



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# LABORATORNÍ STUDIUM IN-SITU SANAČNÍCH TECHNIK VYUŽITELNÝCH PŘI SANACI FOSFOREČNANŮ NA LOKALITĚ FOSFA A.S. BŘECLAV

**Bakalářská práce**

*Studijní program:* B3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942R002 – Nanomateriály  
*Autor práce:* **Pavel Nechanický**  
*Vedoucí práce:* Ing. Jaroslav Nosek, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# LABORATORY STUDIES OF IN-SITU TECHNOLOGIES, THAT CAN BE USED IN FOSFA A.S. BŘECLAV LOCALITY.

## Bachelor thesis

*Study programme:* B3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942R002 – Nanomaterials  
*Author:* **Pavel Nechanický**  
*Supervisor:* Ing. Jaroslav Nosek, Ph.D.



## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel Nechanický**  
Osobní číslo: **M11000052**  
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Laboratorní studium in-situ sanačních technik využitelných při sanaci fosforečnanů na lokalitě Fosfa a.s. Břeclav**  
Zadávající katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

### Zásady pro vypracování:

1. Rešerše sanačních metod a technik využitelných pro in-situ sanaci horninového prostředí znečištěného fosforečnanů (srážení, redukce, sorpce).
2. Návrh vhodného laboratorního uspořádání a provedení laboratorních experimentů.
3. Sepsání výsledků experimentů a zhodnocení výsledků.

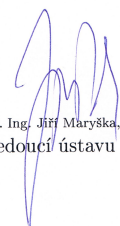
Rozsah grafických prací: dle potřeby  
Rozsah pracovní zprávy: cca 45 stran  
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:

- [1] ŠTROS, A.: Přehled potenciálních možností odstraňování fosforu z vod. Technická studie, AQUATEST a.s. 2013, Czech Republic.  
[2] SEMIAT, R., ZELMANOV, G.: Method for adsorption of phosphate contaminants from water solutions and its recovery. Patent WO 2009/063456 A1 (2009).  
[3] SEMIAT, R.: Phosphate and organic contaminants removal from polluted water and tertiary treated wastewater. Grand Water Research Institute, Israel (2011).

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jaroslav Nosek, Ph.D.**  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
Konzultant bakalářské práce: **Dr. Vinod Vellora Thekkae Padil, Ph.D.**  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
Ostatní konzultanti: **Ing. Antonín Štros**  
AQUATEST a.s.  
Datum zadání bakalářské práce: **21. října 2013**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2014**

  
prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.  
děkan



  
prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.  
vedoucí ústavu

V Liberci dne 21. října 2013

## Prohlášení

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

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

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

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

## **ANOTACE**

Obsahem bakalářské práce je laboratorní studium in-situ sanačních technologií využitelných při sanaci fosforečnanů na lokalitě FOSFA a.s. Břeclav.

V teoretické části práce je zpracována rešerše zabývající se popisem lokality, archivními daty o ukládání kontaminujících látek na lokalitě FOSFA a.s. Břeclav, dosavadními sanačními pracemi na lokalitě, informacemi z odborných publikací řešících problematiku stabilizace, srážení a sorpce fosforečnanů.

V praktické části je popsáno řešení laboratorních experimentů provedených za cílem najít možná řešení aplikovatelná na lokalitě. K odstranění fosforu z odpadní vody pomocí srážení byly prověřovány soli železa a hliníku a vápníku. Sorpční vlastnosti byly měřeny u látek Slovakit, GEH a nanomateriály FeOOH a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

V závěru práce jsou zhodnoceny výsledky praktické části a využitelnost možných řešení na lokalitě. Nejlepším srážedlem se ukázal být Ca(OH)<sub>2</sub>, ale jeho nízká rozpustnost bude bránit jeho vtlačování do půdy. Nejlepší sorpční vlastnosti vykázal Slovakit, pro relativně nízké sorpční kapacity je však třeba počítat s relativně krátkodobým účinkem a vysokou frekvencí obnovy sorpčních náplní.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Sanace, srážení, sorpce, podzemní voda, fosforečnany

## **ANNOTATION**

The aim of the following bachelor thesis is a laboratory investigation of in-situ remediation technologies that can be used by remediation of phosphate on FOSFA a.s. Břeclav locality.

In theoretical part is processed a research of data about storage of contaminants in the FOSFA a.s. Břeclav locality, data about remediation works which had been done on locality, information from scholar publications about stabilization, coagulation and sorption of phosphates.

In practical part are described the laboratory experiments, which had been done to show the possible solutions that could be applied on the locality. For removing the phosphates from waste water were examined salts of iron, aluminum and calcium. There was measured sorption of Slovakit, GEH and nanomaterials FeOOH a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In conclusion are compared results of all the experiments of practical part and their usability on locality. The best coagulant was Ca(OH)<sub>2</sub>, but its low solubility is a problem for its use on the locality. The best sorbent was Slovakit, but it is not appropriate for use on the locality, because of relatively frequent need of change.

## **KEY WORDS**

Remediation, coagulation, sorption, ground water, phosphates

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem, díky kterým mohla tato práce vzniknout. Vedoucímu této práce Jaroslavu Noskovi za vedení této práce, trpělivý přístup, čas obětovaný konzultacím a korekturám této práce. Dále bych chtěl poděkovat Antonínu Štrosovi za poskytnutí výsledků numerických modelů a pomoc se sestavováním laboratorních experimentů, Lucii Jiríčkové za pomoc v laboratoři.



## OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část .....</b>	<b>13</b>
2.1	Fosfa a.s. Břeclav - Poštorná .....	13
2.2	Geologické poměry na lokalitě .....	14
2.3	Hydrogeologické poměry na lokalitě (Merta, a další, 2003) .....	14
2.4	Současný rozsah kontaminace .....	16
2.5	Dosavadní sanační práce (Hrabal, 1998).....	16
2.6	Princip předběžně navrhovaných sanačních opatření .....	17
2.7	Identifikace míst historického ukládání kontaminantů (Štros, 2013).....	18
2.8	Formy fosforu ve vodách .....	20
2.8.1	Ortofosforečnany (Pitter, 1999).....	20
2.8.2	Polyfosforečnany (Pitter, 1999).....	21
4.3.1.	Charakteristika podzemní vody .....	21
2.9	Přehled technologií odstraňování fosforu z odpadních vod (Štros, 2013).....	23
2.10	Odstraňování fosforu z odpadní vody srážením .....	25
2.10.1	Chemismus srážení fosforečnanů pomocí Fe .....	25
2.10.2	Chemismus srážení fosforečnanů pomocí Al (Klimeski, 2007) .....	27
2.10.3	Srážení fosforečnanů Ca (Klimeski, 2007).....	28
2.10.4	Srážení fosforečnanů Mg (Pitter, 1999) .....	29
2.10.5	Dílčí závěry .....	29
2.11	Adsorpce fosfátu na aktivních materiálech (Douglas, 2004) .....	30
2.11.1	Přirozeně se vyskytující přírodní půdní minerály a jejich modifikace (Hodossyová, a další, 2013).....	31
2.11.2	Jíly (Lake, a další, 1977) .....	33
2.11.3	Odpadní materiály z průmyslových procesů .....	35
2.11.4	Sorpční materiály na bázi železa včetně nanomateriálů .....	36
2.11.5	Dílčí závěry .....	40
<b>3</b>	<b>Laboratorní ověření možných řešení stabilizace.....</b>	<b>41</b>
3.1	Reakce podzemní vody se solemi Al, Fe a hydroxidem vápenatým.....	41
3.1.1	Srážení pomocí solí Fe <sup>3+</sup> .....	41
3.1.2	Srážení pomocí Al <sup>3+</sup> .....	45
3.1.3	Srážení pomocí Ca(OH) <sub>2</sub> .....	48
3.1.4	Vliv zeminy .....	50
3.1.5	Dílčí závěry .....	51
3.2	Sorpce fosforečnanů na aktivních materiálech .....	51
3.2.1	Stanovení rovnovážné sorpční kapacity produktů Slovakit a GEH .....	52
3.2.2	Stanovení rovnovážné sorpční kapacity nanomateriálů FeOOH a Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
3.2.3	Kolonové testy adsorpce fosfátů na sorbentu Slovakit a GEH .....	55
<b>4</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>61</b>
	<b>LITERATURA.....</b>	<b>62</b>

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1	Konstanty stability některých komplexních fosforečnanů (25°C) .....	21
Tab. 2	Chemické analýzy podzemní vody z oblasti (březen 2012) .....	22
Tab. 3	Iontové a neiontové formy složek v průměrné podzemní vodě – KATIONTY .....	22
Tab. 4	Iontové a neiontové formy složek v průměrné podzemní vodě - LIGANDY .....	23
Tab. 5	Přehled rovnovážné adsorpční kapacity a účinnosti jednotlivých adsorbentů.....	32
Tab. 6	Literární údaje o adsorpční kapacitě Fe minerálů před rokem 2002 .....	38
Tab. 7	Údaje o adsorpční kapacitě Fe minerálů .....	38
Tab. 8	Konstanty Langmuirovy isotermy .....	39
Tab. 9	Přehled rovnovážné adsorpční kapacity a účinnosti jednotlivých adsorbentů.....	40
Tab. 10	Vyhodnocení kinetických závislostí adsorpce $\text{PO}_4^{3-}$ .....	40
Tab. 11	Závislost pH, ORP a vodivosti na přidavku srážedla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (bez neutralizace).....	42
Tab. 12	Závislost pH, ORP a vodivosti na přidavku srážedla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ neutralizace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	43
Tab. 13	Výsledky chemických analýz kapalné fáze (bez neutralizace).....	43
Tab. 14	Výsledky chemických analýz kapalné fáze, neutralizace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	43
Tab. 15	Závislost pH, ORP a vodivosti na přidavku srážedla $\text{AlCl}_3$ .....	46
Tab. 16	Výsledky chemických analýz kapalné fáze, neutralizováno na pH 7,3–7,6.....	46
Tab. 17	Závislost pH, ORP a vodivosti na přidavku srážedla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	48
Tab. 18	Výsledky chemických analýz kapalné fáze .....	49
Tab. 19	Ředění vzorků na příslušné koncentrace .....	52
Tab. 20	Výsledky měření sorpční rovnováhy Slovakitu ( $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ ) .....	52
Tab. 21	Výsledky měření sorpční rovnováhy GEH.....	53
Tab. 22	Ředění vzorků na příslušné koncentrace .....	54
Tab. 23	Výsledky měření sorpční rovnováhy $\text{FeOOH}$ .....	54
Tab. 24	Výsledky měření sorpční rovnováhy $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	54
Tab. 25	Výsledky kolonových testů .....	58
Tab. 26	Závislost průnikové koncentrace na proteklém objemu přes jednotkové množství sorbentu – Slovakit .....	58
Tab. 27	Závislost průnikové koncentrace na proteklém objemu přes jednotkové množství sorbentu - GEH.....	59

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Geologický profil.....	14
Obr. 2	Model areálu s vyznačeným rozsahem znečištění .....	16
Obr. 3	Mapa zdrojů kontaminace mezi areálem závodu a odlehčovacím ramenem.....	18
Obr. 4	Mapa izolinií koncentrace fosforečnanů v podzemní vodě zájmové oblasti (březen 2013)....	19
Obr. 5	Distribuční diagram iontových forem kyseliny fosforečné (25°C).....	20
Obr. 6	Rozpustnost $\text{FePO}_4$ v závislosti na hodnotě pH.....	26
Obr. 7	Rozpustnost $\text{AlPO}_4$ v závislosti na hodnotě pH.....	27
Obr. 8	Rozpustnost hydroxylapatitu $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ v závislosti na hodnotě pH.....	28
Obr. 9	Rozpustnost $\text{CaCO}_3$ v závislosti na hodnotě pH.....	29
Obr. 10	Kinetika adsorpce adsorbentů při laboratorní teplotě 25°C [adsorbenty: bentonit (1), GEH104(2), Slovakit(3), zeolit SR(4), GEH102(5), zeolit_NZ (6), zeolit_USA (7), zeolit CN (8), kombinovaný chito-san-zeolitový produkt (9), alginit (10), Calsit (11), troska z Číny (12)].....	33
Obr. 11	Základní závislosti adsorpce fosforečnanů na přírodní kalcit: a) vliv pH na adsorpci fosforečnanu na kalcitu a koncentrace supernatanu; b) kinetika adsorpce fosforečnanu na kalcit; c) kinetika adsorpce fosforečnanu při pH=12.....	35
Obr. 12	Úbytek fosforečnanů po přidavku železa .....	37
Obr. 13	Koncentrace fosforečnanů ve vodě po přidavku Nanofer 25 .....	37
Obr. 14	Laboratorní uspořádání testů srážení .....	42
Obr. 15	Závislost koncentrace fosforečnanu v dekontaminované vodě na dávce $\text{Fe}^{3+}$ .....	44
Obr. 16	Závislost koncentrace fosfátu v dekontaminované vodě na dávce $\text{Al}^{3+}$ .....	47
Obr. 17	Závislost koncentrace fosfátu v dekontaminované vodě na dávce $\text{Ca}^{2+}$ .....	49
Obr. 18	Rovnovážná sorpční křivka sorbentů Slovakit a GEH.....	53
Obr. 19	Rovnovážná sorpční křivka sorbentů $\text{FeOOH}$ a $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	55
Obr. 20	Uspořádání kolon.....	57
Obr. 21	Závislost průnikové koncentrace na proteklém objemu přes jednotkové množství sorbentu –Slovakit a GEH .....	59

## 1 ÚVOD

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo přispět ke zlepšení kvality životního prostředí na lokalitě FOSFA a.s. Břeclav. Jedná se o lokalitu, kde se nachází chemický podnik s dlouhodobou tradicí zabývající se výrobou kyseliny fosforečné, potravinářských aditiv, detergentů a hnojiv. Bohužel na lokalitě došlo v minulosti ke značným únikům fosforečnanů do půdy a podzemní vody. Ve snaze o zabránění šíření kontaminace do umělého ramene řeky Dyje zde byla zavedena určitá opatření, která však v dnešní době již nejsou postačující. Hlavní náplní této práce je daná opatření vylepšit a zdokonalit pomocí sanačních technologií in-situ.

Sanační technologie zabývající se odstraňováním fosforečnanů z horninového prostředí jsou dnes již běžně na mnoha místech používány a jsou rovněž i hojně zmiňovány v odborné literatuře, což bylo výhodou při sestavování rešeršní části této práce. V teoretické části práce je uvedeno, jaké postupy a za použití jakých látek jsou dnes běžně používány. Většina postupů je však používána k dekontaminaci půdy a podzemních vod s mnohem nižší koncentrací fosforečnanů než je na lokalitě, kterou se zabývá tato práce. Proto bylo postupy nutno podrobit laboratorním zkouškám za použití vody s vyšší koncentrací fosforečnanů.

Jelikož potenciálních řešení bylo příliš mnoho a provést podrobné laboratorní ověření každého z nich by bylo jak časově, tak finančně velmi náročné, bylo pro zúžení výběru testovaných postupů použito numerických hydro-chemických modelů, které však svou složitostí přesahují rámec této práce, a proto jsou zmíněny pouze jejich výsledky. Samotné experimenty byly všechny prováděny se stejným vzorkem vody odebraným na lokalitě. Byly prověřovány srážecí a sorpční vlastnosti vybraných látek a na základě výsledků vyvozeny závěry o jejich možném použití.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

V této části práce budou shrnuty vstupní podmínky a provedena rešerše možností odbourávání fosforečnanů.

### 2.1 Fosfa a.s. Břeclav - Poštorná

Komplex firmy Fosfa a.s. leží na jihu České republiky při hranici s Rakouskem poblíž řeky Dyje. Ze severu je ohraničen obydleným územím, ze západu zemědělskou půdou, z jihu železniční tratí a z východu vedlejším kanálem řeky Dyje.

Fosfa a.s. je jednou z nejvýznamnějších chemiček v České republice. Mezi její hlavní produkty patří:

- Sodné fosfáty
- Draselné fosfáty
- Kyselina fosforečná
- Detergenty
- Hnojiva

Firma má více než stoletou tradici, během této doby však došlo k únikům nebezpečných látek (zejména  $\text{PO}_4^{3-}$ ) do podzemních vod. K největším únikům došlo v oblasti odkališť, kde byly dlouhodobě ukládány fosfátové odpady z výroby. Voda prosakující z odkališť je imobilizována kombinací otevřené nepropustné stěny a hydraulické bariéry. Díky vysokým koncentracím ve zdrojích na severovýchodě podniku a relativně velkým množstvím protékajících podzemních vod však není hydraulická bariéra při zachování stávajícího čerpaného množství (8 l/s) schopna bezpečně splnit. Z toho důvodu jsou hledány nové sanační přístupy, jak zamezit šíření kontaminace  $\text{PO}_4^{3-}$  mimo areál podniku. Jelikož není technologicky a ekonomicky možné dlouhodobě zvýšit čerpané množství, přichází v úvahu srážení fosforečnanů pomocí vhodného srážedla vtačovaného do kontaminované půdy. Další možností je umístění reaktivních propustí do podzemních stěn, ve kterých by docházelo k sorpci fosforečnanů na vyměnitelné náplně.

