

## COMPARISON OF POTASSIUM AND SODIUM PERMANGANATE IN TERMS OF IN-SITU CHEMICAL OXIDATION

### POROVNÁNÍ MANGANISTANU DRASELNÉHO A MANGANISTANU SODNÉHO V RÁMCI IN-SITU CHEMICKÉ OXIDACE

Petr Beneš 1), Martin Kubal 1), Jiří Slouka 2)

1) Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,  
e-mail: Petr.Benes@vscht.cz

2) EKOSYSTEM spol. s r. o., Podkovářská 6, 190 00 Praha 9

#### Abstract:

In-situ chemical oxidation is an innovative decontamination technique widely used in full-scale in last few years. This technique is based on infiltration of properly selected oxidation agent into subsurface. Oxidation agent destructs present contaminant to substances harmless for environment. Most commonly used oxidant is potassium permanganate. Proper selection of oxidation agent is a crucial step in the whole technology setup. Oxidant selection depends on target locality soil composition, hydro-geological properties, type and amount of the contaminant etc. Potassium permanganate is most commonly used because of its low price, easy use and high reliability. In last time some companies start to prefer Sodium permanganate for ISCO application. There are no obvious chemical differences between Sodium and Potassium permanganate excepting solubility ( $\text{KMnO}_4$  63 g/l (20°C),  $\text{NaMnO}_4$  900 g/l (20°C)), and price where the Sodium permanganate is much more expensive in the commercial market. The oxidation strength is carried by  $\text{MnO}_4^-$  anion – same in both permanganates.

Main goal of this study was to compare interactions of Potassium and Sodium permanganates with the soil from contaminated fields. Non target oxidant demand (NOD) and changes of soil hydraulic parameters were measured and compared during contact with both permanganates. There was observed NO significant difference between Potassium and Sodium permanganate during performed experiments. NO differences were measured by the NOD parameter and hydraulic conductivity as well. Both oxidation agents can be considered as equal in terms of performed in-situ chemical oxidation experiments. But for practical full scale application there is absolute advantage in the low price of Potassium permanganate. Because of its high price Sodium permanganate is not suitable for full-scale ISCO application.

#### Keywords:

In-situ chemical oxidation, Chlorinated ethylenes, Potassium permanganate, Sodium permanganate

#### Abstrakt

Metoda in-situ chemické oxidace je progresivní sanační technologie používaná primárně pro dekontaminaci saturované zóny znečištěné organickými polutanty. Tato pokročilá technologie je založena na infiltraci vhodně zvoleného oxidačního činidla do podloží pomocí sítě zasakovacích vrtů či drénů. Technologie in-situ chemické oxidace je v České republice hojně aplikována celou řadou komerčních subjektů zabývajících se řešením ekologické problematiky. Stěžejním krokem této technologie je výběr vhodného oxidačního činidla s ohledem sanovaný kontaminant, hydrogeologické poměry a chemické složení sanovaného prostoru. Je možné volit mezi manganistany (sodný či draselný), peroxidem vodíku či Fentonovým činidlem, ozonem, peroxosíranu a dalšími činidly.

Nejběžněji užívaným činidlem je díky jeho ceně, široké a jednoduché aplikovatelnosti a dobrým oxidačním schopnostem manganistan draselný. V poslední době se objevilo rovněž několik subjektů preferujících aplikaci manganistanu sodného. Z literatury (Siegriest, 2001) nevyplyvají žádné významné rozdíly mezi těmito dvěma oxidačními činidly. Oxidační sílu do roztoku vnáší aniont, tedy  $\text{MnO}_4^-$ . Vliv kationtu je tedy z tohoto hlediska možno považovat za nevýznamný. Zásadní rozdíly

mezi manganistanem sodným a draselným jsou pouze dva. Prvním je rozpustnost ve vodě: manganistan draselný cca 63 g/l (20°C), manganistan sodný až 900 g/l (20°C). Druhým je cena, kdy manganistan sodný je na trhu výrazně dražší, než manganistan draselný.

Cílem této studie bylo porovnání interakcí manganistanu sodného a manganistanu draselného se zeminami odebranými na místech praktické aplikace technologie ISCO v České republice. Byla měřena necílová spotřeba (NOD) obou manganistanů a dále vliv obou manganistanů na změny hydraulické vodivosti zeminy. V rámci experimentů nebyl u žádného z testovaných vzorků zeminy pozorován zásadní rozdíl mezi chováním manganistanu sodného a manganistanu draselného. Rozdíly nebyly pozorovány ani ve vedlejší spotřebě oxidantu ani ve změnách hydraulické vodivosti. Z tohoto hlediska lze tedy oba oxidanty považovat za rovnocenné a vzhledem k jasné finanční výhodnosti manganistanu draselného nelze cenově nákladný manganistan sodný pro technologii ISCO doporučit.

### Úvod, výchozí skutečnosti

Sanace starých ekologických zátěží v našich podmínkách již došla do stádia, kdy na většině lokalit není nadále možno počítat s účinnou aplikací základních sanačních technologií (obvykle na bázi sanačního čerpání, popř. odtěžeb kontaminovaného horninového prostředí) a kdy je nutno přistoupit k pokročilým metodám. Jde vesměs o lokality, které lze na základě geologických, hydrogeologických a geochemických poměrů, rozsahu a tvaru kontaminačního mraku, povrchové konfigurace sanovaného prostoru a dalších faktorů definovat jako *obtížně sanovatelné*. Specifikace takovýchto lokalit je v současnosti mj. předmětem práce týmu předkládajícího tento příspěvek.

