

PILOTNÍ APLIKACE FERÁTŮ (Fe^{VI} a Fe^{V}) V KOMBINACI S PEROXIDEM VODÍKU ZA ÚČELEM EFEKTIVNÍ A RYCHLÉ EX-SITU SANACE PODZEMNÍCH VOD

Petr Lacina, Vojtěch Dvořák, Eva Vodičková, Alena Polenková
GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, e-mail: lacina@geotest.cz

ÚVOD

Feráty, kterými je souhrnně označována směs částic železa ve vyšších oxidačních stavech ($\text{Fe}^{\text{IV-VI}}$) [1, 2], jsou v posledních letech prezentovány jako velmi efektivní sanační materiál, u kterého čím dál více narůstá snaha o jeho uplatnění v sanační praxi. Důvodem jsou nejen jeho relativně silné oxidační vlastnosti schopné odbourat širokou škálu environmentálních kontaminantů, ale i jeho šetrnost k životnímu prostředí, což je prioritním požadavkem na nově zaváděné sanační technologie i materiály. Feráty tento požadavek splňují, protože produkty jejich degradace nejsou toxické ani cizorodé pro životní prostředí. Při reakcích ve vodném prostředí dochází k redukci Fe^{VI} (příp. Fe^{V}) na Fe^{III} a v závislosti na reakčních podmínkách i na Fe^{II} [3]. Ve většině případů se jedná o polyhydroxykomplexy železa, což jsou formy běžně se vyskytující v přírodě [2]. Relativně silné oxidační vlastnosti ferátů jsou dány jejich vysokým oxidačním stavem. Ve vodném prostředí jsou nestabilní a dochází k jejich rychlé redukci na stabilní formy železa. V reakcích vystupují jako silné elektron akceptory, které odnímají elektrony svému okolí a tím ho oxidují, přičemž se sami redukují. Za určitých podmínek mohou být silnějším oxidačním činidlem než ozon a než celá řada dalších významných oxidačních činidel (tabulka 1). Feráty jsou uváděny jako efektivní sanační materiál pro širokou škálu organických i anorganických kontaminantů [4], ale i jako účinné desinfekční činidlo [1, 2, 4]. Koncové produkty jejich degradace ve vodném prostředí (polyhydroxykomplexy) mohou navíc sloužit jako efektivní adsorbent pro oxidované kontaminanty nebo jako účinný koagulant a flokulant.

Tab. 1: Standardní redoxní potenciál oxidačních činidel [5-8]

Oxidační činidlo	Standardní redox potenciál E^0 [V]	Oxidační činidlo	Standardní redox potenciál E^0 [V]
Peroxid vodíku	1,76	Ozón + peroxid vodíku	2,8
Hydroxylový radikál	2,8	Manganistan	1,7
Perhydroxylový radikál	1,7	Chlór	1,36
Persíran	2	Kyselina chlorná	0,84
Síranový radikál	2,5	Chlornan	1,48
Peroxosíran	1,8	Chloritan	0,95
Rozpuštěný kyslík	1,23	Chloristan	1,39
Ozon	2,1	Feráty (kyselé prostředí)	2,2
		Feráty (alkalické prostředí)	0,72

Praxe však ukazuje, že feráty nejsou až tak „spasitelný“ sanační materiál, jak se předpokládalo na počátku. Vykazují sice silné oxidační schopnosti, ale pouze v kyselém prostředí, kde však mají zase velmi nízkou stabilitu. V reálných a silně znečištěných vodách pak dochází k rychlé degradaci bez výraznější eliminace environmentálně významných organických polutantů. Jejich účinnost, a tedy i efektivita reakcí, silně závisí na vlastnostech a složení vodného prostředí, do kterého jsou aplikovány, a výsledky tak mohou být velmi variabilní. Mnoho prakticky zaměřených aplikací ferátů proto končí určitým neúspěchem. Je tedy potřeba zvažovat vhodnost jejich použití a případně přistoupit k úpravě aplikačních podmínek či kombinaci s jinými činidly, aby bylo dosaženo požadované efektivity.

Tato studie je zaměřena na kombinaci ferátů a peroxidu vodíku pro efektivní využití v sanační praxi. Návrh pilotní aplikace metodou ex-situ vycházel z předchozích laboratorních testů. Laboratorní testy byly provedeny na reálných vzorcích podzemních vod ze zájmové lokality, na které byla pilotní aplikace provedena.

