji kontaminované lokality jsou: skládky odpadů, průmyslové a zemědělské areály, drobné provozovny, špatně zabezpečené sklady nebezpečných látek, vojenské areály. Za starou ekologickou zátěž se považuje závažná kontaminace horninového prostředí, podzemních nebo povrchových vod, ke které došlo nevhodným nakládáním s nebezpečnými látkami v období do privatizace státních podniků (zejména ropné látky, chlorované a aromatické uhlovodíky, pesticidy, polychlorované bifenylly, těžké kovy apod.). V posledních letech dochází k prudkému rozvoji dekontaminačních a inovačních technologií. Jedná se především o zlepšení účinnosti stávajících metod při odstraňování kontaminantů a eliminaci nežádoucích vedlejších reakcí, při nižších nákladech a kratším čase, a dále vývoj nových účinnějších sanačních metod.

V České republice existují tisíce lokalit, které byly v minulosti kontaminovány v důsledku rozmanitých činností (průmyslová či zemědělská výroba, skládky, vojenské areály, atd.). Celkově je evidováno přes 9000 starých ekologických zátěží.

Tato bakalářská práce je zaměřena na otestování oxidačních vlastností peroxidisíranu sodného a některých faktorů ovlivňujících jeho účinnost (jako je přítomnost kyseliny citrónové, teplota, koncentrace železa a jiné) pro použití této látky jako činidla vhodného pro dekontaminaci vody organickými sloučeninami. Kontaminovaná voda použitá pro testy pocházela z petrochemického areálu Litvínov-Záluží, kde v minulosti docházelo k únikům benzínu do podzemních vod. Dalším únikům již bylo zabráněno, ale podzemní vody a horninové prostředí jsou i nadále benzinem kontaminovány.

# 1 Teoretická část

V této kapitole je zpracován přehled sanačních technologií, které se v současné době používají. Je zde uvedeno rozdělení: podle typu dekontaminovaného média, podle použité strategie při dekontaminaci, podle lokality – zda jde o metodu ISCO nebo ESCO a podle celkového kritéria (zahrnující lokalitu sanačních prací, typ média, použitou strategii a princip).

Dále je popsáno základní rozdělení na metody in situ chemická oxidace a ex situ chemická oxidace. Jsou zde zmíněny základní charakteristiky každé technologie, jejich výhody či nevýhody.

Na závěr jsou vyjmenována nejznámější oxidační činidla, která se v současné době nejvíce využívají při dekontaminačních technologiích. Jedná se o manganistany, peroxid vodíku, Fentonovo činidlo, peroxodisírany. Největší zřetel je brán na peroxodisírany, vzhledem k tomu že se používají v experimentální části a je na ně tato bakalářská práce majoritně zaměřena. Kromě oxidačních činidel je v této kapitole popsáno i jedno redukční činidlo – nanoželezo. To je zde uvedeno z důvodu jeho použití v experimentální části, pro porovnání účinnosti oxidace peroxodisíranu sodného s přidavkem síranu železnatého a právě již zmíněného nanoželeza.

## 1.1 Přehled sanačních technologií

V oblasti zabývající se likvidací ekologických zátěží všeobecně platí, že jediná sanační technologie nestačí na dostatečné vyčištění kontaminované lokality. Tudíž se využívají jejich kombinace. Dekontaminačních technologií je v současnosti široká škála a je tedy nutné je třídit podle určitých kritérií.

Dekontaminační technologie můžeme dělit:

### 1) Podle typu dekontaminovaného média

#### a) zeminy, sedimenty a kaly

- chemické / fyzikální
  - venting, sanační čerpání, promývání zeminy, extrakce rozpouštědly, solidifikace / stabilizace, chemická oxidace / redukce
- biologické
  - biodegradace, bioventing, landfarming, White rot fungus (houba bílé hniloby)
- termické
  - termicky urychlený venting, termická desorpce, pyrolýza, dekontaminace horkým plynem, vitifikace, spalování

#### b) podzemní vody, povrchové vody a průsaky

- chemické / fyzikální
  - provzdušňování, stripování vzduchem, filtrace, kalové stěny, UV - oxidace
- biologické
  - bioreaktory, kometabolické testy, obohacování kyslíkem, fytoremediace
- termické
  - stripování horkou vodou nebo párou

- c) vzdušné emise a odpyny
  - chemické / fyzikální
    - membránové separace, oxidace, adsorpce na uhlíkaté sorbenty
  - biologické
    - biofiltrace [1,2]

## 2) Podle používané strategie

- a) destrukce nebo přeměna kontaminantu
  - Jsou zde používány chemické, termické i biologické technologie. Někdy mohou být problémy s toxickými produkty biologických metod.
- b) extrakce nebo separace polutantů z prostředí

Nejčastěji se používají technologie:

  - pro zeminy – termická desorpce, praní půd, extrakce rozpouštědly
  - pro vody – fázová separace, adsorpce na aktivovaném uhlíku, stripování vzduchu, iontová výměna
- c) imobilizace kontaminantu
  - Imobilizační technologie zahrnují solidifikaci / stabilizaci a technologie omezující migraci polutantů (převoz na skládku, konstrukce bariér). Nejčastěji se tyto metody používají pro těžké kovy a anorganické sloučeniny. [3]

## 3) Podle místa, kde se provádí dekontaminace

- a) Ex situ – Tato technologie je realizována v zařízeních či na plochách k tomuto účelu specificky zřízených. Vyžadují odtěžení a přepravu kontaminovaného materiálu (nebo čerpání vody popř. odsání půdního vzduchu)
- b) In situ – Oproti technologiím ex situ jsou sanační práce prováděny přímo v místě kontaminace.

4) Celkové kritérium popisující lokalitu sanačních prací, typ média, použitou strategii a princip:

- In situ chemické / fyzikální postupy pro zeminy, sedimenty a kaly
- In situ termické postupy pro zeminy, sedimenty a kaly
- In situ biologické postupy pro zeminy, sedimenty a kaly
- In situ chemické / fyzikální metody pro podzemní vody, povrchové vody a průsaky
- In situ termické postupy pro podzemní vody, povrchové vody a průsaky
- In situ biologické postupy pro podzemní vody, povrchové vody a průsaky
- Ex situ chemické / fyzikální postupy pro zeminy, sedimenty a kaly
- Ex situ termické postupy pro zeminy, sedimenty a kaly
- Ex situ biologické postupy pro zeminy, sedimenty a kaly
- Ex situ chemické / fyzikální metody pro podzemní vody, povrchové vody a průsaky
- Ex situ termické postupy pro podzemní vody, povrchové vody a průsaky
- Ex situ biologické postupy pro podzemní vody, povrchové vody a průsaky
- Technologie pro vzdušné emise / odplyny [1]

## 1.2 Chemická oxidace

Jedná se o redoxní reakce zahrnující transfer elektronů z jedné složky do druhé. Jedna složka se v systému oxiduje (ztráta elektronu) a druhá se redukuje (přijímá elektron - oxidační činidlo). Chemická oxidace chemicky přeměňuje nebezpečné polutanty na méně toxické, stabilnější, se sníženou mobilitou nebo inertní formou.

V sanačních technologiích se chemická oxidace používá v metodách in situ nebo metodách ex situ.

### 1.2.1 ISCO – Chemická oxidace in situ

Technologie in situ jsou prováděny přímo na místě (lokálně) kontaminace. Nedochází zde k žádnému transportu materiálu jako je tomu u technologie ex situ.

In situ chemická oxidace je moderní dekontaminační postup při sanaci saturované i nesaturované zóny horninového prostředí ve zdrojových oblastech kontaminace za vzniku netoxických, méně toxických, inertních či stabilnějších produktů. Polutanty se vyskytují v horninovém prostředí rozpuštěné v podzemní vodě, nasorbované v horninovém prostředí nebo ve formě volné fáze. Chemická oxidace je určena zejména pro sanaci lokalit kontaminovaných organickými látkami.

Mezi nejčastěji v praxi používaná oxidační činidla můžeme řadit manganistan draselný ( $\text{KMnO}_4$ ), peroxidisíran sodný ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Fentonovo činidlo, ozon ( $\text{O}_3$ ) či směs peroxidu vodíku a ozonu označovanou jako peroxon. Při aplikaci in situ jsou zohledňovány především distribuce oxidantu v sanované oblasti a reaktivita jednotlivých látek. Oxidační činidla jsou do zvodněného horninového prostředí aplikována většinou ve formě vodných roztoků a to s použitím vertikálních či horizontálních vsakovacích vrtů (tlakově nebo gravitačně), vsakovacích zářezů nebo případně pomocí volně otevřených výkopů a bazénů. Výjimkou je ozon (jelikož se jedná o plyn), který je majoritně aplikován metodou „air-sparging“ (vtlačování vzduchu obohaceného ozonem).

Obecně lze říci, že použití metody in situ je nejefektivnější v dobře propustném horninovém prostředí. Proto se někdy realizují podpůrné techniky, jako například pneumatické nebo hydraulické štěpení vrstev („soil fracturing“). [4]

Výhody při použití metody in situ:

- rychlý průběh reakce – řádově hodiny až dny, tudíž i relativně krátká doba sanace – měsíce
- schopnost relativně rychlé destrukce cílových polutantů
- oproti Ex situ nedochází ke vzniku velkého množství odpadů
- poněkud vyšší vstupní investice jsou vyváženy celkovou materiální i finanční úsporou prostředků
- relativní snadnost použití metody (při správném postupu)
- oproti ostatním sanačním metodám nedochází ke vzniku velkého množství odpadů

Nevýhody metody in situ:

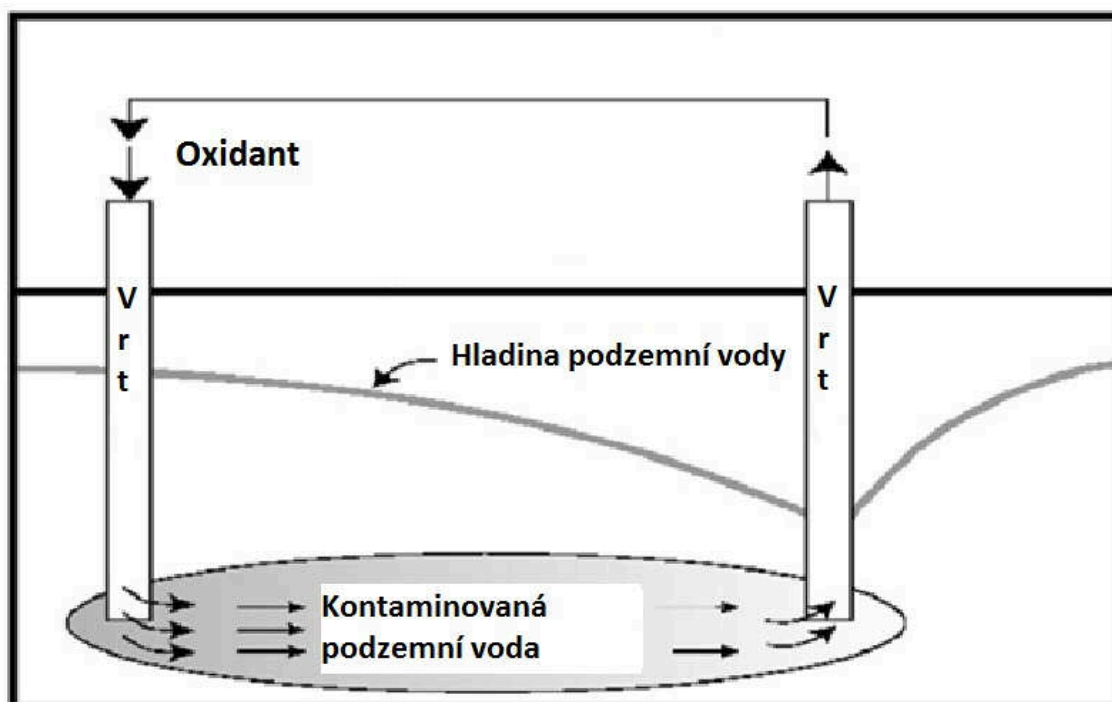
- obtížnější kontrola průběhu sanace (reakce v horninovém prostředí)
- možné nerovnoměrné odstranění kontaminantu, způsobené nehomogenitami v sanovaném horninovém materiálu [4]



## Jednotlivé kroky při použití metody ISCO

Při použití metody ISCO by měla být dodržena následující posloupnost:

- 1) **Přípravné terénní průzkumné práce** – zahrnující v závislosti na stupni prozkoumanosti dané lokality hydrogeologický (popř. i geofyzikální) průzkum, stopovací zkoušky, úvodní monitoring, podzemní inženýrské sítě atd.
- 2) **Přípravné laboratorní zkoušky** (tzv. „bench testing“)
- 3) **Pilotní pokus / poloprovozní zkouška** (tzv. „field pilot testing“)
- 4) **Provozní aplikace metody ISCO** (tzv. „full scale“)
- 5) V případě nutnosti opětovná **Provozní aplikace**
- 6) **Postsanační vyhodnocování** – dle požadavku správního orgánu (ČIŽP, OOV či vodoprávní úřad)
- 7) **Průběžné vyhodnocování** po jednotlivých krocích (etapách) [4]



Obrázek 1: Obecné schéma technologie in situ

### 1.2.2 ESCO – Ex situ chemická oxidace

Ex situ chemická oxidace zahrnuje míchání a oxidaci v chemických reaktorech se zařízením pro dávkování chemických činidel. Reakce probíhají v míchaném reaktoru (nádrži), kam se přivádí vytříděná zemina, vodní suspenze (kal) a chemické reagenty. Odtud odchází do separačního zařízení a z části se recyklují činidla. Pevná fáze se vypírá vodou, filtruje a odvodňuje, poté se odváží na skládku a voda se chemicky čistí. Tato metoda se nejčastěji používá na rozpuštěné polutanty nebo polutanty ve volné fázi. Technologie ex situ jsou obvykle součástí integrovaného sanačního zásahu. Účinnost a rychlost procesu zásadně ovlivňuje řada faktorů vyplývajících z fyzikálně chemických vlastností zpracovávaného kontaminovaného materiálu, charakteru odstraňovaných kontaminantů, výběru chemických činidel, celkového uspořádání technologického zařízení a předepsané úrovně zbytkové kontaminace. Tudíž je nutné brát ohled na konkrétní podmínky sanační lokality při aplikaci této technologie.

Předností ESCO je, že lze proces dekontaminace velmi dobře řídit a tudíž i snadněji optimalizovat všechny vstupní parametry. Nevýhodou jsou velké finanční náklady spojené s transportem zeminy na specializované pracoviště pro dekontaminaci.

### 1.3 Oxidační činidla

Výběr příslušného oxidačního činidla je velmi důležitou záležitostí, která je ovlivněna řadou faktorů - od účinnosti na cílový polutant, přes danou lokalitu a ekologickou zátěž způsobenou zanesením oxidačního činidla do horninového prostředí, až po technologii dekontaminace a finanční náročnost. Jednotlivá oxidační činidla se také výrazně liší svou stabilitou a tedy schopností migrovat kolektorem podzemní vody. Jedná se tedy o komplexní problém.