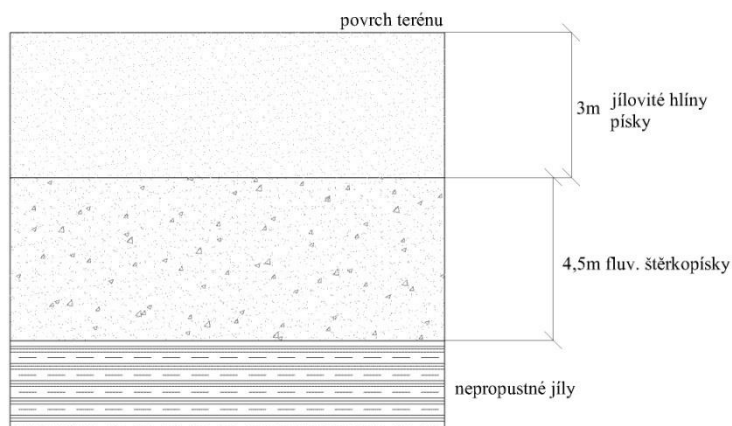
## 2.2 Geologické poměry na lokalitě

Dle geomorfologického členění (Demek et al, 1987) patří území do geomorfologického celku Dolnomoravský úval, podcelku Valtická pahorkatina na hranici s podcelkem Dyjsko-moravská niva. Důležitým geomorfologickým prvkem je údolní niva řeky Dyje.

Dynamika terénu je malá, s výškovými rozdíly do 10 m. Geomorfologie byla změněna lidskou činností. Nadmořská výška terénu v oblasti se pohybuje v úrovni 155 m n. m. až 158 m n. m.

Neogenní pontské vrstvy jsou zastoupeny jednak šedými jíly tuhé až pevné konzistence, dále pak šedými až tmavohnědými jíly s vložkami jemného žlutého písku (max. mocnosti 0,6 m). Polohy jemnozrnných písků lze označit jako středně ulehlé. Hloubková úroveň podložních jílu byla zastižena v hloubce 7,5 až 9,5 m pod původním terénem. V nadloží jílu se nachází fluviální štěrkopísky pleistocénního stáří a kvartérní povodňové jílovité hlíny a písky.

Nejsvrchnější polohu kvartéru představují antropogenní navážky, které dosahují mocnosti až 6,9 m. Specifikou sledovaného území je výskyt zpevněných poloh v kvartérních sedimentech, označovaných jako chemogenní slepence, vznikajících průsaky silně mineralizovaných vod s obsahem kontaminantů z prostoru odkališť do horninového prostředí. Místy je prokázán výskyt těchto poloh dokonce v několika výškových úrovních. (Merta, a další, 2003)



Obr. 1 Geologický profil

## 2.3 Hydrogeologické poměry na lokalitě (Merta, a další, 2003)

Uložení údolní nivy řeky Dyje náleží strukturám průlinových podzemních vod s úrovní erozní základny s charakteristickou hydrologickou spojitostí s povrchovým tokem. Zbytky

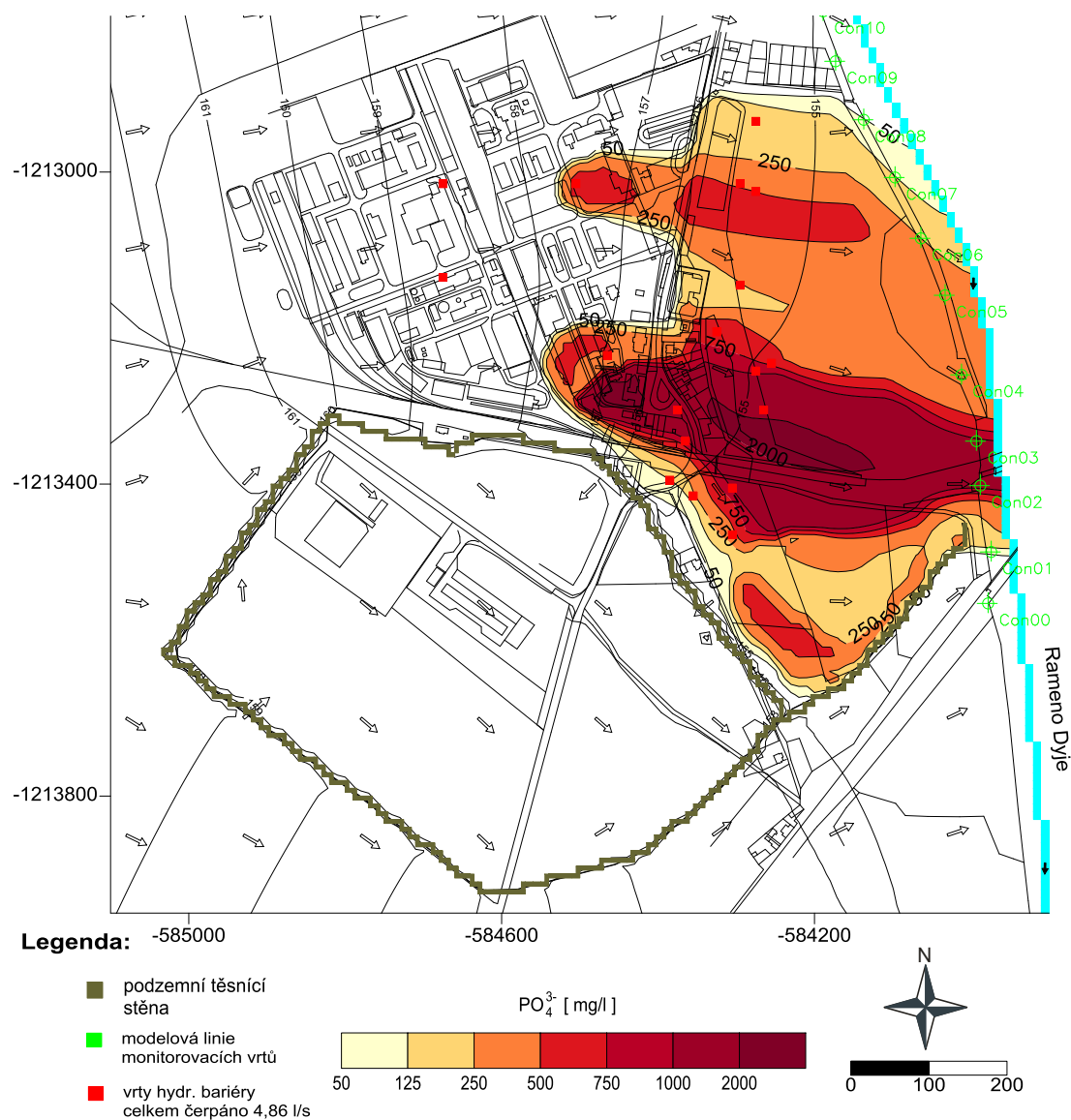
terasových akumulací patří hydrogeologickým strukturám průlinových podzemních vod nad úrovní erozní základny bez hydrologické spojitosti s povrchovým tokem.

Pleistocénní fluviální sedimenty na lokalitě tvoří hydrogeologický kolektor mělké (první) kvartérní zvodni a představují hlavní zónu transportu kontaminace. Propustnost tohoto hydrogeologického kolektoru je vysoká s koeficientem filtrace cca  $6 \times 10^{-4}$  m/s.

Neovlivněná hladina podzemní vody byla zjištěna v hloubkách cca 1 až 6 m pod terénem, tj. v úrovni 151 až 160 m n. m. V oblasti čerpání z hydraulické bariéry je její úroveň v rozmezí 151,58 až 157,70 m n. m. (údaje z prosince 2006).

## 2.4 Současný rozsah kontaminace

Současný rozsah kontaminace je patrný z Obr. 2 (NOSEK, 2013).



Obr. 2 Model areálu s vyznačeným rozsahem znečištění

## 2.5 Dosavadní sanační práce (Hrabal, 1998)

Na lokalitě dlouhodobě probíhá sanační čerpání a ex-situ čištění vody, doplněné monitoringem chemismu podzemní vody za účelem zjištění případných dalších dotací a ohrožení blízkého koryta řeky Dyje. Voda prosakující z odkališť je imobilizována kombinací otevřené nepropustné stěny a hydraulické bariéry. Podzemní těsnicí stěna řeší nejrizikovější oblasti odkališť, kde je nejvyšší koncentrace kontaminace  $PO_4^{3-}$ . Doplňující



hydraulická bariéra složená ze soustavy čerpacích vrtů pak řeší dílčí průsaký podzemní těsnicí stěnou, jejím hlavním cílem je však zabránit šíření znečištění ze zdrojů  $\text{PO}_4^{3-}$  alokovaných v podniku Fosfa a.s. Díky vysokým koncentracím ve zdrojích na severovýchodě podniku a relativně velkým množstvím protékajících podzemních vod však toto není hydraulická bariéra při zachování stávajícího čerpaného množství schopna bezpečně splnit. Na odtokové linii jsou tak dlouhodobě detekovány výrazně nadlimitní koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  (limit ČIŽP 125 mg/l). Z toho důvodu jsou tedy hledány nové sanační přístupy, jak zamezit šíření kontaminace  $\text{PO}_4^{3-}$  mimo areál podniku bez extrémního navýšení celkového čerpaného množství podzemních vod v hydraulické bariéře, které je technologicky i ekonomicky dlouhodobě neudržitelné.

## **2.6 Princip předběžně navrhovaných sanačních opatření**

Z oblasti závodu Fosfa Břeclav a.s. se do podzemní vody uvolňuje silná kontaminace  $\text{PO}_4^{3-}$ . Vzhledem k proudění podzemní vody a analýzám podzemní vody je známo, že se tato kontaminace šíří do umělého ramena řeky Dyje. Vysoké koncentrace fosforečnanů byly vyhodnoceny jako toxické a na základě rozhodnutí ČIŽP jsou prováděny sanační práce s cílem snížit jejich celkový odtok ze zájmového území.

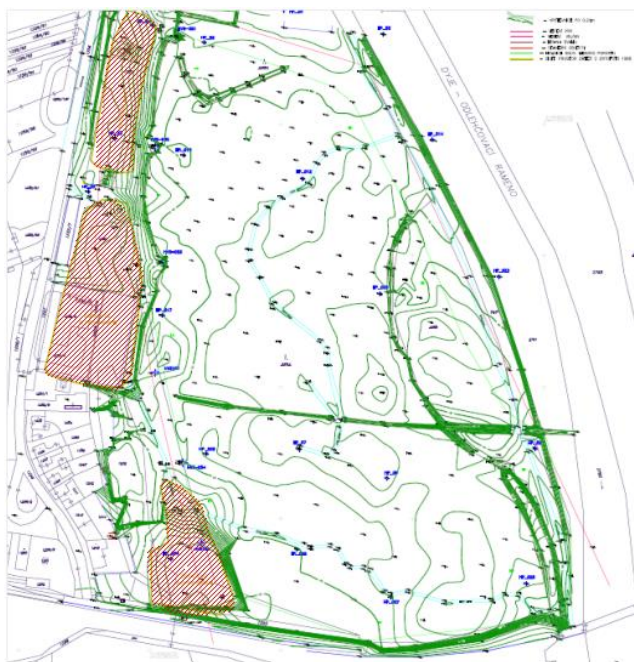
Principem předběžného navrhovaného řešení je fyzické odtěsnění kontaminace od okolního prostředí podzemní těsnicí stěnou, doplněnou o reaktivní bariéry, kde by docházelo k čištění kontaminované vody. Při vybudování stěny dojde k několika souběžným efektům. Zpomalení proudění podzemní vody, minimalizace promývání kontaminovaného kolektoru, zabránění odtékání kontaminace mimo kontaminované území.

Za účelem zajištění trvanlivosti řešení je plánován doplňující sanační zásah v jejich předpolí spočívající v kombinaci sanačního čerpání a in-situ redukce kontaminace. Kontaminovaná podzemní voda přitékající z oblasti pod závodem by tak byla nejdříve předčištěna in-situ stabilizačními metodami s využitím vhodných podpůrných látek (oblast s nejvyššími koncentracemi kontaminantů). Je také v plánu, že v této „narázníkové“ oblasti mezi reakční bariérou a závodem bude probíhat nadále čerpání a čištění vody. Cílem sanačního čerpání bude kromě intenzifikace čištění podzemní vody usměrnění proudění podzemní vody tak, aby bylo využito maximální reaktivity dávkovaných činidel.

## 2.7 Identifikace míst historického ukládání kontaminantů (Štros, 2013)

V kartografické mapě (viz Obr. 3) je na základě historických leteckých snímků zakreslen přibližný rozsah ukládání odpadů a bývalé retenční jímky v oblasti slepého ramene Dyje (v západní části mapy) a rovněž byly v terénu vymapovány relikty starého koryta Dyje, kde docházelo k akumulaci kontaminantů. Souvislý relikv byl vymapován ve východní a jihovýchodní části území, přičemž v jihovýchodní části je morfologicky výraznější. Relativně izolovaný relikv slepého ramene byl zjištěn a zakreslen v sz. části zájmového území. Patrně vlivem terénních úprav již není souvislý. Vymapované relikty představují na lokalitě hlavní zdroje kontaminace  $\text{PO}_4^{3-}$ , přičemž se předpokládá jejich chemické ošetření snižující množství odplavované kontaminace mimo areál podniku.

Kromě přesného vymapování starého koryta jsou místa ukládání odpadu zakreslena pouze přibližně (vyšrafovaná oblast) na základě historických leteckých snímků a přesný rozsah kontaminace bude stanoven až po vyhodnocení vrtného průzkumu. Zmenšená mapa je zachycena na Obr. 3.



Obr. 3 Mapa zdrojů kontaminace mezi areálem závodu a odlehčovacím ramenem

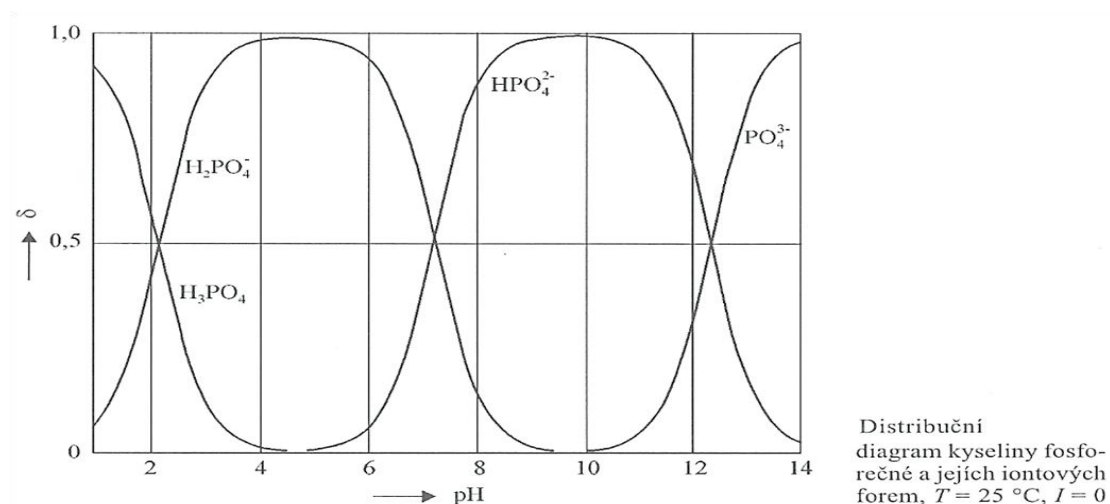
Na Obr. 4 je vykreslena mapa izolinií koncentrace fosforečnanů v zájmové oblasti dle výsledků monitoringu března 2013.



## 2.8 Formy fosforu ve vodách

### 2.8.1 Ortofosforečnany (Pitter, 1999)

Ortofosforečnany se ve vodě vyskytují v jednoduché formě:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  nebo v komplexní formě:  $[\text{CaHPO}_4]^0$ ,  $[\text{MgHPO}_4]^0$ ,  $[\text{FeHPO}_4]^+$ ,  $[\text{CaPO}_4]^-$  a podobně. Kyselina trihydrogenfosforečná je středně silná kyselina s disociačními konstantami  $K_1=6,92 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2=6,31 \cdot 10^{-8}$  a  $K_3=4,47 \cdot 10^{-13}$ . V neutrálních vodách převládají ionty  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ionty  $\text{PO}_4^{3-}$  až u pH vyšších než 12. Distribuční diagram iontových forem je uveden na Obr. 5.



Obr. 5 Distribuční diagram iontových forem kyseliny fosforečné (25°C)

Komplexní sloučeniny kyseliny fosforečné jsou značně stabilní, zejména fosfátokomplexy s Al a Fe. Konstanty stability některých komplexů jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1 Konstanty stability některých komplexních fosforečnanů (25°C)

Konstanty stability některých komplexních fosforečnanů ( $T = 25^\circ\text{C}$ , $I = 0$ )	
Komplex	$\log \beta$
$\text{MgP}_3\text{O}_{10}^{3-}$	8,6
$\text{FeHPO}_4^+$	8,3
$\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$	8,1
$\text{AlHPO}_4^+$	8,0
$\text{CaPO}_4$	6,5
$\text{MgP}_2\text{O}_7^{2-}$	5,7
$\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$	5,6
$\text{MgPO}_4$	4,9
$\text{CaP}_3\text{O}_9^{3-}$	3,5
$\text{MgP}_3\text{O}_9^{3-}$	3,3
$\text{CaHPO}_4^{\circ}(\text{aq})$	2,7
$\text{MgHPO}_4^{\circ}(\text{aq})$	2,5

## 2.8.2 Polyfosforečnany (Pitter, 1999)

Ve vodách se vyskytují především difosforečnany a trifosforečnany, a to jak v jednoduchých, tak v komplexních formách ( $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ ,  $[\text{CaP}_2\text{O}_7]^{2-}$ ,  $[\text{CaP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$ ,  $[\text{FeP}_2\text{O}_7]^{3-}$  aj.). Polyfosforečnany mají strukturu buď řetězovou (Katena-polyfosforečnany), nebo cyklickou (Cyklo-polyfosforečnany). Polyfosforečnany s řetězovou strukturou mají obecný vzorec  $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$ , lze připravit i polyfosforečnany, kde  $n$  může nabývat hodnoty až 90. Cyklické polyfosforečnany mají obecný vzorec  $(\text{HPO}_3)_n$ . Polyfosforečnany mají schopnost komplexně vázat kationty kovů – Ca, Mg, Mn, Fe aj.