Efektivní a na obtížně sanovatelných lokalitách často jedině použitelné (tudíž perspektivní) jsou in-situ metody, z nichž je v posledních letech značná pozornost věnována chemické oxidaci. V podmínkách České republiky je tato technologie již ověřena nebo testována v praxi při odstraňování chlorovaných uhlovodíků ze saturované zóny, avšak dosavadní zkušenosti stále neposkytují dostatek relevantních dat pro její skutečně široké využití. Je to zejména proto, že v závislosti na konkrétních podmínkách té které lokality byly zaznamenány pozitivní i víceméně negativní výsledky.

Protože uvedená technologie je nezávisle na sobě poloprovozně nebo rutinně aplikována různými komerčními subjekty zabývajícími se odstraňováním starých ekologických zátěží, vyplývají z toho mj. rozdíly v přístupu k praktické stránce její realizace a někdy i k jejím teoretickým základům. To se logicky promítá i do rozhodovacího procesu a vnímání ze strany kompetentních orgánů. Základním a často dokonce nejobtížnějším krokem je výběr vhodného oxidačního činidla s ohledem na sanovaný kontaminant, hydrogeologické poměry a chemické parametry sanovaného prostoru. Víceméně ověřená i dostupná oxidační činidla představují manganistany (sodný a draselný), peroxid vodíku nebo Fentonovo činidlo, ozon a peroxosíran, zejména peroxodvojsíran sodný. Další použitelné oxidanty (peroxon apod.) mají zatím spíše teoretický význam.

V současnosti preferovanými oxidanty jsou *manganistany*, díky jejich univerzálnímu nebo alespoň velmi širokému využití. Fentonovo činidlo nebo i čistý peroxid vodíku může být sice za některých okolností účinnější, hodí se však pouze pro určité typy geochemického prostředí. Výběr mezi manganistanem sodným a draselným se pak až dosud orientoval na manganistan draselný, a to zejména z ekonomických důvodů: Jde o látku velmi snadno dostupnou, masově produkovanou a tudíž relativně levnou. Teprve v poslední době se zaměřuje více pozornosti i na manganistan sodný, který některé subjekty začínají preferovat.

Manganistan sodný má zřetelnou výhodu z provozního hlediska: Dodává se v roztoku, zatímco práškový manganistan draselný je nutno před aplikací míchat s vodou. S tím je spojena podstatně jednodušší manipulace a tedy i vyšší bezpečnost práce, oproti tomu nevýhodou je výrazně vyšší pořizovací cena. Názor, že manganistan sodný má menší vliv na kolmataci aplikačních vrtů, dosud nebyl spolehlivě doložen (pomineme-li prokázaný vznik jemných částic  $MnO_2$  při použití kontaminované nebo jiné přírodní vody k ředění roztoku  $KMnO_4$ ). To bylo mj. jedním z východisek níže popsanych experimentů.

Cílem provedených experimentů bylo porovnání manganistanu sodného a draselného z hlediska účinnosti v konkrétním horninovém prostředí i z hlediska možného ovlivnění hydrogeologických vlastností zemín v nejbližším okolí aplikačních objektů v důsledku zanášení. Experimentální část byla prováděna na pracovišti VŠCHT v Praze a konfrontována s dříve získanými výsledky z poloprovozní praxe, zejména z lokality PAL Praha-Kbely [1] [2] [3].

### Experiment

V rámci studie byly na vybraných vzorcích zeminy prováděny dva druhy experimentů. První za účelem porovnání *specifické spotřeby a kinetiky rozkladu* manganistanu sodného a manganistanu draselného na konkrétní zemině a druhý za účelem porovnání *změn hydraulické vodivosti zeminy* při jejím kontaktu s manganistanem draselným a sodným. Experimenty byly provedeny na následujícím souboru vzorků:

**Tab. 1** Použité vzorky zeminy a jejich původ

Vzorek	Lokalita	Charakter zeminy	Vlhkost	% organického C
1	PAL Kbely	Prachovitý slín	16,2	<0,3%
2	PAL Kbely	Prachovitý slín	17,1	<0,3%
<b>3</b>	<b>PAL Kbely</b>	<b>Písčito-prachovitý slín</b>	<b>15,8</b>	<b>&lt;0,3%</b>
<b>A</b>	<b>Velká Bíteš</b>	<b>Písčito-jílovité reziduum</b>	<b>15,3</b>	<b>&lt;0,3%</b>
B	Velká Bíteš	Písčité reziduum	6,9	<0,3%
C	Velká Bíteš	Písčité až písčito-šterkovité reziduum	5,5	<0,3%
X	Plzeň	Písčitý šterk až hrubozrnný písek	5,4	<0,3%
Y	Plzeň	Slabě plastický jíl až jílovec	5,1	<0,3%
<b>Z</b>	<b>Plzeň</b>	<b>Jemnozrnný pískovec až prachovec</b>	<b>6,9</b>	<b>&lt;0,3%</b>