Všechna oxidační činidla nereagují vždy stejně. Jedním principem u redoxních reakcí je nepřímá oxidace, tzv. **radikálový mechanismus**. Radikály jsou částice s nepárovým (volným) elektronem (např. síranový radikál  $\text{SO}_4^\bullet$ ). Díky snaze radikálů o spárování elektronů se vyznačují vysokou reaktivitou, a tudíž i velmi krátkou dobou své životnosti. Radikálové reakce se skládají ze tří fází:

- 1) **iniciace** – zde dochází ke vzniku prvních radikálů
- 2) **propagace** – řetězové šíření vede ke vzniku dalších radikálů
- 3) **terminace** – zánik radikálů, ukončení redoxní reakce

Radikálový mechanismus majoritně nastává u reakcí peroxodisíranů a Fentonova činidla. Manganistan draselný reaguje přímou oxidací – **elektronový transfer**. Přímá oxidace je méně účinná a probíhá pomaleji než nepřímá. [4]

Tabulka 1: Přehled oxidačních činidel a jejich standardních oxidačních potenciálů

Oxidant	Mechanismus oxidace	Standardní oxidační potenciál [V]
Ozon	přímá oxidace	2,1
Peroxodisíran sodný	přímá oxidace	2
Peroxid vodíku	přímá oxidace	1,8
Manganistany	přímá oxidace	1,7
Chlor	přímá oxidace	1,4
Kyslík	přímá oxidace	1,2
Hydroxylový radikál ( $\text{OH}^\bullet$ )	nepřímá oxidace	2,8
Síranový radikál ( $\text{SO}_4^\bullet$ )	nepřímá oxidace	2,5

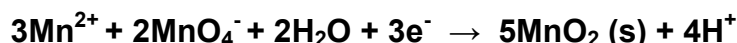
### 1.3.1 Manganistany

Manganistany nejsou tak agresivní jako peroxid, ozon či peroxodisířany, avšak jsou schopné oxidovat dvojně vazby uhlík = uhlík (C=C), tedy vazby vyskytující se v nenasycených alifatických uhlovodících (např. chlorované etheny) a aldehydických skupinách. Reakčním mechanismem je na rozdíl od ostatních oxidačních činidel pouze přímá oxidace (elektronový transfer). Tudíž se nehodí na oxidaci nasycených alifatických uhlovodíků (např. chlorovaných alkanů – tetrachlormetan, trichlorethan), aromatických uhlovodíků (benzen, chlorbenzen), MTBE či většiny PAU.

Redoxní poloreakce v závislosti na pH v prostředí:

- pH < 3,5  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- pH 3,5 – 15  $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{OH}^-$
- pH > 12  $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$

Při pH < 3 mohou být ionty  $\text{Mn}^{2+}$  oxidovány přebytkem manganistanu na oxid manganičitý, který se vysráží v prostředí. Oxid manganičitý se přirozeně rozkládá na již výše zmiňované ionty manganaté, jedná se však o relativně pomalý proces.



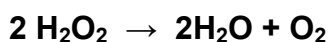
Manganistany se běžně vyskytují ve dvou komerčně dostupných formách, krystalický manganistan draselný ( $\text{KMnO}_4$ ) a kapalný manganistan sodný ( $\text{NaMnO}_4$ ). U manganistanu draselného lze v běžných podmínkách připravit 4% roztok, manganistan sodný se prodává jako 40% roztok.

Efektivní poloměr oxidace manganistanů od místa zásahu je větší než u silnějších oxidačních činidel. Další výhodou je možnost použití manganistanů pod základy budov, především manganistanu draselného (na rozdíl od např. Fentonova činidla, peroxodisířanu sodného, apod.). Nevýhodou při neutrálním či zásaditém prostředí je tvorba oxidů  $\text{MnO}_4$ , které mohou způsobit snížení propustnosti prostředí (v některých případech může být tento jev i prospěšný). [4]

### 1.3.2 Peroxid vodíku

Peroxid vodíku patří mezi nejsilnější oxidační činidla. Katalyticky se z peroxidu vodíku dá odštěpit hydroxylový radikál ( $\text{OH}\cdot$ ), který má jeden z největších redukčních potenciálů 2,8 V (větší má pouze fluor 3,0 V). Obvykle se chová jako oxidační činidlo, ale může nastat i řada reakcí, kdy se peroxid vodíku chová jako redukční činidlo a vznikající kyslík je vedlejším produktem.

Peroxid vodíku se uskládá v tmavých nádobách z materiálu, s nímž nereaguje. S roztoky nad 50% je třeba zacházet obecně jako s výbušninou. Jde o čirou, kapalnou látku, která se samovolně, nebo působením světla, tepla a redukujících látek rozkládá na vodu a kyslík podle rovnice:



Tato reakce je exotermická a za určitých podmínek může být velmi intenzivní. Ke zpomalení rozkladu peroxidu vodíku se používají inhibitory (stabilizátory). Rozklad probíhá snáze v zásaditém prostředí, proto se ke stabilizování peroxidu vodíku používají kyseliny (např. kyselina octová).

Oxidační sílu peroxidu lze výrazně zvýšit přidáním dvoumocného železa, kdy dochází ke vzniku volných hydroxylových radikálů a nerozpustného trojmocného železa.



Peroxid vodíku se v sanačních technologiích samostatně příliš nepoužívá. Většinou se používá jako hlavní součást Fentonova činidla – buďto klasického Fentonova činidla nebo jeho modifikované varianty, popřípadě ještě v kombinaci s ozonem jako směsi zvané peroxon. [4,13]

### 1.3.3 Fentonovo činidlo

Fentonovo činidlo je nazváno po svém objeviteli H. J. Fentonovi. Sám o sobě je peroxid vodíku příliš reaktivní a proto je třeba ho modifikovat. Fentonovo činidlo je bráno jako směs peroxidu vodíku a kationtů železa (katalyzátor), jejich reakce při upraveném pH se nazývá Fentonova reakce. Fentonovo činidlo se používá ve dvou variantách:

### Klasické Fentonovo činidlo

Při klasickém použití Fentonova činidla je zapotřebí zajistit pH roztoku v rozmezí 2 – 4, to se provádí pomocí anorganických kyselin (např. kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou). Úprava pH se provádí z důvodu, aby při vzniku hydroxylových radikálů nedocházelo k transformaci rozpustného dvoumocného železa na nerozpustné trojmocné železo (zde by hydroxylové radikály nevznikaly). Klasická Fentonova reakce:



### Modifikované Fentonovo činidlo

Použitím anorganických kyselin ke snížení pH u klasického Fentonova činidla může mít negativní dopady, např. v podobě mobilizace těžkých kovů. Z těchto důvodů je klasické Fentonovo činidlo nahrazováno modifikovanou variantou, která je založena na katalytickém rozkladu peroxidu vodíku chelátem železa. Při této variantě je pokles pH pouze omezený (pohybuje se okolo 6 pH). Použití modifikované varianty Fentonova činidla v ISCO je nutné, při vyšším obsahu karbonátů v dekontaminované lokalitě, jelikož by při použití klasické varianty bylo použito ohromné množství anorganické kyseliny.

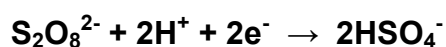
Mezi nevýhody při použití Fentonova činidla patří především exotermický charakter reakce a produkce velkých objemů plynů. Sanační práce s využitím Fentonova činidla vyžadují detailní monitoring a řízení prací, nutností je také pilotní ověření technologie v reálných podmínkách na lokalitě. Nedostatečný monitoring, respektive řízení prací může vést k prudkému a nekontrolovatelnému uvolňování tepla a plynů. Se vznikem prudkých a nekontrolovatelných reakcí je spojeno i riziko nežádoucí migrace kontaminantů v horninovém prostředí, které může vést až k narušení statiky budov. Účinný poloměr oxidace je menší než u ostatních oxidačních činidel. Nevýhodou je také velká interference s oxidovatelnými látkami obsaženými v horninovém prostředí, které však nejsou kontaminací.

Výhodou Fentonova činidla je rychlost reakce, tedy i relativně krátká doba sanace. Mezi další pozitivum této technologie patří i nízká cena peroxidu vodíku a dopad na životní prostředí (po rozkladu zbývá jenom voda a kyslík). [4,12]

## 1.4 Peroxodisírany

Mezi peroxodisírany patří peroxodisíran draselný ( $K_2S_2O_8$ ), peroxodisíran amonný ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) a peroxodisíran sodný ( $Na_2S_2O_8$ ). Peroxodisíran sodný je nejpoužívanějším oxidačním činidlem ze všech peroxodisíranů. Peroxodisíran draselný je kvůli své malé rozpustnosti ve vodě méně vhodný a použitím peroxodisírane amonného se zvyšuje obsah amonných iontů v podzemní vodě. [4]

Peroxodisíranový aniont patří mezi nejsilnější oxidační činidla. Standardní oxidačně-redukční potenciál pro hlavní reakci je 2,1 V (pro srovnání peroxid vodíku má 1,8 V).



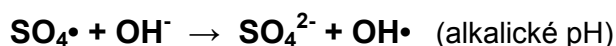
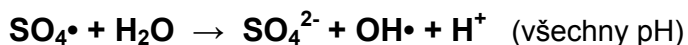
Při dostatečné a správné aktivaci se síranové ionty mění na síranové radikály. Ty mají jeden z nejsilnějších oxidačně-redukčních potenciálů 2,6 V. Tvorba síranových radikálů je podobná jako reakci Fentonova činidla a hydroxylových radikálů. Tvorba síranových radikálů:



Tyto radikály mají při sanacích několik výhod. V první řadě, je to rychlá kinetika reakce. Dále pak jejich poměrně dobrá stabilita (oproti hydroxylovým radikálům), tudíž i možný transport na delší vzdálenost. Peroxodisíranové ionty jsou také méně slučivé s organickými solemi než ionty manganaté. [14]

### 1.4.1 Vliv pH

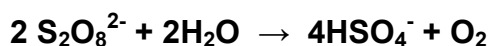
Z některých studií založených na radikálové oxidaci vyplývá, že síranové radikály převládají v kyselém prostředí, zatímco hydroxylové radikály převládají v prostředí zásaditém. Přítomnost volných síranových radikálů ve vodné fázi může mít za následek vzájemnou přeměnu (viz následující rovnice):



Oba reakční mechanismy způsobují destrukci organických polutantů. Síranové radikály vykazují vyšší redukční potenciál než hydroxylové radikály v neutrálním pH a oba radikály mají stejný redukční potenciál v kyselém prostředí. [7]

Rozklad persíranového aniontu závisí na hodnotě pH prostředí:

1) pH = 7 - vzniká kyslík a hydrogensíranové anionty



2) pH > 13 - vzniká kyslík a anion hydrogensíranový a síranový

3) pH 3 až 7 - vznikají hydrogensíranové anionty a peroxid vodíku

4) pH < 3 - vzniká anion hydrogensíranový a peroxosíranový ( $\text{HSO}_5^-$ )

[4]

### 1.4.2 Aktivační metody

Peroxodisírany bez řádné aktivace jsou prakticky nepoužitelné pro dekontaminační technologie. Avšak existuje řada aktivačních metod (technologíí) jak zlepšit jejich oxidační účinky. Mezi nejpoužívanější patří aktivace pomocí železnatých iontů, kombinace peroxidu vodíku s peroxodisírany a aktivace teplem. Správný výběr aktivace záleží především na typu kontaminantů a příslušné lokalitě.

#### 1) Aktivace teplem

Tato aktivační metoda je použitelná na širokou řadu polutantů. V praxi se za aktivaci teplem považuje zvýšení teploty nad 40 °C. Často se aktivace teplem používá jako podpůrná metoda (pro zvýšení efektivity oxidace), při jiné aktivaci (např. při aktivaci přechodnými kovy). Zvýšená teplota má za následek rozpad peroxodisíranu na velmi reaktivní síranové radikály. [6]



#### 2) Aktivace pomocí přechodných kovů

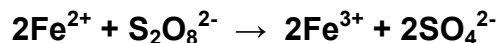
Nejčastěji se jako přechodný kov používá železo ve formě síranu železnatého ( $\text{FeSO}_4$ ) popř. chloridu železnatého ( $\text{FeCl}_2$ ). Obecně je zapotřebí 100-250 mg/l kovu na úspěšnou aktivaci. Dávky nad 750 mg/l vedou k rapidnímu rozpadu peroxodisíranů a razantní oxidaci organických látek v řádu hodin. [7]



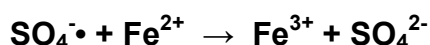
Aktivace peroxodisíranu pomocí přechodných kovů (obecná rovnice):



Následující rovnice popisují reakci peroxodisíranu a železa:

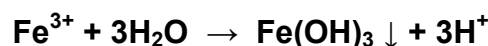
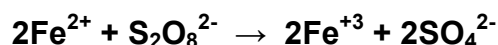


Přes kroky:



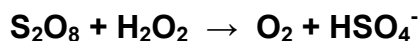
Na aktivaci lze použít i jiné kovy než železo, např. ionty mědi, stříbra, manganu a kobaltu. Aktivace pomocí přechodných kovů je často využívaná metoda v sanačních technologiích.

Problém může nastat při aktivaci dvoumocným železem. To může být oxidováno peroxodisíranem na trojmocné, to je při pH větší než 4 nerozpustné. Tento jev popisují rovnice:



### 3) Kombinace peroxodisíranu a peroxidu vodíku

Obecně je peroxid vodíku velmi reaktivní a má schopnost oxidovat širokou škálu kontaminantů. Nicméně je velmi nestabilní a podléhá rychlému rozpadu. To limituje jeho transport do širší oblasti kontaminace. Proto byla vyvinuta dvojí oxidace za pomoci reaktivního peroxidu se stabilitou peroxodisíranu. Jejich vzájemná reakce je:



Tato dvojí oxidace má několik výhod:

- 1) Hydroxylové radikály mohou iniciovat vznik peroxodisíranových radikálů. Stejně jako peroxodisíranové radikály mohou pomoci vytvořit hydroxylové radikály
- 2) Peroxid vodíku může reagovat s významnou částí reaktivnějších polutantů a dovoluje peroxodisíranu ničit odolnější kontaminanty
- 3) Kombinace peroxodisíranu a peroxidu vodíku může poskytnout mnohonásobný radikálový mechanismus na destrukci kontaminantů

#### **4) Aktivace pomocí chelatačních činidel**

Cheláty jsou obecně komplexní sloučeniny. V tomto případě se jedná především o organokovové cheláty. Ty se skládají z centrálního atomu (přechodný prvek – např. železo) a ligandů (organické kyseliny – např. kyselina citrónová).

Jak již bylo zmíněno, aktivace přechodnými kovy má i svá negativita. Rozpustnost a dostupnost jsou nejdůležitější faktory pro přechodné kovy při aktivaci peroxodisíranů. Tyto faktory lze dobře řídit pomocí chelatačních činidel. Chelatace přechodných kovů je chrání před hydratací a jejich následným srážením při neutrálním či zásaditém pH. V kyselém prostředí nedochází ke srážení. Použití chelatačního činidla s přechodnými kovy se ukázalo jako efektivní aktivační metoda v neutrálních či zásaditých podmínkách na lokalitě. [7]

Nejznámější chelatační činidla jsou: kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA), kyselina citronová, pyrokatechin, kyselina glykolová, polyfosforečnan, kyselina nitrilotrioctová (NTA) a další.