### 4.3.1. Charakteristika podzemní vody

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulkách Tab. 3 (kationty) a Tab. 4 (ligandy). Uvedené koncentrace jsou vztaženy na příslušný prvek nebo ligand. Přesto, že soubor jednotlivých složek není vyčerpávající, vyplývají tyto zásadní závěry:

- Rozbor neukazuje na nasycení roztoku nerozpustnými sloučeninami.
- Většina přítomného fosforečnanového iontu je ve formě  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (88,4 %) a  $\text{HPO}_4^{2-}$  (6,9 %), zbytek tvoří nedisociované hydrogen- a dihydrogenfosforečnany alkalického kovu.

- $\text{NH}_3$  je přítomen většinou jako  $\text{NH}_4^+$  (84,6 %), menší část je vázána ve formě komplexních aniontů v disociované i nedisociované formě.
- 

Tab. 2 Chemické analýzy podzemní vody z oblasti (březen 2012)

Vrt	Na	As	NL	RAS	RL	ChSK-Cr	$\text{PO}_4^{3-}$	Vodivost	$\text{SO}_4^{2-}$	pH	Anorg. N	N- $\text{NO}_2$	N- $\text{NH}_3$
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mS/m	mg/l		mg/l	mg/l	mg/l
HP 07	770	1,15	<5,0	2900	3310	30	544	376	1760	5,66	4,85	<0,03	0,48
HP 012	711	1,07	<5,0	2820	3180	34	178	371	1900	6,05	2,35	0,05	<0,2
HP 017	462	0,9	23,2	2980	3290	22	70	355	2090	5,42	0,97	<0,03	0,86
HP 020	639	0,874	<5,0	2420	2620	31	298	316	1410	5,91	2,56	<0,03	<0,2
HP 022	290	0,36	5,2	1130	1230	27	134	162	542	6,52	1,48	<0,03	<0,2
HP 021	625	0,83	<5,0	2690	3070	38	163	351	1750	5,62	1,49	0,04	<0,2
HP 023	601	2,98	<5,0	2630	2910	31	323	326	1520	5,57	2,72	0,04	0,4
HP 024	377	3,66	<5,0	1660	1740	30	184	227	720	5,82	3,35	<0,03	0,74
HP 026	759	0,84	<5,0	3410	3880	30	963	416	2030	5,53	4,82	<0,03	0,43
HP 027	800	0,6	<5,0	3170	3500	40	575	379	1700	6,38	3,51	<0,03	<0,2
HVS 101	132	0,24	14,8	1740	2190	13	28	219	1080	6,88	0,84	<0,03	<0,2
HVS 102	610	2,02	<5,0	2540	2830	18	407	315	1520	5,66	3,39	<0,03	0,27

Tab. 3 Iontové a neiontové formy složek v průměrné podzemní vodě – KATIONTY

složka	koncentrace	jedn.	podíl
$\text{H}^+$	2,26E-003	mg/l	
<b>Na</b>			
volný $\text{Na}^+$	7,95E+002	mg/l	90,80 %
$\text{Na}(\text{NO}_3)$ (aq)	9,69E-002	mg/l	0,01 %
$\text{Na}(\text{OH})$ (aq)	4,49E-006	mg/l	0,00 %
$\text{Na}(\text{PO}_4)^{2-}$	2,89E-006	mg/l	0,00 %
$\text{NaH}(\text{PO}_4)^-$	2,43E+000	mg/l	0,28 %
$\text{NaH}_2(\text{PO}_4)$ (aq)	8,77E+000	mg/l	1,00 %
$\text{Na}_2(\text{PO}_4)^-$	1,94E-008	mg/l	0,00 %
$\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_4)$ (aq)	3,78E-002	mg/l	0,01 %
$\text{Na}(\text{SO}_4)^-$	6,92E+001	mg/l	7,90 %
Celková koncentrace	8,76E+002	mg/l	100 %

Tab. 4 Iontové a neiontové formy složek v průměrné podzemní vodě - LIGANDY

složka	koncentrace	jedn.	podíl
<b>(NH<sub>3</sub>)</b>			
(NH <sub>3</sub> ) (aq)	8,23E-005	mg/l	0,02 %
H(NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	3,24E-001	mg/l	84,58 %
H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(NH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	1,59E-003	mg/l	0,41 %
H <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )(NH <sub>3</sub> ) (aq)	2,46E-003	mg/l	0,64 %
H(SO <sub>4</sub> )(NH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	5,49E-002	mg/l	14,35 %
Celková koncentrace	3,83E-001	mg/l	100 %
<b>(NO<sub>3</sub>)</b>			
(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	1,01E+001	mg/l	99,42 %
Na(NO <sub>3</sub> ) (aq)	5,91E-002	mg/l	0,58 %
Celková koncentrace	1,01E+001	mg/l	100 %
<b>(PO<sub>4</sub>)</b>			
(PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>	1,93E-005	mg/l	0,00 %
H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )(NH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	3,51E-003	mg/l	0,00 %
H <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )(NH <sub>3</sub> ) (aq)	5,44E-003	mg/l	0,00 %
H(PO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	2,23E+001	mg/l	6,91 %
H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	2,85E+002	mg/l	88,38 %
H <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) (aq)	5,40E-002	mg/l	0,02 %
H <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	1,21E-007	mg/l	0,00 %
Na(PO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	3,89E-006	mg/l	0,00 %
NaH(PO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	3,27E+000	mg/l	1,01 %
NaH <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) (aq)	1,18E+001	mg/l	3,67 %
Na <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	2,61E-008	mg/l	0,00 %
Na <sub>2</sub> H(PO <sub>4</sub> ) (aq)	5,10E-002	mg/l	0,02 %
Celková koncentrace	3,22E+002	mg/l	100 %
<b>(SO<sub>4</sub>)</b>			
(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	1,41E+003	mg/l	93,56 %
H(SO <sub>4</sub> )(NH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	1,26E-001	mg/l	0,01 %
H(SO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	1,11E-001	mg/l	0,01 %
Na(SO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	9,65E+001	mg/l	6,42 %
Celková koncentrace	1,50E+003	mg/l	100 %
<b>(AsO<sub>4</sub>)</b>			
free (AsO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>	1,55E-006	mg/l	0,00 %
H(AsO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	2,62E-001	mg/l	10,98 %
H <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	2,13E+000	mg/l	89,00 %
H <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) (aq)	4,76E-004	mg/l	0,02 %
Celková koncentrace	2,39E+000	mg/l	100 %

## 2.9 Přehled technologií odstraňování fosforu z odpadních vod (Štros, 2013)

V současné době existuje mnoho technologií sloužících k odstranění fosforu, některé mohou být aplikovány v průmyslovém jiné pouze laboratorním měřítku. Fosfor je převáděn do pevné nerozpustné fáze jakou je například anorganická sůl, povrchově aktivní látka

s nasorbovanou vrstvou fosforu, biomasa aktivovaného kalu a jiné. Fosforečnany jsou dále skladovány spalovány nebo použity jako hnojivo.

### **Odstraňování fosforu z odpadní vody srážením**

K odstranění fosforu z odpadní vody pomocí srážení se používají zejména soli železa a hliníku, dvojmocné soli železa a vápníku. Aplikace technologií probíhá jak při čištění průmyslových odpadních vod, tak při čištění komunálních vod.

### **Krystalizace sloučenin fosforu**

Krystalizace fosforečnanu vápenatého na krystalizačních jádrech, což jsou povětšinou částice písku ve fluidním reaktoru. Dále může být použit jako krystalizační jádro magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Tato technologie se využívá především při vyšších koncentracích fosforu v odpadní vodě.

Krystalizace struvitu, jehož složení je  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Voda kontaminovaná fosforečnany je ve vhodném poměru dotována amonným iontem a hořečnatou sloučeninou. Z potenciálních technologií se recyklace fosforu jeví nejslibnější díky excelentním hnojícím vlastnostem.

Existuje řada dalších technologií, které nejsou výrazněji využívány, zejména z ekonomických důvodů.

### **Adsorpce**

Používané sorbenty s vysokou adsorpční kapacitou většinou obsahují kationty Fe, Ca nebo Al, jejichž interakcí s fosforečnany jsou tvořeny minerály, jako je například hydroxylapatit nebo vivianit. Dále interakce vede k výměně povrchovou adsorpcí nebo interní iontové výměně nebo k tvorbě obtížně definovatelných shluků, jež mohou zahrnovat složitější vícesložkovou adsorpci nebo srážení. Tomuto výběru nejlépe odpovídají oxidy železa, popílky, odpadní materiály při těžbě bauxitu a vysokopeční struska. Adsorpcí lze snížit vysoké koncentrace fosforečnanů, nelze však očekávat snížení až na hodnoty mikrogramů na litr.



## **Použití nanočástic**

Využití nanočástic železa pro odstranění sloučenin fosforu in-situ je označováno jako reduktivní metoda. Aplikace železa vede ke snížení koncentrace fosforečnanů, otázkou je jaký mechanismus při snižování koncentrací převažuje. Redukční prostředí pravděpodobně nehraje zásadní úlohu, jedná se o kombinaci reakce fosfátu a uvolňovaných iontů železa, zároveň také adsorpci na povrch hydratovaných oxidů železa. Dobrých výsledků je dosahováno při použití samotného oxidu železa (goethit) ve formě agregovaných nanočástic.

### **2.10 Odstraňování fosforu z odpadní vody srážením**

Je nutno konstatovat, že v odborné literatuře lze nalézt širokou škálu prací, zabývajících se mechanismem srážení, vlivem pH, poměru srážedla k fosforu, srážením směsí činidel, vlivem uhličitanů a kyslíku na srážení a dalšími parametry. Srážecí postup je v naprosté většině prací aplikován na komunální odpadní vody s koncentrací celkového fosforu do 10 mg/l, minoritní část prací používá syntetické roztoky se stejnou koncentrací. Práce, zabývající se srážením koncentrovaných roztoků v řádu stovek mg/l nebyly nalezeny.

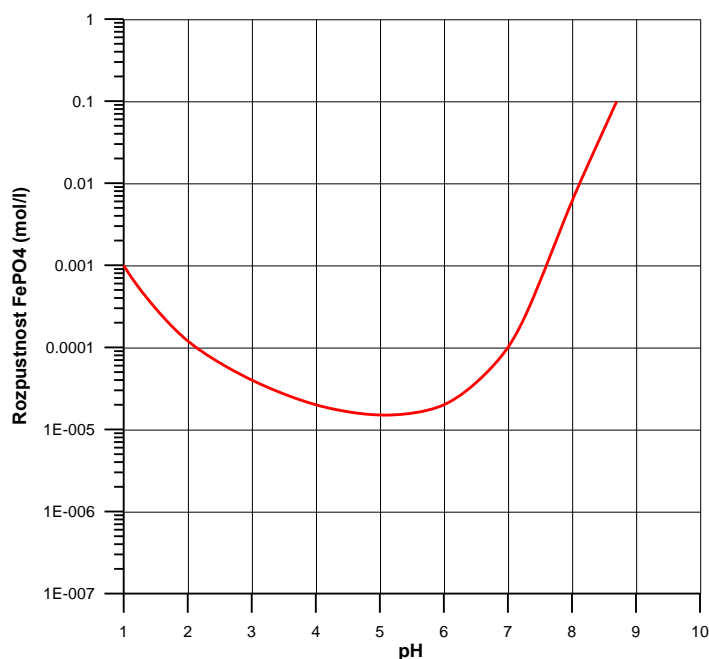
#### **2.10.1 Chemismus srážení fosforečnanů pomocí Fe**

Při srážení fosforečnanů solemi železa připadají dle mocenství železa v použitém srážedle v úvahu sloučeniny  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  a  $\text{FePO}_4$ . Dochází k adsorpci fosforečnanů na povrchu srážedla a ke vzniku různých hydroxid-fosforečnanů složení  $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_2$ .

##### **2.10.1.1 Aplikace $\text{Fe}^{3+}$ (Klimeski, 2007)**

Použití trojmocného železa, převážně ve formě roztoku síranu železitého, je široce používáno v průmyslové praxi.

Rovnovážný diagram rozpustnosti  $\text{FePO}_4$  v čisté vodě ukazuje, že nejnižší zbytkové koncentrace rozpuštěného fosforečnanu je dosahováno při hodnotě pH mezi 5 a 6, rozpustnost  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  je nejnižší v oblasti pH 8 až 9. Při pH 1 je rozpustnost cca 95 mg  $\text{PO}_4^{2-}/\text{l}$ , při pH 5,5 je cca 0,1 mg  $\text{PO}_4^{2-}/\text{l}$ , při pH 7 cca 1 mg  $\text{PO}_4^{2-}/\text{l}$  a při pH 8 až 850 mg  $\text{PO}_4^{2-}/\text{l}$ . Nad hodnotou cca 8,5 ke srážení nedochází. Rozpustnost  $\text{FePO}_4$  v závislosti na hodnotě pH je uvedena na Obr. 6.



Obr. 6 Rozpustnost FePO<sub>4</sub> v závislosti na hodnotě pH

Reálné sraženiny, jak je uvedeno dříve, mají vzhledem k přítomnosti dalších iontů, zejména vápníku a uhličitanu obsahují složité komplexní struktury.

Tvorba hydroxidu železa přispívá k celkovému odstranění fosfátů dvěma způsoby. První proces je tvorba objemných částic sraženiny a druhý je adsorpce fosfátových iontů na částicích povrchu.

Značnou úlohu hraje při srážení ionty železa oxidačně-redukční rovnováha (tedy oxidačně-redukční potenciál ORP), který může zásadně ovlivnit rovnováhu, respektive poměr Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup>. Standardní ORP této oxidačně-redukční reakce Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> ↔ Fe<sup>2+</sup> je +0,771 V.

Pokud má být dosaženo dostatečné účinnosti srážení, je nutno dávkovat srážedlo ve vyšším stechiometrickém poměru, než 1. V případě železa jsou v literatuře udávány hmotnostní poměry P/Fe v poměrně širokém rozmezí, a to 1 : 2,7 až 1 : 6.

### 2.10.1.2 Aplikace Fe<sup>2+</sup>

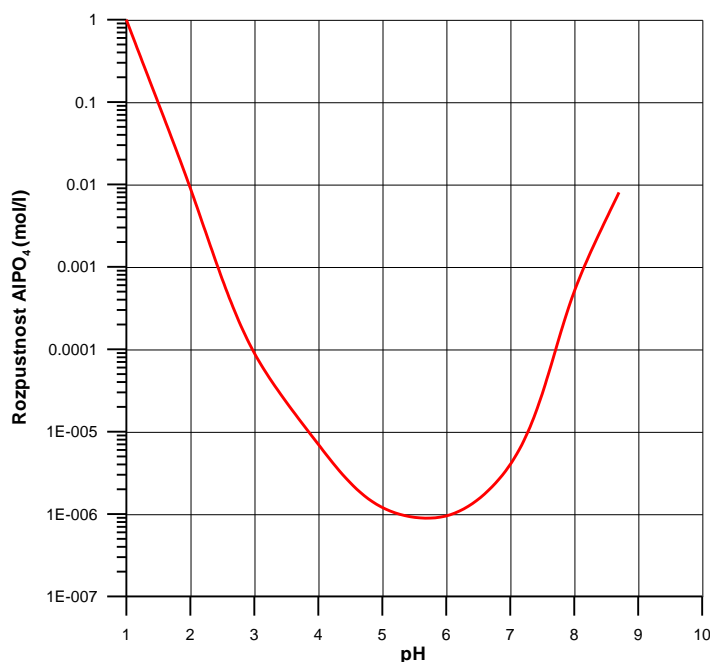
Aplikace dvojmocného železa pro srážení fosforečnanů je podstatně méně frekventovaná a dostupné údaje jsou poměrně kusé a stejně, jako v případě srážení trojmocným železem se týkají pouze odpadních vod s koncentrací fosforečnanů do 20 mg/l a to jak pro případ vod bez i s rozpuštěným kyslíkem.

### 2.10.2 Chemismus srážení fosforečnanů pomocí Al (Klimeski, 2007)

Zdrojem hlinitého iontu může být síran hlinitý, chlorid hlinitý nebo hlinitan sodný proměnlivého složení ( $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ).