STRUČNÝ POPIS LOKALITY

Pro ex-situ aplikaci byl vybrán areál podniku v ČR zaměřeného na chemickou výrobu. Majoritní kontaminaci podzemní vody zde tvořila široká škála organických kontaminantů, z nichž nejvýznamnější byly skupiny aromatických uhlovodíků (benzen, toluen, etylbenzen, xyleny) a

chlorovaných aromatických uhlovodíků (chlorbenzen, o-dichlorbenzen, m-dichlorbenzen, p-dichlorbenzen). Horninové prostředí saturované zóny je tvořeno slabě jílovitými písky. Pro ex-situ sanaci byl vybrán vrt v oblasti silné kontaminace podzemní vody uvedenými polutanty. Celá škála detekovaných kontaminantů vč. úrovně jejich kontaminace před zahájením pilotního testu je uvedena v následující tabulce 2.

Tab. 2: Seznam kontaminantů detekovaných v čištěné podzemní vodě a jejich koncentrace před zahájením pilotního testu

Kontaminant	c (µg/l)	Kontaminant	c (µg/l)
benzen	340	naftalen	3 600
toluen	363 000	fenol	3,0
Σ xyleny	480	Σ kresoly	50,0
1,2,4-trichlorbenzen	62	Σ dichlorfenoly	9,0
o-dichlorbenzen	19 000	chlorfenol	12,0
m-dichlorbenzen	3 700	anilin	730
p-dichlorbenzen	4 900	2,4,6-trimethylanilin	130
ethylbenzen	140	nitrobenzen	2 100
Σ chlorované etheny	520	N-ethylanilin	4,6
chlorbenzen	2 900	-	-

MATERIÁLY A METODIKA

Použitý materiál

Během laboratorních testů i pilotních aplikací byl použit práškový kompozit ferátů ENVIFER (LAC, s.r.o., ČR). Směs obsahovala 57 ± 3 mol% železa ve vyšším oxidačním stavu (tj. Fe^{V}) a celkový obsah železa ve směsi činil 18,4 hm%. Ve vodném prostředí dochází k disproportionaci Fe^{V} na Fe^{VI} a Fe^{III} . Na základě testů provedenými na RCPTM v Olomouci byl u aplikovaného kompozitu stanoven následující poměr: $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{V}} = 0,81$. 1 g ENVIFER tedy obsahoval 85 mg Fe^{VI} .

Metodika laboratorních testů

Před zahájením pilotní aplikace byly provedeny laboratorní testy, na jejichž základě bylo navrženo provedení terénních prací a celé aplikace. Na laboratorní testy byla použita voda ze zájmové lokality. V jejich průběhu byly sledovány změny v koncentracích prioritních kontaminantů (benzen, toluen, etylbenzen a xyleny). Cílem testů bylo ověřit účinnost jak samotných ferátů, tak i účinnost kombinace ferátů s peroxidem vodíku. Testován byl i vliv snížení pH na reakce. Dávka ferátů (kompozit ENVIFER) byla zvolena 0,5 g/l. Dávka technického peroxidu vodíku (35%) pak 5 ml/l. K úpravě pH byla použita 50% H_2SO_4 .

Metodika terénní aplikace

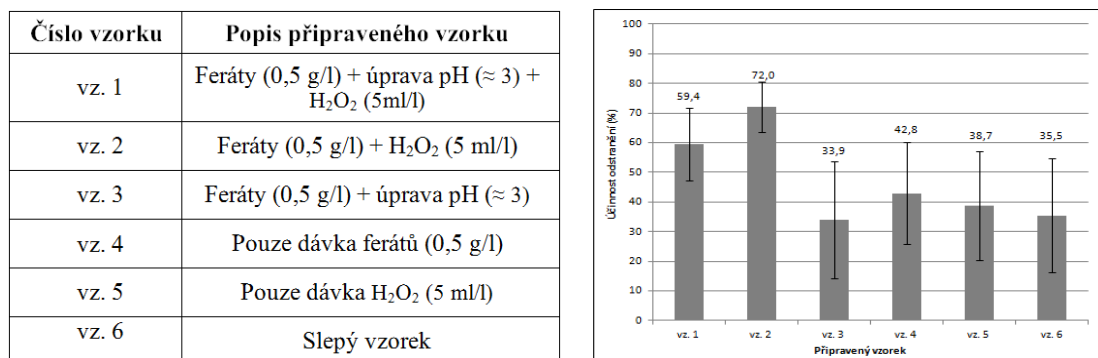
Pilotní aplikace byla provedena 9. 7. 2014 přímo na vybrané lokalitě jako kontejnerový test. Z vybraného vrtu bylo vyčerpáno 900 l podzemní vody do IBC kontejneru, ve kterém byly aplikace prováděny. V první fázi bylo do kontejneru naaplikováno 350 g ENVIFER ($\approx 0,4$ g/l) a obsah intenzivně promícháván 15 min. Po cca 45 min od aplikace ferátů, kdy došlo k jejich viditelnému zreagování (změna zabarvení vody z fialové na oranžovo-žlutou), byla naaplikována první dávka technického peroxidu vodíku ($4,5 \text{ l} \approx 5 \text{ ml/l}$). Obsah kontejneru byl v pravidelných intervalech promícháván. Po cca 5hodinové reakční době byla naaplikována druhá dávka peroxidu vodíku ($4,5 \text{ l} \approx 5 \text{ ml/l}$). Test byl ukončen po dalších 19 hodinách. Celková doba reakce zahrnující aplikaci ferátů a obě aplikace peroxidu vodíku tedy trvala okolo 24 hodin.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Laboratorní testy