#### **1.4.3 Závěr**

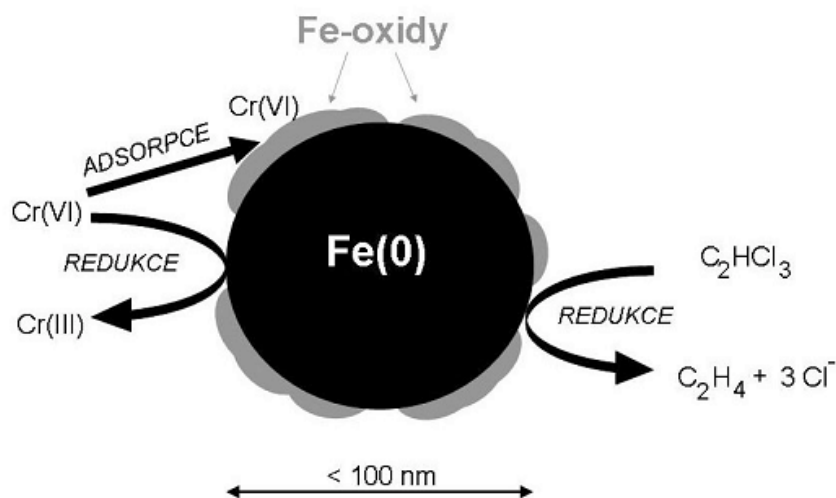
Na rozdíl od manganistanů disponují peroxodisírany daleko silnějšími oxidačními schopnostmi a jsou tak účinné pro širší spektrum kontaminantů. Jsou daleko stářejší než peroxid vodíku a díky tomu mají širší poloměr dosahu od daného infiltračního vrtu. Rovněž mají peroxodisírany nižší slučivost s přírodními organickými solemi než např. manganaté ionty. Peroxodisírany mohou být také použity tam, kde je příliš vysoká koncentrace karbonátů a hydrogenkarbonátů, které znemožňují použití klasického Fentonova činidla. Sanace pomocí peroxodisíranů neprobíhá bouřlivě a tedy je jí možno bezpečně aplikovat pod základy budov. Nové varianty aktivace dávají možnost širšího použití při metodách ISCO. Mezi nevýhody se řadí možný nárůst síranů v podzemní vodě, a s tím související pokles hodnoty pH a mobilizace těžkých kovů. [7]

## 1.5 Nanoželezo

Nanočástice elementárního železa se při sanacích využívají především k destrukci chlorovaných uhlovodíků (perchlorether PCE, trichlorethen TCE, tetrachlormethan), organohalogenovaných pesticidů (DDT), nitrosloučenin (trinitrotoluen TNT) a v některých případech k imobilizaci anorganických polutantů (např. chrom, olovo).

Elementární železo se chová jako donor elektronů (redukční činidlo), zatímco oxidované sloučeniny (polutanty) slouží jako akceptory elektronů – chemická oxidace a redukce.

Výrobní proces nanočástic velmi ovlivňuje jejich základní chemické a fyzikální vlastnosti (reaktivita, sklon k agregaci, sorpci). Existuje mnoho verzí nanočástic lišících se povrchovou úpravou (pro lepší stabilitu, menší sklon k agregaci). Na trhu je nanoželezo dostupné v několika formách - nejčastěji jako prášek, suspenze v minerálním oleji nebo jako vodná suspenze. Nejlépe se pro účely dekontaminace osvědčila vodná suspenze nanoželeza.



Obrázek 2: Model struktury nanočástice kovového železa [11]

Mezi přednosti nanočástic patří velká reaktivita vyplývající z jejich velkého povrchu a díky své malé velikosti částic jejich mimořádně vysoká schopnost migrace v porézním prostředí spolu s vodou oproti běžně používaným železným pilinám.

Technickou komplikací při použití nanočástic může být sklon k agregaci částic. Při tvorbě shluků dochází k nárůstu částic, čímž se snižuje jejich povrch, reaktivita a mobilita v horninovém prostředí.

V poslední době se studuje nulamocná forma Fe, také jako katalyzátor při Fentonově reakci nebo při aktivaci radikálového mechanismu u peroxidisíranů. [9, 10, 11]

## 2 Experimentální část

### 2.1 Úvod

Praktická část této bakalářské práce je zaměřená na experimentální zkoumání oxidačních vlastností peroxodisíranu sodného na kontaminantech MTBE a BTEX. Testy jsou zaměřeny především na ovlivňování účinnosti oxidační dekontaminace a nalezení nejvhodnějších podmínek pro její optimalizaci. Výsledky této práce by mohly být využity při budoucím výběru sanační metody.

Látka MTBE se od 90. let 20. století používá jako antidetonační přísada do bezolovnatých benzinů. Díky její dobré rozpustnosti ve vodě a tím pádem i rychlému šíření v horninovém prostředí je dobrým indikátorem znečištění. Pohybuje se tedy na začátku kontaminačního mraku, následována např. látkami BTEX.

BTEX je označení pro monocyklické aromatické nehalogenované uhlovodíky. Jedná se o: benzen, toluen, ethylenbenzen a xyleny. Jsou především součástí ropy.

### 2.2 Lokalita

Kontaminovaná voda použitá v praktické části pocházela z lokality Litvínov-Záluží, patřící společnosti Česká rafinérská a.s. Konkrétně se jedná o znečištění horninového prostředí a podzemních vod v okolí tanku TR F (viz obrázek 3). V posledních letech dotace kontaminanty horninového prostředí a podzemní vody byla již končena (viz tabulka 2). Jde především o kontaminaci látkami MTBE a BTEX (jde tedy o kontaminaci ropnými produkty). [5]

V současné době je zvažováno použití in situ chemické oxidace s aktivovaným peroxodisíranem sodným jako sanační metoda na lokalitě. Tato bakalářská práce studuje mechanismy účinku peroxodisíranu sodného v modelových testech a s využitím podzemní vody z lokality.

Tabulka 2: Základní charakteristiky realizovaných prací na lokalitě

Zjištění havarijního úniku ropných látek	Květen 2003
Odtěžba kontaminovaných zemin - období	listopad-říjen 2003
Odtěžba kontaminovaných zemin - celková hmotnost (t)	210,72
Doprůzkum znečištění podzemních vod	listopad 2003
Modelové řešení sanace podzemních vod	prosinec 2003
Studie - návrh technického řešení úpravy odtokového koryta vod z pozemku	leden 2005
Studie - návrh technického řešení hydraulické izolace prostoru tanku TR F	leden 2005
Bilance nadlimitního znečištění při zahájení sanace (kg)	nebilancováno
Délka sanačního čerpání (měsíců)	0
Limitní koncentrace (sanační limity)	odstranění vrstvy fáze RU
	NEL < 10 mg/l
	benzen < 400 µg/l



Obrázek 3: Satelitní záběr tanku TR F

## 2.3 Metodika

V této kapitole jsou stručně popsány pracovní postupy, metody a přístroje, které byly v průběhu této bakalářské práce použity.

Železo ve všech experimentech bylo přidáváno ve formě  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  tedy heptahydrát síranu železnatého (dále jen síran železnatý). Výjimkou byl experiment, kde se přidávalo i nulamocné železo. V tabelovaných a grafických výstupech dále v textu jsou uváděny výsledné koncentrace samotného Fe (g/l nebo mol/l).

Přehled všech výsledků naměřených hodnot provedených testů je uveden v přílohách 1 – 10.

### 2.3.1 Stanovení rozpuštěného železa

Stanovení obsahu železa proběhlo dvojím způsobem. Přirozený obsah železa v kontaminované vodě se měřil za použití spektrofotometrie. Stanovení obsahu železa v suspenzi nulamocného železa proběhlo na přístroji ICP-OES. To bylo prováděno z důvodu, že není znám přesný obsah železa v suspenzi nulamocného železa. Musí se tedy měřit zpětně.

#### • ICP-OES

ICP-OES označuje emisní spektrofotometrii s indukčně vázaným plazmatem. Jedná se o analytickou metodu sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje stanovit téměř všechny prvky periodické tabulky.

V tabulce 4 je zobrazena opakovatelnost dávkování nanoželeza změřená na přístroji ICP-OES. Jednalo se o ověření schopnosti přesného dávkování nanoželeza pomocí mikrostříkačky.

Tabulka 3: Opakovatelnost dávkování nanoželeza

Vzorek	Koncentrace [mg/l]
1	3,89
2	4,28
3	4,27
4	3,58
5	4,77
6	4,81
7	4,31
8	3,83
9	4,49
10	4,01
Statistika	
<b>Průměr</b>	4,22
<b>Směrodatná odchylna</b>	0,38
<b>Variační koeficient</b>	9,02 %

Naměřené hodnoty byly statisticky zpracovány. Z hodnot byly spočítány průměr, směrodatná odchylna a variační koeficient. Variační koeficient byl pro tuto opakovatelnost 9 %, což je vzhledem k tomu, že přesné dávkování suspenze železa je velmi obtížné, dobrý výsledek. Závěrem lze konstatovat, že tento test potvrdil domněnku, že suspenze nanoželeza může být dávkována pomocí mikrostříkačky s malou chybou.





Obrázek 4: Příklad ICP-OES

#### • Spektrofotometrie

Jedná se o metodu absorpční spektrofotometrie. Tato metoda zjišťuje, pro které vlnové délky a do jaké míry vzorek pohlcuje (absorbuje) ultrafialové nebo viditelné záření. Dopadá-li na vzorek monochromatické záření, poklesne v důsledku absorpce původní zářivý tok dopadajícího paprsku na nižší hodnotu.

Spektrofotometrickou metodou bylo naměřeno 25 mg/l přirozeného obsahu železa v kontaminované podzemní vody z lokality. [15]

#### 2.3.2 Analytika organických látek

Po uplynutí reakční doby (21 dní) byly vzorky analyzovány v laboratoři NTI (TUL) na přístroji GC/MS metodou headspace. Jedná se o metodu plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem. Jelikož se všechny vzorky nasazovaly do šroubovacích vial o objemech roztoku 7 ml, nemuselo být se vzorky dále při měření manipulovat. Tím bylo zamezeno ztrátě těkavých organických látek, ke kterým obvykle dochází, když jsou vsádkové testy designovány ve větším objemu (např. stovky ml). V přesnosti stanovení obsahu TOL lze spatřit hlavní výhodu použitého experimentálního designu (viz kapitola 2.2.3).

Chromatografie je separační a současně analytická fyzikálně chemická metoda pro separaci a analýzu složitých směsí, jejímž primárním (hlavním) principem je rozdělování složek směsi mezi mobilní a stacionární fázi.

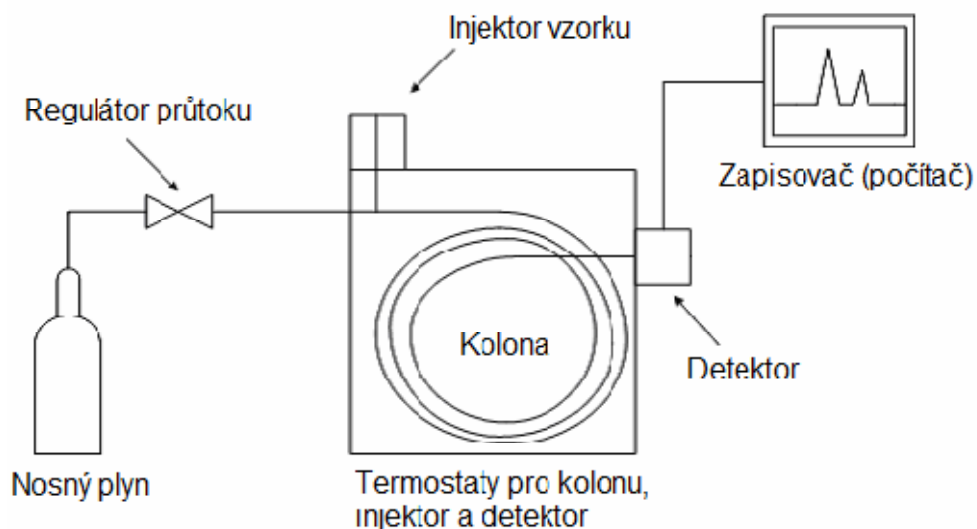
**Mobilní fáze** – jedná se o pohyblivou fázi v chromatografickém systému. Může jí být kapalina nebo plyn. Pokud je mobilní fáze kapalina, jedná se o kapalinovou chromatografii, je-li mobilní fáze plyn, pak se nazývá plynová chromatografie.

**Stacionární fáze** – je fáze, která se v chromatografickém systému nepohybuje. Může jít o pevnou látku nebo o film kapaliny zakotvený na pevné látce. [8]

### **Plynová chromatografie (GC)**

Mezi přednosti této techniky patří jednoduchost, rychlost analýzy a malý objem vzorku k analýze. Hlavními částmi plynového chromatografu je regulátor nosného plynu, nástřikový port, separační kolona, termostat a detektor. Plynový chromatograf je připojen na zdroj nosného plynu (tlaková láhev s příslušným nosným plynem) a k zařízení pro záznam a zpracování signálu z detektoru (PC). Výsledný záznam chromatografické analýzy se nazývá chromatogram.

Obvykle se dělí na chromatografie v systému plyn – pevná látka (GSC) a na chromatografii plyn – kapalina (GLC). Mobilní fáze je zde představována nosným plynem. Průtok mobilní fáze musí být optimalizován tak, aby docházelo k co nejlepšímu rozdělení látek na koloně. Schéma tohoto přístroje je na obrázku 5.



Obrázek 5: Schéma plynového chromatografu [8]

V následující tabulce 5 je zobrazena opakovatelnost celého experimentálního postupu (odběr kontaminované vody, měření vzorků na GC/MS). V této tabulce jsou uvedeny vypočítané statistické hodnoty průměr, směrodatná odchylka a variační koeficient. Variační koeficient byl u všech měření do 5 %. Tedy celkové měření a odběr byl velmi přesný.

Tabulka 4: Opakovatelnost experimentálního postupu

Vzorek	Benzen [µg/l]	Ethylbenzen [µg/l]	MTBE [µg/l]	Toluen [µg/l]	Xyleny [µg/l]
1	321,0	3232	3828	7259	3621
2	323,3	3200	3942	7233	3654
3	319,1	3236	3956	7309	3678
4	330,0	3310	3968	7458	3867
5	318,3	3169	3747	7226	3766
6	301,5	3002	3583	6861	3507
7	310,8	3045	3803	7161	3589
8	312,1	2816	3588	6894	3421
9	300,6	2937	3355	6752	3415
10	308,6	3043	3714	7074	3533
<b>Statistika</b>					
<b>Průměr</b>	314,5	3099,0	3748,4	7122,7	3605,1
<b>Směrodatná odchylka</b>	9,0	147,6	186,3	212,3	136,9
<b>Variační koeficient</b>	2,86 %	4,76 %	4,97 %	2,98 %	3,80 %

### Měřicí metoda přístroje GC/MS:

- kolona typu VF-5ms
- typ nástřiku GC headspace
- objem nastříkovaného vzorku 250 µl
- teplota agitátoru 80,0 °C
- teplota stříkačky 90,0 °C
- teplotní režim GC:

Tabulka 5: Teplotní režim GC/MS

Teplota [°C]	Rychlost růstu [°C/min]	Zachování teploty [min]	Celková doba [min]
30	0,0	2,00	2,00
70	15,0	0,27	4,94
100	25,0	0,00	6,14
200	60,0	8,00	15,80

### 2.3.3 Vsádkové experimenty

Všechny provedené experimenty byly jednorázové, vsádkové testy s oxidačním činidlem. U všech experimentů byl jako oxidační činidlo použit peroxidisíran sodný. Experimenty se nasazovaly do šroubovacích vialek o celkovém objemu roztoku 7 ml. Veškeré úkony s kontaminovanou vodou byly prováděny v digestoři, jelikož polutanty obsažené ve vodě jsou zdraví škodlivé.