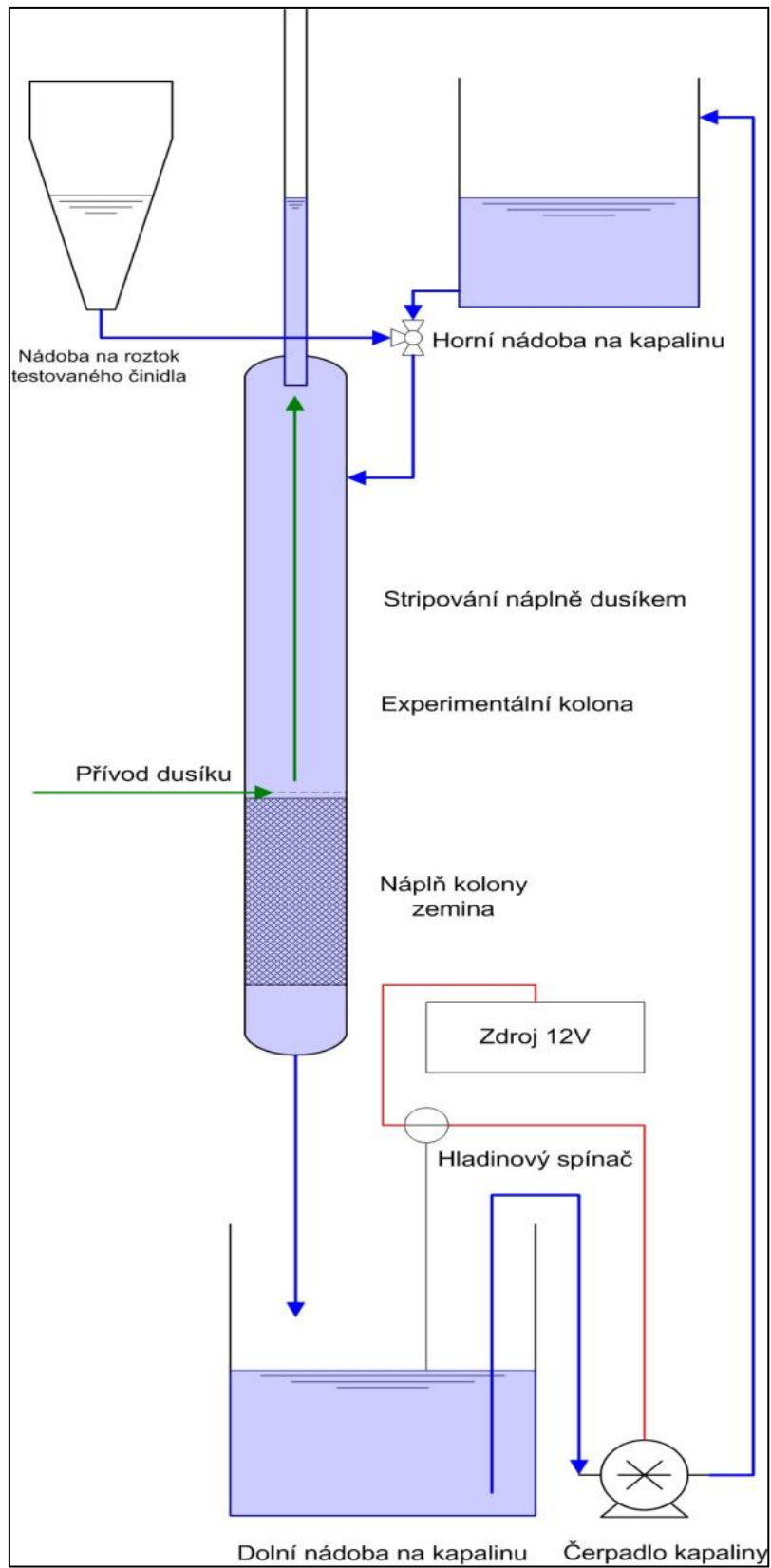
Na tučně zvýrazněných vzorcích bylo provedeno měření změn hydraulické vodivosti.

### Kinetické experimenty

Po provedení jednoho nástřelového experimentu, který vyloučil extrémní, či nestandardní chování vzorků, byla provedena řada vsádkových experimentů. Každý ze vzorků byl testován následujícím způsobem: Reprezentativní vlhké nepozměněné vzorky zeminy (50 g) byly nadávkovány do 250ml PET vzorkovnic. Zemina použitá pro tyto experimenty záměrně nebyla před započítáním experimentu vysušena, ani nijak upravována, aby byly co nejlépe zachovány její původní vlastnosti. Ke vzorku zeminy bylo přidáno 100 ml vodného roztoku manganistanu draselného, respektive sodného, o koncentraci 20 g/l. Takto připravený vzorek byl po celou dobu experimentu míchán na třepacím zařízení LT2. Veškeré experimenty probíhaly při laboratorní teplotě, tj. cca 21 °C. Pomocí spektrofotometrických měření prováděných na zařízení JASCO V500 byl v systému sledován úbytek koncentrace manganistanu. Data byla vynášena do grafu. Z výsledných dat byl spočten reakční poměr zemina/ manganistan draselný a rychlost úbytku oxidačního činidla.

### Měření změny hydraulické vodivosti

K měření změn hydraulické vodivosti vzorků zemín byly použity skleněné vertikální válcové kolony o celkové délce 50 cm a vnitřním průměru 5 cm (plocha 19,6 cm<sup>2</sup>), opatřené systémem kontinuálního přečerpávání kapaliny k hlavě kolony. Všechny experimenty byly prováděny za konstantních tlakových podmínek, které byly zajištěny konstantní výškou hladiny na hlavě kolony pomocí skleněného tubusu a v horní zásobní nádobě (maximální diference ± 1cm).