Pro účely laboratorních testů bylo paralelně připraveno několik vzorků, kterými byly testovány různé kombinace aplikací. Přehled připravených vzorků je uveden v tabulce na obr. 1. Během laboratorních testů byla sledována pouze nejvýznamnější skupina kontaminantů – benzen, toluen, ethylbenzen

a xyleny – jako Σ BTEX. Počáteční koncentrace se v závislosti na typu polutantu pohybovala v rozmezí od desetin až po první desítky mg/l. V grafu na obr. 1 je pak znázorněna účinnost odstranění sledovaných kontaminantů v závislosti na připraveném typu laboratorního vzorku po 24 hodinovém testu. Z uvedených výsledků je patrné, že samotné feráty ani samotný peroxid vodíku nezpůsobily v reálné podzemní vodě výrazný pokles sledovaných kontaminantů v porovnání se slepým vzorkem (vz. 4, 5 a 6). Ani snížením pH nedošlo k očekávanému navýšení eliminační účinnosti ferátů (vz. 3). Výrazný pokles kontaminace však byl pozorován u vz. 1 a 2, kde byly feráty použity v kombinaci s peroxidem vodíku. K poklesu došlo již během několika prvních hodin po aplikaci peroxidu vodíku a účinnost odstranění se pohybovala v rozmezí 60 – 75% v závislosti na typu kontaminantu. Vyšší účinnost pak byla sledována u kombinace ferátů s peroxidem vodíku bez úpravy pH.

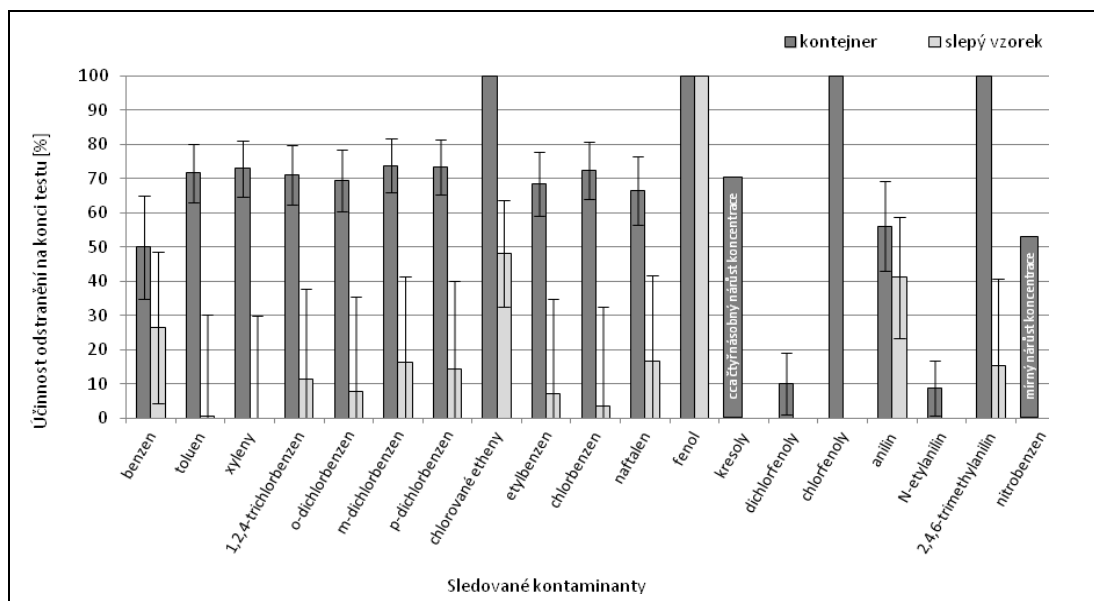


Obr. 1: Přehled laboratorně testovaných aplikací (tabulka) a účinnost odstranění sledovaných kontaminantů - Σ BTEX (graf) po 24 hodinovém testu

Z výsledků získaných během laboratorních testů je zřejmé, že eliminační účinnost je výrazněji navýšena při kombinaci ferátů, resp. kalu vzniklého jejich redukcí, s peroxidem vodíku. Lze z toho usoudit, že během reakcí bude pravděpodobně docházet k určitým radikálovým oxidacím, kdy železno-železitý kal vzniklý redukcí ferátů bude katalyzovat radikálový rozklad peroxidu vodíku. Ve finále tak dochází ke spojení dvojí oxidační účinnosti, jak samotných ferátů, tak i následné radikálové oxidace rozbíhající se po přidavku peroxidu vodíku. K této reakci dochází i bez předchozího snížení pH.