Výchozí složení reakčních roztoků bylo připravováno buď pomocí navážek, nebo mícháním roztoků.

Nanoželezo použité v experimentální části bylo označené Nanofer-25 od firmy Nanoiron s. r. o.

Po uplynutí reakční doby (21 dní) byly všechny vzorky analyzovány v laboratoři NTI (TUL) na přístroji GC/MS metodou headspace.

Kontaminovaná voda v experimentální části se připravila laboratorně (testy A a E) nebo byla použita podzemní voda z výše zmíněné lokality průmyslového areálu. Z lokality byly použity dva vzorky podzemní vody. Vysoká koncentrace polutantů – testy B, D, G a nízká koncentrace – testy C a F.

Zde je uveden přehled realizovaných testů s uvedenou kontaminovanou vodou:

**1) Testy s přidavky chelátu železa**

- (A) – laboratorně připravená voda (pouze MTBE)
- (B) – vysoká koncentrace MTBE a BTEX

**2) Testy s přidavky síranu železnatého**

- (C) – vysoká koncentrace MTBE a BTEX
- (D) – nízká koncentrace MTBE a BTEX

**3) Test síran železnatý / nanoželezo**

- (E) – laboratorně připravená voda (pouze MTBE)

**4) Testy s rozdílnou teplotou**

- (F) – vysoká koncentrace MTBE a BTEX
- (G) – nízká koncentrace MTBE a BTEX

## **2.4 Přehled provedených testů**

### **2.4.1 Porovnání účinnosti dekontaminace s přidavky chelátu železa (A, B)**

Testy v této části byly zaměřeny na aktivaci oxidačního činidla (peroxodisíran sodný) chelátem železa. Toho bylo docíleno přidavkem síranu železnatého a kyseliny citrónové, kde z těchto látek v roztoku vznikl vzájemnou reakcí citrát železa. Testy měly také ukázat jaký je nejvhodnější poměr oxidačního činidla a aktivačních látek pro maximální efektivitu při odstraňování výchozích polutantů.

Tento experiment (A) byl zaměřen na zjištění oxidačních vlastností peroxodisíranu sodného v přítomnosti chelátu železa. Kontaminována voda zde byla laboratorně připravena, z pitné vody (vodovodní řad) a přidavku čistého MTBE.

Tabulka 6: Test (A) peroxidisíranu sodného s přidavkem chelátu železa

Vzorek	PSF [mol/l]	PSF [g/l]	Fe [mol/l]	Kyselina citrónová [mol/l]	Poměry
A_1	0	0	0	0	-----
A_2	0	0	0,04	0	-----
A_3	0	0	0	0,04	-----
A_4	0	0	0,04	0,04	-----
A_5	0,002	0,476	0,001	0,0001	20/10/1
A_6	0,002	0,476	0,001	0,0002	20/10/2
A_7	0,002	0,476	0,001	0,0005	20/10/5
A_8	0,002	0,476	0,001	0,001	20/10/10
A_9	0,004	0,952	0,002	0,0002	20/10/1
A_10	0,004	0,952	0,002	0,0004	20/10/2
A_11	0,004	0,952	0,002	0,001	20/10/5
A_12	0,004	0,952	0,002	0,002	20/10/10
A_13	0,02	4,76	0,01	0,001	20/10/1
A_14	0,02	4,76	0,01	0,002	20/10/2
A_15	0,02	4,76	0,01	0,005	20/10/5
A_16	0,02	4,76	0,01	0,01	20/10/10
A_17	0,04	9,52	0,02	0,002	20/10/1
A_18	0,04	9,52	0,02	0,004	20/10/2
A_19	0,04	9,52	0,02	0,01	20/10/5
A_20	0,04	9,52	0,02	0,02	20/10/10
A_21	0,06	14,28	0,03	0,003	20/10/1
A_22	0,06	14,28	0,03	0,006	20/10/2
A_23	0,06	14,28	0,03	0,015	20/10/5
A_24	0,06	14,28	0,03	0,03	20/10/10
A_25	0,08	19,04	0,04	0,004	20/10/1
A_26	0,08	19,04	0,04	0,008	20/10/2
A_27	0,08	19,04	0,04	0,02	20/10/5
A_28	0,08	19,04	0,04	0,04	20/10/10

Z tabulky je patrné, že koncentrace peroxidisíranu sodného se pohybovala od 0,0 až po 0,08 mol/l. Železo ve formě síranu železnatého a kyselina citrónová byly v poměrech 20/10/10, 20/10/5, 20/10/2 a 20/10/1 (PSF/Fe/kyselina citrónová) k oxidačnímu činidlu. První čtyři vzorky jsou slepé. Vzorek A\_1 je pouze kontaminovaná voda bez dalších příměsí. V druhém (A\_2) a třetím (A\_3) vzorku je prověřován vliv přidavku pouze síranu železnatého a kyseliny citrónové, jejich koncentrace je jejich maximální koncentrace použitá v tomto testu. Čtvrtý (A\_4) slepý vzorek je pak jejich kombinací bez oxidačního činidla.

V testu (B) byla použita kontaminovaná voda z výše zmíněné lokality (vysoká koncentrace polutantů). Dále pak jsou zde jiné molární poměry než v předešlém testu. Peroxodisíran sodný a železo ve formě síranu železnatého zde měly konstantní koncentraci. Měnila se pouze koncentrace kyseliny citrónové.

Tabulka 7: Test (B) přidavkem chelátu železa II.

Číslo	PSF [mol/l]	PSF [g/l]	Fe [mol/l]	Kyselina citrónová [mol/l]	Poměr
B_1	0	0	0	0	-----
B_2	0,004	0,952	0	0	-----
B_3	0,004	0,952	0,0004	0,000002	20/ 2/ <b>0,01</b>
B_4	0,004	0,952	0,0004	0,000006	20/ 2/ <b>0,03</b>
B_5	0,004	0,952	0,0004	0,000014	20/ 2/ <b>0,07</b>
B_6	0,004	0,952	0,0004	0,00002	20/ 2/ <b>0,1</b>
B_7	0,004	0,952	0,0004	0,00006	20/ 2/ <b>0,3</b>
B_8	0,004	0,952	0,0004	0,00009	20/ 2/ <b>0,45</b>
B_9	0,004	0,952	0,0004	0,00012	20/ 2/ <b>0,6</b>
B_10	0,004	0,952	0,0004	0,00015	20/ 2/ <b>0,75</b>
B_11	0,004	0,952	0,0004	0,0002	20/ 2/ <b>1</b>

Vzorek označený B\_1 je slepý vzorek, jde tedy pouze o kontaminovanou vodu. Do vzorku B\_2 byl přidán peroxodisíran sodný o stejné koncentraci jako u ostatních, a to z důvodu částečné aktivace peroxodisíranu sodného přirozeným obsahem rozpuštěného železa v kontaminované vodě. Molární poměr kyseliny citrónové se pohyboval 0,01 – 1 ku peroxodisíranu sodnému a železu.

#### 2.4.2 Porovnání účinku dekontaminace s přidavky síranu železnatého (C, D)

Experimenty byly zaměřeny na ověření oxidační vlastností peroxodisíranu sodného aktivovaného síranem železnatým. Jednalo se o manipulaci s koncentrací oxidačního činidla, koncentrací polutantů a koncentrací aktivační látky (síranu železnatého).

Cílem tohoto experimentu (C) bylo zjistit minimální potřebnou koncentraci železa pro řádnou aktivaci peroxodisíranu sodného. Kontaminovaná voda zde byla použita z lokality (vysoká koncentrace polutantů).

Tabulka 8: Test (C) s různými přídávky síranu železnatého

Vzorek	PSF [g/l]	PSF [mol/l]	Fe [g/l]
C_1	0,952	0,04	0
C_2	0,952	0,04	0,01
C_3	0,952	0,04	0,02
C_4	0,952	0,04	0,03
C_5	0,952	0,04	0,04
C_6	0,952	0,04	0,05
C_7	0,952	0,04	0,06
C_8	0,952	0,04	0,07
C_9	0,952	0,04	0,08
C_10	0,952	0,04	0,09
C_11	0,952	0,04	0,1
C_12	0,952	0,04	0,11

Vzorek C\_1 je slepý vzorek. Ten byl připraven pouze s přídávkem peroxidisíranu sodného o stejné koncentraci, jako u ostatních vzorků. Koncentrace peroxidisíranu sodného byla u všech vzorků stejná 0,04 mol/l. Koncentrace železa se pohybovala v rozmezí hodnot 0 – 0,11 g/l.

Tento experiment (D) byl zaměřen především na prověření účinné minimální koncentrace oxidačního činidla. U všech vzorků byla koncentrace síranu železnatého dostatečná na aktivaci oxidačního činidla. Měnila se tedy pouze koncentrace oxidačního činidla – peroxidisíranu sodného. Kontaminovaná voda zde byla použita z lokality (nízká koncentrace polutantů).

Tabulka 9: Test (D) s různým přídávkem peroxidisíranu

Vzorek	PSF [g/l]	PSF [mol/l]	Fe [g/l]
D_1	0	0	0
D_2	0,476	0,002	0,202
D_3	0,952	0,004	0,202
D_4	4,76	0,02	0,202
D_5	9,52	0,04	0,202
D_6	19,04	0,08	0,202

Vzorek D\_1 je slepý vzorek, tedy pouze kontaminovaná voda bez dalších přídávků. U ostatních vzorků se koncentrace peroxidisíranu sodného pohybovala od 0,002 do 0,08 mol/l a koncentrace železa byla 0,202 g/l.



### 2.4.3 Porovnání účinnosti dekontaminace při použití $\text{FeSO}_4$ a nanoželeza (E)

Cílem tohoto experimentu (E) bylo zjistit, jakým způsobem ovlivňuje účinnost dekontaminace forma přídavku železa. Tedy jaký má forma přidaného železa vliv na aktivaci peroxodisíranu. Železo bylo ve formě síranu železnatého, ten se používal u všech experimentů, a ve formě nanoželeza.

Tabulka 10: Test (E) s přídavkem síranu železnatého a nanoželeza

Vzorek	Molární poměr PSF/Fe	PSF [g/l]	PSF [mol/l]	Fe [mol/l]
E_1	Slepý	9,52	0,04	0
E_2	10/5	9,52	0,04	0,02
E_3	10/3	9,52	0,04	0,012
E_4	10/1	9,52	0,04	0,004
E_5	10/0,5	9,52	0,04	0,002
E_6	10/0,1	9,52	0,04	0,0004
E_7	10/5	9,52	0,04	0,02
E_8	10/3	9,52	0,04	0,012
E_9	10/1	9,52	0,04	0,004
E_10	10/0,5	9,52	0,04	0,002
E_11	10/0,1	9,52	0,04	0,0004

U vzorků E\_2 až E\_6 bylo použito jako aktivační činidlo síran železnatý a u vzorků E\_7 – E\_11 bylo použito nanoželezo. Koncentrace peroxodisíranu sodného byla u všech vzorků totožná, a to 9,52 g/l. Koncentrace železa je znázorněna v molárních poměrech vzhledem k oxidačnímu činidlu, tedy peroxodisíranu sodnému (viz. Tabulka 10). Vzorek s označením E\_1 je slepý vzorek, tj. přídavek pouze peroxodisíranu sodného a s přirozeným obsahem železa.

### 2.4.4 Vliv teploty na oxidační vlastnosti peroxodisíranu sodného (F, G)

V následující části jsou popsány experimenty týkající se vlivu teploty na oxidační procesy peroxodisíranu sodného. V těchto testech byl peroxodisíran aktivován síranem železnatým při různých teplotních podmínkách.

První experiment (F) byl připraven podle následující tabulky 11. Koncentrace peroxodisíranu byla u všech vzorků stejná. Vzorky se lišily pouze koncentrací

přidaného síranu železnatého. Toho bylo přidáváno méně, než je doporučená koncentrace 0,2 g/l. Prováděno to bylo z důvodu, aby při vyšší teplotě nedocházelo ke kompletnímu odstranění kontaminace. Pro tento experiment byly naloženy tři totožné sady. Každá umístěna do prostředí s různou teplotou. Jednalo se o chladicí zařízení (8° C), vodní lázeň (nastavenou na 32 °C) a běžné prostředí laboratoře (přibližně 20 °C). Kontaminovaná voda zde byla použita z lokality (vyšší koncentrace polutantů).

*Tabulka 11: Test (F) s různou teplotou I.*

Číslo	PSF [g/l]	PSF [mol/l]	Fe [g/l]
F_1	0,952	0,04	0
F_2	0,952	0,04	0,01
F_3	0,952	0,04	0,02
F_4	0,952	0,04	0,03
F_5	0,952	0,04	0,04
F_6	0,952	0,04	0,05
F_7	0,952	0,04	0,06
F_8	0,952	0,04	0,07
F_9	0,952	0,04	0,08
F_10	0,952	0,04	0,09
F_11	0,952	0,04	0,1
F_12	0,952	0,04	0,11

Označený vzorek F\_1 je slepý vzorek. Ten byl připraven pouze s přidavkem peroxidisíranu sodného o stejné koncentraci, jako u ostatních vzorků. Koncentrace oxidačního činidla byla u všech vzorků stejná 0,04 mol/l. Koncentrace železa se pohybovala v rozmezí hodnot 0 – 0,11 g/l.

Druhý experiment (G) zaměřený na ovlivňování oxidačním procesů peroxidisíranu sodného teplotou se lišil od předešlého použitou vodou. Zde kontaminovaná voda obsahovala vyšší koncentrace polutantů. Všechny vzorky (krom slepého) obsahovaly dostatečné množství železa pro aktivaci peroxidisíranu sodného.

Tabulka 12: Test (G) s různou teplotou II.