**Obr. 1** Schéma kolony

Kolonové experimenty byly provedeny pro tři zvolené vzorky zeminy (z každé lokality byl vybrán vzorek s nejvyšší specifickou spotřebou manganistanu) vždy následujícím identickým způsobem: Dno kolony bylo opatřeno skleněnou fritou o faktoru hrubosti 0, která definovala dno dále vytvořené náplně. Na takto vytvořenou základní vrstvu byla nasypána přibližně 1 cm vrstva skleněných kuliček o průměru 5 mm. Tím bylo vytvořeno dno kolony. Na výše zmíněným způsobem připravený základ byla umístěna zemina. Zemina byla použita v nevysušeném a ani jinak neupravovaném stavu vzhledem k co možná nejmenší změně jejích původních vlastností, primárně ovlivněných prostředím dané lokality. Byla sypana vždy do malé vrstvy vody, aby byla kompletně saturována a aby nedošlo k jejímu nežádoucímu rozvrstvení vlivem rozdílných rychlostí sedimentace různě velkých částic. Výška vrstvy zeminy činila vždy 15 cm.

Konstantní tlakové podmínky byly zajištěny udržováním konstantní výšky hladiny ve skleněném tubusu hlavy kolony (umístěném v korkové zátce utěšňující hlavu kolony) a v horní nádobě na kapalinu pomocí čerpadla. Připravené kolony byly následně nepřetržitě protékány samospádem vodou do té doby, dokud průtok nebyl přibližně konstantní. Experimenty následně pokračovaly zavedením roztoku manganistanu draselného, respektive manganistanu sodného, do výše popsaného systému. Pro každý vzorek zeminy „3“ „A“ a „Z“ bylo zavedeno 0,5 l roztoku manganistanu o koncentraci cca 20 g/l. Po protečení celého objemu oxidačního činidla byla do systému zavedena voda a opět byl měřen průtok.

## Výsledky a diskuse

### *Kinetické experimenty*

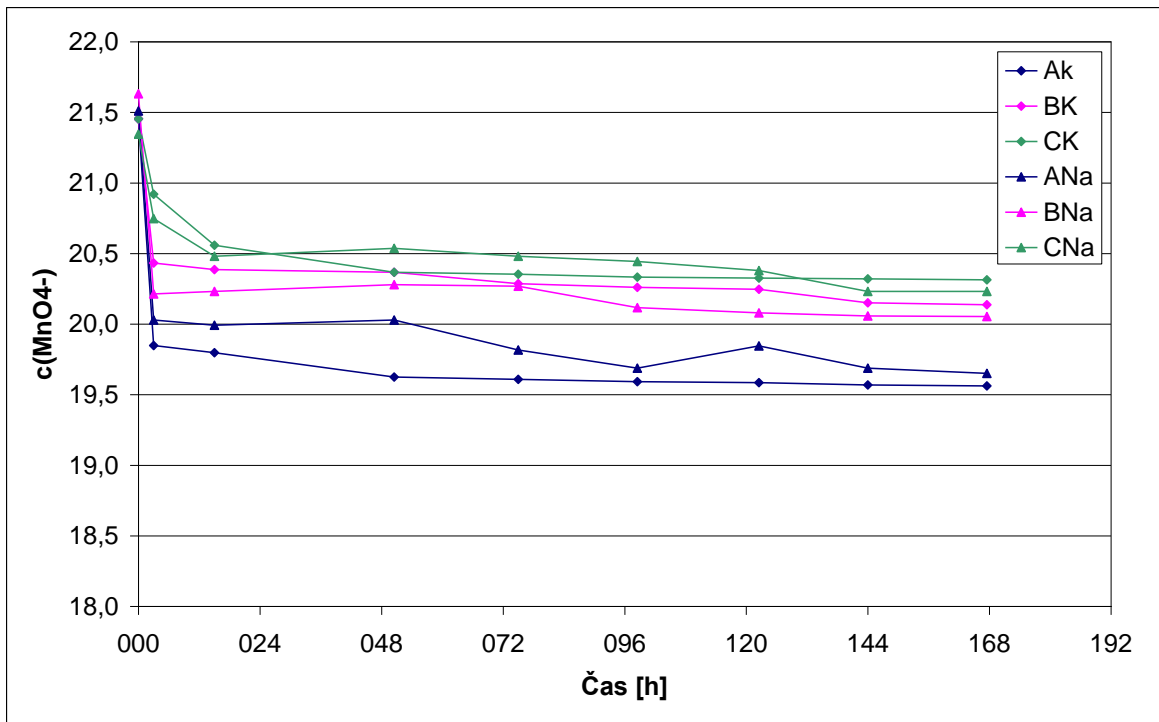
Kinetické experimenty byly provedeny standardním postupem popsaným výše. Jak ukazuje tabulka 2, spotřeby manganistanů se u jednotlivých vzorků pohybovaly od 2,4 g/kg do 17,5 g/kg suché zeminy. Tento rozsah dobře pokrývá běžně se vyskytující hodnoty na lokalitách s aplikací technologie ISCO. Z každé skupiny vzorků byl vybrán jeden (s nejvyšší specifickou spotřebou) pro testování změny rychlosti průtoku kapaliny zeminou). V tabulce 2 označeno tučně.