Reakce vysrážením solí Al jsou doprovázeny snížením alkality. Rovnovážný diagram pro  $\text{AlPO}_4$  ukazuje, že nejnižší koncentrace fosfátu v roztoku může být dosaženo mezi pH 5 a 7, nejnižší rozpustnost  $\text{Al}(\text{OH})_3$  je mezi pH 5,5 a 7,5. Nejnižší zbytkové koncentrace rozpuštěného fosforečnanu při hodnotě pH mezi 5 a 6, rozpustnost  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  je nejnižší v oblasti pH 8 až 9. Při pH 1 je rozpustnost cca 95 mg  $\text{PO}_4^{2-}/\text{l}$ , při hodnotě pH 6,5 je cca  $10^{-6}$  mol $\text{PO}_4^{2-}/\text{l}$ , (cca 0,1 mg/l) a mimo tuto oblast řádově roste, stejně jako u fosforečnanu železitého. Nad hodnotou cca 8,5 ke srážení nedochází.

Rozpustnost  $\text{AlPO}_4$  v závislosti na hodnotě pH je uvedena na Obr. 7.



Obr. 7 Rozpustnost  $\text{AlPO}_4$  v závislosti na hodnotě pH

Reálné sraženiny, jak je uvedeno dříve, mají vzhledem k přítomnosti dalších iontů, zejména vápníku a uhlíčitanu obsahují složité komplexní struktury.

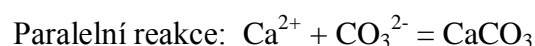
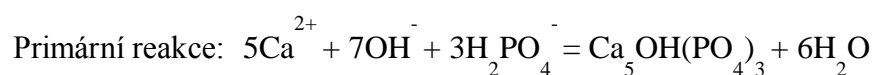
Ve srovnání s analogickou závislostí rozpustnosti  $\text{FePO}_4$  je rozpustnost  $\text{AlPO}_4$  o jeden řád nižší. Tvorba hydroxidu hlinitého přispívá k celkovému odstranění fosfátů dvěma způsoby.

První proces je tvorba objemných částic sraženiny a druhý je adsorpce fosfátových iontů na částicích povrchu.

Pokud má být dosaženo dostatečné účinnosti srážení, je nutno dávkovat srážedlo ve vyšším stechiometrickém poměru, než 1. V případě hliníku jsou v literatuře udávány hmotnostní poměry P/Al přibližně 1 : 1,5.

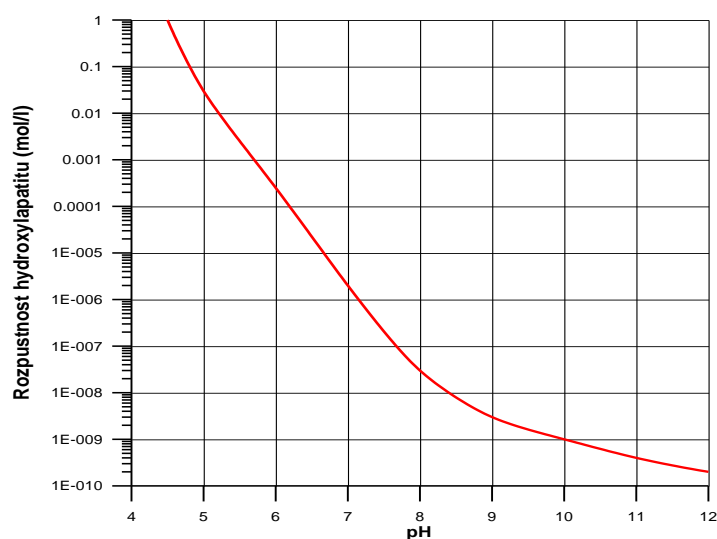
### 2.10.3 Srážení fosforečnanů Ca (Klimeski, 2007)

Srážení vápníkem se provádí přidáním CaO nebo Ca(OH)<sub>2</sub> a je velmi závislé na hodnotě pH. Tento proces může být popsán podle následujících reakcí:

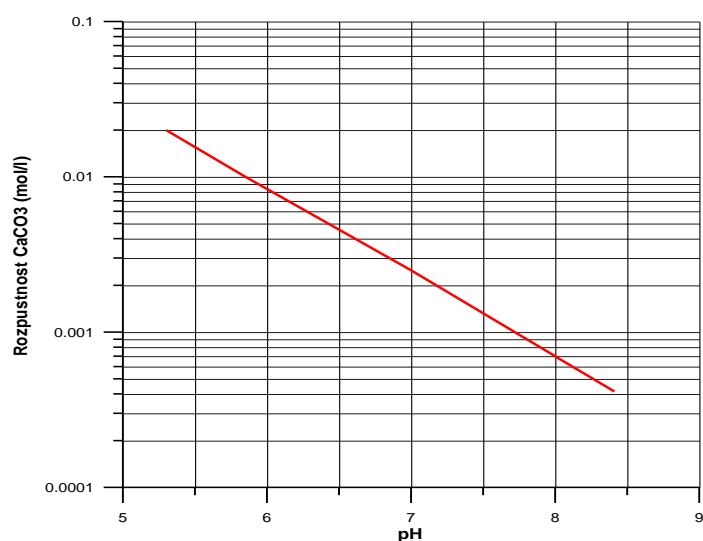


Sloučenina, vytvářená v první reakci je hydroxylapatit (v reálných podmínkách Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>). V systému Ca-PO<sub>4</sub>-CO<sub>3</sub>-H<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O konkuruje vzniku fosforečnanu vápenatého srážení CaCO<sub>3</sub> mezi pH 8 a 11.

Rozpustnost hydroxylapatitu a uhlčitanu vápenatého jsou uvedeny na Obr. 8 a Obr. 9. Rozpustnost obou sloučenin klesá s rostoucí hodnotou pH.



Obr. 8 Rozpustnost hydroxylapatitu Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> v závislosti na hodnotě pH



Obr. 9 Rozpustnost CaCO<sub>3</sub> v závislosti na hodnotě pH

Chemie srážení je značně komplikovaná a vzniká několik tuhých fází – vedle hydroxylapatitu též Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaH(PO<sub>4</sub>), možným prekursorem hydroxylapatitu je Ca<sub>4</sub>H(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Během srážení dochází k vzájemné transformaci sloučenin. Výsledná sraženina je obvykle směsí CaH(PO<sub>4</sub>) a hydroxylapatitu s poměrem Ca : P od 1,3 do 2,0.

#### 2.10.4 Srážení fosforečnanů Mg (Pitter, 1999)

Chemie srážení fosforečnanů pomocí hořčíku je jednodušší než u vápníku. Vzniká buď trifosforečnan hořečnatý [Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], nebo při vyšší koncentraci amoniakálního dusíku fosforečnan amonnohořečnatý MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. K vyloučení MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> dochází v rozmezí hodnot pH asi od 8,5 do 12.

#### 2.10.5 Dílčí závěry

Z teoretického hlediska jsou popsány obecné zákonitosti srážení fosforečnanů solemi železa, hliníku, hořčíku a vápníku.

Z hlediska sanace podzemní kontaminace a.s. Fosfa se jako rozhodující ukazují skutečnosti:

- Při reakci se solemi Fe, Al a Mg dojde k významnému posunu hodnoty pH do kyselé oblasti. V případě použití hlinitých solí bez neutralizace ke srážení fosfátu nedojde, nebo jen v malé míře.
- Rozpustnost fosforečnanu hlinitého je přibližně o jeden řád nižší, než fosforečnanu železitého. Můžeme předpokládat, že hliník bude srážet efektivněji než železo.
- Pro imobilizaci fosforečnanu v podzemí by bylo nutno alternativně:
  - vyvinout technologii, umožňující vtláčení solí Fe nebo Al s následnou neutralizací na definovanou hodnotu pH.
  - použít suspenzi hydroxidu vápenatého.

Jako reálná se jeví pouze možnost druhá.

### **2.11 Adsorpce fosfátu na aktivních materiálech (Douglas, 2004)**

Pevná fáze (absorbent) je často využívána při odstraňování fosforu v různých aplikacích jak při čištění odpadních vod, tak v procesech úpravy pitné vody. Některé z nejčastěji používaných sorbentů jsou:

- přirozeně se vyskytující minerály z půdy (např. Fe-oxidy/oxyhydroxidy, allophone)
- přirozeně se vyskytující poly-minerální zeminy nebo písky
- přirozeně se vyskytující minerály z nerostných surovin (např. wollastonite, vápenec) nebo jiných přírodních materiálů (např. břidlice, serpentinit,)
- syntetické analogy přírodních minerálů vyrobená v experimentální nebo průmyslovém měřítku (např. polymerní hydrogely, hydrotalcity)
- keramzit a jeho agregáty
- odpadní materiály z průmyslových procesů, které adsorbují fosfát nebo které mohou být dále upraveny za účelem zlepšení jejich sorpční kapacity (např. ocelové strusky, vysokopecní struska),
- synteticky připravené sorpční materiály, včetně nano-forem, zejména oxidu železa, agregovaných nanočástic oxidu a hydroxidů železa, Fe<sup>0</sup> aj,
- směsi výše uvedených sorbentů s aktivním uhlím.



- Klinoptilolit – přírodní zeolitový adsorbent, ložisko v Castle Creek, Idaho, USA; granulometrie: 0,2–0,5 mm.
- Bentonit – Na-Ca jílový minerál. Obsah montmorillonitu v bentonitu cca 40 %, ložisko v okrese Žiar nad Hronom, granulometrie: < 0,2 mm.
- Alginit – přírodní materiál bohatý na organickou hmotu, převážně z těl uhynutých řas (algae), ložisko Pinciná u Lučence; granulometrie: 0,2–0,5 mm.
- Slovakit – komerční geokompozitní prefabrikát, vyrobený z domácích surovin, jako jsou dolomit, bentonit, diatomické jíly, alginit a zeolit, zpevněný cementovou pastou a tlakem; granulometrie: 0,2–0,5 mm.

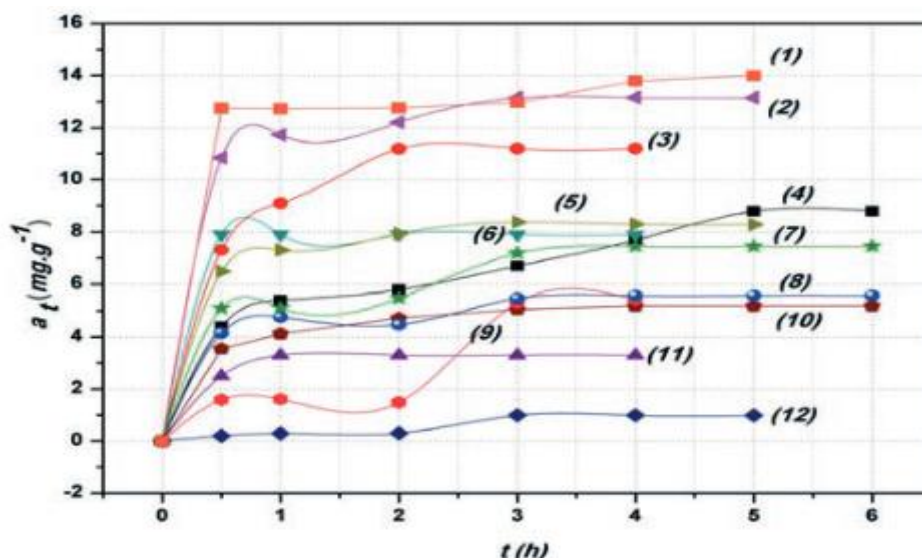
Kapacity (mg/g) a účinnosti adsorpce jsou uvedeny v tabulce Tab. 5.

Tab. 5 Přehled rovnovážné adsorpční kapacity a účinnosti jednotlivých adsorbentů

Adsorbent	a (mgPO <sub>4</sub> /g)	Účinnost %
tuzemský klinoptilolit	8,8	28,1
čínský klinoptilolit	5,6	17,9
americký klinoptilolit	7,4	23,9
Bentonit	22,6	43,7
Alginit	5,2	17,0
Slovakit	11,2	35,3

Adsorpční kapacita jednotlivých adsorbentů v závislosti na čase je uvedena v následujícím grafu na Obr. 10.





Obr. 10 Kinetika adsorpce adsorbentů při laboratorní teplotě 25°C [adsorbenty: bentonit (1), GEH<sub>104</sub>(2), Slovakit(3), zeolit SR(4), GEH<sub>102</sub>(5), zeolit\_NZ (6), zeolit\_USA (7), zeolit CN (8), kombinovaný chito-san-zeolitový produkt (9), alginit (10), Calsit (11), troska z Číny (12)]

Jak je z grafu patrné, adsorbenty bentonit, GEH<sub>104</sub> a Slovakit se ukazují být jako nejúčinnější.

Závěry autorů:

- zeolity typu klinoptilolit v dostatečné míře odstraňují PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na základě tvorby externího precipitátu Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,
- nejvyšší adsorpční kapacita pro odstraňování fosforečnanů byla dosažena na adsorbentu bentonit -  $c_{rovň} = 22,6 \text{ mg.g}^{-1}$ .

### 2.11.2 Jíly (Lake, a další, 1977)

Z jílovitých materiálů studovali autoři vliv teploty, solnosti a hodnoty pH na adsorpční proces přírodních minerálů:

- chlorit
- illit
- kaolinit
- montmorilonit

Z jílových minerálů klesla adsorpce fosforečnanu v tomto pořadí: chloritanu > illit > kaolinit.

Vliv pH na adsorpci fosfátů na jílových minerálech byla stanovena na základě porovnání výše adsorpce při pH 6 a při pH 8. Zvýšením pH klesá adsorpce na všech čtyřech jílech v rozmezí 9 až 22 %. Teplota a solnost adsorpci významně neovlivňují. Vliv koncentrace fosforečnanu byl sledován v rozmezí 5 až 50  $\mu\text{M}$  P/l. Pro přepočítání jednotek  $1 \mu\text{g M P/l} = 0,031 \text{ mg/l}$ .

### **Andosol** (Douglas, 2004)

Andosoly vznikají z poměrně mladých vulkanických pyroklastik zvláště v tropickém a subtropickém podnebí. Andosoly se vyznačují velice nízkou objemovou hmotností. Jsou rozšířeny zejména v tropických a subtropických oblastech s recentní sopečnou činností.

Dominantní jílové minerály v Andosolech jsou allophan, imogolite, ferrihydrite, a halloysit.

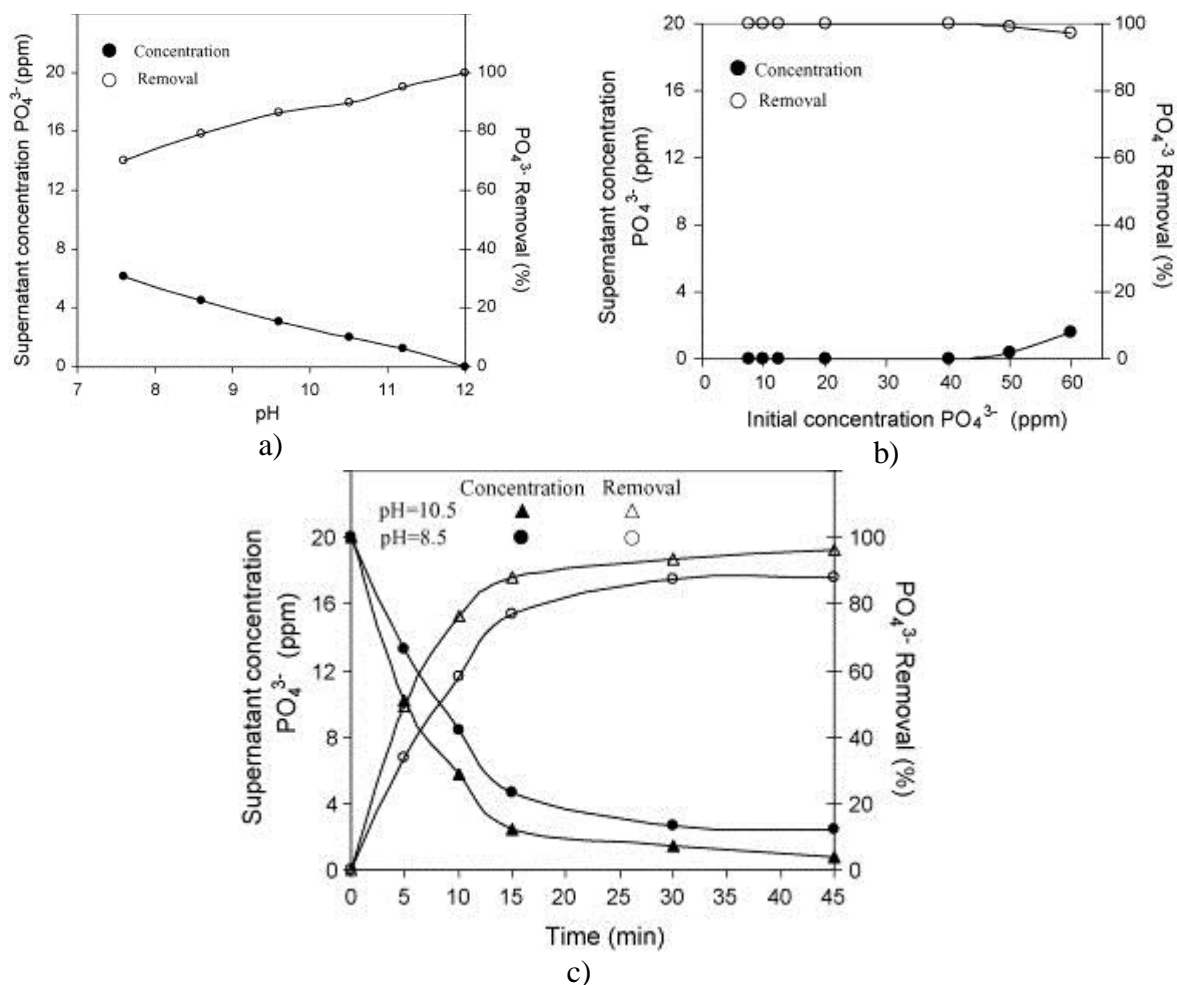
- Alofan je minerál, obsahující hydratované oxidy hliníku a oxid křemičitý. Poměr mezi Al a Si je poněkud proměnný, nejčastěji 1 až 2, ale byly zaznamenány i hodnoty < 1. Tyto minerály mají extrémně velký specifický povrch a vysoký záporný náboj, který je závislý na pH.
- Imogolit má obvykle poměr Al/Si blízký 2 a vykazuje podobné vlastnosti jako allophane. Má však vláknitou strukturu.
- Halloysit je křemičitý minerál, podobný kaolinitu.