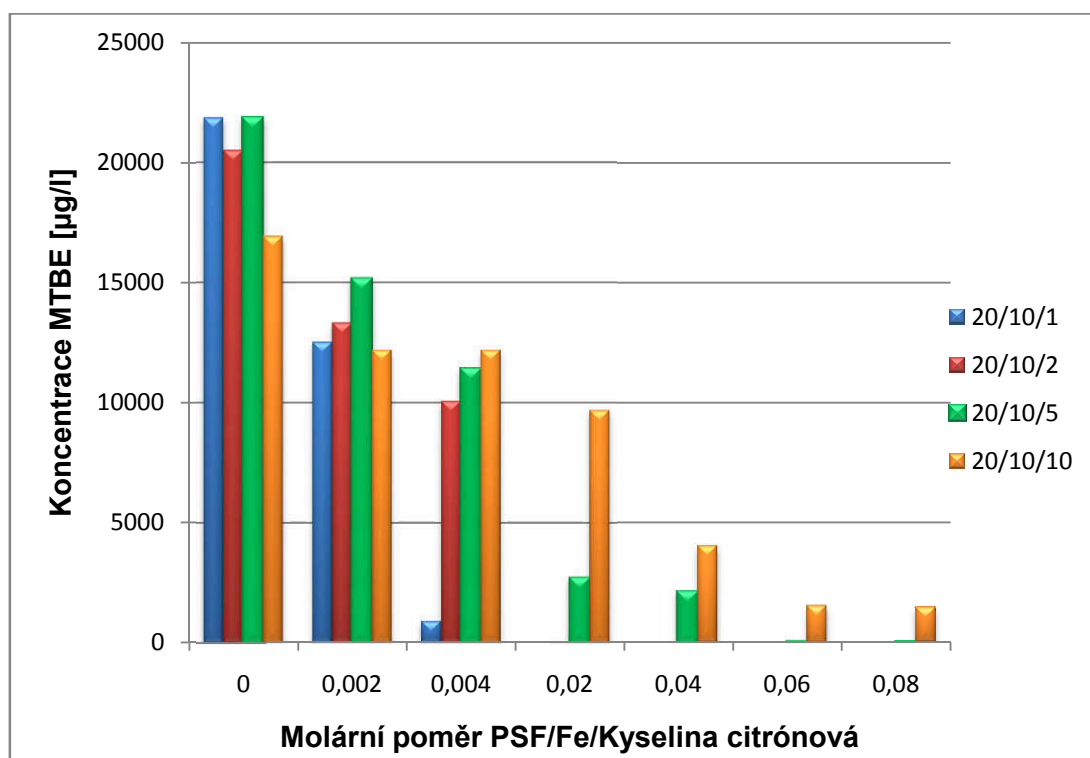
Vzorek	PSF [g/l]	PSF [mol/l]	Fe [g/l]
G_1	0	0	0
G_2	0,476	0,002	0,202
G_3	0,952	0,004	0,202
G_4	4,76	0,02	0,202
G_6	9,52	0,04	0,202
G_7	19,04	0,08	0,202

Vzorek G\_1 je slepý vzorek, jde tedy pouze o kontaminovanou vodu bez dalších přísad. Koncentrace železa byl u vzorků konstantní 0,202 g/l. Koncentrace peroxidisíranu sodného se pohybovala v rozmezí hodnot 0,002 - 0,08 mol/l.

## 3 Výsledky a vyhodnocení

### 3.1 Ovlivnění účinnosti dekontaminace přidavky chelátu železa (A, B)

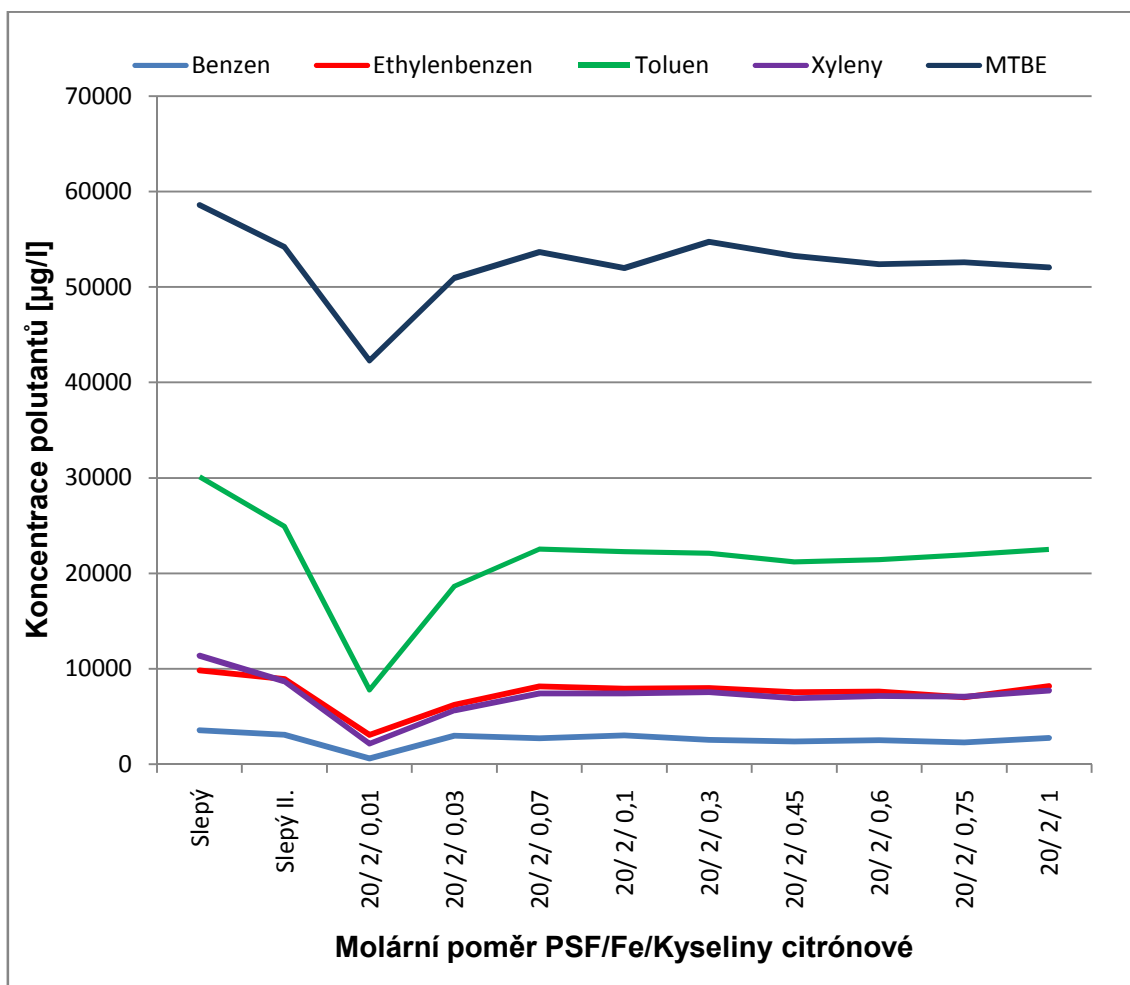
Na obrázku 6 je znázorněna účinnost odstranění polutantu MTBE při různých molárních poměrech PSF/Fe/Kyselina citrónová.



Obrázek 6: Test (A) aktivace peroxidisíranu sodného chelátem železa I.

Z grafu je patrné, že koncentrace oxidačního činidla 0,02 mol/l je již dostatečná pro efektivní odstranění polutantu MTBE. U vyšších koncentrací docházelo již k úplnému odstranění kontaminace. Z grafu rovněž vyplývá, že přidavek kyseliny citrónové nebyl pro účinnost dekontaminace prospěšný. Čím více bylo přidáno kyseliny citrónové, tím byla nižší efektivita oxidace. V úvahu musí být brán i fakt, že tento experiment byl nasazen pouze jako vodný roztok. V reálných podmínkách na lokalitě by větší množství nechelatovaného železa měl za následek srážení železa (při pH větší než 4) a tím pádem snížení propustnosti horninového prostředí a tudíž daleko menší rozsah sanace. Zasakovat pouze síran železnatý by bylo technicky obtížné (více vrtů blíže u sebe, více materiálu).

Na obrázku 7 je zobrazena účinnost odstranění polutantu MTBE při různých molárních poměrech PSF/Fe/Kyselina citrónová.

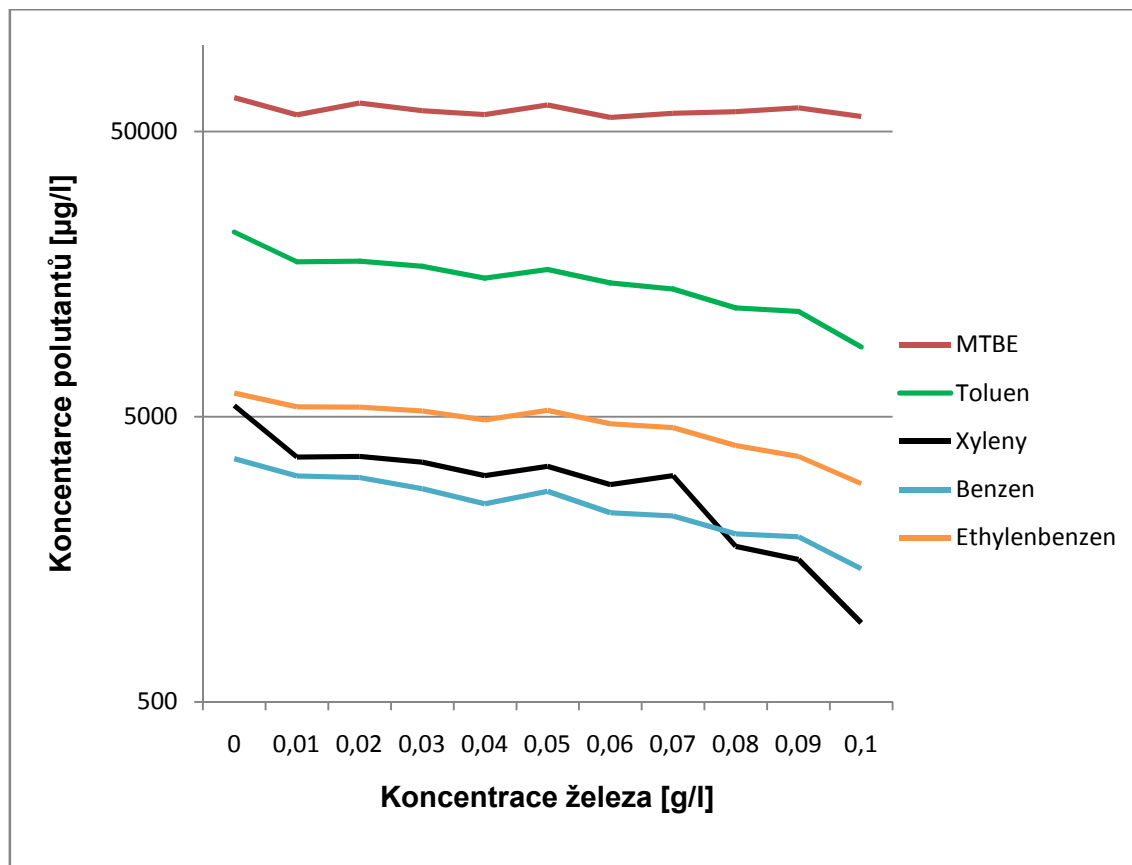


Obrázek 7: Test (B) aktivace peroxidisíranu sodného chelátem železa II.

Z grafu lze vyčíst, že už při molárním poměru 20/2/0,07 (PSF/Fe/Kyselina citrónová) došlo k zastavení oxidačních procesů a tedy nedošlo k destrukci cílového polutantu MTBE. Tento test potvrdil tentýž závěr, jako předešlý test. Ve vodných roztocích kyselina citrónová omezuje oxidační vlastnosti peroxidisíranu sodného.

### 3.2 Ovlivnění účinnosti dekontaminace přidavky síranu železnatého (C, D)

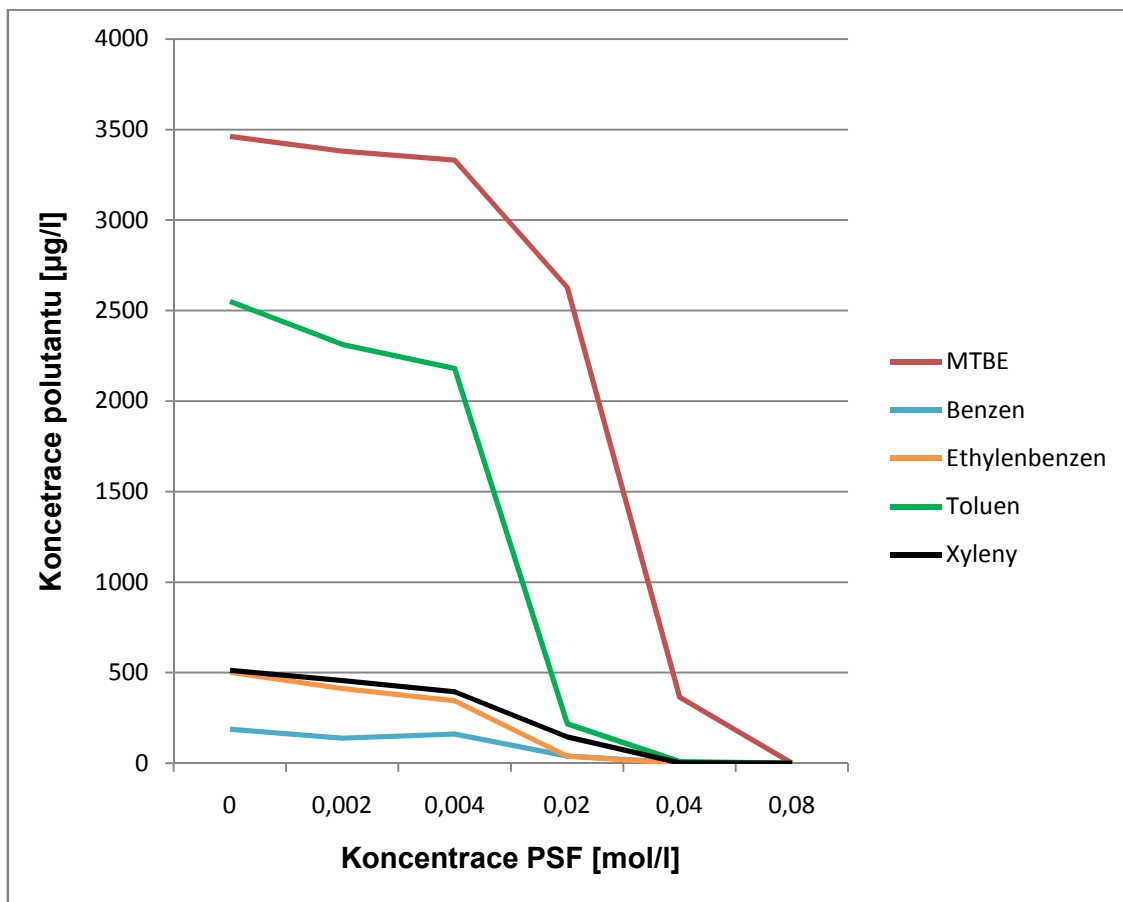
Na obrázku 8 je znázorněna destrukce polutantů BTEX a MTBE při testu aktivace peroxidisíranu sodného aktivovaného různou koncentrací železa.



Obrázek 8: Test (C) aktivace peroxidisíranu sodného různými koncentracemi síranu železnatého

Z grafu je patrné, že polutant MTBE se i při největší koncentraci 0,1 g/l železa nepodařilo odstranit. Všechny ostatní měřené kontaminanty, tedy BTEX, zaznamenaly úbytek koncentrace. Lze tudíž konstatovat, že kontaminant MTBE je více perzistentní látkou vůči oxidačnímu činidlu než ostatní kontaminanty. Tento experiment byl zaměřen na ověření potřebné koncentrace Fe pro aktivaci peroxidisíranu sodného síranem železnatým. Jak je patrné z naměřených koncentrací, tak k řádné aktivaci v otestovaném rozmezí koncentrací nedošlo. Tudíž se potvrdil fakt, že na potřebnou aktivaci je potřeba vyšší koncentrace rozpuštěného železa. Proto byly v navazujícím testu koncentrace Fe zvýšeny.