**Tab. 2** Celková spotřeba manganistanu na jeden kilogram suché zeminy

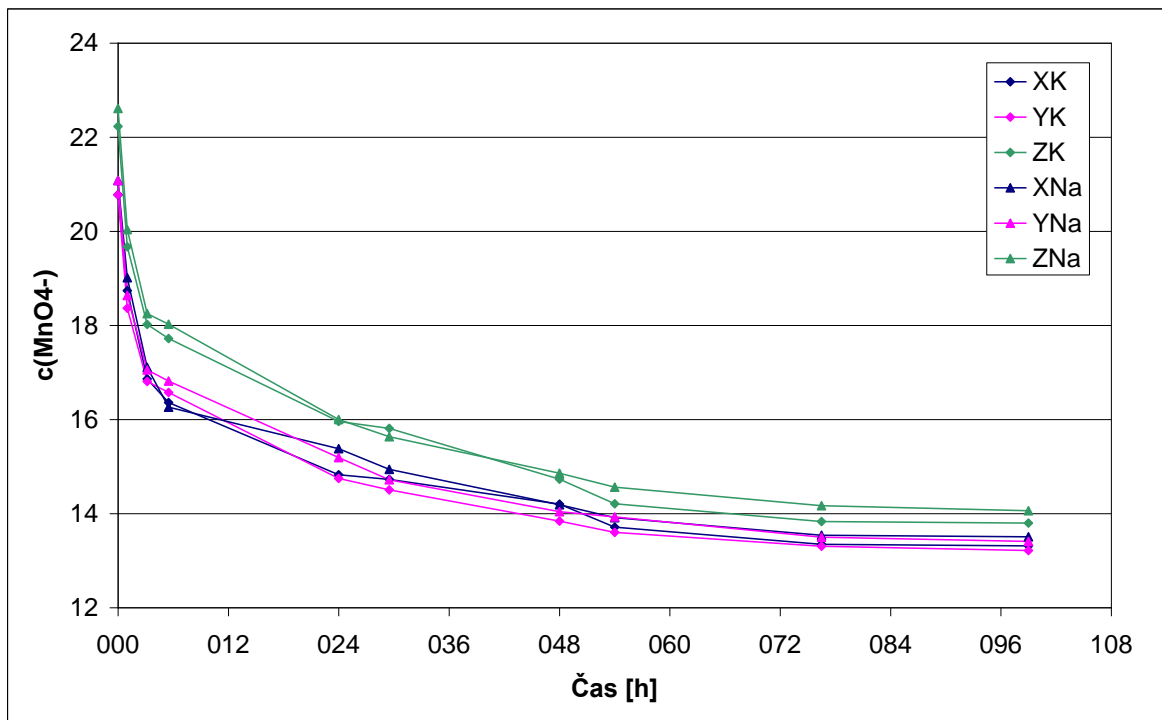
<i>Vzorek</i>	<i>KMnO<sub>4</sub> / kg sušiny</i>	<i>NaMnO<sub>4</sub> / kg sušiny</i>	<i>Rozdíl %</i>
1	4,5	5	-11
2	4,6	4,5	2
<b>3</b>	<b>9,4</b>	<b>8,8</b>	<b>6</b>
<b>A</b>	<b>4,4</b>	<b>4,2</b>	<b>5</b>
B	2,7	3,3	-22
C	2,4	2,3	4
X	15,3	15,7	-3
Y	15,5	15,7	-1
<b>Z</b>	<b>17,5</b>	<b>17,7</b>	<b>-1</b>

Reakční poměr: 50g zeminy/100ml XMnO<sub>4</sub> (20g/l).