Obecně platí, že vysoký obsah těchto složek v kombinaci s vysokým měrným povrchem dává předpoklad, že sorpce fosforečnanu bude probíhat efektivně.

### **Vápenec** (Karageorgiou, a další, 2007)

Na základě studií reakce vápence s roztoky fosforečnanu se konstatuje, že rozhodujícím mechanismem je adsorpce fosforečnanu na povrchu částic vápence, nikoliv tvorba nerozpustných fosforečnanů vápenatých a dalších definovaných sloučenin Ca-PO<sub>4</sub>.

Obecné trendy při použití vápence jsou graficky uvedeny na Obr. 11.



Obr. 11 Základní závislosti adsorpce fosforečnanů na přírodní kalcit: a) vliv pH na adsorpci fosforečnanu na kalcitu a koncentrace supernatanu; b) kinetika adsorpce fosforečnanu na kalcit; c) kinetika adsorpce fosforečnanu při pH=12

### 2.11.3 Odpadní materiály z průmyslových procesů

#### Struska s obsahem železa

Dle laboratorních pokusů (BAKER, a další, 1998) bylo zjištěno, že železitá struska z oxidačních procesů může být využita pro odstranění fosforu z vody v režimu on-site. Studie ukázaly, že účinnost může být vyšší než 99 % při koncentraci fosforečnanu do 10 mg/l do 1 h od kontaktu. Byla posuzována i možnost aplikace na čištění podzemních vod, a to pomocí kolony obsahující 50 % hmotn. křemičitého písku, 45 % hmotn. vápence, a nejméně 5 % strusky Fe/CaO. Koncentrace fosfátu byla pouze 3,3 mg/l, účinnost se pohybovala > 90 %.

## **Popílky**

Kinetiku a zejména adsorpční kapacitu potvrzuje řada autorů, jak např. uvádí (SUBRAMANIAN, a další, 2001) popisují adsorpci fosforečnanu z roztoku o koncentraci 50 mg/l, zjistili rovnovážnou kapacitu 1,38 mg P/g popílku (tj. cca 4,39 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/l).

Autoři uvádějí též závěry dřívějších prací:

- Odstraňování fosforu z odpadních vod pomocí popílku s vysokým obsahem vápníku - odstraňování fosforu vyšší než 99 %.
- Dávkové experimenty fosforu popílku s nízkým obsahem vápníku – odstranění P v řádu 100 % a 75 % pro roztoky obsahující 50 a 100 mg P / l.
- Dávkové experimenty pro imobilizaci fosfátů adsorpcí na popílek – odstranění až 80 %.
- Zlepšené odstraňování fosforečnanů pískovou filtrací pomocí popílku - odlučovač popílku s velmi vysokou kapacitou adsorpce 13,7 mg P / g popílku.
- Dávkové experimenty odstranění fosforečnanu pomocí popílku - účinnost odstranění fosforu > 95 %, adsorpční kapacita 1,4 mg P / g popílku.

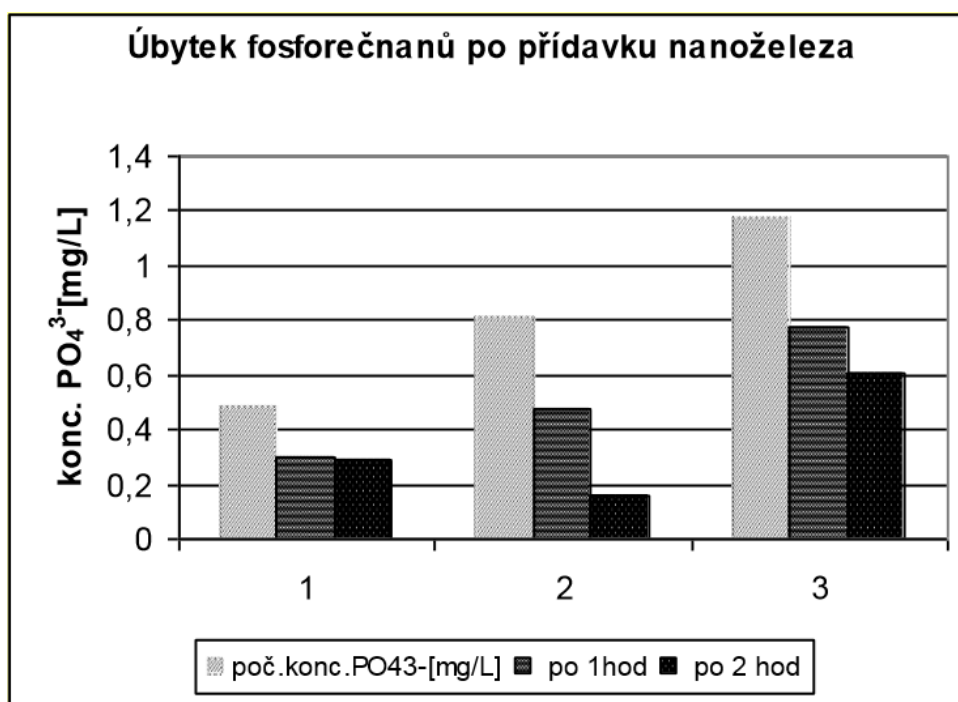
Problematika použití popílku byla též součástí práce (Hodossyová, a další, 2013). Pokusy byly vedeny za stejných podmínek, jako u přírodních materiálů.

Charakteristika sorbentu: odpadové popílky z tepelných elektráren, obsahující převážně hlinitokřemičitany; granulometrie: < 0,2 mm. Byla zjištěna velmi nízká rovnovážná sorpční kapacita na úrovni cca 1 mgPO<sub>4</sub>/g a oproti přírodním materiálům i přibližně čtyřikrát pomalejší kinetika.

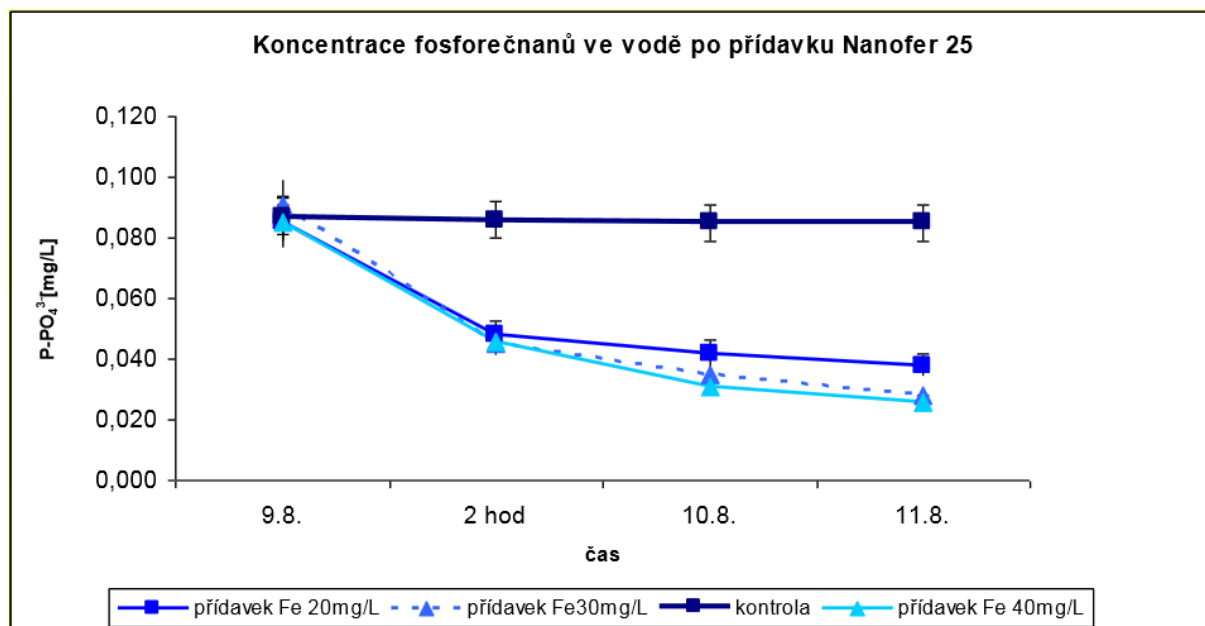
### **2.11.4 Sorpční materiály na bázi železa včetně nanomateriálů**

#### **Nulamocné nanoželezo**

Orientační pokusy se snižováním koncentrace fosforečnanů pomocí nanoželeza jsou popsány v (Maršálková, a další). Pro pokusy byl použit materiál firmy NanoIron, sférické částice, granulometrie d<sub>50</sub><50 nm, měrný povrch >25 m<sup>2</sup>/g. Koncentrace fosforečnanů nepřesáhla 1,2 mg/l. Využitelné výsledky jsou uvedeny na Obr. 12 a Obr. 13.



Obr. 12 Úbytek fosforečnanů po přidavku železa



Obr. 13 Koncentrace fosforečnanů ve vodě po přidavku Nanofer 25

Z obrázků je patrné, že účinnost odstranění fosforečnanů pomocí Fe<sup>0</sup> není efektivní.

## Oxidy, hydroxidy a hydroxidy železa (BARBER, 2002)

Literární údaje o adsorpční kapacitě před rokem 2002 jsou uvedené v Tab. 6.

Tab. 6 Literární údaje o adsorpční kapacitě Fe minerálů před rokem 2002

Absorbent	P – adsorpční kapacita
	$\mu\text{M}/\text{m}^2$
Hematit	0,2–1,7 (1 den)
	0,8–4,1 (75 dnů)
	2,6 (průměr)
ferrihydrit gel	643–1020
Goethit	2,5
Maghemit	2,1–2,6
Akaganeite	6,2
Lepidokrokoit	2,4–2,5
Feroxyhit	2,5
amorfní oxid železitý	3,1

Autory naměřené výsledky adsorpce jsou uvedené v Tab. 7.

Tab. 7 Údaje o adsorpční kapacitě Fe minerálů

absorbent	Měrný povrch	Maximum adsorpce
	$(\text{m}^2/\text{g})$	$(\mu\text{mol PO}_4/\text{m}^2)$
Sulfate green rust*	2,56	343,23
Přírodní magnetit	0,13	104,69
Natural siderite	0,27	99,89
Syntetický magnetit	1,74	19,86
Syntetický siderit	63,05	15,19
Ferrihydrite-pokrytý písek	2,28	6,31
Ferrihydrit suspenze	200	5,19
Goethit písek	2,39	1,98
Lepidokrokoit	75,21	1,65

Parametry Langmuirovy isotermy jsou uvedené v Tab. 8.

Tab. 8 Konstanty Langmuirovy isotermy

Absorbent	$C_{rov\text{n}}$	$K_L$
	$\mu\text{M/g}$	-
Ferrihydrit suspenze	1022,32	0,145
Syntetický siderit	974,94	0,04
Lepidokrokit	122,99	0,163
Syntetický magnetit	34,11	0,0407
Ferrihydrite-pokrytý písek	14,11	0,042
Goethit písek	4,63	0,145

Adsorpční isotermy byly proměřeny v rozsahu 0 až 1400  $\mu\text{M PO}_4$  (0 až 133 mg/l)

#### **Komerčně vyráběné sorbenty na bázi oxidů železa** (Sperlich, 2010)

V technologické praxi odstraňování těžkých kovů, arsenu a fosforečnanů jsou používány komerčně vyráběné sorbenty na bázi oxidů železa. Za standard jsou považovány:

- GEH<sub>102</sub> – granulovaný hydroxid železa, vyvinutý na selektivní adsorpci těžkých kovů a arzenu z odpadních vod. Dodavatelem GEH<sub>102</sub> je Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrück, Německo; Granulometrie: < 0,2 mm, S(BET): 220 m<sup>2</sup>/g.
- GEH<sub>104</sub> – adsorbent na podobné bázi jako GEH<sub>102</sub> s aktivním Fe(OH)<sub>3</sub> a -FeOOH (akagenit), speciálně aktivovaný na odstraňování fosforečnanů z odpadních vod; granulometrie: < 0,2 mm, S(BET): 220 m<sup>2</sup>/g. Výrobce jako GEH<sub>102</sub>.
- FerroSorp Plus, dodává Zeolith Umwelttechnik GmbH (Waldsassen, Německo), zrnitý adsorbent na bázi železitého hydroxidu. Výrobce udává zrnitostní škálu 0,5–2,0 mm a obsah vody 10–15 %.
- Bayoxide E33 (Lanxess AG, Leverkusen, Německo) je syntetický hydroxid železitý, kterým je goethit (-FeOOH). Specifikace výrobce udává zrnitostní rozmezí 0,5–2,0 mm a obsah vody 20 %. Specifický povrch je 120–200 m<sup>2</sup>/g.
- GFH je agregovaný ferrihydrit, komerční výrobek firmy Siemens a je tvořen granulovanými oxidy železa. Vážený střední objemový průměr 23  $\mu\text{m}$ , při pH 6 se velikost agregátu zvyšuje na 42  $\mu\text{m}$ .

- Preparáty GEH, prostudovány v práci (Hodossyová, a další, 2013). Přehled rovnovážné kapacity je uveden v Tab. 9 a vyhodnocení kinetických závislostí v Tab. 10.

Tab. 9 Přehled rovnovážné adsorpční kapacity a účinnosti jednotlivých adsorbentů

Adsorbent	a (mgPO <sub>4</sub> /g)	Účinnost %
GEH 102	8,3	26,5
GEH 104	13,2	42,1

Tab. 10 Vyhodnocení kinetických závislostí adsorpce PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

Adsorbent	Pseudo-první řád		Pseudo-druhý řád		τ* hod
	K <sub>1</sub>	C <sub>rovN</sub>	K <sub>2</sub>	C <sub>rovN</sub>	
GEH <sub>102</sub>	2,937	8,16	0,675	8,66	1
GEH <sub>104</sub>	3,455	12,81	5,539	13,40	1

a) GFH (SEMIAT)

- Kinetika adsorpce na Agg.Fe probíhá ve dvou fázích – z počátku probíhá adsorpce na vnější povrch, druhá fáze představuje vnitřní mikroporézní adsorpční proces spojený s difuzí v sorbentu.

b) FerroSorp Plus a Bayoxide E33 – nenalezeny podrobnější údaje.

### 2.11.5 Dílčí závěry

Sorpce fosforečnanů na povrchově aktivních materiálech je poměrně rozšířenou metodou, aplikovanou v průmyslové praxi na vody s nízkým obsahem fosforečnanů, a to běžně v rozmezí 0,1 až 10 mg/l, sorpce fosforečnanů z roztoků o vyšší koncentraci jsou výjimečné a spíše na úrovni studií.

Sorpce na aktivních materiálech je obecně dostatečně účinná, ale i relativně dobré sorbenty jsou brzo vyčerpány. Sorpci by bylo možné použít pouze ve fázi dočištění při nízkých koncentracích fosforečnanu v roztoku, z manipulačního hlediska spíše v zařízení kolonového typu z důvodu snadnější výměny náplně.



### 3 LABORATORNÍ OVĚŘENÍ MOŽNÝCH ŘEŠENÍ STABILIZACE

V experimentální části byl prověřován průběh srážecích reakcí, které by mohly být využity pro vytváření nerozpustných sloučenin vtláčením vhodného srážecího činidla do míst s vysokou koncentrací fosforečnanu. Látky experimentálně prověřované byly vybrány na základě výsledků numerických hydro-chemických modelů, připravených Ing. Antonínem Štroseem. Numerické modely nejsou v práci uvedeny, jelikož jsou nad rámcem této práce, jejíž hlavním předmětem je prověření vlastností vybraných látek. Veškeré experimenty byly prováděny na vzorku podzemních vod odebraném na lokalitě.