Na obrázku 9 je znázorněna účinnost oxidační dekontaminace na polutanty BTEX a MTBE při testu aktivace peroxidisíranu sodného o různých koncentracích.

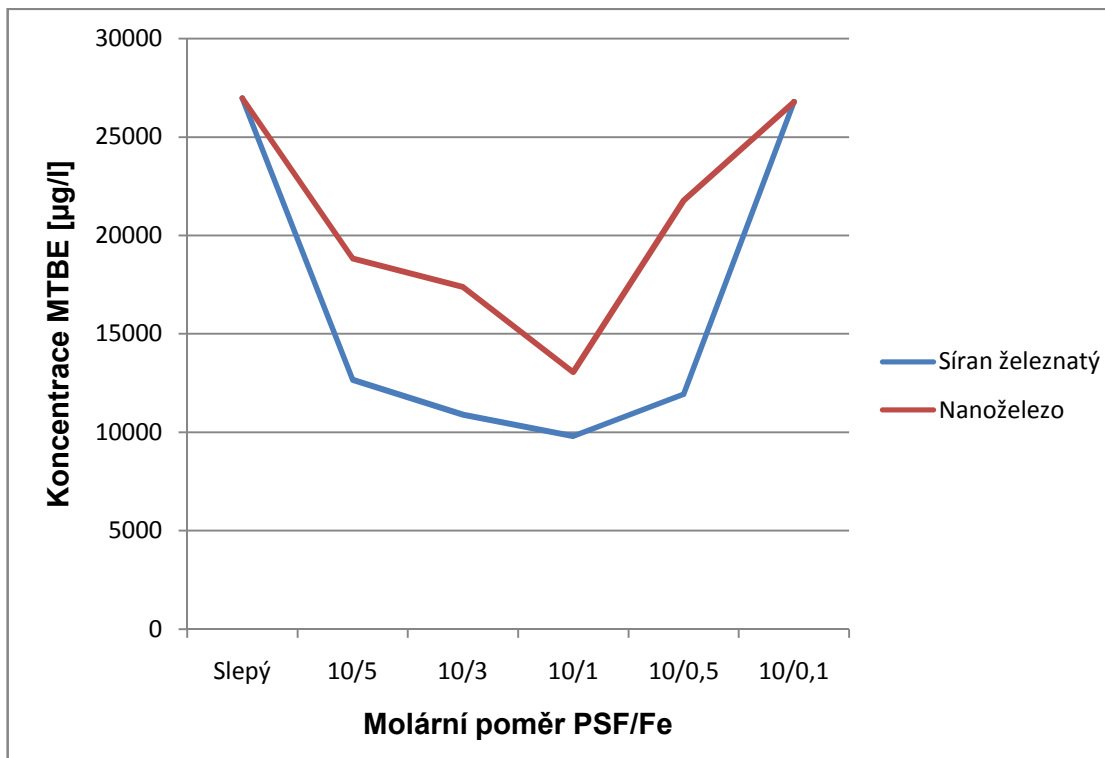


Obrázek 9: Test (D) aktivace peroxidisíranu sodného o různých koncentracích

Tento experiment byl zaměřen na otestování potřebné koncentrace oxidačního činidla pro odstranění kontaminace MTBE a BTEX. Jak je vidět na grafu obrázku 9, pro látky BTEX je postačující koncentrace 0,02 mol/l. Již v předešlých testech byla zaznamenána větší odolnost u polutantu MTBE. Ten byl z větší části odstraněn až při dvojnásobné koncentraci oxidačního činidla, tedy 0,04 mol/l. Při koncentraci 0,08 mol/l peroxidisíranu sodného byly všechny měřitelné polutanty odstraněny.

### 3.3 Ovlivnění účinnosti dekontaminace přidavky síranu železnatého a nanoželeza (E)

Na obrázku 10 je zobrazena účinnost oxidace při destrukci kontaminace MTBE. Test porovnává účinnost peroxidisíranu sodného jako oxidačního činidla při aktivaci síranem železnatým a nanoželezem.



Obrázek 10: Test (E) porovnání účinnosti dekontaminace při použití síranu železnatého a nanoželeza

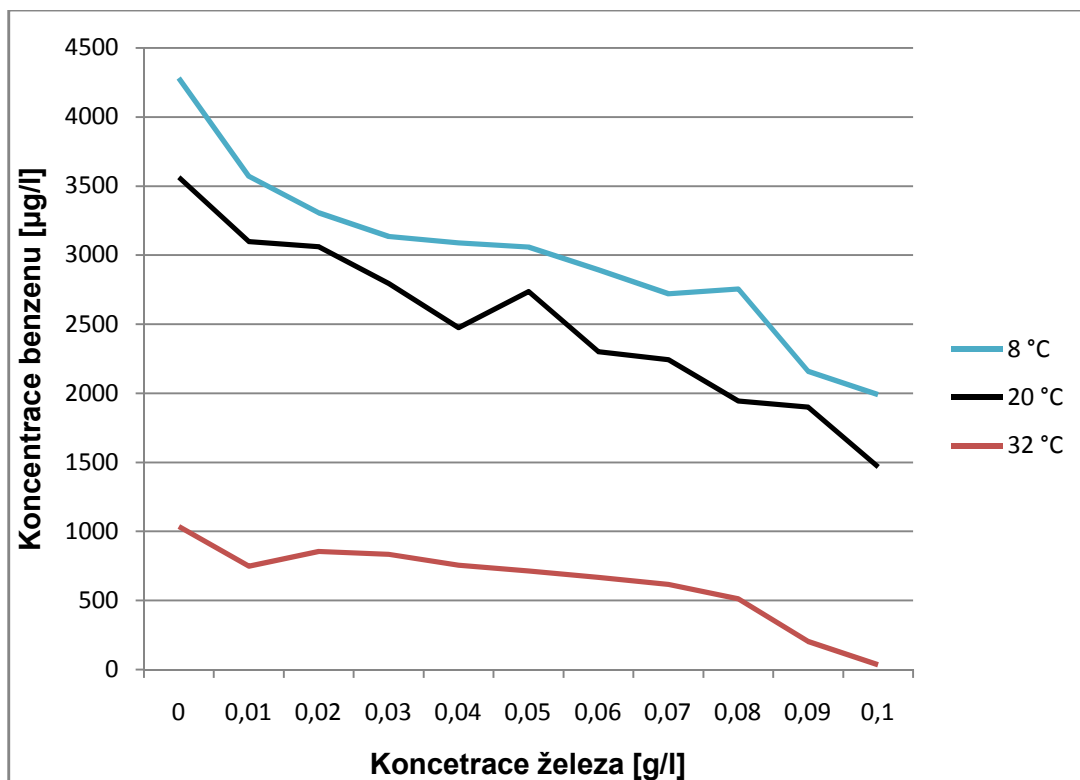
Z grafu vyplývá, že optimální molární poměr mezi peroxidisíranem a železem je 10/1. Tento poměr je optimální pro obě formy přidavku železa. Z grafu je rovněž zřejmé, že přidáním příliš velkého množství železa dochází k výraznému poklesu efektivity oxidačního činidla. Síran železnatý byl o trochu účinnější při odstranění polutantu MTBE než nanoželezo. Kontaminace u síranu železnatého byla odstraněna z 64 % a u nanoželeza z 52 % (při poměru 10/1 PSF/Fe). Nanoželezo je tedy přibližně o 12 % méně účinné než síran železnatý. Vzhledem k tomu, že nebyla použita velká dávka oxidačního činidla, dalo by se usuzovat, že při dostatečném množství by byla kontaminace zcela odstraněna.



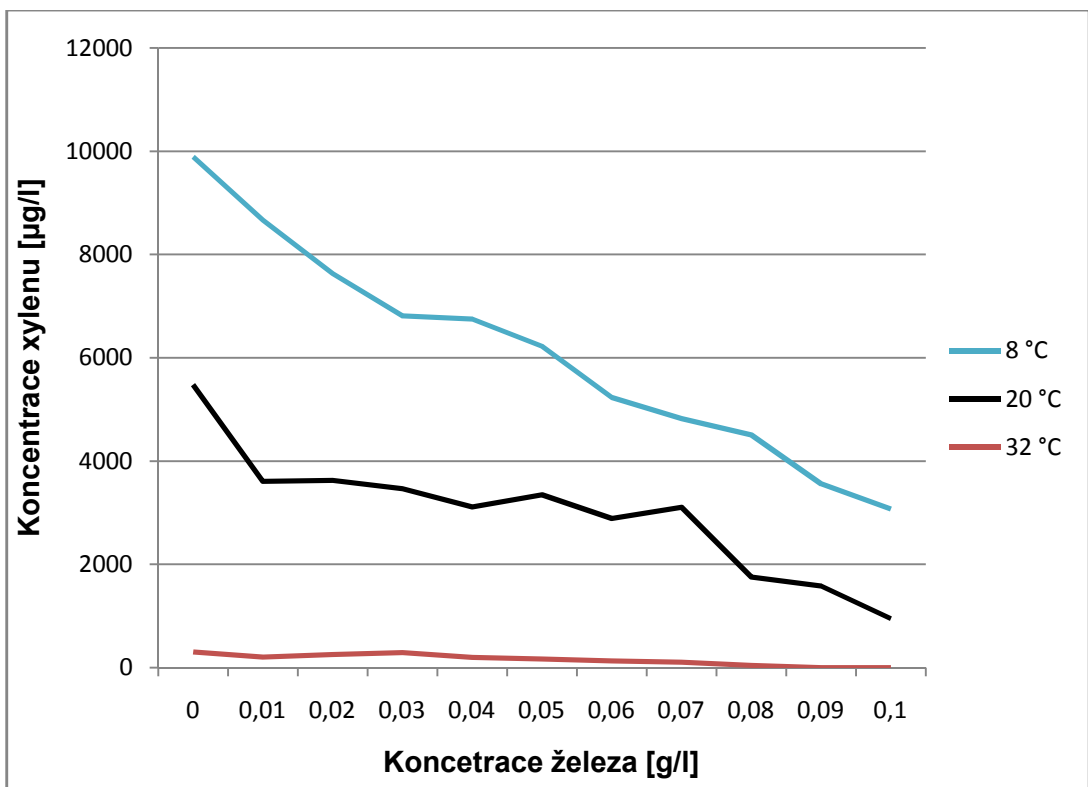
### 3.4 Ovlivnění účinnosti dekontaminace rozdílnou teplotou (F, G)

Tyto experimenty byly orientovány na aktivaci peroxidisíranu sodného síranem železnatým za rozdílných teplot, což mělo ověřit rozdíly mezi laboratorním prostředím, in situ prostředím v původním stavu a in situ prostředím ohřátým v důsledku exotermického rozkladu polutantů (32 °C).

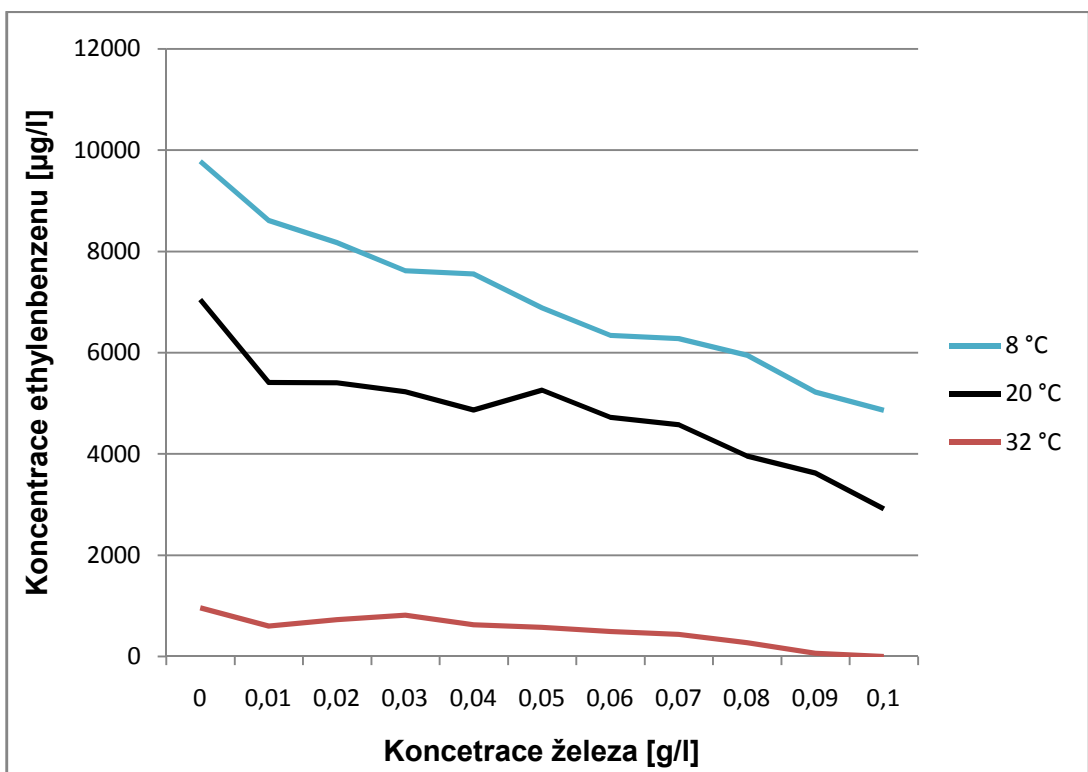
Na obrázcích 11 až 14 je zobrazena účinnost odstranění polutantů BTEX testu aktivace peroxidisíranu sodného s různou koncentrací síranu železnatého při rozdílných teplotách. Na obrázku 15 je pak znázorněna účinnost odstranění kontaminantu MTBE při stejném testu (jako obrázky 11 - 14). Teploty během testu byly na hodnotách 8,20 a 32 °C (chladnička, laboratoř, vodní lázeň. Při zvýšené teplotě (32 °C) se nejedná o aktivaci teplem. Za aktivaci teplem se považuje teplota nad 40 °C.