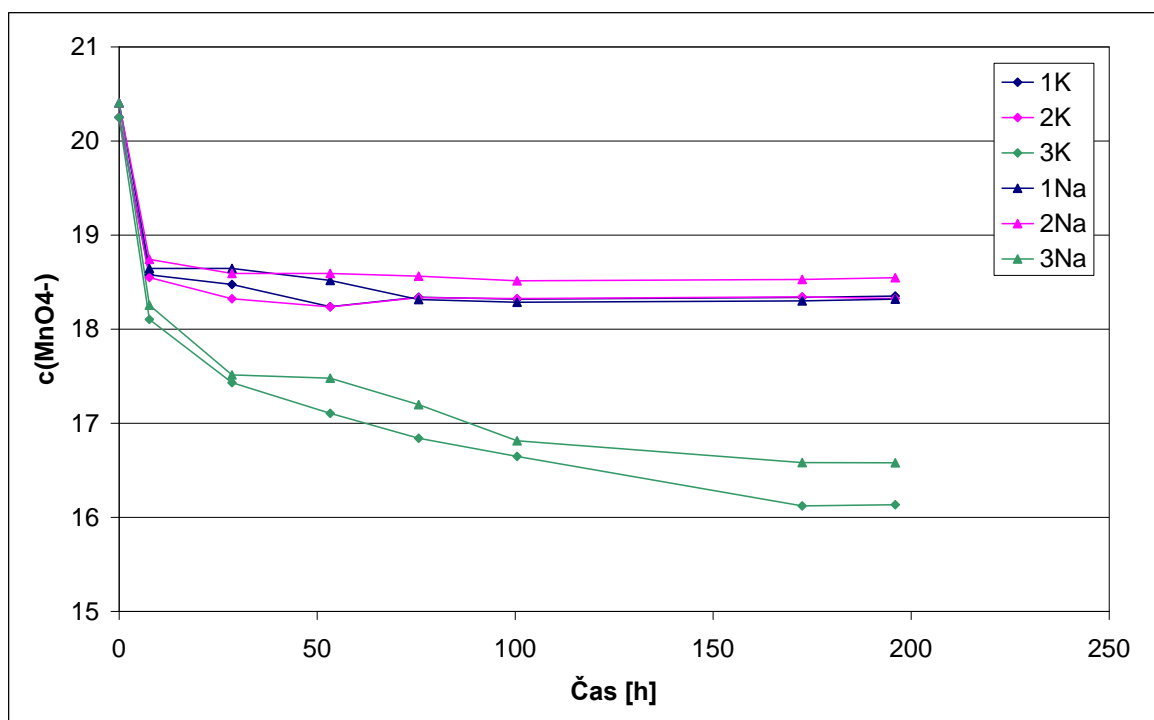
Samotný rozdíl spotřeby manganistanu draselného a sodného je v tabulce 2 vyjádřen v posledním sloupci pomocí procent a je naprosto zřejmé, že nelze ani jednomu oxidantu přiřknout obecně menší či větší spotřebu platnou pro všechny typy vzorků. Rozdíly ve spotřebě, které oscilují oběma směry, je zde nutné přiřknout nehomogenitě originálních vzorků zeminy, nikoli rozdílu mezi oxidanty. Lze předpokládat, že podobné rozdíly se mohou projevovat i v konkrétním geologickém prostředí sanovaných lokalit.



Obr. 2: Reakce vzorků „A“, „B“ a „C“



Obr. 3: Reakce vzorků „X“, „Y“ a „Z“



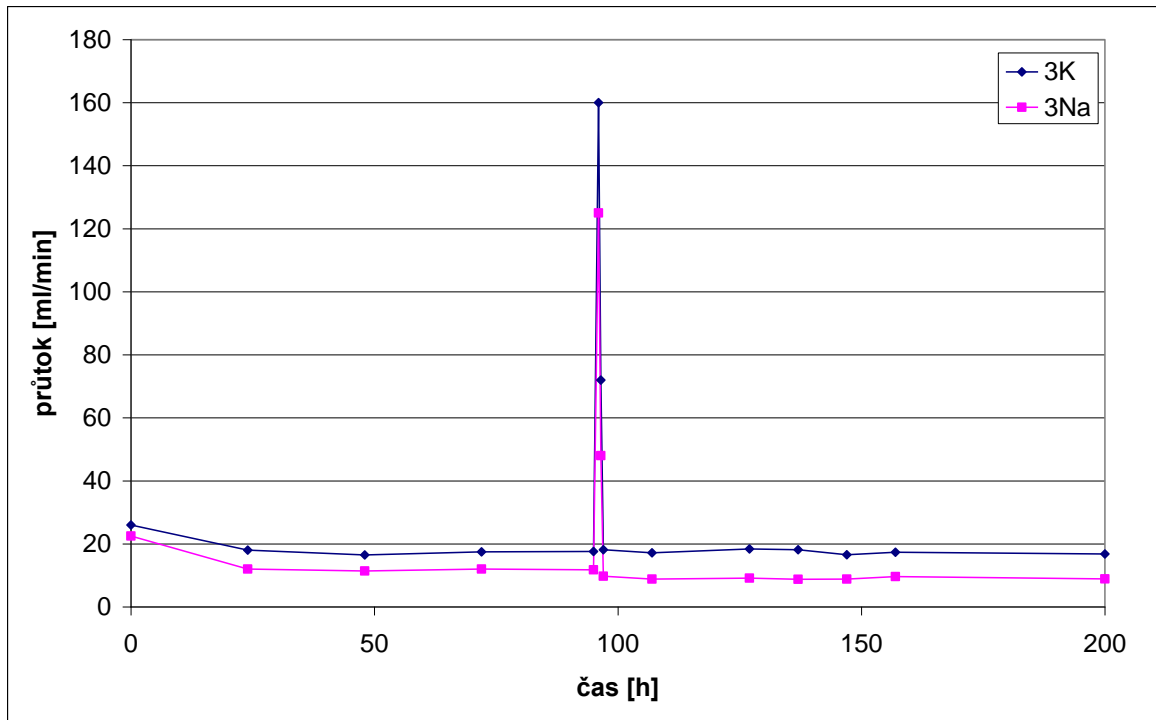
**Obr. 4:** Reakce vzorků „1“, „2“ a „3“

Měření kinetiky ukázalo, že rozklad obou manganistanů (sodného i draselného) dospěje do rovnováhy v rozmezí od 24 h (vzorky „A“, „B“, „C“) až po cca 150 h u vzorku „3“. Z grafů na obr. 2, 3, 4 je jasné patrné, že žádné výraznější rozdíly v kinetice reakce mezi manganistanem draselným a manganistanem sodným u daného vzorku zeminy zaznamenány nebyly. V žádném případě tudíž nelze tvrdit, je jeden či druhý typ oxidantu reaguje rychleji nebo pomaleji. Průběh reakce je pro jeden vzorek zeminy pro oba manganistany téměř totožný, resp. z hlediska praktické aplikace naprosto zanedbatelný.