#### 3.1 Reakce podzemní vody se solemi Al, Fe a hydroxidem vápenatým

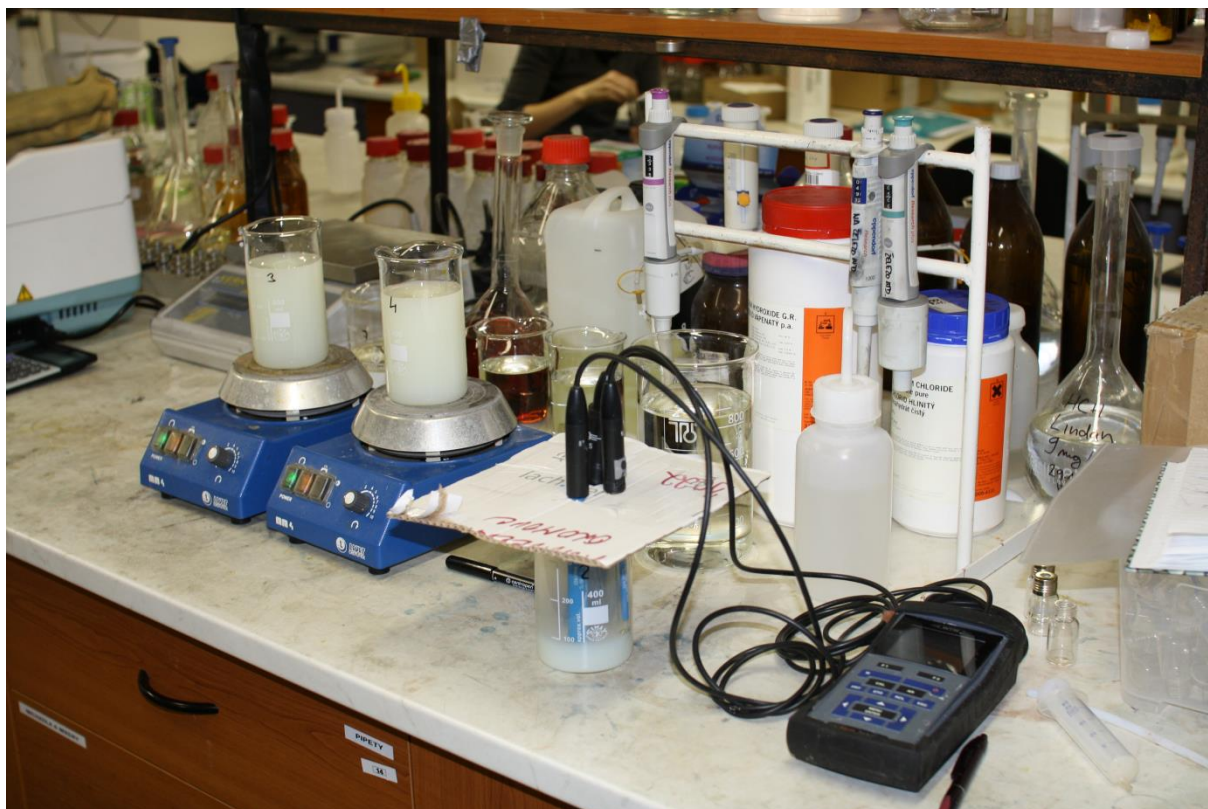
V této části experimentální části budou testovány srážecí účinky solí Al, Fe a hydroxidu vápenatého.

##### 3.1.1 Srážení pomocí solí $\text{Fe}^{3+}$

Tento experiment prověří schopnost  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  srážet fosforečnany ze vzorku podzemní vody odebrané na lokalitě.

##### 3.1.1.1 Provedení laboratorních pokusů

Vzorek vody o objemu 300 ml byl umístěn na magnetickou míchačku. Analyticky zjištěná koncentrace  $\text{PO}_4$  byla 705 mg/l, tj. 7,42 mmol/l. Za stálého míchání byl nadávkován roztok síranu železitého v koncentraci 9 400 mg/l a ponechán reagovat cca 15–20 minut za vzniku sraženiny. Ve vzorku byla změřena hodnota pH, ORP a vodivost. Poté byla suspenze ponechána gravitační sedimentaci po dobu cca 0,5 hod a sliv byl podroben kontrolní filtraci a následně analyzován. Bylo provedeno 7 paralelních pokusů s přídatkem  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  se zvýšením molárního poměru Fe/ $\text{PO}_4$  cca 0,29 až 3,22 oproti přirozené koncentraci železa (která je zanedbatelná), označení vzorků Fe1 až Fe10. Paralelně bylo provedeno srážení stejnou metodou s tím, že byla upravena hodnota pH vápenným mlékem na hodnotu 7,2 +/- 0,2 pomocí 5% suspenze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Laboratorní uspořádání je patrné z obrázku Obr. 14.



Obr. 14 Laboratorní uspořádání testů srážení

### 3.1.1.2 Výsledky

Souhrnné výsledky jsou uvedeny v tabulkách Tab. 11 a Tab. 12 (parametry pH, ORP a vodivost) a Tab. 13 a Tab. 14 Závislost koncentrace fosfátu na dávce  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  v dekontaminované vodě je uvedena na Obr. 15

Tab. 11 Závislost pH, ORP a vodivosti na přídávku srážedla  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (bez neutralizace)

Vzorek	Přídavek Fe/ $\text{PO}_4$	pH	ORP	vodivost
	mmol/mmol	-	mV	mS/cm
Fe 1	0,554/2,226	2,83	388	5,15
Fe 2	1,108/2,226	2,42	430	5,95
Fe 3	1,662/2,226	2,22	463	6,77
Fe 4	2,216/2,226	2,06	515	7,53
Fe 5	2,770/2,226	2,00	562	7,95
Fe 6	3,324/2,226	1,95	579	8,19
Fe 10	6,149/2,226	1,93	622	8,59

Tab. 12 Závislost pH, ORP a vodivosti na přídávku srážedla  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  neutralizace  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Vzorek	Přídavek Fe/ $\text{PO}_4$	pH	ORP
	mmol/mmol	-	mV
Fe 1N	0,554/2,226	7,00	66
Fe 2N	1,108/2,226	7,02	59
Fe 3N	1,662/2,226	7,40	51
Fe 4N	2,216/2,226	7,30	50
Fe 5N	2,770/2,226	7,11	56
Fe 6N	3,324/2,226	7,00	55
Fe 10N	6,149/2,226	7,40	57

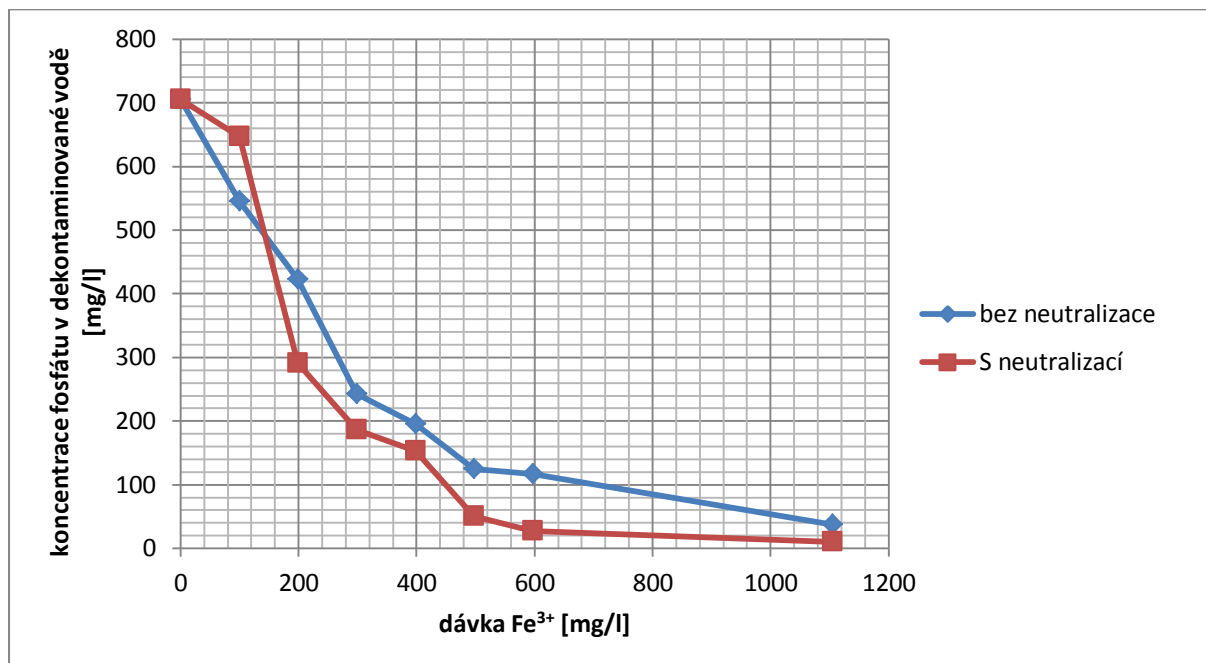
Tab. 13 Výsledky chemických analýz kapalné fáze (bez neutralizace)

vzorek	Přídavek Fe/ $\text{PO}_4$	Koncentrace složky v kapalné fázi		
		Fe	$\text{PO}_4$	$\text{SO}_4$
		mg/l	mg/l	mg/l
Fe 1	0,554/2,226	1,20	545	2375
Fe 2	1,108/2,226	2,66	423	3000
Fe 3	1,662/2,226	7,36	243	3109
Fe 4	2,216/2,226	23,82	195	3927
Fe 5	2,770/2,226	83	125	4566
Fe 6	3,324/2,226	170	117	5534
Fe 10	6,149/2,226	748	37,7	3865

Tab. 14 Výsledky chemických analýz kapalné fáze, neutralizace  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Vzorek	Přídavek Fe/ $\text{PO}_4$	Koncentrace složky v kapalné fázi			Spotřeba $\text{Ca}(\text{OH})_2$
		Fe	$\text{PO}_4$	$\text{SO}_4$	
		mg/l	mg/l	mg/l	
Fe 1N	0,554/2,226	0,06	646,4	2231	625
Fe 2N	1,108/2,226	0,04	290,6	2500	650
Fe 3N	1,662/2,226	0,14	186,2	2767	700
Fe 4N	2,216/2,226	0,04	152,7	3004	780
Fe 5N	2,770/2,226	0,05	50,9	3337	835
Fe 6N	3,324/2,226	0,03	26,9	3565	930
Fe 10N	6,149/2,226	0,04	10,0	4535	1495

V oblasti vysokých přídavků  $\text{Fe}^{3+}$  (nad Fe 6N) je překročen součin rozpustnosti síranu vápenatého a část síranu je vázána jako  $\text{CaSO}_4$  dihydrát.



Obr. 15 Závislost koncentrace fosforečnanu v dekontaminované vodě na dávce  $\text{Fe}^{3+}$

Na základě výsledků lze konstatovat:

- Pokles hodnoty pH je značný již při malých dávkách srážedla a v případě přebytku srážedla již k poklesu nedochází.
- Ukazuje se, že v reálném roztoku podzemní kontaminované vody s koncentrací fosforečnanu na úrovni cca 700 mg/l a hodnotou pH na úrovni cca 2,0 je dosaženo maximální účinnosti cca 90–92 % při dávce síranu železitého 1000–1200 mg/l.

Metoda srážení pomocí síranu železitého nelze označit jako je potenciální metodou pro kolmataci ložiska.

### 3.1.2 Srážení pomocí $\text{Al}^{3+}$

Tento experiment prověří schopnost  $\text{AlCl}_3$  srážet fosforečnany ze vzorku podzemní vody odebrané na lokalitě.

#### 3.1.2.1 Provedení laboratorních pokusů

Vzorek vody v objemu 300 ml byl umístěn na magnetickou míchačku. Analyticky zjištěná koncentrace  $\text{PO}_4$  byla 705 mg/l, tj. 7,42 mmol/l. Za stálého míchání byl nadávkován roztok chloridu hlinitého v koncentraci 4 527 mg/l (a ponechán reagovat cca 15–20 minut. Vzhledem k tomu, že hodnota pH velmi rychle po přidavku hliníku poklesla, a to pod hodnotu 3, nedošlo k pozorovatelnému vzniku sraženiny. Je zřejmé, že nelze očekávat využitelnost hlinitých solí ke kolmataci ložiska, bylo rozhodnuto pracovat v oblasti neutrálního prostředí, kde je také nejvyšší pravděpodobnost srážení  $\text{AlPO}_4$ . Byla upravena hodnota pH pomocí roztoku NaOH o koncentraci 0,8% hmotnostních pod hodnotu 7,8, kdy dochází k opětovnému rozpouštění  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Ve vzorku byla změřena hodnota pH před a po úpravě pomocí NaOH, ORP a vodivost. Poté byla suspenze ponechána gravitační sedimentaci po dobu cca 0,5 hod a sliv byl podroben kontrolní filtraci a následně analyzován. Bylo provedeno 7 paralelních pokusů s přidavkem  $\text{AlCl}_3$  se zvýšením molárního poměru  $\text{Al}/\text{PO}_4$  cca 0,29 až 3,22 oproti přirozené koncentraci hliníku, označení vzorků A11 až A110.

#### 3.1.2.2 Výsledky

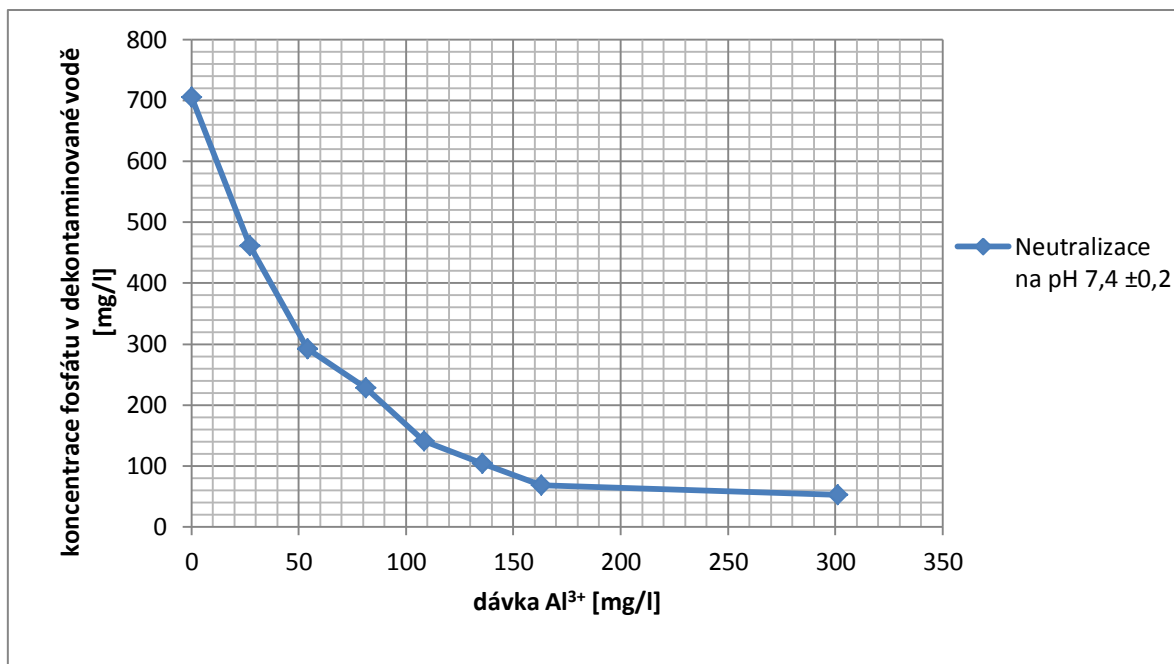
Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 15 (parametry pH, ORP a vodivost) a Tab. 16 (výsledky chemických analýz). Závislost koncentrace fosfátu na dávce  $\text{AlCl}_3$  v dekontaminované vodě je uvedena na Obr. 16.

Tab. 15 Závislost pH, ORP a vodivosti na přidavku srážedla  $\text{AlCl}_3$

Vzorek	Přídavek $\text{Al/PO}_4$	pH		Přídavek 0,8%	ORP		Vodivost (bez úpravy pH)
		Před úpravou	Po úpravě	NaOH	Před úpravou pH	Po úpravě pH	
	mmol/mmol	-	-	MI	mV	mV	mS/cm
Al 1	0,453/2,226	3,53	7,49	16,3	130	66,2	5,23
Al 2	0,905/2,226	3,04	7,56	22,0	118	70,4	5,43
Al 3	1,358/2,226	2,82	7,51	27,0	228	64,6	5,73
Al 4	1,811/2,226	2,69	7,43	30,0	212	76,1	5,97
Al 5	2,264/2,226	2,60	7,44	34,3	241	66,3	6,20
Al 6	2,719/2,226	2,55	7,40	39,2	219	67,1	6,50
Al 10	5,025/2,226	2,30	7,51	70	223	65,3	7,73

Tab. 16 Výsledky chemických analýz kapalné fáze, neutralizováno na pH 7,3–7,6

Vzorek	Přídavek $\text{Al/PO}_4$	Koncentrace složky v kapalné fázi		
		Al	$\text{PO}_4$	Cl
	mmol/mmol	mg/l	mg/l	mg/l
Al 1N	0,453/2,226	2,15	461	192
Al 2N	0,905/2,226	0,03	292	320
Al 3N	1,358/2,226	0,16	228	461
Al 4N	1,811/2,226	0,12	141	590
Al 5N	2,264/2,226	0,11	104	732
Al 6N	2,719/2,226	0,10	68,5	854
Al 10N	5,025/2,226	0,45	53,0	1501



Obr. 16 Závislost koncentrace fosfátu v dekontaminované vodě na dávce Al<sup>3+</sup>

Na základě výsledků analýz lze konstatovat:

- Pokles hodnoty pH je značný již při malých dávkách srážedla a v případě přebytku srážedla již k poklesu nedochází.
- Při dosažených hodnotách pH bez neutralizace (vzorky Al 1 až Al 5) nedochází k pozorovatelnému srážení hydratovaných oxidů hliníku ani k pozorovatelné tvorbě AlPO<sub>4</sub>. Pouze v případě vzorku Al 1 se objevil slabý rozptyl světla při prosvícení.
- Ukazuje se, že v reálném roztoku podzemní kontaminované vody s koncentrací fosforečnanu na úrovni cca 700 mg/l a hodnotou pH na úrovni cca 7,5 je dosaženo maximální účinnosti cca 90–92 % při dávce Al<sup>3+</sup> 250–450 mg/l. Výsledky jsou poněkud horší, než v případě srážení železitými ionty.