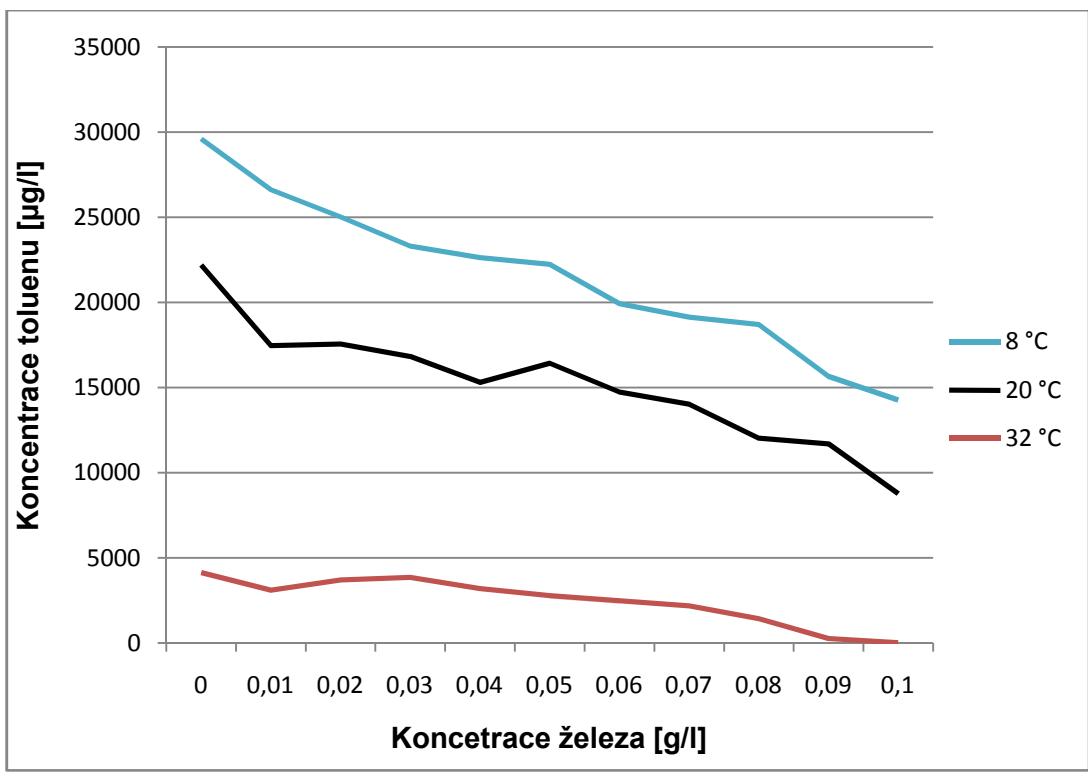
Obrázek 11: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci benzenu



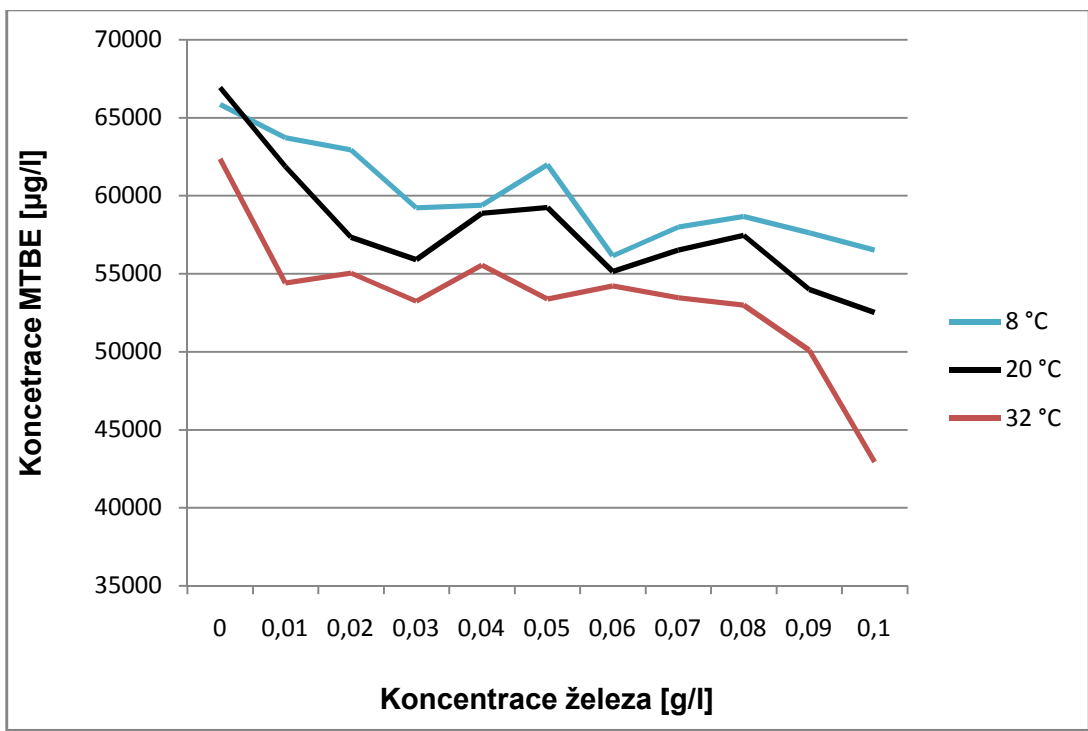
Obrázek 12: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci xylenu



Obrázek 13: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci ethylenbenzenu



Obrázek 14: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci toluenu

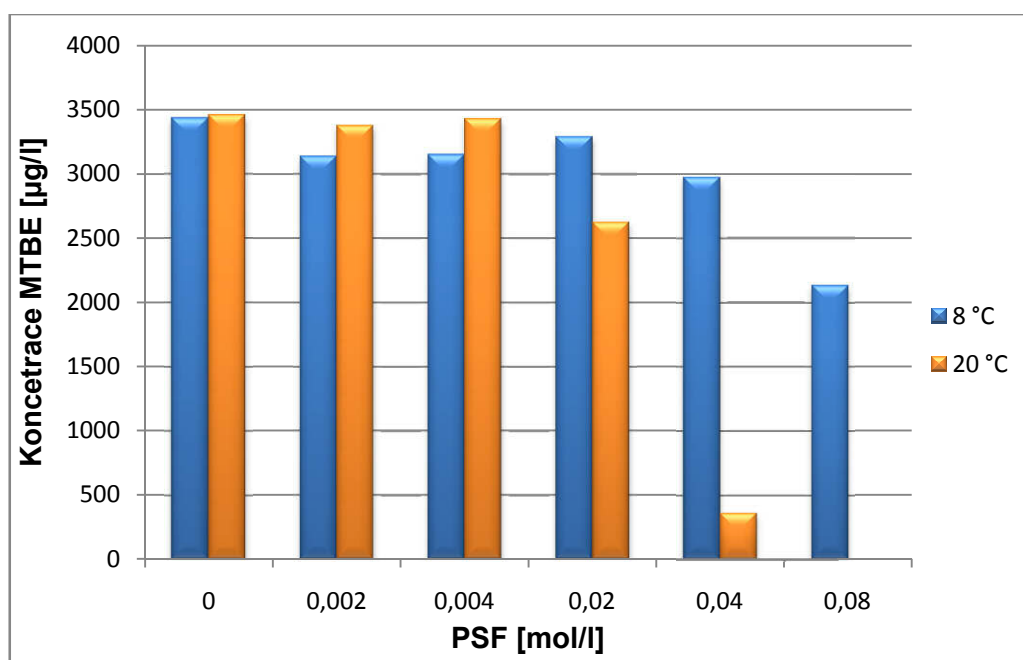


Obrázek 15: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci MTBE

Z obrázků 11 - 14 lze vyčíst, že oxidační procesy u polutantů BTEX jsou znatelně ovlivněny teplotou. Při teplotě 32 °C a maximální koncentraci železa (0,1 g/l) byly všechny kontaminanty BTEX zcela odstraněny. Ale i bez přídavku železa docházelo k aktivaci peroxidisíranu sodného přirozeným obsahem železa v kontaminované vodě za zvýšené teploty, tudíž došlo i u slepého vzorku k velkému úbytku kontaminace. Při ostatních teplotách docházelo přibližně k 50 % úbytku koncentrace polutantů. Teplota má tedy vliv na oxidační dekontaminaci BTEX peroxidisíranem sodným aktivovaným pomocí síranu železnatého. Vyšší teplota podporuje oxidační procesy při dekontaminaci u polutantů BTEX.

Z obrázku 15 lze vypočítat, že kontaminant MTBE nejevil tak velkou odezvu na rozdílné teploty jako tomu bylo u polutantů BTEX. Vliv teploty je sice zde patrný, ale jedná se pouze o 8 % rozdíly stejných vzorků při různých teplotách. Při nejvyšší koncentraci železa 0,1 g/l a zvýšené teplotě (32 °C) došlo pouze k odstranění 31 % kontaminantu, což není považováno za dostatečné.

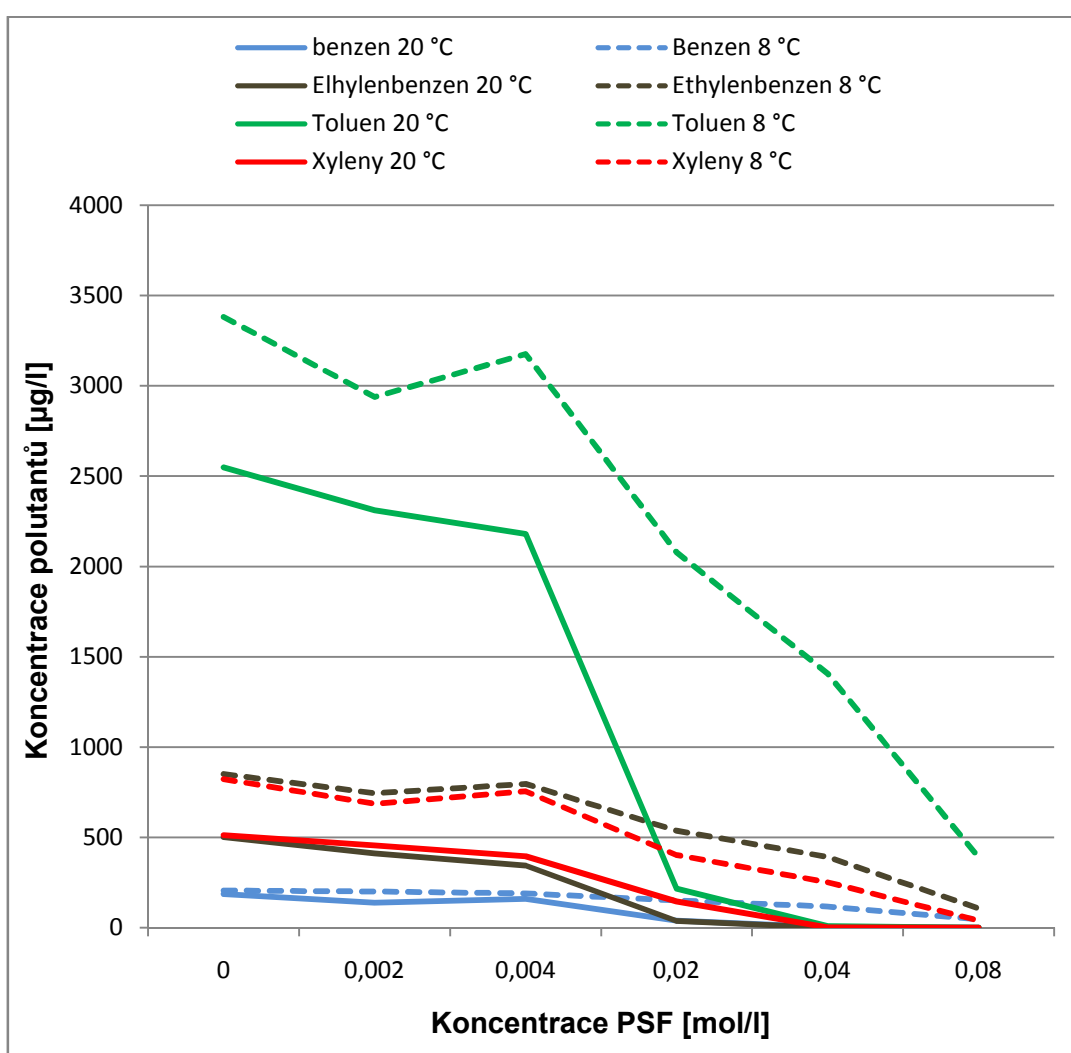
Na obrázku 16 je znázorněna dekontaminace polutantu MTBE v testu aktivace peroxidisíranu sodného s jeho různou koncentrací při rozdílných teplotách.



Obrázek 16: Test (G) aktivace peroxidisíranu síranem železnatým při rozdílných teplotách na MTBE

Z grafu je patrné, že teplota má vliv na efektivitu oxidace. Do poměru 0,02 oxidačního činidla je efektivita oxidace minimální nebo nulová. U koncentrace 0,04 mol/l peroxidisíranu sodného při teplotě 20 °C došlo k úbytku téměř 90 % kontaminantu. Při maximální koncentraci oxidačního činidla 0,08 mol/l a vyšší teplotě bylo MTBE zcela odstraněno. Oproti tomu při stejné koncentraci, ale nižší teplotě, bylo odstraněno pouze 38 % polutantu. Vyšší teplota pozitivně ovlivňuje oxidační vlastnosti peroxidisíranu sodného.

Graf na obrázku 17 zobrazuje oxidační dekontaminaci polutantů MTBE a BTEX testu aktivace peroxidisíranu sodného s různou koncentrací při rozdílných teplotách.



Obrázek 17: Test (G) aktivace peroxidisíranu síranem železnatým při rozdílných teplotách na BTEX

Z grafu vyplývá, že u všech polutantů teplota ovlivňovala efektivitu oxidační dekontaminace. Koncentrace 0,02 mol/l a teplota 20 °C zaznamenala velký pokles koncentrace kontaminantů. Při koncentraci 0,04 oxidačního činidla a teploty 20 °C byly látky BTEX zcela zlikvidovány. Naopak při nižší teplotě (8 °C) ani maximální koncentrace oxidačního činidla úplně neodstranila žádný z kontaminantů BTEX. Tedy vyšší teplota měla kladný dopad na efektivitu oxidačních vlastností peroxodisíranu sodného.

Závěrem lze říci, že vyšší teploty mají pozitivní vliv na oxidační dekontaminaci polutantu MTBE a BTEX při oxidační dekontaminaci aktivovaného peroxodisíranu sodného. U kontaminantu MTBE se ale nejedná se o tak výraznou podporu jako je tomu u kontaminantů BTEX. Výsledky testování oxidačních účinků peroxodisíranu sodného za laboratorních teplot je potřeba při extrapolaci do terénního měřítka korigovat.

# Závěr

Cílem této bakalářské práce byl návrh a realizace laboratorních testů na reálných vzorcích podzemní vody. Experimenty byly rozděleny do čtyř kategorií s různým zaměřením.

Z testů designovaných na aktivaci peroxidisíranu sodného chelátem železa vyplývá, že chelát železa jako aktivátor není příliš efektivní. V úvahu ale musí být brán i fakt, že v laboratorních podmínkách se jednalo v testech pouze o vodné roztoky. V reálných podmínkách na lokalitě by větší množství nechelatovaného železa mělo za následek srážení oxyhydroxydů železa (při pH větším než 4) a tím pádem snížení propustnosti horninového prostředí. Intenzitu těchto procesů by měl ověřit pilotní test aplikace peroxidisíranu na lokalitě (opakovaná nálevová zkouška).

Testy zaměřené na aktivaci síranem železnatým ukázaly, že potřebná koncentrace železa je 0,2 g/l pro úspěšnou aktivaci. Pokud je koncentrace menší než tato hodnota, nedojde k potřebné aktivaci a efektivita oxidační dekontaminace se výrazně snižuje. Je také zřejmé, že koncentrace oxidačního činidla by měla být alespoň 0,04 mol/l (v systému voda - oxidant). Tato hodnota bude pravděpodobně v systému voda – zemina – oxidant výrazně vyšší a měla by být ověřena ještě před pilotním testem.