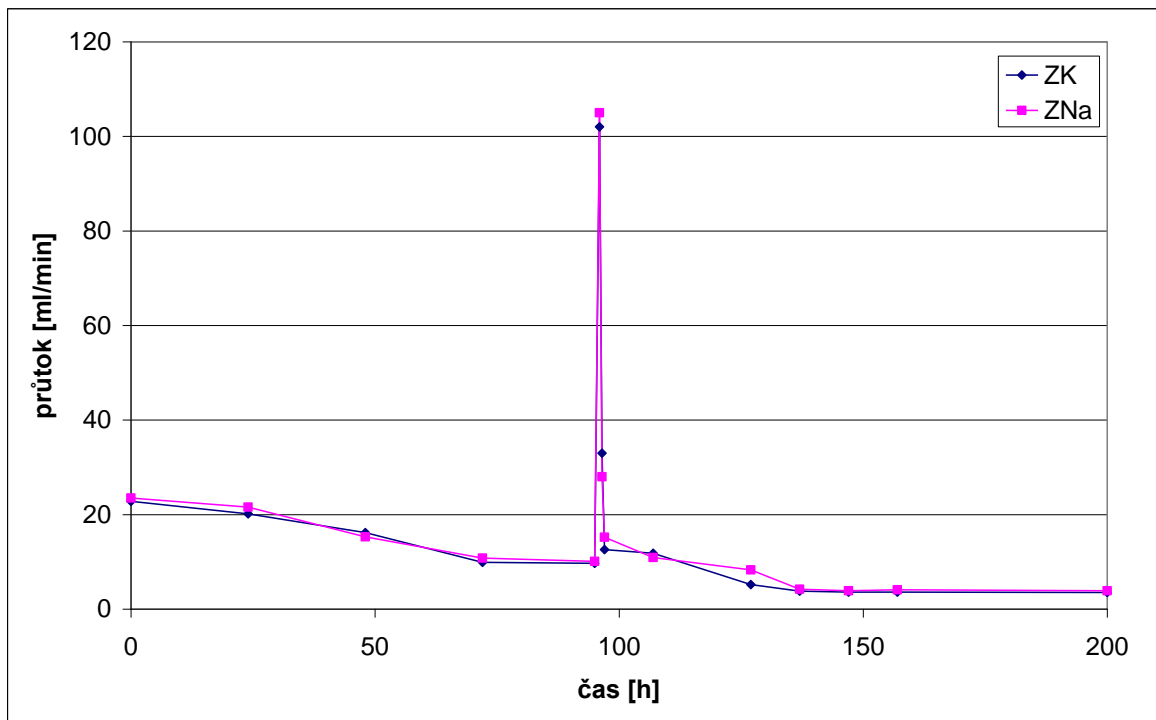
Výše uvedená zjištění lze tedy shrnout do následujícího tvrzení: V rámci studia devíti vzorků zeminy z lokalit praktické aplikace ISCO a testování jejich interakce s manganistanem sodným a manganistanem draselným nebyly pozorovány žádné výraznější rozdíly mezi chováním obou oxidantů, a to ani v kinetice reakce ani v celkovém reakčním poměru oxidant/zemina.

#### ***Měření změny hydraulické vodivosti***

Metodou popsanou výše byly měřeny změny rychlosti průtoku kapaliny zeminou ve vertikální koloně při jejím kontaktu s oxidačním roztokem manganistanu sodného respektive manganistanu draselného o koncentracích cca 20 g/l. Měření byla provedena na třech vybraných vzorcích zeminy, odebraných z lokalit praktické aplikace metody ISCO. Naměřené průběhy průtoku [ml/h] jsou prezentovány na obr. 5, 6, 7.