Metodu srážení pomocí hlinitých solí nelze označit jako je potenciální metodou pro kolmataci ložiska.

### 3.1.3 Srážení pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Tento experiment prověří schopnost  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  srážet fosforečnany ze vzorku vody odebrané na lokalitě.

#### Provedení laboratorních pokusů

Vzorek vody v objemu 300 ml byl umístěn na magnetickou míchačku. Analyticky zjištěná koncentrace  $\text{PO}_4$  byla 705 mg/l, tj. 7,42 mmol/l. Za stálého míchání byl nadávkován pevný  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kvality p.a. a ponechán reagovat cca 15–20 minut za vzniku bílé sraženiny. Ve vzorku byla změřena hodnota pH, ORP a vodivost. Poté byla suspenze ponechána gravitační sedimentaci po dobu cca 0,5 hod a sliv byl podroben kontrolní filtraci a následně analyzován. Bylo provedeno 7 paralelních pokusů s přidavkem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se zvýšením molárního poměru  $\text{Ca}/\text{PO}_4$  cca 0,562 až 5,62 oproti přirozené koncentraci vápníku, označení vzorků Ca1 až Ca10.

#### 3.1.3.1 Výsledky

Souhrnné výsledky jsou uvedeny v Tab. 17 (parametry pH, ORP a vodivost) a Tab. 18. (výsledky chemických analýz). Závislost koncentrace fosfátu na dávce  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  je uvedena na Obr. 17.

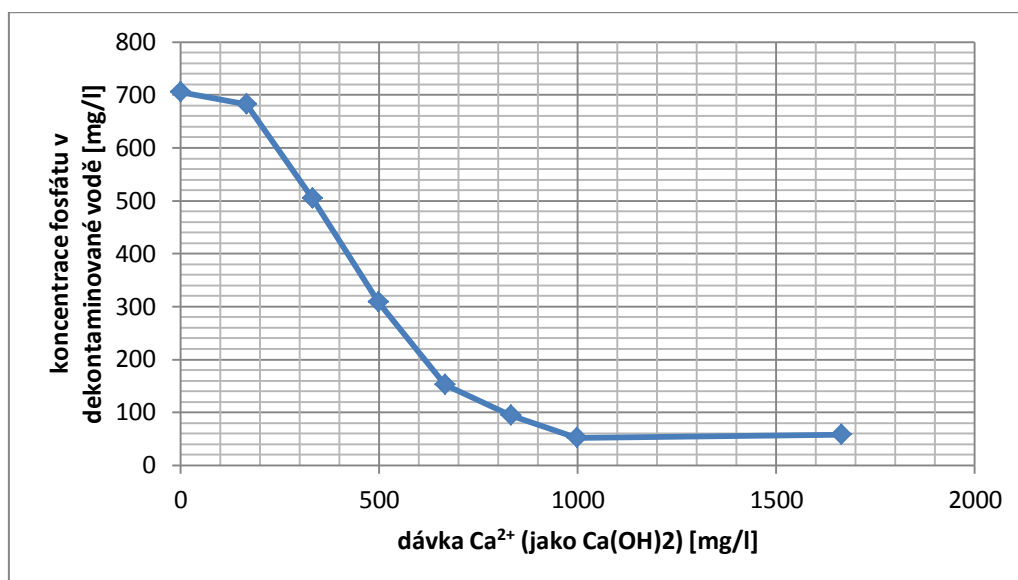
Tab. 17 Závislost pH, ORP a vodivosti na přidavku srážedla  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Vzorek	Přídavek $\text{Ca}/\text{PO}_4$	pH	ORP	vodivost
	mmol/mmol	-	mV	mS/cm
Ca1	1,25/2.226	6,65	120,5	4,69
Ca2	2,50/2.226	6,39	119,0	4,68
Ca3	3,75/2,226	7,23	208,2	4,60
Ca4	5,00/2,226	7,72	203,2	4,48
Ca5	6,25/2,226	9,18	74,5	4,42
Ca6	7,50/2,226	9,93	60,5	4,40
Ca10	12,5/2,226	11,75	41,3	5,33



Tab. 18 Výsledky chemických analýz kapalné fáze

Vzorek	Přídavek Ca/PO <sub>4</sub>	Koncentrace složky v kapalné fázi	
		Ca	PO <sub>4</sub>
	mmol/mmol	mg/l	mg/l
Ca1	1,25/2,226	180	682
Ca2	2,50/2,226	119	505
Ca3	3,75/2,226	140	308
Ca4	5,00/2,226	96	152
Ca5	6,25/2,226	91	94,4
Ca6	7,50/2,226	107	51,6
Ca10	12,5/2,226	181	57,3



Obr. 17 Závislost koncentrace fosfátu v dekontaminované vodě na dávce Ca<sup>2+</sup>

Na základě výsledků analýz lze konstatovat:

- Nárůst hodnoty pH je poměrně pozvolný a výrazně alkalických hodnot je dosaženo až v případě přebytku srážedla
- Ukazuje se, že v reálném roztoku podzemní kontaminované vody s koncentrací fosforečnanu na úrovni cca 600 mg/l a hodnotou pH na úrovni cca 5,5 je dosaženo maximální účinnosti cca 93–95 % při dávce Ca(OH)<sub>2</sub> 1000–1200 mg/l a pH cca 10.

- Metoda srážení pomocí  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  je omezeně potenciální metodou pro kolmataci ložiska. Zůstává otázkou, jak bude srážedlo do podzemí distribuováno. Rozpustnost hydroxidu vápenatého je velmi malá, činí pouze 1,6 g/l při 20 °C.

### 3.1.4 Vliv zeminy

Metoda srážení fosforečnanů a kolmatace ložiska použitím vápenného hydrátu je potenciálně vhodná, nemá však k dispozici postup, který by v laboratorním nebo rozšířeném laboratorním měřítku s dostatečnou spolehlivostí kvantifikoval vliv zeminy na srážecí proces. Tento vliv spolu s dalšími parametry, jako propustnost prostředí pro vtláčenou suspenzi bude nutno ověřit pilotním pokusem na lokalitě.

Byly provedeny jednoduché srovnávací pokusy se srážením fosfátu pomocí hydroxidu vápenatého:

- a) 300 g zeminy + 500 ml podzemní vody
- b) 300 g zeminy + 500 ml destilované vody
- c) 0 g zeminy + 500 ml podzemní vody.

s cílem potvrdit předpoklady o obecných závislostech.

Směs byla umístěna do 1 l lahve a dávkována 5% suspenze hydroxidu vápenatého do hodnoty pH cca 9,5 a ponechána na třepačce cca 24 hodin při laboratorní teplotě. Kapalná fáze byla analyzována na obsah fosfátů.

Zbytkové koncentrace fosforečnanů po sedimentaci a odfiltrování pevné fáze:

- a) 54,9 mg/l
- b) 6,2 mg/l
- c) 27,0 mg/l

Závěry:

- Zemina bude zřejmě negativně ovlivňovat srážecí proces, pokus se zeminou vykazuje horší výsledek, než srážení čisté vody, nelze však říci, že by ovlivnění bylo zcela zásadní.

### 3.1.5 Dílčí závěry

- V reálném roztoku podzemní kontaminované vody s koncentrací fosforečnanu na úrovni cca 700 mg/l a hodnotou pH na úrovni cca 2,0 je dosaženo maximální účinnosti cca 90–92 % při dávce  $\text{Fe}^{3+}$  1000–1200 mg/l. V případě neutralizace na hodnotu pH na cca 7,2 se účinnost zvýší na cca 98–99 %.
- V reálném roztoku podzemní kontaminované vody s koncentrací fosforečnanu na úrovni cca 700 mg/l při srážení hlinitou solí při pH cca 2,5 nedochází ke vzniku sraženiny. V případě neutralizace směsi na hodnotu cca 7,4 je při dávce 300–400 mg/l  $\text{Al}^{3+}$  dosaženo účinnosti cca 92 %.
- V případě použití metody srážení fosfátového iontu pomocí železité nebo hlinité soli by musela být prováděna bezprostřední neutralizace.
- V reálném roztoku podzemní kontaminované vody s koncentrací fosforečnanu na úrovni cca 700 mg/l a hodnotou pH na úrovni cca 5,5 je dosaženo maximální účinnosti cca 93 % při dávce  $\text{Ca}^{2+}$  (jako  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 1000–1200 mg/l a pH cca 10. Nárůst hodnoty pH je poměrně pozvolný a výrazně alkalických hodnot je dosaženo až v případě přebytku srážedla.
- Metoda srážení pomocí  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  je omezeně potenciální metodou pro kolmataci ložiska. Otázkou je distribuce srážedla do podzemí, kvůli nízké rozpustnosti hydroxidu vápenatého.

### 3.2 Sorpce fosforečnanů na aktivních materiálech

Na základě numerických hydro-chemických modelů byly k experimentálnímu ověření vybrány materiály:

- sorbent Slovakit na bázi MgO a  $\text{CaCO}_3$
- sorbent GEH na bázi oxidů železa
- nanosorbent na bázi  $\text{FeOOH}$
- nanosorbent na bázi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### 3.2.1 Stanovení rovnovážné sorpční kapacity produktů Slovakit a GEH

Tento experiment prověří sorpční vlastnosti produktů Slovakit a GEH.

#### 3.2.1.1 Provedení laboratorních pokusů

Do uzavíratelné lahve se odměří 0,5 l podzemní vody, upravené ředěním na koncentraci fosforečnanů v rozmezí 20 až 500 mg/l viz Tab. 19. Za stálého míchání se provede úprava pH na hodnotu cca 7,5 pomocí 5% suspenze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nadávkuje se příslušné množství sorbentu a směs se intenzivně promíchává 48 hodin. Po této době se sraženiny nechají sedimentovat a vyčeřený roztok se přefiltruje. Analyzuje se na zbytkový obsah fosforečnanů.

Úprava koncentrace fosfátů se provádí ředěním roztokem síranu sodného o koncentraci 3200 mg/l. Koncentrace fosforečnanu v neředěné podzemní vodě je 705 mg/l.

Tab. 19 Ředění vzorků na příslušné koncentrace

Vzorek	1	2	3	4	5
koncentrace fosfátu $c_0$ mg/l	20	50	100	200	500
objem Fosfa vody (ml)	14,2	35,5	70,9	141,8	354,6
objem síranu sodného (ml)	486	465	429	358	145

#### 3.2.1.2 Výsledky

Vzhledem k očekávané sorpční kapacitě je volena koncentrace fosforečnanů ve vodě před sorpcí v rozmezí 20 až 500 mg/l při koncentraci sorbentu 10 g/l.

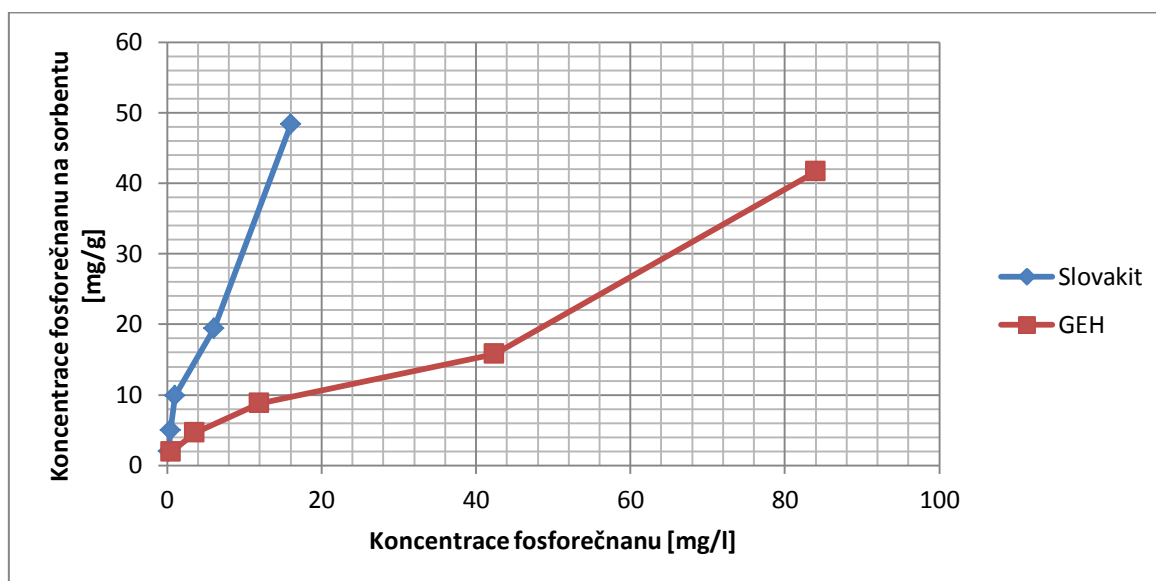
Získané hodnoty jsou uvedeny v následujících tabulkách Tab. 20 a Tab. 21 a v grafické formě na Obr. 18.

Tab. 20 Výsledky měření sorpční rovnováhy Slovakitu ( $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ )

Počáteční koncentrace $\text{PO}_4^{3-}$ mg/l	Konečná koncentrace $\text{PO}_4^{3-}$ mg/l	Zachycení $\text{PO}_4^{3-}$ %	Sorpční kapacita mg/g
20	0,21	98,95	2,0
50	0,41	99,18	5,0
100	1,05	98,95	9,9
200	6,10	96,95	19,4
500	16,0	96,80	48,4

Tab. 21 Výsledky měření sorpční rovnováhy GEH

Počáteční koncentrace $\text{PO}_4^{3-}$ mg/l	Konečná koncentrace $\text{PO}_4^{3-}$ mg/l	Zachycení $\text{PO}_4^{3-}$ %	Sorpční kapacita mg/g
20	0,52	97,40	1,9
50	3,61	92,78	4,6
100	12,0	88,00	8,8
200	42,4	78,80	15,8
500	84,0	83,20	41,6



Obr. 18 Rovnovážná sorpční křivka sorbentů Slovakit a GEH

### 3.2.2 Stanovení rovnovážné sorpční kapacity nanomateriálů $\text{FeOOH}$ a $\text{Fe}_2\text{O}_3$

V Tento experiment prověří sorpční vlastnosti produktů  $\text{FeOOH}$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 3.2.2.1 Provedení laboratorních pokusů

Do uzavíratelné lahve se odměří 0,5 l podzemní vody, upravené ředěním na koncentraci fosforečnanů v rozmezí 50 až 705 mg/l viz Tab. 22. Za stálého míchání se provede úprava pH na hodnotu cca 7,5 pomocí 5% suspenze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nadávkuje se příslušné množství sorbentu a směs se intenzivně promíchává 48 hodin. Po této době se sraženiny nechají sedimentovat a vyčerený roztok se přefiltruje. Analyzuje se na zbytkový obsah fosforečnanů.

Úprava koncentrace fosfátů se provádí ředěním roztokem síranu sodného o koncentraci 3200 mg/l. Koncentrace fosforečnanu v neředěné podzemní vodě je 705 mg/l.

Vzhledem k očekávané sorpční kapacitě je volena koncentrace fosforečnanů ve vodě před sorpcí v rozmezí 50 až 705 mg/l při koncentraci sorbentu 1 g/l.

Tab. 22 Ředění vzorků na příslušné koncentrace

vzorek	1	2	3	4	5
koncentrace fosfátů [mg/l]	50	100	250	500	705
objem Fosfa vody [ml]	35,5	70,9	177,3	354,6	500
objem síranu sodného [ml]	465	429	329	145	0

### 3.2.2.2 Výsledky

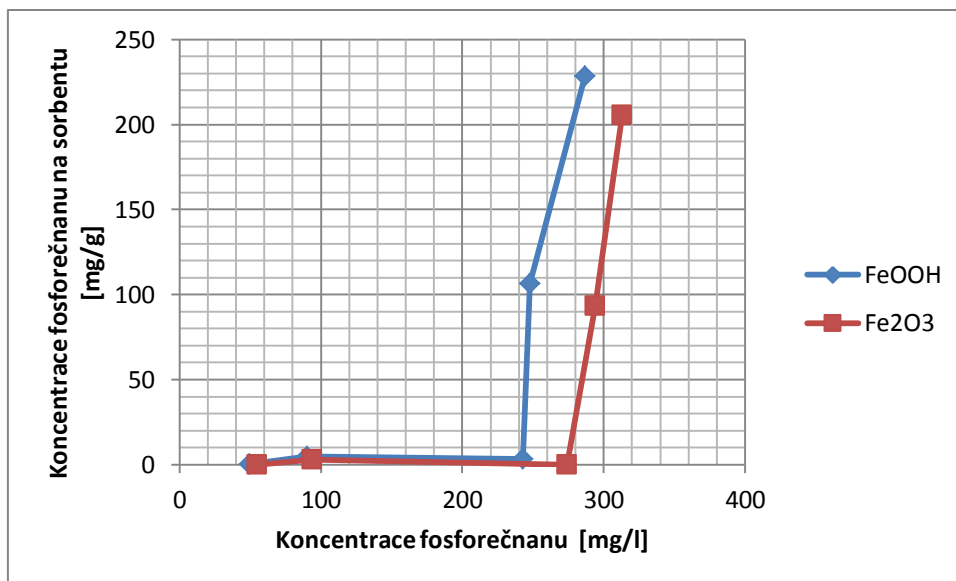
Získané hodnoty jsou uvedeny v následujících tabulkách Tab. 23 a Tab. 24 a v grafické formě na Obr. 19.

Tab. 23 Výsledky měření sorpční rovnováhy FeOOH

Počáteční koncentrace PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/l]	Konečná koncentrace PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/l]	Zachycení PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [%]	Sorpční kapacita [mg/g]
50	49,6	0,80	0,2
100	90	10	5,0
250	243	2,8	3,5
500	248	42,6	106,5
705	287	64,8	228,5

Tab. 24 Výsledky měření sorpční rovnováhy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Počáteční koncentrace PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/l]	Konečná koncentrace PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/l]	Zachycení PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [%]	Sorpční kapacita [mg/g]
50	54,9	0*	0*
100	94,0	6	3,0
250	274	0*	0*
500	294	37,4	93,5
705	313	58,3	205,5



Obr. 19 Rovnovážná sorpční křivka sorbentů FeOOH a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.2.3 Kolonové testy adsorpce fosfátů na sorbentu Slovakit a GEH

Tento experiment prověří, zda by bylo možno použít sorbenty Slovakit a GEH jako náplně do propustí reakční bariéry.

#### 3.2.3.1 Provedení laboratorních pokusů

Byly realizovány dynamické kolonové testy za následujících podmínek:

a) Slovakit

Předpokládá se vstupní koncentraci fosfátů na kolonu 100 mg/l a limitní výstupní 5 mg/l. tomu odpovídají rovnovážné hodnoty min.: 16 mg/g, max.: odhad 70 mg/g, průměrně 40 mg/g.

Naplň sorbentu:	100 g
Předpokládaný záchyt fosfátů:	4 300 mg
Objem vody s koncentrací 100 mg/l:	43 l
Doba pokusu:	120 hodin
průtok vody:	0,35 l/hod (5,8 ml/min)

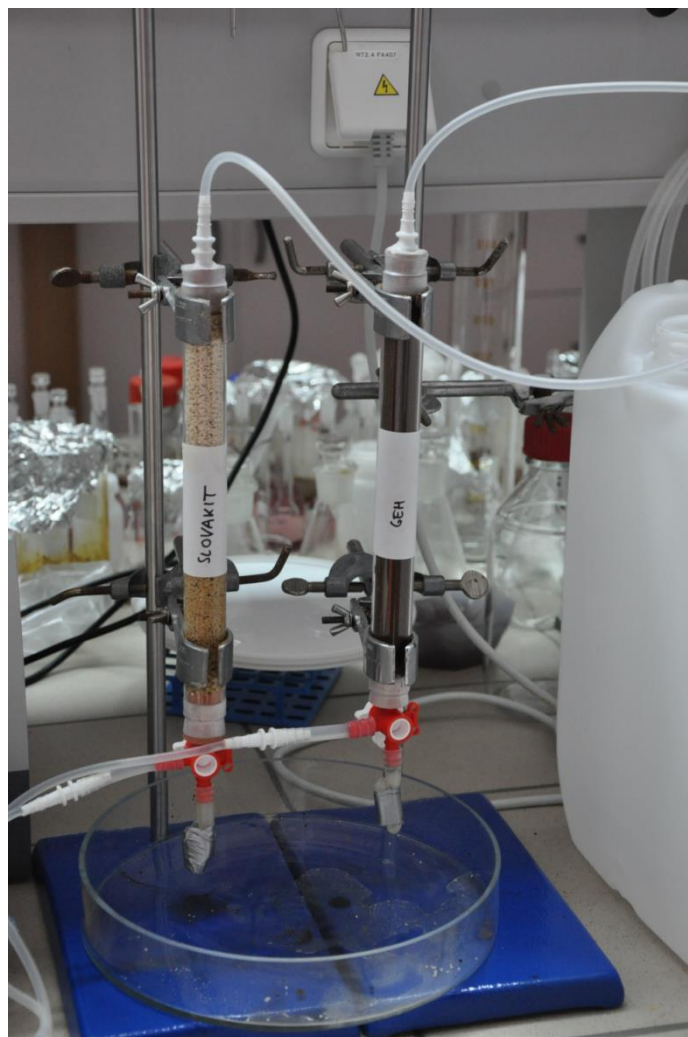
b) GEH

Předpokládá se vstupní koncentraci fosfátů na kolonu 100 mg/l a limitní výstupní 5 mg/l. Tomu odpovídají rovnovážné hodnoty min.: 6 mg/g, max.: odhad 50 mg/g, průměrně 28 mg/g.

Naplň sorbentu:	100 g
Předpokládaný záchyt fosfátů:	2800 mg
Objem vody s koncentrací 100 mg/l:	28 l
Doba pokusu:	120 hodin
průtok vody:	0,23 l/hod (3,8 ml/min)

Uspořádání kolonových experimentů je patrné z obrázku Obr. 20.





Obr. 20 Uspořádání kolon

### 3.2.3.2 Výsledky

Primární výsledky jsou uvedeny v Tab. 25. Pro posouzení sorpční kapacity je rozhodující měrná kapacita, tj. závislost průnikové koncentrace na proteklém objemu přes jednotkové množství sorbentu. Příslušné údaje jsou uvedeny v Tabulkách Tab. 26 a Tab. 27. Výsledky jsou prezentovány zároveň na Obrázku 22.

Tab. 25 Výsledky kolonových testů

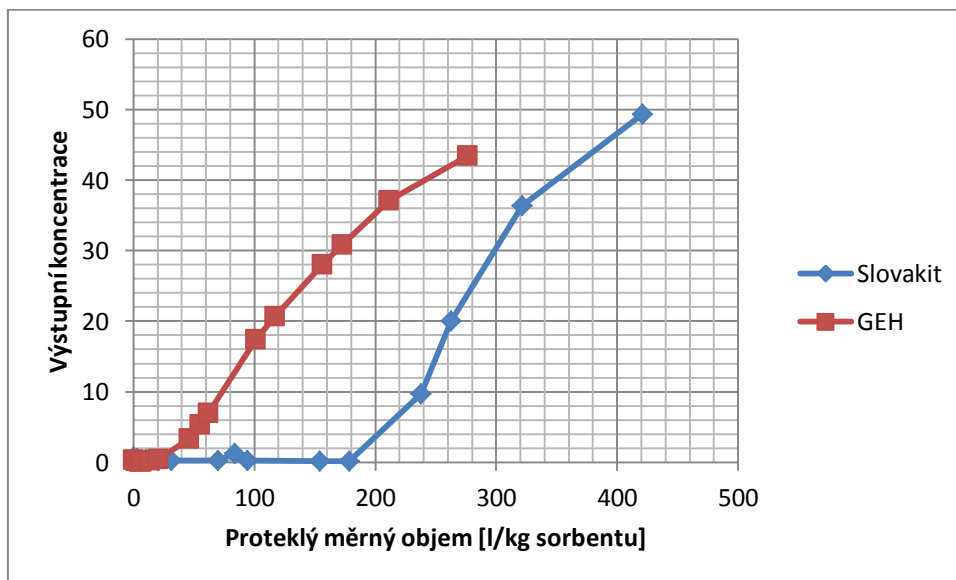
Čas (hod)	Jedn.	Slovakit Výstupní koncentrace PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	GEH Výstupní koncentrace PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
0	(mg/l)	0,70	0,34
1	(mg/l)	0,55	0,12
2	(mg/l)	0,28	0,06
3	(mg/l)	0,31	0,09
6	(mg/l)	0,24	0,28
9	(mg/l)	0,28	0,40
20	(mg/l)	0,21	3,34
24	(mg/l)	1,22	5,36
27	(mg/l)	0,28	6,95
44	(mg/l)	0,15	17,41
51	(mg/l)	0,18	20,66
68	(mg/l)	9,70	28,03
75	(mg/l)	20,04	30,81
91,8	(mg/l)	36,41	37,06
120,3	(mg/l)	49,33	43,42

Tab. 26 Závislost průnikové koncentrace na proteklém objemu přes jednotkové množství sorbentu – Slovakit

Proteklý měrný objem	Jedn.	Slovakit Výstupní koncentrace PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)
0	m <sup>3</sup> /t	0,70
3,5	m <sup>3</sup> /t	0,55
7	m <sup>3</sup> /t	0,28
10,5	m <sup>3</sup> /t	0,31
21	m <sup>3</sup> /t	0,24
31,5	m <sup>3</sup> /t	0,28
70	m <sup>3</sup> /t	0,21
84	m <sup>3</sup> /t	1,22
94,5	m <sup>3</sup> /t	0,28
154	m <sup>3</sup> /t	0,15
178,5	m <sup>3</sup> /t	0,18
238	m <sup>3</sup> /t	9,70
262,5	m <sup>3</sup> /t	20,04
321,3	m <sup>3</sup> /t	36,41
421,05	m <sup>3</sup> /t	49,33

Tab. 27 Závislost průnikové koncentrace na proteklém objemu přes jednotkové množství sorbentu - GEH

Proteklý měrný objem	Jedn.	GEH Výstupní koncentrace $\text{PO}_4^{3-}$ (mg/l)
0	$\text{m}^3/\text{t}$	0,34
2,3	$\text{m}^3/\text{t}$	0,12
4,6	$\text{m}^3/\text{t}$	0,06
6,9	$\text{m}^3/\text{t}$	0,09
13,8	$\text{m}^3/\text{t}$	0,28
20,7	$\text{m}^3/\text{t}$	0,40
46	$\text{m}^3/\text{t}$	3,34
55,2	$\text{m}^3/\text{t}$	5,36
62,1	$\text{m}^3/\text{t}$	6,95
101,2	$\text{m}^3/\text{t}$	17,41
117,3	$\text{m}^3/\text{t}$	20,66
156,4	$\text{m}^3/\text{t}$	28,03
172,5	$\text{m}^3/\text{t}$	30,81
211,14	$\text{m}^3/\text{t}$	37,06
276,69	$\text{m}^3/\text{t}$	43,42



Obr. 21 Závislost průnikové koncentrace na proteklém objemu přes jednotkové množství sorbentu – Slovakit a GEH

### 3.2.3.3 Dílčí závěry

- Sorbent Slovakit vykazuje lepší sorpční vlastnosti, a to jak ve statické oblasti, tak zejména při kolonovém testu. Naměřená měrná kapacita při průchodu roztokem s koncentrací 100 mg fosforečnanu na litr je podstatně vyšší.
- U nanomateriálů byla zjištěna anomálie v oblasti sorpce fosforečnanů u koncentrací do cca 200 mg/l. V této oblasti nanomateriály prakticky nesorbují, v případě vyšších koncentrací však sorpční kapacita velmi rychle roste a dosahuje hodnot, uváděných v literatuře.

## 4 ZÁVĚR

V rámci předkládané práce byla provedena rešerše sanačních technik zabývajících se odstraňováním kontaminace fosforečnanů z vody. Na základě této rešerše a hydrochemického modelu připraveného Ing. Štrosem byly vybrány materiály potenciálně vhodné pro nasazení na lokalitě. Jejich laboratorní otestování bylo hlavním předmětem předkládané práce.

V odborné literatuře jsou zmiňovány především postupy odstraňování fosforečnanů z vod kontaminovaných nízkými koncentracemi (max desítky mg/l), proto se laboratorní experimenty soustředily především na porovnání schopnosti zkoumaných materiálů odstraňovat fosforečnany z reálné podzemní vody z lokality Fosfa a.s., kde jsou koncentrace řádově vyšší (cca 700 mg/l).

Metoda srážení in-situ je potenciální metodou vhodnou ke snížení kontaminace horninového prostředí. Laboratorní zkoušky měly prověřit vlastnosti vybraných srážedel: síranu železitého, chloridu hlinitého a hydroxidu vápenatého. Z výsledků experimentů vyplynulo, že srážení fosforečnanů pomocí síranu železitého nebo chloridu hlinitého nelze označit za vhodnou metodu, jelikož jejich použití výrazně posunuje hodnotu pH do kyselé oblasti a musela by být prováděna následná neutralizace, což by představovalo obtížně řešitelný technický problém. Naopak srážení fosforečnanů pomocí hydroxidu vápenatého lze na základě výsledků experimentů doporučit. Problémem této metody však může být jeho aplikace do horninového prostředí díky jeho nízké rozpustnosti.

Laboratorní zkoušky in-situ sorpce byly prováděny na materiálech Slovakit, GEH a nanomateriálech FeOOH a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nejdříve byly prováděny statické testy, z nichž vyplynulo, že použití nanomateriálů není vhodné vzhledem k jejich anomálnímu chování. Bylo zjištěno, že v oblastech koncentrací do cca 200 mg/l prakticky nesorbují. U materiálů Slovakit a GEH byly následně provedeny kolonové experimenty. Materiály byly aplikovány do kolon a po dobu sto dvaceti hodin promývány kontaminovanou vodou odebranou na lokalitě, přičemž sorbent Slovakit vykázal lepší sorpční vlastnosti. I přes příznivé výsledky experimentů by při použití těchto materiálů jako sorpční náplně do reaktivních bariér bylo s ohledem na velké množství protékajících vod spojeno s velmi častou frekvencí výměny, což však prakticky znemožňuje reálné nasazení této technologie na lokalitě Fosfa a.s.

## LITERATURA

**BAKER, Michael J., BLOWES, David W. a PTACEK, Carol J. 1998.** *Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems.* místo neznámé : Environmental science & technology, 1998. 32.15: 2308-2316.

**BARBER, Theresa M. 2002.** *Phosphate adsorption by mixed and reduced iron phases in static and dynamic systems.* místo neznámé : Stanford University, 2002.

**Demek et al. 1987.** *Zeměpisný lexikon ČSR - hory a nížiny.* : Academia, 1987.

**Douglas, G.B., M.S. Robb, D.N. Coad and P.W. Ford. 2004.** *A review of solid phase adsorbents for the removal of phosphorus from natural and waste waters.* London UK : IWA Publishing, 2004.

**Hodossyová, Renata, Chmielewská, Eva a Bujdoš, M. 2013.** Vlastnosti vybraných adsorbentů při odstraňování fosforečnanů z vodných roztoků. *CHEMagazín.* 2013, Sv. číslo 6, ročník XXIII. ISSN 1210 - 7409.

**Hrabal, J. 1998.** ZÁVĚREČNÁ ZPRÁVA SUPERVIZE SANAČNÍCH OPATŘENÍ FOSFA a.s. Břeclav. MEGA a.s., Stráž pod Ralskem , 1998.

**Karageorgiou, Kostantinos, Paschalis, Maximos a Anastassakis, Dr. Georgios N. 2007.** *REMOVAL OF PHOSPHATE SPECIES FROM SOLUTION BY ADSORPTION ONTO CALCITE USED AS NATURAL ADSORBENT.* Journal of Hazardous Materials, 2007. 139.3: 447-452..

**Klimeski, Aleksandar. 2007.** *Phosphorus recovery from black water by chemical precipitation.* Göteborg, Sweden : CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2007.

**Lake, Carol A. a MacIntyre, William G. 1977.** *Phosphate and Tripolyphosphate Adsorption by Clay Minerals and Estuarine Sediments.* Bulletin : Virginia Institute of Marine Science, 1977. Virginia 23062.

**Maršálová, Eliška, a další.** ekomonitor. [Online] [Citace: 1. květen 2014.] [http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/file/seminare/2011-02-02/prezentace/15\\_Marsalkova.pdf](http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/file/seminare/2011-02-02/prezentace/15_Marsalkova.pdf).

**Merta, Stanislav, Mertová, Jitka a Zbořil, Roman. 2003.** AKTUALIZOVANÁ ANALÝZA RIZIKA starých ekologických zátěží v areálu Fosfa, akciová společnost, lokalita Břeclav - Poštovná. Brno : autor neznámý, 2003.

**NOSEK, J. 2013.** *NUMERICKÉ MODELOVÁNÍ PROUDĚNÍ PODZEMNÍCH VOD A TRANSPORTU NA LOKALITĚ FOSFA A.S.* Praha : AQUATEST, 2013.

**Pitter, Pavel. 1999.** *Hydrochemie, 3. přepracované vydání.* Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-340-1.

**SEMIAT, Raphael.** *Phosphate and organic contaminants removal from polluted water and tertiary treated wastewater.* Technion City, Haifa 32000, Israel : autor neznámý.

**Sperlich, Alexander. 2010.** *Phosphate adsorption onto granular ferric hydroxide (GFH) for wastewater refuse.* Berlin : Technische Universität Berlin, 2010.

**SUBRAMANIAN, S. a ARNOT, T. C. 2001.** *An integrated bioreactor/adsorption process for phosphorus recovery from wastewater.* místo neznámé : Proceedings cd, 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes., 2001.

**Štros, A. 2013.** *METODY REDUKCE KONCENTRACE FOSFOREČNANŮ.* Praha : AQUATEST a.s., 2013.