V experimentální části byl proveden test na porovnání efektivity aktivace peroxidisíranu sodného nulamocným železem a síranem železnatým. Z tohoto testu je patrné, že síran železnatý je přibližně o 12 % účinnější aktivátor než nulamocné železo. Zmíněno by mělo být ale také, že přídavky síranu železnatého mají za následek zvyšování koncentrace síranových iontů v horninovém prostředí a podzemní vodě. Což může být na některých lokalitách nevyhovující. Kdežto při použití nulamocného železo tento negativní vliv nenastává.

Z provedených testů, které byly zaměřeny na ověření vlivu teploty na oxidační vlastnosti aktivovaného peroxidisíranu sodného je patrné, že teplota má skutečně vliv na oxidační dekontaminaci. Vyšší teplota zaznamenala pozitivní efekt na účinnost oxidační dekontaminace. Tento efekt byl větší u polutantů BTEX než u MTBE. Vyšší teplota může v praxi nastat při exotermických reakcích oxidačního činidla. Tohoto jevu by mohlo být využito při navrhování sanačních prací.

V této bakalářské práci také proběhlo statistické zpracování některých dat. Jedná se o statistické zpracování chyby dávkování substance nulamocného železa pomocí mikrostříkačky. U tohoto měření byl variační koeficient 9 %, což lze považovat za dobrý výsledek. Nulamocné železo je totiž velmi obtížné nadávkovat přesně, neboť v suspenzi průběžně dochází k agregaci částic a její homogenita proto nemůže být zaručena. Pomocí mikrostříkačky lze dávkovat suspenzi s přijatelnou chybou.

Statisticky byla zpracována pro metodu odběru a měření kontaminované vody na GC/MS. Pro tento celý proces byl stanoven variační koeficient 5 %. Vzhledem k tomu, že tento proces ovlivňuje celá řada parametrů (homogenita kontaminované vody, odběr vzorků na analýzu, analýza samotná) může být tato přesnost považována za uspokojivou.

Během experimentální části bylo zjištěno, že oxidací polutantů MTBE vznikají mezi produkty o podobné toxicitě jako má MTBE. Srovnáním hmotnostního spektra s knihovnou byl jako hlavní meziprodukt identifikován terc-butanol (TBA). V případě budoucího sanačního využití peroxidisíranu na lokalitě lze doporučit sledování kinetiky tvorby a odbourávání TBA. Za úspěšnou aktivaci in-situ chemické oxidace můžeme pokládat pouze kompletní odstranění jak výchozích, tak i všech vznikajících toxických meziproduktů.



## Použití literatura

- [1] Hrdý, M.: Třídění dekontaminačních technologií [online] [cit. 22. 3. 2010]. Dostupné na internetu: <http://www.vscht.cz/uchop/CDmartin/2-trideni/trideni.html>
- [2] Hrdý, M.: Třídění dekontaminačních technologií [online] [cit. 12. 4. 2010]. Dostupné na internetu: <http://www.vscht.cz/uchop/CDmartin/7-souhrnprehl/2.html>
- [3] Ochrana půd [online] [cit. 15. 1. 2010]. Dostupné na internetu: <http://www.hgf.vsb.cz/>
- [4] Ministerstvo životního prostředí: Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in situ, 2006
- [5] Česká rafinérská [online] [cit. 25. 4. 2010]. Dostupné na internetu: <http://www.crc.cz/cz/index.aspx>
- [6] Bjerg. P.L.: In situ chemical oxidation – state of the art. Technical university of Denmark. 2008
- [7] Ciotti, C.: Advanced oxidation processes (Aops) as innovative technology for the remediation of contaminated sites. Doktorská disertační práce, Università degli studi di Roma, 2008.
- [8] Plynová chromatografie [online] [cit.16. 3. 2010]. Dostupné na internetu: <http://web.natur.cuni.cz/~suchan/>
- [9] Klímková, Š.: Železné nanočástice a jejich fyzikálně chemické vlastnosti. Sanační technologie XII, sborník konference, 2009. s. 268.
- [10] Aquatest [online] [cit. 25. 4. 2010]. Dostupné na internetu: <http://www.aquatest.cz>
- [11] Nováková, T., Šváb, M., Švábová, M.: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. Chemické listy, č.103, 2009, s. 524 - 532.
- [12] Innovative Technology: Fenton's Reagent, Subsurface Contaminants Focus Area, USA 1999. [online] [cit. 10. 2. 2010]. Dostupné na internetu: <http://www.p2pays.org/ref/13/12697.pdf>
- [13] Výzkum a vývoj dekontaminačního procesu s využitím par peroxidu vodíku [online] [cit. 6. 3. 2010]. Dostupné na internetu: <http://www.vphp.cz>

[14] Block, A.P., Brown, A.R., Robinson, D.: Novel activation technologies for stadium persulfate in situ chemical oxidation [online] [cit. 29.11.2009]. Dostupné na internetu: <http://www.envsolutions.fmc.com>

[15] Krofta, J. a kol.: Návody pro laboratorní cvičení II z analytické chemie, kapalinová chromatografie a absorpční UV-spektrofotometrie. VŠCHT, Praha. 2001.

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Obecné schéma technologie in situ.....	- 17 -
Obrázek 2: Model struktury nanočástice kovového železa .....	- 27 -
Obrázek 3: Satelitní záběr tanku TR F.....	- 30 -
Obrázek 4: Přístroj ICP-OES.....	- 33 -
Obrázek 5: Schéma plynového chromatografu [8].....	- 35 -
Obrázek 6: Test (A) aktivace peroxodisíranu sodného chelátem železa I.....	- 44 -
Obrázek 7: Test (B) aktivace peroxodisíranu sodného chelátem železa II.....	- 45 -
Obrázek 8: Test (C) aktivace peroxodisíranu sodného různými koncentracemi síranu železnatého.....	- 46 -
Obrázek 9: Test (D) aktivace peroxodisíranu sodného o různých koncentracích....	- 47 -
Obrázek 10: Test (E) porovnání účinnosti dekontaminace při použití síranu železnatého a nanoželeza .....	- 48 -
Obrázek 11: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci benzenu .....	- 49 -
Obrázek 12: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci xylenu.....	- 50 -
Obrázek 13: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci ethylenbenzenu .....	- 50 -
Obrázek 14: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci toluenu .....	- 51 -
Obrázek 15: Test (F) vliv teploty na oxidační dekontaminaci MTBE .....	- 51 -
Obrázek 16: Test (G) aktivace peroxodisíranu síranem železnatým při rozdílných teplotách na MTBE.....	- 52 -
Obrázek 17: Test (G) aktivace peroxodisíranu síranem železnatým při rozdílných teplotách na BTEX .....	- 53 -

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled oxidačních činidel a jejich standardních oxidačních potenciálů	- 19 -
Tabulka 2: Základní charakteristiky realizovaných prací na lokalitě .....	- 30 -
Tabulka 4: Opakovatelnost dávkování nanoželeza .....	- 32 -
Tabulka 5: Opakovatelnost experimentálního postupu .....	- 35 -
Tabulka 3: Teplotní režim GC/MS .....	- 36 -
Tabulka 6: Test (A) peroxidisíranu sodného s přidavkem chelátu železa .....	- 38 -
Tabulka 7: Test (B) přidavkem chelátu železa II. ....	- 39 -
Tabulka 9: Test (C) s různými přidavky síranu železnatého .....	- 40 -
Tabulka 8: Test (D) s různým přidavkem peroxidisíranu .....	- 40 -
Tabulka 10: Test (E) s přidavkem síranu železnatého a nanoželeza .....	- 41 -
Tabulka 11: Test (F) s různou teplotou I. ....	- 42 -
Tabulka 12: Test (G) s různou teplotou II. ....	- 43 -

## Seznam příloh

Příloha 1: Naměřené koncentrace MTBE testu A .....	- 62 -
Příloha 2: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu B .....	- 63 -
Příloha 3: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu C .....	- 63 -
Příloha 4: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu D .....	- 64 -
Příloha 5: Naměřené koncentrace MTBE testu E .....	- 64 -
Příloha 6: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu F (chladnička: 8 °C) .....	- 65 -
Příloha 7: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu F (prostředí laboratoře: 20 °C) . .....	- 65 -
Příloha 8: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu F (vodní lázeň: 32 °C) .....	- 66 -
Příloha 9: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu G (chladnička: 8 °C) .....	- 66 -
Příloha 10: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu G (prostředí laboratoře: 20 °C) .....	- 66 -

Příloha 1: Naměřené koncentrace MTBE testu A

Vzorek	Koncentrace MTBE [µg/l]	Molární poměr PSF/Fe/Kyselina citrónová
A_1	21859	-----
A_2	20516	-----
A_3	21854	-----
A_4	16929	-----
A_5	12534	20/10/1
A_6	13329	20/10/2
A_7	15158	20/10/5
A_8	12200	20/10/10
A_9	920,3	20/10/1
A_10	10070	20/10/2
A_11	11416	20/10/5
A_12	12192	20/10/10
A_13	0	20/10/1
A_14	21,2	20/10/2
A_15	2720	20/10/5
A_16	9690	20/10/10
A_17	0	20/10/1
A_18	0	20/10/2
A_19	2126	20/10/5
A_20	4040	20/10/10
A_21	0	20/10/1
A_22	0	20/10/2
A_23	64,5	20/10/5
A_24	1552	20/10/10
A_25	0	20/10/1
A_26	0	20/10/2
A_27	30,1	20/10/5
A_28	1467	20/10/10

Příloha 2: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu B

Vzorek	Benzen [µg/l]	Ethylenbenzen [µg/l]	MTBE [µg/l]	Toluen [µg/l]	Xyleny [µg/l]
B_1	3557	9823	58611	30119	11386
B_2	3077	8907	54216	24934	8706
B_3	599	3057	42313	7799	2151
B_4	2980	6210	50962	18645	5648
B_5	2703	8161	53671	22529	7440
B_6	3028	7917	52004	22261	7437
B_7	2555	7997	54743	22118	7574
B_8	2385	7539	53271	21191	6927
B_9	2520	7602	52403	21445	7157
B_10	2282	7006	52612	21947	7076
B_11	2745	8180	52084	22524	7734

Příloha 3: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu C

Vzorek	Benzen [µg/l]	Ethylbenzen [µg/l]	MTBE [µg/l]	Toluen [µg/l]	Xyleny [µg/l]
C_1	3564	6053	65853	22202	5481
C_2	3097	5416	57313	17478	3608
C_3	3061	5410	62929	17572	3629
C_4	2794	5233	59227	16839	3465
C_5	2473	4873	57382	15315	3110
C_6	2736	5262	61999	16436	3350
C_7	2300	4723	56138	14748	2887
C_8	2243	4578	57994	14038	3105
C_9	1943	3959	58676	12036	1754
C_10	1899	3626	60630	11696	1578
C_11	1465	2916	56507	8775	947,2

Příloha 4: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu D

Vzorek	Benzen [µg/l]	Ethylbenzen [µg/l]	MTBE [µg/l]	Toluen [µg/l]	Xyleny [µg/l]
D_1	187,7	501,8	3462	2549	512,4
D_2	138,9	411,3	3381	2312	456,3
D_3	160,5	343,9	3332	2180	394,8
D_4	38,99	38,02	2628	216,6	145,5
D_5	3,831	0	364,4	8,4	2,1
D_6	0	0	0	0	0

Příloha 5: Naměřené koncentrace MTBE testu E

Vzorek	Koncentrace MTBE [µg/l]
E_1	26964
E_2	12661
E_3	10884
E_4	9801
E_5	11935
E_6	26778
E_7	18831
E_8	17389
E_9	13064
E_10	21767
E_11	26771



Příloha 6: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu F (chladnička: 8 °C)

Vzorek	Benzen [µg/l]	Ethylenbenzen [µg/l]	MTBE [µg/l]	Toluen [µg/l]	Xyleny [µg/l]
F_1	4282	9781	65853	29622	9891
F_2	3570	8612	63713	26639	8663
F_3	3305	8174	62929	25034	7631
F_4	3135	7616	59227	23312	6809
F_5	3089	7555	59382	22637	6747
F_6	3058	6884	61999	22254	6220
F_7	2893	6340	56138	19931	5231
F_8	2719	6280	57994	19144	4821
F_9	2753	5949	58676	18712	4508
F_10	2158	5221	57630	15665	3558
F_11	1989	4862	56507	14268	3069

Příloha 7: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu F (prostředí laboratoře: 20 °C)

Vzorek	Benzen [µg/l]	Ethylenbenzen [µg/l]	MTBE [µg/l]	Toluen [µg/l]	Xyleny [µg/l]
F_1	3564	7053	66930	22202	5481
F_2	3097	5416	61858	17478	3608
F_3	3061	5410	57339	17572	3629
F_4	2794	5233	55895	16839	3465
F_5	2473	4873	58880	15315	3110
F_6	2736	5262	59240	16436	3350
F_7	2300	4723	55142	14748	2887
F_8	2243	4578	56524	14038	3105
F_9	1943	3959	57451	12036	1754
F_10	1899	3626	53995	11696	1578
F_11	1465	2916	52523	8775	947

Příloha 8: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu F (vodní lázeň: 32 °C)

Vzorek	Benzen [µg/l]	Ethylbenzen [µg/l]	MTBE [µg/l]	Toluen [µg/l]	Xyleny [µg/l]
F_1	1036,0	963,0	62362	4136,0	302,0
F_2	748,7	602,5	54399	3108,0	202,9
F_3	854,3	730,3	55030	3698,0	252,8
F_4	834,2	820,2	53225	3850,0	290,0
F_5	755,3	627,8	55549	3203,0	195,1
F_6	713,6	580,4	53369	2783,0	168,5
F_7	668,7	494,5	54207	2482,0	133,1
F_8	616,1	438,0	53467	2177,0	106,4
F_9	511,4	277,4	52981	1423,0	47,8
F_10	204,2	65,6	50095	266,2	5,3
F_11	35,2	4,3	42931	18,9	2,3

Příloha 9: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu G (chladnička: 8 °C)

Vzorek	Benzen [µg/l]	Ethylbenzen [µg/l]	MTBE [µg/l]	Toluen [µg/l]	Xyleny [µg/l]
G_1	206,0	850,6	3438	3381,0	822,2
G_2	201,3	743,9	3140	2938,0	685,9
G_3	190,1	795,8	3154	3175,0	754,8
G_4	151,1	537,9	3292	2080,0	402,2
G_5	117,3	393,2	2977	1407,0	252,6
G_6	46,1	107,7	2136	391,2	39,9

Příloha 10: Naměřené koncentrace MTBE a BTEX testu G (prostředí laboratoře: 20 °C)

Vzorek	Benzen [µg/l]	Ethylbenzen [µg/l]	MTBE [µg/l]	Toluen [µg/l]	Xyleny [µg/l]
G_1	187,7	501,8	3462,0	2549,0	512,4
G_2	138,9	411,3	3381,0	2312,0	456,3
G_3	160,5	343,9	3432,0	2180,0	394,8
G_4	39,0	38,0	2628,0	216,6	145,5
G_5	3,8	0,0	364,4	8,4	2,1
G_6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0