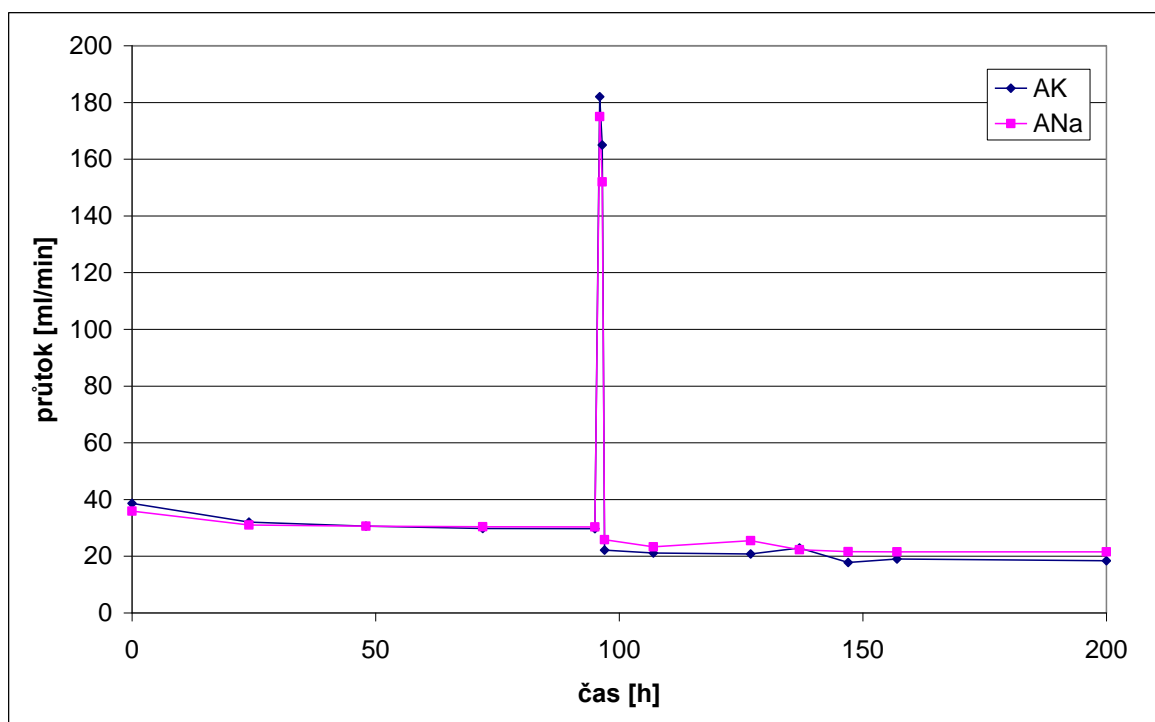


Obr. 5 Změny průtoku zeminou „3“



Obr. 6 Změny průtoku zeminou „Z“





**Obr. 7** Změny průtoku zeminou „A“

Po ustálení průtoku vody vzorkem (V0) byl dávkován roztok oxidantu. Toto se projevuje náhlým výrazným nárůstem průtoku, dobře patrným ve všech grafech. S největší pravděpodobností je způsoben jednak odlišnou viskozitou oxidačních roztoků, jednak rychlou destrukcí organického podílu zeminy (měřen pod 0,2%). Nejsou vyloučeny ani další fyzikální vlivy, jako např. drobné turbulence v suspenzi po nástřiku roztoku.

Následně dochází k postupnému snižování a ustalování průtoku díky vznikajícím oxidům manganu až na finální hodnotu (Vf). Zpomalení průtoku v procentech je prezentováno v tabulce 3. U testovaných zemín dochází k poklesu rychlosti průtoku v rozmezí 4% až 64%. V žádném případě však z naměřených dat nelze vyvodit závěr, že některý z manganistanů by způsoboval větší či menší zpomalení průtoku. V rámci testovaných zemín se tedy vliv manganistanu sodného a manganistanu draselného na změnu rychlosti průtoku zeminy jeví jako identický.

**Tab. 3** Zpomalení průtoku zeminou

Vzorek	$V_0$ [ml/h]	$V_f$ [ml/h]	Zpomalení %
3K	17,55	16,89	4
3Na	11,90	9,12	23
AK	29,75	18,40	38
ANa	30,35	21,53	29
ZA	9,80	3,57	64
ZNa	10,45	3,97	62

### Závěry a ekonomické zhodnocení

V rámci této studie byly porovnávány oxidanty manganistan draselný a manganistan sodný, konkrétně jejich vodné oxidační roztoky o koncentraci cca 20 %. Byla studována kinetika jejich odbourávání, celkový reakční poměr se zeminou a vliv na změnu průtoku kapaliny vzorkem zeminy. Pro experimenty bylo použito devět vzorků zemín z lokalit praktické nebo potenciální aplikace technologie ISCO. Během experimentů byly zjištěny následující dílčí závěry:

- V rámci studia devíti vzorků zeminy a testování jejich interakce s manganistanem sodným
- a manganistanem draselným nebyly pozorovány žádné výraznější rozdíly mezi chováním obou oxidantů, a to ani v kinetice reakce ani v celkovém reakčním poměru oxidant/zemina.
- Žádný z oxidantů nezpůsobuje zřetelně větší či menší zpomalení průtoku kapaliny zeminou. V rámci testovaných zemin se tedy vliv manganistanu sodného a manganistanu draselného na změnu rychlosti průtoku zeminou jeví jako identický.
- Cena manganistanu sodného v současné době na českém trhu činí zhruba 190 Kč/1 kg. Oproti tomu aktuální cena manganistanu draselného je cca 85 Kč/1 kg. Z prostého porovnání cen a akceptováním faktu identického účinku obou oxidantů je jasný celkový závěr této studie:

Při identickém účinku manganistanu draselného a manganistanu sodného v rámci ISCO a aktuálním výrazném rozdílu v cenách obou oxidantů se manganistan draselný jeví jako podstatně výhodnější varianta a **manganistan sodný nelze pro praktickou aplikaci v žádném případě doporučit.**

#### **Použitá literatura**

- [1] KUBAL M., v knize: Kompendium sanačních technologií (Matějů V., ed.) str. 117-119, Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim, 2006
- [2] SIEGRIEST R. L., URYNOWICZ M. A., WEST O. R., CRIMI M. L., LOWE K. S., Principles and Practises of In situ chemical oxidation using permanganate, Battelle Press, Columbus, Ohio, 2001
- [3] JIŘÍ HENDRYCH, PETR BENEŠ, MARTIN KUBAL: In-situ chemická oxidace manganistanem draselným – vliv vlastností tuhých matric na průběh oxidace, Sborník konference Odpadové fórum 2008, 16.–18. dubna 2008, Milovy, str. 4157 - 4160