Pilotní test

Pilotní terénní aplikace byla realizována na základě výsledků získaných během laboratorních experimentů, kdy se jako nejvýhodnější kombinací jeví spojení ferátů s peroxidem vodíku bez dalších úprav. Výsledky z pilotní ex-situ aplikace ferátů podporované peroxidem vodíku jsou uvedeny v grafu na obr. 2. Během aplikačních prací byla pozornost zaměřena na nejvýznamnější kontaminanty detekované v podzemní vodě, jejichž výčet a úroveň koncentrace před zahájením testu jsou uvedeny v tabulce 2. Graf na obr. 2 znázorňuje účinnost odstranění jednotlivých sledovaných kontaminantů v porovnání se slepým vzorkem na konci provedeného testu. U většiny sledovaných kontaminantů došlo po 24 hodinové reakční době k poklesu koncentrace pohybující se v rozmezí 60 – 80 %. U chlorovaných ethenů, fenolu, chlorfenolu a 2,4,6-trimethylanilinu pak došlo ke 100% odstranění. Naopak nárůst koncentrací některých látek byl pravděpodobně způsoben transformací přítomného organického znečištění na některé ze sledovaných kontaminantů během oxidačního procesu. U koncentrací kresolu např. došlo v důsledku oxidačních reakcí s toluenem až k čtyřnásobnému nárůstu. Výsledkem oxidace anilinu je rovněž mírný nárůst koncentrace nitrobenzenu. U nulových hodnot účinnosti odstranění buď nedošlo k žádným změnám oproti původním hodnotám (nitrobenzen – slepý vzorek), nebo k mírnému nárůstu koncentrací (dichlorfenoly a chlorfenoly – slepý vzorek).



Obr. 2: Účinnost odstranění sledovaných kontaminantů na konci provedeného terénního testu; porovnáno se slepým vzorkem

ZÁVĚR

Samotné feráty při čištění silně znečištěných podzemních a odpadních vod nebudou pravděpodobně přinášet takové výsledky, jaké se zprvu očekávaly. Je proto potřeba začít uvažovat nad jinými variantami jejich využití (dočištění, koagulace, flokulace, desinfekce) nebo nad kombinacemi s jinými činidly, které přinesou očekávanou efektivitu v sanační praxi. Jednou z možností je jejich kombinace s peroxidem vodíku. Tato kombinace přináší poměrně vysokou efektivitu při čištění i silně znečištěných vod a současně při této aplikaci nedochází k zatěžování životního prostředí dalšími činidly či jejich různými rozpadovými a degradačními produkty – rozpadem ferátů vznikají přírodní formy železa (jeho polyhydroxykomplexy) a rozpadem peroxidu v konečné fázi kyslík a voda. Reakce probíhá rychle a je potřeba, aby byl kal přítomen v čištěné vodě. Reakce proto není vhodná pro in-situ sanace, kde může docházet k odnosu vznikajícího kalu, ale může být velmi efektivně využita právě při ex-situ sanacích.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Technologické agentury České republiky “Centra kompetence” (projekt TE01020218).

Literatura:

- [1] SHARMA V. K., KAZAMA F., JIANGYONG H., RAY A. K. (2005): Ferrates (iron (VI) and iron (V)): environmentally friendly oxidants and disinfectants, J. Water Health.
- [2] YATES J. B., ZBORIL R., SHARMA V. K. (2013): Engineering aspects of ferrate in water and wastewater treatment – a review, J. Environ. Sci. Health A.
- [3] <http://www.nanoiron.cz/cs/envifer>, staženo 11. února 2015.
- [4] http://www.ferrate.eu/index_en.php?bal=2&m=2_2, staženo 10. ledna 2015.
- [5] HULLING S.G., PIVETZ B.E. (2006): In-Situ Chemical Oxidation, USEPA Engineering Issue. – EPA/600/R-06/72
- [6] JIANG J.Q., LLOYD B. (2002): Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment, Water Res.
- [7] ITRC (2005): Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater (Second Edition), Technical/Regulator Guideline, Prepared by The Interstate Technology & Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team.
- [8] WATTS R.J. (2011): Enhanced Reactant-Contaminant Contact through the Use of Persulfate In Situ Chemical Oxidation (ISCO), Final Report, Prepared by The Department of Defense Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP).